

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

FLUIDOS INIBIDOS PARA PERFURAÇÃO DE FOLHELHOS

Danielly Vieira de Lucena

Campina Grande

Julho/ 2014

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

FLUIDOS INIBIDOS PARA PERFURAÇÃO DE FOLHELHOS

Danielly Vieira de Lucena

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Luciana Viana Amorim

Co-orientador: Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: CAPES- REUNI.

Campina Grande

Julho/ 2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L935f Lucena, Danielly Vieira de.  
Fluidos inibidos para perfuração de folhetos / Danielly Vieira de Lucena.  
– Campina Grande, 2014.  
141 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof. Dr.<sup>a</sup> Luciana Viana Amorim, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".

Referências.

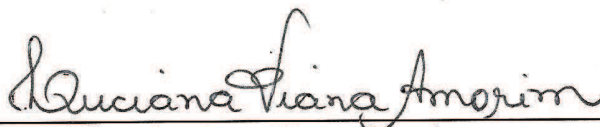
1. Petróleo. 2. Formações Reativas. 3. Folhetos. 4. Inibidores de Expansão. I. Amorim, Luciana Viana. II. Lira, Hélio de Lucena. III. Título.

CDU 665.6(043)

**Fluidos Inibidos para Perfuração de Folhelhos.**

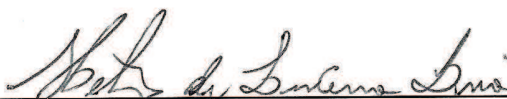
**Danielly Vieira de Lucena**

Tese Aprovada em 21/07/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



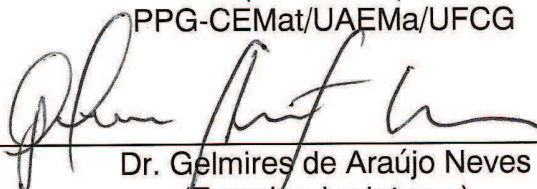
---

Dra. Luciana Viana Amorim  
(Orientadora)  
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



---

Dr. Hélio de Lucena Lira  
(Orientador)  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



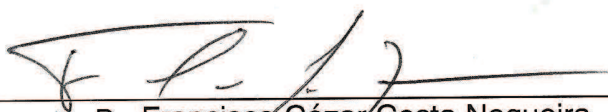
---

Dr. Gelmires de Araújo Neves  
(Examinador Interno)  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



---

Dra. Renalle Cristina Alves de Medeiros  
(Examinadora Externa)  
Pesquisadora/PRH-42



---

Dr. Francisco César Costa Nogueira  
(Examinador Externo)  
DEM/UFCG



---

Dra. Rosângela de Carvalho Balaban  
(Examinadora Externa)  
DQ/UFRN

"Sem sonhos, a vida não tem brilho. Sem metas, os sonhos não têm alicerces.  
Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais. Sonhe, trace metas,  
estabeleça prioridades e corra riscos para executar seus sonhos. Melhor é  
errar por tentar do que errar por omitir."

*(Augusto Cury)*

*Aos meus pais **Damião** e **Socorro**, e ao meu irmão  
**Danylo**, pelo encorajamento, amor e apoio  
incondicional em todos os momentos, principalmente  
nos de incerteza, muito comuns para quem tenta trilhar  
novos caminhos na história da vida.*

***Eu dedico este trabalho***

## ***CURRICULUM VITAE***

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande,  
UFCG.

Período: 2004-2008.

Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de  
Campina Grande, UFCG.

Período: 2009-2011.

Professora do Instituto Federal da Paraíba

## **AGRADECIMENTOS**

O espaço limitado para os agradecimentos traz junto consigo o desafio tão igualmente difícil ao de escrever este trabalho e assim, seguramente, não me permite agradecer, como devia, a todas as pessoas que, ao longo deste trabalho me ajudaram, a cumprir os meus objetivos e a realizar mais esta almejada etapa da minha formação acadêmica. Desta forma, deixo apenas algumas palavras, poucas, mas com um sincero e profundo sentimento de reconhecido agradecimento.

Acima de tudo agradeço a Deus pela oportunidade de realizar este sonho e acima de tudo pela determinação que me foi concedida de realizá-lo.

Aos meus pais Damião e Socorro, por todo amor e apoio incondicional nas minhas decisões, agradeço a vocês por tornarem possível a realização deste trabalho por meio de apoio e sacrifício imensuráveis, por me darem incentivo nos momentos de desânimo. Vocês terão meu eterno agradecimento pelos momentos em que estiveram ao meu lado, me fazendo acreditar que sou capaz.

Ao meu irmão Danylo, por toda uma vida de convivência e partilha, que se mostrou presente não apenas com ensinamentos mas principalmente com compreensão e amizade infindável em todos esses anos de trabalho.

Ao meu namorado, Carlos Magno, que nos últimos tempos contribuiu de forma decisiva me incentivando e apoiando em toda a finalização deste trabalho, agradeço pelo amor, incentivo e companheirismo neste momento tão crucial.

Ao Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, pela competência, estímulo acadêmico, pelas contribuições teóricas, pelo apoio demonstrado, sugestões relevantes e pelos ensinamentos.

Aos participantes da banca examinadora, Profa. Rosângela de Carvalho Balaban, Prof. Dr. Francisco César Costa Nogueira, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, e a Profa. Dra. Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento, pelas contribuições prestadas.

Aos Coordenadores da Pós-Graduação, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves e Prof. Dr. Romualdo, por toda a atenção e apoio prestado no decorrer da tese.



Agradeço também a minha nova família, os Irmãos da Luz, nas figuras dos meus pais, Jeane e Marcílio, e dos meus irmãos João, Amanda, Ariana, Danilo, Felipe, Gabriela, Gutemberg, Ítalo, Kamila, Kelma, Klebson, Lumena, Natália, Raphaela, Romulo, Rubens, Valkir, Vanusa, Wendel e William, que me trouxeram um novo olhar em relação à vida, ao que de fato é importante e afloraram os sentimentos de lealdade, cumplicidade e fé, a vocês agradeço imensamente por toda força e orações, sem vocês não conseguiria finalizar esta tese com o coração tão cheio de alegria.

Aos amigos do grupo de fluidos do LABDES agradeço pela companhia agradável e pela incessante presteza em me ajudar no desenvolvimento deste trabalho. Em especial, para a minha orientadora Luciana Viana Amorim, que se mostrou muito mais que uma orientadora, pelas contribuições, conselhos, por sempre me nortear nesta caminhada com sua conduta sempre impecável, um muito obrigado pela dedicação, correções, paciência, compreensão e motivação fundamentais para a elaboração desta tese.

Ao Prof. Gelmires de Araújo Neves pelo fornecimento de amostra de argila reativa. À empresa parceira System Mud- A Index Limited Company Indústria e Comércio Ltda., pelo fornecimento dos aditivos e pelo auxílio técnico, em especial ao Diretor Técnico Eugênio Pereira e ao Químico Juliano Magalhães, pela presteza, sugestões e informações que tornaram este trabalho possível.

Ao IFPB, em especial ao Campus Cajazeiras, por ter me proporcionado a viabilização da construção deste trabalho, agradeço pelo reconhecimento e contribuição para obtenção desta importante conquista profissional.

Por fim, a todos aqueles que de uma forma ou de outra colaboraram ou acompanharam-me nessa jornada, meu muito obrigado!

## RESUMO

Estudar formações geológicas suscetíveis à hidratação se configura como um desafio por se tratar de um fenômeno responsável por cerca de 90% dos problemas relacionados com a perfuração de poços de petróleo, além de se tratar de um tema que pouco se conhece sobre os mecanismos que regem tal fenômeno e ainda, pela escassez de estudos voltados para a análise de diferentes produtos que evitem a ocorrência da problemática (inibidores) da hidratação. Deste modo, este trabalho objetivou o estudo e a avaliação da eficiência de fluidos de perfuração aquosos inibidos e isentos de cloreto no controle da hidratação de formações de folhelhos de várias regiões do país. Para isto, foram estudadas treze amostras de folhelhos brasileiros e duas amostras de argilas bentoníticas. Inicialmente, realizou-se a caracterização de todas as amostras com a finalidade de identificar as mais suscetíveis à hidratação. Em seguida, foi realizado o estudo para selecionar a melhor concentração de inibidor para contenção da expansão de argilas reativas e a partir dos resultados foi estabelecida a concentração ótima de inibidor (20g/ 350mL de água). A partir disto, foram desenvolvidos fluidos de perfuração com quatro diferentes inibidores de argila expansiva (sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio) e determinados o pH, a densidade, as propriedades reológicas e de filtração. Foi também determinada a dispersibilidade dos fluidos desenvolvidos. A partir dos resultados, concluiu-se que foram desenvolvidos com êxito fluidos de perfuração que apresentam satisfatórios desempenhos reológicos e de filtração e propriedades inibitivas. Excelentes resultados em relação às taxas de dispersibilidade também foram obtidas. De modo geral, os resultados obtidos indicam que o inibidor citrato de potássio apresentou o melhor controle da reatividade de formações reativas e que o mesmo se constitui em um produto alternativo à substituição dos inibidores comerciais utilizados pela indústria.

Palavras-chave: Formações reativas, folhelhos, inibidores de expansão.

## ABSTRACT

To study geological formations susceptible to hydration is a challenge because it is a phenomenon responsible for about 90% of problems associated to the drilling of oil well, in addition it is a topic that deal with mechanisms little known governing this event and also due to the scarcity of the studies focused on the analysis of different products that avoid the occurrence of the hydration problems (inhibitors). In this way, the aim of this work was study the efficiency of the based water inhibited drilling fluids free of chlorine in the control of hydration of shale formation from various regions of the country. For this, it was studied thirteen samples of brazilian shales and two samples of bentonite clays. Firstly, it was done the characterization of the samples with the purpose of identifying the more susceptible to hydration. Then, it was studied the best concentration of the inhibitor to hinder the expansion of reactive clays and from these results it was established the best concentration of inhibitor (20g/350mL of water). After, it was developed drilling fluids with four different inhibitors of expansive clay (potassium phosphate, potassium acetate, potassium citrate and potassium chloride) and estimated the pH, density, rheological and filtration properties of these fluids. It is also estimated the dispersibility of the developed fluids. From the results, it was concluded that the fluids was developed with success and presented satisfactory rheological, filtration and inhibits properties. Excellent results with regard to the rates of dispersibility were also obtained. In general, the results indicated that the inhibitor potassium citrate presented the best control of reactivity of the formation and it constitutes an alternative to substitute the commercial inhibitors used by petroleum industry.

Keywords: Reactive formations, shales, expansion inhibitors

## **PUBLICAÇÕES SOBRE O TEMA DA TESE**

### **i) Artigos Publicados em Periódicos**

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., Reactive Formations: Characterization and Capacity Expansion. **Materials Science Fórum**, v. 798-799, p. 39-44, 2014.

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., Efeitos de aditivos poliméricos nas propriedades reológicas e de filtração de fluidos de perfuração. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração** (Impresso e Online), v. 11, p. 66-73, 2014.

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., Caracterização de folhelhos: uma análise sobre a capacidade de expansão. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração** (Impresso e Online), v. 10, p. 287-295, 2013.

### **ii) Artigos Publicados em Anais de Congressos**

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., Formações reativas: caracterização x capacidade de expansão, **Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica**, Natal, 2013.

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., Analysys of the influence of lubricant and sealant in inhibited fluids. **Anais do 22º International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2013)**, Ouro Preto, 2013.

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., argilas expansíveis: uma análise das propriedades inibitivas. **Anais do 7º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e gás**, Aracajú, 2013.

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., Desenvolvimento de fluidos com alta capacidade de inibição. VII CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, SÃO LUÍS, 2012.

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., Avaliação de fluidos inibidos com sulfato de potássio em formações reativas do Recôncavo baiano. **RIO OIL & GAS Expo and Conference**, Rio de Janeiro, 2012.

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., Influência do inibidor no desempenho de fluidos de perfuração poliméricos ambientalmente corretos. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECIMAT**, Joinville, 2012.

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., Estudo de fluidos aquosos inibidos isentos de cloro. **Actas do X Congresso Ibero-americano em Engenharia Mecânica - CIBEM10**, Porto- Portugal, 2011.

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., Desenvolvimento de fluidos de perfuração inibidos isentos de cloro. **Anais do IV Encontro Nacional de Hidráulica de Poços de Petróleo e Gás**, Foz do Iguaçu- PR, 2011.

LUCENA, D.V.; AMORIM, L.V.; LIRA, H.L., Desenvolvimento de fluidos inibidos para perfuração de folhelhos da Bacia do Araripe, **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, Florianópolis- SC, 2011.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES SOBRE O TEMA DA TESE	v
SUMÁRIO	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xvi

## CAPÍTULO 1

<b>1. Introdução</b> .....	1
1.1 Objetivos.....	4
1.1.1 Gerais.....	4
1.1.2 Específicos.....	4
1.2 Organização do trabalho.....	5

## CAPÍTULO 2

<b>2. Revisão bibliográfica</b> .....	6
2.1 Formações hidratáveis.....	6
2.1.1 Argilas Bentoníticas.....	6
2.1.2 Folhelhos.....	8
2.2 Interação de formações reativas- fluidos de perfuração.....	11
2.2.1 Propriedades dos argilominerais.....	13
2.2.1.1 Capacidade de troca de cátions e ânions.....	13
2.2.1.2 Hidratação e expansão de formações reativas.....	15
2.3 Mecanismos de instabilidade de formações reativas.....	18
2.4 Fluidos de perfuração.....	23
2.4.1 Definição e funções.....	23

2.4.2 Inibidores de argilas e folhelhos expansíveis.....	25
2.4.2.1 Sais de potássio.....	28
2.4.2.1.1 Cloreto de potássio.....	29
2.4.2.1.2 Sulfato de potássio.....	30
2.4.2.1.3 Acetato de potássio.....	31
2.4.2.1.4 Citrato de potássio.....	32

### **CAPÍTULO 3**

<b>3. Metodologia.....</b>	<b>34</b>
3.1 Materiais.....	34
3.1.1 Amostras estudadas.....	34
3.1.2 Aditivos.....	37
3.2 Métodos.....	38
3.2.1 Caracterização de folhelhos e argilas- ETAPA I.....	40
3.2.1.1 Capacidade de troca de cátions pelo método de azul de metileno.....	40
3.2.1.2 Área Específica.....	41
3.2.1.3 Análise granulométrica por difração a laser (AG).....	41
3.2.1.4 Fluorescência de raios X.....	42
3.2.1.5 Análise térmica diferencial.....	42
3.2.1.6 Análise termogravimétrica.....	42
3.2.1.7 Difração de raios X.....	43
3.2.2 Seleção das melhores concentrações dos inibidores de inchamento das argilas- ETAPA II.....	43
3.2.2.1 Teste de inchamento.....	44
3.2.2.2 Determinação de água livre por sucção capilar.....	44
3.2.2.3 Teste de inibição bentonítica.....	45
3.2.3 Preparação dos fluidos de perfuração.....	46
3.2.4 Determinação das propriedades físicas, reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração- ETAPA III.....	46
3.2.4.1 Medidas de pH dos fluidos de perfuração.....	46

3.2.4.2	Medidas de densidade.....	47
3.2.4.3	Propriedades reológicas.....	47
3.2.4.4	Determinação do volume de filtrado <i>API</i> .....	48
3.2.5	Determinação da propriedade inibitiva dos fluidos de perfuração- ETAPA IV.....	48
3.2.5.1	Ensaio de dispersibilidade.....	48

## **CAPÍTULO 4**

<b>4.</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>50</b>
4.1	Caracterização de folhelhos e argilas- ETAPA I.....	50
4.1.1	Capacidade de troca de cátions e área específica.....	50
4.1.2	Análise granulométrica.....	55
4.1.3	Fluorescência de raios X.....	60
4.1.4	Análise térmica diferencial e termogravimetria.....	65
4.1.5	Difração de raios X.....	77
4.1.6	Conclusões parciais- ETAPA I.....	89
4.2	Seleção das melhores concentrações dos inibidores de inchamento das argilas- ETAPA II.....	89
4.2.1	Inchamento de Foster.....	91
4.2.2	Determinação de água livre por tempo sucção capilar.....	94
4.2.3	Teste de inibição bentonítica.....	98
4.2.4	Conclusões parciais- ETAPA II.....	104
4.3	Determinação das propriedades físicas, reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração- ETAPA III.....	105
4.3.1	Medidas de pH dos fluidos de perfuração.....	105
4.3.2	Medidas de densidade.....	106
4.3.3	Propriedades reológicas e de filtração.....	108
4.3.4	Conclusões parciais- ETAPA III.....	110
4.4	Determinação da propriedade inibitiva dos fluidos de perfuração- ETAPA IV.....	111
4.4.1	Ensaio de dispesibilidade.....	111



4.4.2 Conclusões Parciais- ETAPA IV.....	116
--	-----

## **CAPÍTULO 5**

<b>5. Considerações finais.....</b>	<b>118</b>
<b>Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>121</b>
<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>122</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>141</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação utilizada para as amostras estudadas.....	36
Tabela 2 – Formulação base dos fluidos de perfuração a serem estudados .....	37
Tabela 3 –Capacidade de troca de cátions (CTC) para as formações reativas .....	51
Tabela 4 – Valores de referência da CTC de argilominerais importantes (Sousa Santos,1992) .....	51
Tabela 5 – Área específica (AE) para as formações reativas estudadas .....	54
Tabela 6 – Valores de referência da AE de argilominerais importantes (Sousa Santos,1992) .....	54
Tabela 7- Análise granulométrica para as amostras estudadas.....	58
Tabela 8 – Análises químicas dos constituintes dos folhelhos.....	61
Tabela 9 – Análise quantitativa das curvas de termogravimetria para as amostras estudadas.....	75
Tabela 10 – Leituras do viscosímetro a 3rpm para o teste de inibição bentonítica em relação à argila Brasgel PA para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio...	100
Tabela 11 - Leituras do viscosímetro a 3rpm para o teste de inibição bentonítica em relação à argila Cloisite para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio...	102
Tabela 12 – Dispersibilidade (em %) para as amostras F1, F2, F3, F4 e F5 na presença de fluidos de perfuração com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio.....	115

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Estrutura de duas lamelas de montmorilonita .....	6
Figura 2– Representação morfológica de uma partícula coloidal de esmectita .....	8
Figura 3 – Amostra de folhelho .....	11
Figura 4– Estrutura e hidratação da montmorilonita cálcica e sódica .....	16
Figura 5 – Representação esquemática da delaminação em camadas de uma argila hidratada .....	17
Figura 6 – Transporte de água através de uma membrana semipermeável perfeita na interface folhelho-fluido de perfuração .....	20
Figura 7 – Instabilidade de poço causada pela hidratação de folhelhos.....	22
Figura 8 – Geometria molecular do sulfato de potássio .....	30
Figura 9 – Geometria molecular do acetato de potássio .....	32
Figura 10 – Geometria molecular do citrato de potássio .....	33
Figura 11 – Amostras das formações reativas F1, F2 e F3 .....	34
Figura 12 – Amostras das formações reativas F4, F5 e F6 .....	35
Figura 13 – Amostras das formações reativas F7, F8 e F9 .....	35
Figura 14 – Amostras das formações reativas F10, F11 e F12 .....	35
Figura 15 – Amostras das formações reativas F13, FC e FBPA .....	36
Figura 16 – Fluxograma das etapas para o estudo e avaliação da eficiência dos fluidos propostos no controle da hidratação de formações reativas .....	39
Figura 17- Análise granulométrica para as amostras a) F1, b) F2, c) F3 e d) F4.....	55
Figura 18- Análise granulométrica para as amostras a) F5, b) F6, c) F7, d) F8 e)F9 e f) F10.....	56
Figura 19- Análise granulométrica para as amostras a) F11, b) F12, c) F13, d) Brasgel PA e e) Cloisite.....	57

Figura 20 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F1 .....	66
Figura 21 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F2 .....	66
Figura 22 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F3 .....	67
Figura 23 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F4 .....	67
Figura 24 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F5 .....	68
Figura 25 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F6 .....	68
Figura 26 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F7 .....	69
Figura 27 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F8 .....	69
Figura 28 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F9.....	70
Figura 29 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F10 .....	70
Figura 30 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F11 .....	71
Figura 31 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F12 .....	71
Figura 32 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F13 .....	72
Figura 33 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho FBPA .....	72
Figura 34 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho FC .....	73

Figura 35 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F1 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	78
Figura 36 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F2 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	78
Figura 37 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F3 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	79
Figura 38 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F4 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	79
Figura 39 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F5 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	80
Figura 40 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F6 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	82
Figura 41 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F7 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	82
Figura 42 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F8 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	83
Figura 43 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F9 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	83
Figura 44 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F10 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	84
Figura 45 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F11 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	84
Figura 46 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F12 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	85
Figura 47 – Difratoograma de raios- X para a amostra de folhelho F13 com e sem etileno glicol, respectivamente .....	85
Figura 48 – Difratoograma de raios- X para a amostra de argila Brasgel PA com e sem etileno glicol, respectivamente .....	86
Figura 49 – Difratoograma de raios- X para a amostra de argila Cloisite com e sem etileno glicol, respectivamente .....	86

Figura 50 – Inchamento de Foster aplicado à argila Brasgel PA para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio para as concentrações de 16, 18 e 20 g de inibidor/ 350 mL de água.....	91
Figura 51 – Inchamento de Foster aplicado à argila Cloisite para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio para as concentrações de 16, 18 e 20 g de inibidor/ 350 mL de água.....	91
Figura 52 – Tempo de sucção capilar em relação à argila Brasgel PA para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio para as concentrações de 16, 18 e 20 g de inibidor/ 350 mL de água.....	94
Figura 53 – Tempo de sucção capilar em relação à argila Cloisite para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio para as concentrações de 16, 18 e 20 g de inibidor/ 350 mL de água.....	95
Figura 54 – Teste de inibição bentonítica em relação à argila Brasgel PA para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio.....	99
Figura 55 – Teste de inibição bentonítica em relação à argila Cloisite para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio.....	102
Figura 56 – Valores da propriedade física de pH dos fluidos de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor.....	105
Figura 57 – Valores da propriedade física de densidade dos fluidos de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor.....	107

Figura 58 – Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor.....	109
Figura 59 – Ensaio de dispersibilidade de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor para os folhelhos F1, F2, F3 e F4.....	113
Figura 60 – Ensaio de dispersibilidade de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor para os folhelhos F5, F6, F7 e F8.....	113
Figura 61 – Ensaio de dispersibilidade de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor para os folhelho F9, F10, F11, F12 e F13.....	114

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AE- Área específica  
AG- Análise granulométrica  
API - *American Petroleum Institute*  
ATD- Análise Térmica Diferencial  
ATG- Análise Termogravimétrica  
BUN- Bentonit União Nordeste Ltda  
C- caulinita  
CST- *Capillary Suction Timer*  
CTC- Capacidade de troca de cátions  
D-dolomita  
DP- dispersibilidade  
DRX- Difração de Raios- X  
E- Grupo das esmectitas  
FRX- Fluorescência de Raios- X  
I- illita/ mica  
LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização  
LSM – *Linear Swell Meter*  
LE – Limite de escoamento  
Na- MMT- montmorilonita sódica  
Pd- peso do folhelho disperso  
PEDA- poliéter diamina  
PEFLAB- Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração  
Pi- peso inicial da amostra do folhelho  
POAM- polioxilamina  
Q- quartzo  
UFCG - Universidade Federal de Campina Grande  
VA - Viscosidade aparente  
VP - Viscosidade plástica  
VF<sub>API</sub> - Volume de filtrado



---

## **Capítulo 1**

---

### **1. INTRODUÇÃO**

Os problemas de estabilidade de poços, relacionados com o aumento do número de cenários de perfuração envolvendo reservatórios, nos quais é comum a presença de formações geológicas de difícil perfuração, a exemplo de folhelhos expansivos, é uma das principais dificuldades encontradas na operação de perfuração de poços de petróleo. A grande variação composicional a curtas distâncias e ao longo da profundidade do poço também influencia nesse contexto de dificuldades na perfuração.

Os problemas geradores de instabilidade eram tradicionalmente bem administrados através do uso de fluidos de perfuração base óleo, pois estes criam uma barreira ideal, que controla o influxo de água ou íons para dentro da formação e apresentam vantagens em relação aos fluidos de base aquosa, principalmente no que diz respeito ao excelente controle de inchamento e estabilidade do poço, à lubrificidade e à proteção contra a corrosão (Shuixiang *et al.*, 2011). Contudo, o aumento das exigências dos órgãos ambientais, nos últimos anos, tornou cada vez mais restrito o uso desse tipo de fluido (Montilva, 2007; Silva *et al.*, 2011).

Os fluidos de perfuração à base de água estão sendo cada vez mais utilizados para exploração de petróleo e de gás, por serem são geralmente considerados mais aceitáveis para o meio ambiente do que os fluidos à base de óleo ou de base sintética (Anderson *et al.*, 2010). Infelizmente, apesar de poluir menos que os outros tipos de fluidos, a sua utilização facilita a hidratação e inchamento da argila, gerando problemas físico-químicos que se acentuam devido ao comportamento de membrana, não ideal, dos folhelhos quando em presença desses fluidos (ISMAIL E HUANG, 2009).

Segundo Stefan (1956), as formações reativas quando em suspensão aquosa, fixam por adsorção uma quantidade considerável de líquido, com aumento aparente do próprio volume, aumentando a distância interplanar basal das camadas da argila. Esse fenômeno é conhecido como inchamento ou expansão. A magnitude deste fenômeno depende da natureza dos cátions trocáveis e da estrutura do meio circundante (Villar *et al.*, 2012). As consequências da expansão variam desde o desmoronamento das paredes e alargamento do poço, até seu completo fechamento. Assim, a estabilidade de poços de petróleo vem sendo estudada considerando os aspectos mecânicos e químicos da rocha, com relação às interações fluido-folhelho (MUNIZ *et al.*, 2005; RICHARD *et al.*, 2010, LUCENA *et al.*, 2011a).

Segundo Lopes *et al.* (2012), a argila bentonítica aparece frequentemente como componente de formações expansíveis e causa problemas em perfurações de poços de petróleo. Ao entrar em contato com o fluido à base de água sofre hidratação, podendo reduzir o diâmetro do poço e ter os fragmentos argilosos dispersos e incorporados ao próprio fluido, contaminando-o de modo que importantes parâmetros reológicos, além do peso específico e do volume de filtrado, são alterados.

O movimento de água no interior dos folhelhos ocorre em função do gradiente de atividade química existente entre os fluidos de perfuração e os folhelhos, devido à pressão osmótica. A atividade química define a salinidade de um fluido de perfuração, sendo assim, um fluido de perfuração que possui alta atividade, apresenta baixa salinidade, fazendo assim, com que ocorra fluxo de água para dentro da formação. Deste modo, a presença de sais (inibidores de expansão) no fluido de perfuração é indispensável para a manutenção da estabilidade de formações reativas (RABE E CHERREZ, 2009).

De acordo com Blachier (2009), os inibidores de inchamento não devem apenas reduzir significativamente a hidratação das formações reativas, mas também atender as diretrizes ambientais cada vez mais rigorosas. Segundo

definição proposta por Qu *et al.*, (2009), chamam-se inibidores de inchamento os compostos químicos capazes de reduzir o inchamento de formações reativas, ocasionados pelo contato com fluidos aquosos.

Para Magalhães (2012), o mercado de perfuração de poços de petróleo utiliza uma rica variedade de inibidores para composição de fluidos inibidos. Esses inibidores atuam sobre sítios ativos iônicos/polares da argila localizados no espaçamento basal e nas arestas laterais, dificultando a entrada de água e reduzindo eficazmente a hidratação da argila (BASSI *et al.*, 2009).

Pesquisas realizadas mostraram que as interações entre folhelho e fluido de perfuração podem ser reguladas para aumentar e melhorar a estabilização do poço. Além disso, os resultados indicam que os melhores desempenhos foram apresentados pelos inibidores com íons  $K^+$  (VAN OORT, 2003, ISMAIL E HUANG, 2009 e ANDERSON *et al.*, 2010).

Vários estudos concluíram que a utilização de técnicas como a difração de raios X, a análise térmica diferencial e a capacidade de troca de cátions se constituíam em importantes ferramentas para explicar o controle de inchamento promovido pelos inibidores (ZAMPORI *et al.*, 2012; KHODJA *et al.*, 2010; SUTER *et al.*, 2009; WARR E BERGER, 2007; KATTI E KATTI, 2006; PETIT, 2006).

Para um maior entendimento dos fenômenos de interação entre a rocha e o fluido de perfuração é necessário, primeiramente, que se tenha uma descrição completa destas formações ativas, tanto do ponto de vista de seus constituintes individuais quanto da sua microestrutura (Rabe e Fontoura, 2003). Portanto, a caracterização completa de formações reativas é indispensável para um melhor entendimento do fenômeno de hidratação que ocorre nesse tipo de formação.

Sendo assim, observa-se uma grande necessidade de pesquisas para desenvolvimento e aprimoramento de fluidos de perfuração inibidos diante da problemática que o inchamento de formações reativas promovem no processo de perfuração de poços de petróleo. A partir disto, o grupo de pesquisa do PefLab (Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração) da UFCG vem

desenvolvendo estudos de caracterização, avaliação e aplicação de fluidos de perfuração que atendam essas novas demandas. Desta forma, este trabalho se propõe a pesquisar fluidos de perfuração aquosos inibidos que se adequem a perfuração de formações que sejam suscetíveis ao fenômeno do inchamento.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Geral**

O objetivo deste trabalho consistiu no estudo e na avaliação da eficiência de fluidos de perfuração aquosos inibidos e isentos de cloro no controle da hidratação de formações de folhelhos de várias regiões do país.

### **1.1.2 Específicos**

Para realização deste trabalho, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- caracterizar física e mineralogicamente as amostras de folhelhos e argilas bentoníticas estudadas;
- avaliar a eficiência dos inibidores químicos isentos de cloro no controle da hidratação e consequente inchamento de argilas hidratáveis;
- analisar o comportamento reológico e de filtração dos fluidos de perfuração desenvolvidos com e sem inibição química;
- avaliar a capacidade de inibição dos fluidos de perfuração por meio do ensaio de dispersibilidade na presença de folhelhos de elevada reatividade;
- correlacionar o poder de inibição dos fluidos desenvolvidos com a caracterização obtida para cada um dos folhelhos reativos analisados, e
- correlacionar a contenção da dispersibilidade para folhelhos não reativos com a caracterização obtida para os mesmos.

## 1.2 Organização do Trabalho

O presente trabalho está organizado em cinco (5) capítulos. No Capítulo 1 encontra-se apresentada uma introdução, descrevendo a importância e os fatores motivantes para a realização deste estudo e os seus objetivos.

No Capítulo 2, encontra-se a revisão bibliográfica, iniciando-se pela descrição das argilas e folhelhos. A problemática da hidratação das argilas por fluidos de perfuração também é abordada neste capítulo. Definições, funções e características dos fluidos de perfuração são apresentadas, assim como a interação fluido-folhelho, os mecanismos de instabilidade, e a ação e importância dos inibidores de expansão de formações geológicas ativas.

No Capítulo 3, encontram-se a descrição dos materiais selecionados e a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. A metodologia engloba a caracterização das amostras estudadas, a seleção das melhores concentrações dos inibidores de inchamento, a preparação dos fluidos, ensaios reológicos e de filtração. Também é abordado o ensaio de dispersibilidade, utilizado para avaliação da capacidade de inibição de inchamento dos fluidos.

No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados através dos dados obtidos para a caracterização das argilas e folhelhos (capacidade de troca de cátions, área específica, fluorescência de raios X, análise térmica diferencial, termogravimetria e difração de raios X), bem como gráficos de inchamento, tempo de sucção capilar e inchamento bentonítico, ensaios reológicos e de filtração, além dos resultados de dispersibilidade.

No Capítulo 5, estão apresentadas as conclusões, ressaltando-se os resultados mais positivos em relação aos objetivos propostos. Em seguida, são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros e a bibliografia utilizada como referência para fundamentação deste trabalho.

## Capítulo 2

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

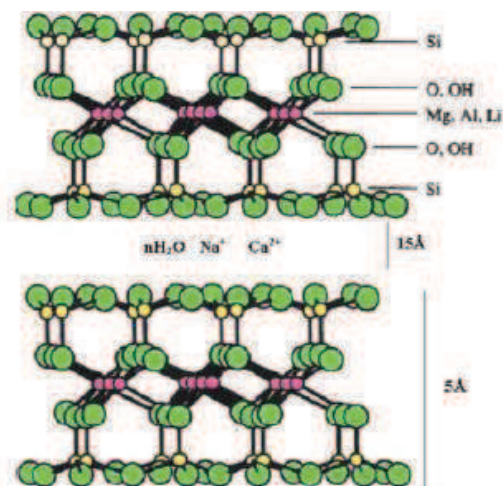
#### 2.1 Formações hidratáveis

##### 2.1.1 Argilas bentoníticas

Bentonita é uma argila de granulação fina, composta por argilominerais do tipo montmorilonita, do grupo das esmectitas, constituída por duas folhas tetraédricas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), separadas por uma folha octaédrica de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. Nas posições octaédricas, o cátion  $\text{Al}^{3+}$  pode ser substituído por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , e nas posições tetraédricas pode ocorrer substituições isomórficas de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  (Souza Santos, 1992). A estrutura da montmorilonita está ilustrada na Figura 1.

Figura 1-Estrutura de duas lamelas de montmorilonita.

Fonte: Cunha, 2013.



Segundo Menezes *et al.* (2009), os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem dentro de sua estrutura cristalográfica elevado grau de substituição isomórfica, o que origina um excesso de carga negativa que são compensadas por cátions interlamelares.

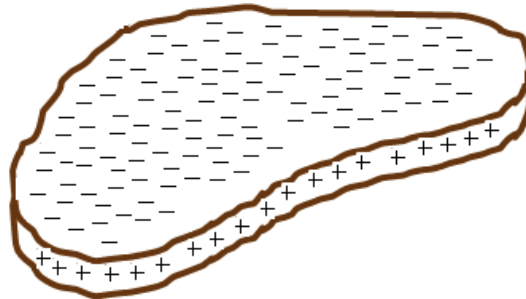
As argilas bentoníticas estão incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial, possuindo um largo campo de aplicação (Amorim, 2005). Podem ser classificadas em função do tipo de cátion trocável predominante. Segundo Ye *et al.* (2010), as bentonitas se caracterizam por apresentarem alta capacidade de troca de cátions, bem como grande área específica.

Segundo Suguio (2003), as argilas bentoníticas são também chamadas de argilas de rede expandida, pois, suas camadas são facilmente separáveis pela água adsorvida. Esta característica está relacionada à facilidade que as argilas pertencentes ao grupo das esmectitas apresentam de entumecer-se quando colocada na água.

Do ponto de vista geológico, a bentonita é um mineral formado primeiramente pelo intemperismo de rochas vulcânicas e em grande parte composta de esmectitas do tipo montmorilonita. Tem grande capacidade de absorver água e inchar. A origem das bentonitas está relacionada com os processos de intemperismo, erosão e deposição a partir de rochas vulcânicas, ambientes lacustres e marinho profundo (GRIMM E GÜVEN, 1978; VELDE, 1985; WEAVER, 1989; MEUNIER, 2005).

As partículas de esmectitas possuem um caráter bipolar, com cargas negativas localizadas no plano de maior dimensão (face) e cargas positivas na região de menor dimensão (aresta), como mostra a Figura 2.

Figura 2- Representação morfológica de uma partícula coloidal de esmectita.



Segundo Cygan (2009), a expansão de argila na presença de água é um fenômeno bastante complexo. Estudos de adsorção de água pelas camadas de bentonitas evidenciam que a capacidade de hidratação depende fortemente dos cátions trocáveis que as mesmas apresentam, bem como da relação teor de água/argila.

De acordo com Santos (2001), o teor de esmectita presente nos folhelhos é, muitas vezes, a única propriedade do folhelho estudada para definir o tipo de fluido de perfuração escolhido, em função do alto potencial de expansibilidade desses argilominerais com o seu potencial de reatividade. Desta forma, o conhecimento das propriedades apresentadas pelas esmectitas é de grande importância para explicar os fenômenos relativos à hidratação de formações que as contêm em grande proporção.

### 2.1.2 Folhelhos

Para Fontoura (2012) os folhelhos são, entre as rochas sedimentares, as mais finamente laminadas e que apresentam distintas camadas estratificadas de moderado a alto teor de argila, e concluiu que devido a essas características é que



os folhelhos são suscetíveis a diferentes fenômenos que causam instabilidade no processo de perfuração de poços de petróleo e gás.

Segundo Suguio (2003), a sua estrutura, que apresenta fissilidade, é formada em parte pela compactação e pela existência de minerais placóides (micáceos). Em outra publicação, Suguio (1998) define fissilidade como uma propriedade relacionada à capacidade dos sedimentos se separarem em planos.

Segundo Silva (2005), a composição dos folhelhos pode variar de acordo com a pré-disposição da rocha fonte, controlando a coloração, que varia do vermelho amarronzado ao preto. Para Suguio (2003), os folhelhos normalmente derivam de dois tipos de ambientes: marinhos (ricos em clorita e argilas do grupo da illita) ou lacustres (enriquecidos com esmectita).

Para Rabe e Fontoura (2003), os folhelhos em relação à indústria do petróleo, são rochas sedimentares detríticas formadas pelo adensamento e compactação de sedimentos de granulometria fina (argilas e siltes), onde a sua fração argila pode variar entre 15 até próximas a 100% (Rabe e Fontoura, 2003).

Silva (2005) estudou a litologia dos folhelhos escuros e constatou que a mesma é rica em matérias orgânicas, em processo de fossilização associadas aos ambientes que alternaram épocas de seca e chuva.

Para Al-Bazali *et al.* (2009), os folhelhos tem um papel importante na exploração e produção de petróleo e são comumente encontrados como rochas geradoras.

O' Brien e Chenevert (1973), associam as características dos folhelhos como a resistência, tendência à hidratação e a dispersão, com a fração argila e o tipo de argilomineral, ou seja, folhelhos mais hidratáveis e mais facilmente dispersáveis provavelmente apresentam em sua composição mineralógica teores consideráveis de argila reativa. Segundo os autores, através da caracterização dos minerais que os compõem é possível conhecer o potencial de instabilidade dos folhelhos frente à perfuração.

Manohar (1999) observou que as características distintivas de folhelhos são o seu conteúdo de argila e a sua baixa conectividade dos poros. Essas características os tornam suscetíveis a fenômenos como a hidratação e inchamento diminuindo, assim, a estabilidade do poço.

Para Van Oort (2003), a estabilidade de folhelhos ricos em argila é profundamente afetada por suas complexas interações físicas e químicas com fluidos de perfuração. Deste modo, essas rochas com alto teor de argila têm mostrado significativas alterações, tais como expansão ou inchamento, quando colocadas em contato com fluidos aquosos devido à adsorção de moléculas polares de água ou de íons hidratados solubilizados no meio. Essas alterações podem provocar o colapso da rocha durante a perfuração com fluidos à base de água (MACHADO, 2002, LUCENA *et al.*, 2011b).

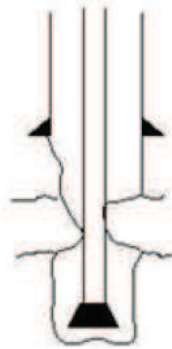
Como estes argilominerais possuem diferentes energias de hidratação, a capacidade de certo folhelho adsorver água é função dos tipos e quantidades dos argilominerais que o compõe (MACHADO, 2002).

Segundo estudo desenvolvido por Melédez (2010), os principais problemas associados com formações rochosas constituídas por folhelhos são: o alargamento do poço, fechamento do poço e aprisionamento de ferramentas.

Segundo Nascimento *et al.* (2010a), a prisão mecânica da coluna de perfuração, por sua vez, é causada pela obstrução ou restrição física e ocorre quando a coluna de perfuração está em movimento e a circulação do fluido fica impedida. Os fatores que contribuem para a prisão mecânica são: má limpeza do poço, geometria do poço, acúmulo de cascalhos no espaço anular, desmoronamentos das paredes dos poços e sedimentação de partículas grandes carregadas pelo fluido, ocasionadas, por exemplo, pela incorporação de argila ao fluido. A Figura 3 ilustra a prisão de tubos por prisão mecânica.

Figura 3: Prisão de coluna de perfuração por inchamento de argila.

Fonte: Nascimento *et al.*, 2010a.



## 2.2 Interação entre formações reativas e o fluido de perfuração

Durante a perfuração de poços de óleo e gás, diversos tipos de folhelhos são encontrados. Segundo Durand *et al.* (1995), em 75% das formações perfuradas são encontrados folhelhos, sendo que dentre os problemas relacionados à perfuração, em 90% dos casos os folhelhos são os responsáveis pela instabilidade dos poços. Tais problemas derivam em grande parte do fato de que a absorção de água em folhelho promove a expansibilidade do poço e causa problemas como, aprisionamento de coluna causado pelo desmoronamento. Para Zhong *et al.* (2011), a manutenção da estabilidade do poço é um dos aspectos mais críticos da perfuração.

De acordo com Ismail e Huang (2009), a interação entre o fluido de perfuração aquoso e a zona sensível à água, especialmente formações de folhelhos, se constitui em um dos principais problemas da indústria de petróleo e gás, ocasionando problemas de perda de tempo e custo.

Formações reativas tem a propensão de apresentar alterações de sua estrutura na presença de água, o que pode ocasionar grandes deformações das mesmas. São gastos bilhões de dólares todos os anos devido aos danos

decorridos do inchamento excessivo de determinadas formações que apresentam certo grau de reatividade (Keller, 2008; Puppala and Cerato, 2009; Powell *et al.*, 2013). Somente nos Estados Unidos, os prejuízos são da ordem de 500 milhões de dólares ao ano. Entende-se por formações reativas aquelas que apresentam alterações significativas de volume por causa da presença de umidade (ERZIN E EROL, 2007).

O estudo realizado por Yang *et al.* (2011) indica que tal problemática tem se tornado maior devido à utilização crescente de fluidos aquosos, devido às restrições relativas à poluição dos seus resíduos de fluidos base óleo e concluem que, apesar de poluir menos que os outros fluido, os problemas físico-químicos têm se tornados mais acentuados devido ao comportamento de membrana, não ideal dos folhelhos quando em presença destes fluidos.

Segundo Van Oort *et al.* (2003), o problema da estabilidade do poço em formações expansíveis tem frustrado engenheiros de campos de petróleo desde o início da operação de perfuração de petróleo e de gás. Esta problemática encontrada nos poços pode ser, segundo Osissanya *et al.* (2009), o resultado de interações ocorridas entre os folhelhos e os fluidos de perfuração e da existência de tensões desfavoráveis (pressão da formação) na rocha ou o resultado da combinação desses dois processos.

De acordo com Rabe e Fontoura (2003) e Amorim *et al.* (2007), o processo de interação fluido aquoso-formações reativas é o resultado de fenômenos físico-químicos e mecânicos que ocorrem durante e após a perfuração. Esta interação pode mudar a magnitude das tensões da formação ao redor do poço, hidratar os argilominerais e aumentar o teor de umidade da formação, que podem conduzir a perda das ferramentas e até ao fechamento do poço.

Last e Plum (1995) atribuem os problemas relacionados à falta de estabilidade ao inchamento de argilas e folhelhos expansíveis e propõem como solução a utilização de produtos químicos inibidores da hidratação e da expansibilidade dos folhelhos. Dentre estes produtos, encontram-se as soluções

salinas, que tentam reduzir a migração iônica através do equilíbrio químico entre as rochas e os fluidos.

Há algum tempo, vem se estudando a estabilidade de poços de petróleo considerando os aspectos mecânicos e químicos da rocha, sendo este último relacionado às interações fluido-folhelho (Silva *et al.*, 2011). O inchamento das partículas de folhelho quando em contato com fluido aquoso tem sido considerado o principal responsável no aprisionamento de ferramentas, devido à adsorção de moléculas de água ou íons hidratados solubilizados no meio. Em geral, o teor de argilas hidratáveis no folhelho é superior a 50%. A estabilidade das paredes do poço é função da interação rocha-fluido. Como relatado anteriormente, existem aditivos químicos capazes de minimizar essas interações. Esses aditivos alojam-se no espaço basal, fixando-se na superfície das folhas de silicato, impedindo a entrada de moléculas de água (MACHADO, 2002).

Para Rabe e Cherrez (2009), a compreensão dos fenômenos de transporte e o comportamento do folhelho frente a estes fluidos tem-se mostrado um dos maiores desafios da indústria do petróleo em função da complexidade dos fenômenos que envolvem estas interações.

## **2.2.1 Propriedades dos argilominerais**

### **2.2.1.1 Capacidade de troca de cátions e ânions**

Os argilominerais têm a capacidade de trocar íons, ou seja, têm íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino. Esta capacidade de troca catiônica surge em função do potencial elevado das argilas de reagirem com cátions presentes em soluções por apresentarem cargas negativas em sua superfície externa. Estas cargas surgem em virtude das substituições isomórficas do  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  e do  $Si^{4+}$  pelo  $Al^{3+}$ , por apresentarem ligações partidas dos íons superficiais do cristal, além da substituição do hidrogênio das hidroxilas (RABE, 2009).

Para Ye *et al.* (2010), o raio iônico dos íons é de grande importância, pois, quanto menor o íon, melhor este se adequa aos espaços existentes nos agrupamentos de moléculas de água e estes íons de pequenos raios iônicos têm um efeito de atração sobre os argilominerais de modo a formar uma estrutura orientada.

Grim (1992) relata que a capacidade de troca catiônica ocorre em cada tipo de argilomineral de forma diferente. Nas esmectitas é devida, principalmente, às substituições isomórficas da camada tetraédrica; na caulinita, deve-se, principalmente, às ligações quebradas, e aumenta com a menor cristalinidade deste argilomineral. No caso das ilitas e cloritas, tal capacidade é devida às ligações partidas e à troca de  $K^+$  nas arestas das ilitas ou do  $Mg^{2+}$  na superfície das cloritas.

Os cátions trocáveis são mantidos em torno das arestas laterais das partículas dos argilominerais e, no caso das esmectitas, nos próprios planos basais. Os cátions trocáveis estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas, em virtude do desbalanceamento estrutural decorrente das substituições isomórficas e por ligações químicas partidas ao longo das arestas das partículas.

Em relação à capacidade de troca aniônica, esta é ainda pouco conhecida e sem uma metodologia experimental definida. É decorrente da instabilidade de alguns argilominerais no curso de muitas reações químicas de permuta aniônica (GRIM, 1968).

Segundo Rabe (2003), a troca de ânions pode ser o resultado de ligações partidas nos bordos das partículas do argilomineral. O autor ainda indica que a capacidade de alguns ânions reagirem com os argilominerais está relacionada a um ajuste geométrico favorável da estrutura desses íons às unidades do reticulado cristalino dos argilominerais.

Rabe *et al.* (2009), concluíram que minerais com altos valores da capacidade de troca de cátions (CTC) e superfícies específicas possuem maiores

capacidades de hidratação; em outras palavras, maiores capacidades de adsorver água, por conseguinte, possuem maiores taxas de expansão.

Segundo Al-Bazali *et al.* (2011), a CTC é uma medida de intensidade de carga negativa que envolve as camadas argilosas e, portanto, é a habilidade dos folhelhos atuarem como membranas semipermeáveis, baseados em exclusões elétricas de contra-íons (ânions). Os autores depois de ensaios realizados, concluíram que a eficiência de membrana dos folhelhos se incrementa quando a CTC também é incrementada.

Zhang *et al.* (2008), apresentam a combinação dos efeitos da CTC e da permeabilidade na medida da eficiência de membrana do folhelhos. Os autores depois de submeterem diferentes tipos de folhelhos (Pierre, Arco-China, C1 e C2) a diversas soluções (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> e KCOOH) a diferentes atividades da água (0,93 e 0,85), concluíram que a eficiência de membrana é diretamente proporcional a razão CTC/ atividade de água e que altos valores de CTC/ atividade de água correlacionam bem com altos valores de eficiência de membrana.

A reatividade do folhelho é, segundo Ismail e Huang (2009), função do tipo e da quantidade de minerais de argila presentes na formação a ser perfurada. A partir disso, os mesmos realizaram um estudo fazendo uso da capacidade da troca de cátions (CTC) para fornecer informações para a classificação da sensibilidade dos folhelhos e concluíram que o folhelho com o maior teor de esmectita em sua composição apresentava também o maior valor de CTC.

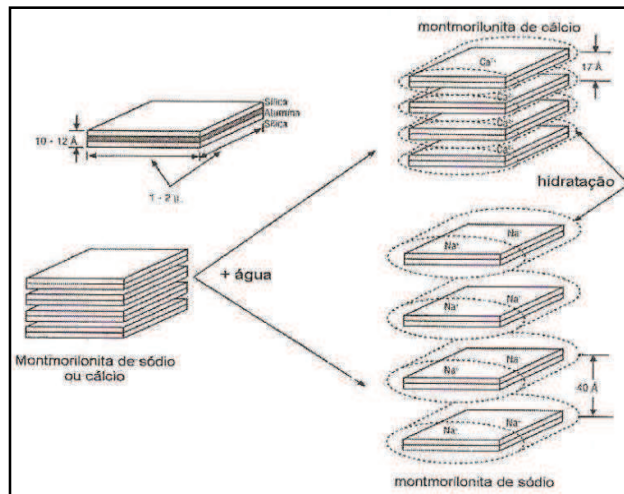
### **2.2.1.2 Hidratação de argilas e folhelhos**

O fluido de perfuração entra em contato com a formação rochosa que pode ser constituída por minerais e rochas sensíveis à água (Albuquerque, 2011). Os fatores associados à instabilidade das formações estão relacionados à entrada de água nas entrecamadas das argilas (como a esmectita) preenchendo os espaços

entre as laminações do folhelho, resultando em um “inchamento” da rocha, como mostra a Figura 4.

Figura 4- Estrutura e hidratação da montmorilonita cálcica e sódica.

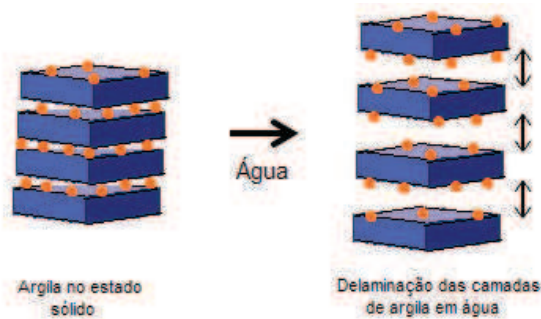
Fonte: Lummus e Azar, 1986.



As argilas são organizadas em pacotes laminares e possuem um alto grau de hidratação. Quando entram em contato com a água, essas lâminas de argilas se separam à medida que a água penetra no espaço basal (Figura 5). Para Pereira (2007), as formações argilosas contendo esmectita são especialmente sensíveis à presença de água. Muitas destas formações contêm vários tipos e diferentes quantidades de argilas. Quanto maior a presença de esmectita, maior a reatividade na presença de água.



Figura 5- Representação esquemática da delaminação em camadas de uma argila hidratada.



Segundo Kehew (2006), a hidratação é um complexo resultado de mudanças no sistema água-formação argilosa que perturbam o equilíbrio interno dessas partículas. O mesmo autor indica que as partículas de argila são como plaquetas que apresentam cargas negativas em sua superfície e suas arestas positivamente carregadas, e assim, as moléculas de água são atraídas para superfície da plaqueta devido à natureza polar da molécula de água.

Para Komine (2010), o tipo, tamanho e carga de cátions trocáveis presentes na camada intermediária apresentam grande impacto sobre a magnitude do inchamento que ocorre nas formações reativas. Ainda segundo o autor, a hidratação intercamadas, que é associada com a hidratação dos cátions trocáveis, inclui a atividade da água, o tamanho e a morfologia das partículas de argila. Em seus estudos, Hendricks *et al.* (1940), propuseram que o processo de expansão é iniciado pela hidratação de cátions permutáveis.

Para Cardoso (2005), uma forma de prevenir a hidratação de argilas é a adição de produtos químicos denominados inibidores. O autor cita que existem muitos tipos de inibidores de hidratação, podendo ser inorgânicos ou orgânicos. O mecanismo de atuação dos inibidores consiste, basicamente, na fixação de sua fração catiônica na superfície negativa das partículas de argila (Cardoso, 2005).

Qu *et al.* (2009) investigaram a propriedade inibidora do polioxilamina amina (POAM) de acordo com os métodos convencionais de avaliação dos fluidos de perfuração preparados em laboratório frente à montmorilonita sódica (Na-MMT). O estudo mostrou que a POAM foi completamente solúvel em água e exibiu desempenho superior para inibir a hidratação da Na-MMT e reduziu significativamente a hidratação dessas formações e de folhelhos, indicando um bom controle da hidratação por parte desse inibidor.

Em estudo realizado por Zhong *et al.* (2011) foi avaliada a hidratação de folhelho reativo fazendo uso do inibidor poliéter diamina (PEDA) em sistema de fluido de perfuração. Os resultados indicaram que as propriedades de inibição de PEDA são superiores ao cloreto de potássio, que é o tipo de inibidor convencional, e pode ser melhorada com a diminuição do valor de pH. Tal fato é possível, segundo os autores, devido ao baixo peso molecular da PEDA que torna possível que a mesma seja intercalada na estrutura de argila.

Para Wang *et al.* (2011) a inibição da hidratação e dispersão de formações reativas por parte dos fluidos aquosos deve ser realizada com inibidores, e estes devem manter as propriedades de fluxo dos fluidos de perfuração apropriadas para desempenhar um papel significativo no processo de perfuração bem sucedido. Os autores mostram que o poliéter amina de baixo peso molecular, fornece um desempenho suficiente de inibição e se trata de um excelente aditivo por não apresentar efeito sobre as propriedades reológicas das dispersões de argila.

### **2.3 Mecanismos de instabilidade de formações reativas**

Xuan *et al.* (2013) reportaram que os acidentes causados pela instabilidade de formações reativas frente aos fluidos aquosos resultam em uma perda econômica de 800 milhões de dólares por ano. O mesmo estudo cita que, em geral, os folhelhos são hidrofílicos, e tal fato dificulta a obtenção de um fluido de

perfuração que evite os problemas de instabilidade e atendam as propriedades gerais exigidas para o bom desempenho de um fluido de perfuração.

Segundo Frydman e Fontoura (2001), o comportamento do folhelho durante a perfuração é definido por uma complexa combinação de processos mecânicos, químicos, térmicos e elétricos e o seu comportamento não pode ser compreendido se os mecanismos forem analisados separadamente. Ainda de acordo com os autores, a presença do fluido de perfuração pode levar ao transporte de íons e/ou água para dentro ou para fora da formação.

Para Van Oort (2003), existem dois mecanismos controladores que explicam esses fenômenos: o primeiro é chamado de difusão hidráulica que representa o fluxo de fluido como resposta ao gradiente de pressão hidráulica entre a pressão que exerce o fluido de perfuração e a pressão de poros da formação e o segundo mecanismo é a difusão química devido à diferença de potencial químico existente entre o fluido de perfuração e o fluido dos poros do folhelho. Como resposta, há uma migração de água das zonas de alta concentração para áreas de menor concentração. Ambos os processos são mecanismos de fluxo direto, visto que os fluxos de fluido e soluto estão, diretamente, relacionados aos seus gradientes respectivos.

Segundo Hawkes *et al.* (2000), a diferença de potencial químico entre o fluido de perfuração e os fluidos dos poros dos folhelhos é causada pelo gradiente de concentração e tipo (natureza) dos sais presentes nas águas intersticiais do folhelho e no fluido de perfuração. Os autores ainda citam que além do transporte osmótico do solvente, pode ocorrer também o transporte de íons, e este transporte é denominado de difusão.

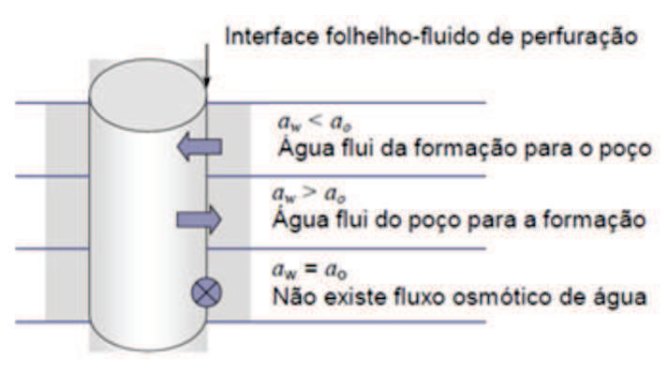
Niu *et al.* (2013) definem osmose como o movimento de água através de uma membrana semipermeável que promove a separação de soluções com diferentes concentrações salinas ou diferentes atividades químicas. Este mecanismo faz com que o solvente migre de meios de menor concentração para o de maior concentração iônica. Os mesmos autores definem difusão como o

processo pelo qual os íons dissolvidos se movem de áreas de maior concentração para áreas de menor concentração através de uma membrana semipermeável não ideal, ou seja, a osmose e a difusão ocorrem em direções opostas.

De acordo com García e Fontoura (2007), o conceito de atividade química foi aplicado à engenharia de petróleo para quantificar as diferenças de potencial químico entre o folhelho e o fluido de perfuração. Segundo Yan e Deng (2013), a atividade química possibilita comparar a energia livre parcial molar existente entre dois meios, e está relacionada com a energia livre das moléculas de água em uma solução. Soluções com alta concentração de soluto apresentam uma baixa atividade da água e soluções com baixas concentrações apresentam altas atividade da água.

Se a atividade da água do fluido de perfuração é maior que a atividade no folhelho, há fluxo da água do fluido de perfuração para a formação. Se ocorrer o inverso, ou seja, se a atividade do folhelho for maior que a atividade do fluido de perfuração, ocorre fluxo da água da formação para o fluido de perfuração. Quando as atividades em cada lado da membrana são iguais, o sistema permanece em equilíbrio, isto é, não ocorre fluxo (Hawkes *et al.*, 2000), como pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6: Transporte de água através de uma membrana semipermeável perfeita na interface folhelho-fluido de perfuração (Hawkes *et al.*, 2000).



Desta maneira, considerando só a atividade e nenhum processo difusivo poderia se inferir que a utilização de fluidos de perfuração com maior concentração salina (baixas atividades da água) que o fluido dos poros dos folhelhos, gera um potencial osmótico na formação que é usado para gerar fluxo (osmótico) em direção ao poço perfurado, retirando água da formação, provocando uma queda na poropressão, aumentando a tensão efetiva e como consequência melhorando a resistência da formação.

Quando dois fluidos de concentrações diferentes são separados por uma membrana semi-permeável perfeita, a água presente na solução menos concentrada flui para a região de maior concentração na tentativa de equilibrar o sistema, gerando assim um gradiente de pressão (OLSEN *et al.*, 1990, GHASSEMI *et al.*, 2009).

Shuixiagn *et al.* (2011) realizaram um estudo com diversos fluidos de perfuração aquosos ambientalmente corretos e concluíram que o prolongamento do contato direto entre a fase aquosa do fluido de perfuração e o folhelho, permite transferência de água para o último, ocasionando seu inchamento. Os autores concluíram também que tal fato ocorre principalmente quando o potencial químico da água no fluido de perfuração é maior que o da formação perfurada.

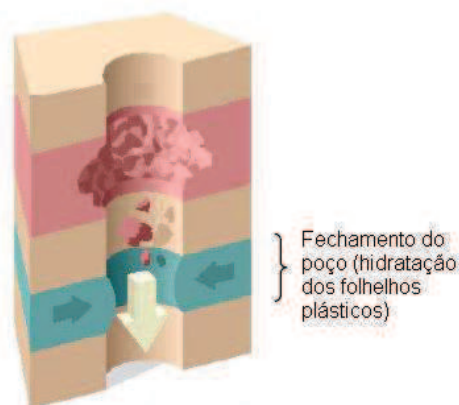
Segundo artigo de Al-Bazali (2012), é possível realizar a manipulação do potencial químico (atividade da água) do fluido de perfuração para atenuar os problemas ocasionados pela instabilidade do poço contendo folhelhos, ou seja, fazer uso do potencial químico como força motriz para extrair a água dos folhelhos.

Vários estudos mostram que a instabilidade dos folhelhos decorre do fluxo de água para os mesmos principalmente quando o potencial químico do fluido de perfuração é maior que a da formação, por isto, a diminuição da atividade de água por utilização da adição de sais para promover a inibição (ZHANG *et al.*, 2008; KEIJZER *et al.*, 2004; MODY *et al.*, 2002; SCHLEMMER *et al.*, 2002; EWY E

STANKOVICH, 200 e TAN *et al.*, 1996). A instabilidade causada pela falta do controle da hidratação dos folhelhos pode ser observada na Figura 7.

Figura 7 – Instabilidade de poço causada pela hidratação de folhelhos.

Figura adaptada (Last e Plumb, 1995).



Estudos realizados por Suter (2009), assim como também por Cygan (2009), indicam que as pesquisas são na maioria das vezes focadas nas argilas do grupo das esmectitas devido ao seu grande potencial de inchamento e a frequência com a qual tal formação é encontrada durante a operação de perfuração de poços de petróleo. Os autores indicam que a tendência dessas formações incharem macroscopicamente é a principal causa da instabilidade de folhelhos e pode potencialmente levar ao colapso do poço.

Mokni *et al.* (2010), estudaram o efeito de fenômenos osmóticos no inchamento de formações reativas, e concluiu que o inchamento induzido pela presença de água pode ser reduzido com a dissolução de cristais de sais e uma formulação contendo NaCl é proposta para combater o inchamento observado em formações reativas.

Bailey *et al.* (2004) aplicaram o ensaio de dispersibilidade para medir o desempenho da inibição de inchamento de poliacrilamidas com íons potássio em relação à esmectita e concluiu que a inibição fazendo uso de tal íon se tratava de um procedimento eficaz.

Díaz-Pérez *et al.* (2007) concluíram em seus estudos que a análise termogravimétrica (ATG) pode revelar a distribuição de água em uma argila em vários lugares específicos da estrutura mineral e este ensaio se mostra como uma ferramenta importante que pode ser utilizada para compreender a hidratação do processo de inchamento de minerais argilosos.

Norrish (1963) usou a técnica de difração de raios X para medir o espaçamento da esmectita quando imersa em soluções saturadas de um sal. Foi observado um discreto aumento no espaçamento das camadas da argila com o decréscimo da concentração de sal, concluindo assim que, há um aumento da adsorção de moléculas de água na argila com a diminuição da concentração de sal nos fluidos utilizados.

## **2.4 Fluidos de perfuração**

### **2.4.1 Definição e funções**

Os fluidos de perfuração, também chamados de lama de perfuração, podem ser conceituados segundo Amorim (2006) como composições frequentemente líquidas destinadas a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo.

De acordo com o *American Petroleum Institute* – API, os fluidos de perfuração são definidos como fluidos de circulação usados em perfurações rotativas para desempenhar as funções requeridas durante a operação de perfuração. Para Machado (2002), do ponto de vista físico, os fluidos de perfuração assumem comportamentos de fluidos não-newtonianos, ou seja, a relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação não é constante.

Segundo Nascimento *et al.* (2010b), a composição de um fluido é selecionada de modo a obter as propriedades ideais, como viscosidades, consistência de gel, controle de filtrado, inibição de argilas hidratáveis e coeficiente de lubrificidade, ainda de acordo com os autores nos cenários atuais de perfuração de poços, as exigências ambientais estão cada vez mais rigorosas, sendo assim, um fator determinante na escolha de um fluido de perfuração.

Leal *et al.* (2013) cita que o fluido de perfuração é projetado para evitar acidentes, visando contrabalancear a pressão natural das formações rochosas. Um equilíbrio apropriado é obtido e a pressão contra as paredes do poço é suficiente para contrabalancear a pressão exercida pelas formações rochosas, porém esta não deve ser muito alta para não danificar o poço.

Darley e Gray (1988) citaram que os fluidos de perfuração vêm sendo utilizados há mais de uma centena de anos e são empregados na indústria de extração de petróleo, tanto em perfurações terrestres (*onshore*) como marítimas (*offshore*), nas perfurações de poços artesianos, assim como também em operações de sondagem.

De acordo com Bourgoyne *et al.* (1991), a utilização de fluidos de perfuração foi iniciada em 1901 no poço de *Spindletop* no Texas e seu desenvolvimento era um grande desafio para a indústria do petróleo, na busca pelo ponto ótimo entre custo, desempenho técnico, e a partir da década de 80, em atendimento às exigências ambientais. A eficiência da perfuração de um poço depende, em grande parte, da relação entre o fluido de perfuração utilizado com as formações perfuradas.

Amorim (2006) indica que transportar e remover os fragmentos e detritos gerados durante a perfuração são algumas das funções mais importantes dos fluidos de perfuração. O fluido, ao ser injetado no poço, exerce uma ação de jato que conserva o fundo do poço e a broca livres de detritos, assegurando uma maior vida útil à broca e uma maior eficiência da perfuração. A eficiência das lamas no



processo de remoção dos cascalhos depende de vários fatores: velocidade anular, densidade e viscosidade do fluido.

Para Ferreira *et al.* (2008), os fluidos de perfuração em relação ao meio dispersante líquido podem ser de dois tipos: fluidos à base de água e fluidos não-aquosos. Nos fluidos à base de água são utilizadas basicamente água e argila do grupo das esmectitas além do uso de fluidos aditivados com polímeros. Ainda, segundo os autores, em perfurações sensíveis ao contato com água ou com necessidades tecnológicas particulares, utilizam-se fluidos não-aquosos que possuem meios orgânicos ao invés de água como agente dispersante ou fluidos aquosos com o uso de inibidores de expansão.

#### **2.4.2 Inibidores de argilas e folhelhos expansíveis**

A composição do fluido é variável e depende das exigências particulares de cada operação de perfuração. Na medida em que os fluidos atravessam diversos tipos de formações, surge a necessidade de se recorrer a este ou àquele aditivo que compõe os diversos tipos de fluidos de perfuração.

Segundo Thomas (2001), a proporção entre os componentes básicos e as interações entre eles provocam sensíveis modificações nas propriedades físico-químicas do fluido, conseqüentemente, a composição é o principal fator a se considerar no controle das propriedades do fluido de perfuração.

Segundo Albano (2011), existem aditivos químicos, orgânicos e inorgânicos, que minimizam as interações folhelho- água. Esses inibidores atuam sobre os sítios ativos iônicos polares da argila localizados no espaçamento basal e nas arestas laterais, dificultando a entrada de moléculas de água e reduzindo eficazmente a hidratação das argilas (SERRA E SANTOS, 2004; BASSI *et al.*, 2009). Os principais aditivos orgânicos usados como inibidores de inchamento de argila são moléculas catiônicas contendo grupos amônio quaternário em suas estruturas, no entanto, eles são considerados caros pela indústria do petróleo.

Para Komine (2010), um inibidor de inchamento de argilas aceitável não deve apenas reduzir significativamente a hidratação das mesmas, mas também deve atender às diretrizes ambientais cada vez mais rigorosas, além de apresentar baixo custo. O desenvolvimento destes inibidores, os quais são geralmente baseados em polímeros solúveis em água, portanto, representa um desafio para o campo petrolífero.

Silva e Almeida (2010) relatam que durante muitas décadas vários aditivos químicos foram usados como inibidores da reatividade de folhelhos. Os fluidos precursores e mais utilizados eram formulados a partir de soluções salinas em alta concentração, principalmente com o uso de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl). Entretanto, estes sais em grandes quantidades afetavam negativamente os sistemas biológicos e químicos, impondo limitações ao seu uso. Desta forma, a utilização de sistemas à base de polímeros/ KCl tornou-se comum.

De acordo com Santos *et al.* (2012), a partir de meados da década de noventa, fluidos de perfuração formulados com silicatos começaram a ser utilizados principalmente em combinação com cloreto de potássio. O nível de inibição da reatividade de folhelhos utilizando-se altas concentrações de silicatos foi positivo, entretanto, problemas relacionados ao aumento do torque na coluna de perfuração e à precipitação de sílica nos fluidos limitaram a aplicação dos fluidos contendo silicatos.

Para a inibição de inchamento das argilas, os aditivos mais comumente empregados são os de natureza inorgânica e de cátions monovalentes, tais como KCl e NaCl, e bivalentes, como  $\text{CaCl}_2$ . E para a estabilização de argilas, são utilizados sais de amônio quaternário.

Estes sais de amônio são considerados de elevado custo pela indústria do petróleo para serem empregados em fluidos de perfuração, por isso, são geralmente associados aos sais de sódio, como o NaCl e de potássio, a exemplo do KCl, que são mais baratos (Vidal *et al.*, 2007). Os cátions desses sais possuem

diâmetros menores que o da água e tendem a ficar entre as camadas de argila, evitando assim a hidratação da mesma (SILVA E ALMEIDA, 2010).

Patel *et al.* (1995) estudaram os inibidores com íons de amônio, que apresentam raio de hidratação similar ao do potássio e atuam de modo semelhante. Além disto, são economicamente atrativos. Contudo, constataram que a aplicação dos inibidores à base de amônia é limitada principalmente quando submetidos a temperaturas superiores a 66 °C (150 °F) e em ambientes com pH muito alto, pois, nestes casos, os sais de amônia se dissociam em amônia, criando um ambiente perigoso para os trabalhadores da sonda.

Segundo Churchman (2002), os polímeros catiônicos são largamente utilizados na indústria de petróleo, principalmente, por exibirem boa eficiência na inibição da reatividade dos folhelhos, pois, interagem fortemente com as camadas negativamente carregadas dos folhelhos reativos. Contudo, Rosa *et al.* (2005) alertam para o fato de que a toxicidade e a incompatibilidade dos polímeros catiônicos com outros aditivos aniônicos, limitam o uso dos primeiros nos fluidos de perfuração com maior margem de sucesso.

Para Silva e Almeida (2010), o cátion age como uma ponte de ligação entre as camadas de argila. Ainda de acordo com os autores, cátions divalentes possuem uma maior força de atração, apresentando assim, a capacidade de ligar duas camadas com maior intensidade, minimizando consideravelmente o inchamento. O íon potássio é uma exceção dentre os íons monovalentes, devido ao seu tamanho reduzido tende a ajustar-se perfeitamente no espaço entre as camadas, diferentemente dos outros cátions monovalentes que se hidratam excessivamente, causando o inchamento da argila. De forma geral, os íons com menor diâmetro hidratado tendem a ter maior atividade inibidora de reatividade. Por este motivo, os sais de potássio são considerados uma ótima alternativa no controle de expansão de formações ativas.

Alguns estudos indicam que a maioria dos inibidores de formações reativas atua, como já citado, no princípio de substituição de uma espécie catiônica na

camada da formação expansível por um íon de potássio, o que motiva os investigadores a utilizarem diferentes compostos de base potássica para substituir os tradicionais inibidores utilizados para esta finalidade a fim de produzir melhores resultados de controle de expansão (GHOLIZADEH- DOONECHALY *et al.*, 2009; HORTON *et al.*, 2012).

#### **2.4.2.1 Sais de potássio**

O potássio possui grande afinidade com fluidos poliméricos. Tem grande capacidade inibidora, impedindo a hidratação das esmectitas (argila hidratável) que com a presença do íon  $K^+$  no espaço entre as camadas são transformadas em illitas (argila não-hidratável). Silva (2005) cita que há seletividade (afinidade) das esmectitas por potássio à medida que este se apresenta numa quantidade suficiente para evitar o aumento do espaço entre as camadas das formações ativas. Além disso, os sais de potássio têm sido usados como inibidores de inchamento em fluidos de base aquosa. Para Simpson *et al.* (2000), a inibição é explicada pela possível penetração de íons não hidratados nos poros da formação argilosa.

Um cátion pode agir como ligação ou ponte para manter as partículas dos argilominerais unidas ou para limitar a distância que as separa. De forma geral, os cátions tem uma tendência maior a ligar partículas entre si. O íon potássio é uma exceção, pois, seu raio iônico permite-lhe adaptar-se ao espaço hexagonal do reticulado do átomo de oxigênio da superfície dos argilominerais esmectíticos e porque seu número de coordenação é favorável a esse arranjo (EWY E STANKOVICH, 2002).

Al Bazali *et al.* (2011) acreditam que a transferência de íons de potássio para as camadas de formações reativas pode diminuir a distância entre as placas de argila, o que conduz a retração do inchamento promovendo assim a melhoria da estabilidade da formação.

Segundo Karaborni *et al.* (1996), a eficácia dos íons  $K^+$  em minimizar as pressões de inchamento em montmorilonitas está relacionada com o pequeno grau de hidratação desses íons na água, resultando em grandes quantidades de repulsão iônica evitando assim a expansão.

Diante disto, a aplicação de sais ou produtos ricos de potássio tornou-se prática usual na estabilização de perfurações em argilitos hidratáveis, principalmente para poços de petróleo e mineração (HORSROUD, 1994).

#### 2.4.2.1.1 Cloreto de potássio

Van Oort *et al.* (2003) indicam em seus estudos que o cloreto de potássio (KCl) é provavelmente o inibidor mais conhecido na indústria do petróleo. Segundo os autores, sua popularidade decorre, sobretudo, da sua capacidade de reduzir a susceptibilidade ao inchamento das argilas esmectitas. Assim, tem sido aplicado de forma muito eficaz na perfuração de folhelhos que geralmente contêm grandes quantidades destas argilas (LONG *et al.*, 1976).

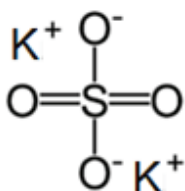
Segundo Al-Bazali e Talal (2012), a principal falha no desempenho de KCl é a sua incapacidade de evitar a invasão do filtrado para os folhelhos. As viscosidades das soluções de KCl se encontram perto da apresentada pela água, mesmo com altas concentrações do sal. Deste modo, pode-se constatar que o controle de filtrado que invade a formação não pode ser evitado por meio do aumento da concentração de KCl no fluido.

Para Chesser (1987), sais como o cloreto de potássio podem inibir o inchamento da argila, no entanto, é altamente floculante e a sua presença no fluido pode afetar negativamente a reologia e a filtração. Zhong (2011) constatou que uma grande quantidade de cloreto de potássio é necessária para a sua efetiva inibição, sendo desta maneira prejudicial ao ambiente e resultando em custos elevados para o descarte.

#### 2.4.2.1.2 Sulfato de potássio

Segundo descrição realizada por Carter *et al.* (2007), o sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) é um sal não-inflamável cristalino de coloração branca solúvel em água. Seu uso como inibidor de expansão de argila se deve ao fornecimento do íon potássio. A geometria molecular deste sal pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 - Geometria molecular do sulfato de potássio.



Este sal pode ser descrito também como um sal inorgânico, isento de cloretos, inibidor da expansão de argilas por hidratação em perfurações em águas doces ou salgadas. Reduz enceramentos de brocas e promove melhoria na taxa de perfuração em argilas plásticas (PEREIRA, 2007).

Segundo Baltar e Da Luz (2003), nas ocasiões em que o poço atravessa uma camada formada de material reativo, o contato do fluido à base de água com este material promove a hidratação e expansão do mesmo, podendo provocar o aprisionamento da ferramenta de perfuração do poço. Ainda de acordo com os autores, aditivos como o sulfato de potássio são utilizados para assegurar a estabilização do poço e são utilizados em situações as quais o poço atravessa camadas de folhelhos. O sulfato de potássio cobre a superfície do folhelho evitando que este absorva água e se expanda, obstruindo o poço.

De acordo com um laudo executado pelo Laboratório de Pesquisa em Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, os fluidos poliméricos contendo o sulfato de potássio como inibidor de expansão apresentaram valores reológicos e de pH compatíveis com os fluidos sem a presença do inibidor, o que

sugere que o sulfato de potássio não promove alterações na viscosidade nem nos valores de pH dos fluidos. O laudo também aponta que são obtidos menores coeficientes de lubricidade para os fluidos preparados com o inibidor sulfato de potássio, o que indica que a presença do inibidor promove um aumento no grau de lubricidade do fluido.

Jones e Mullin (1974) indicaram em seus estudos que formulações com a presença de sulfato de potássio como inibidor de inchamento são indicadas como uma alternativa de baixa razão custo/benefício, pois se trata de uma matéria prima de baixo custo, comparando-se com as normalmente utilizadas pela indústria de petróleo.

O sulfato de potássio apresenta inúmeras vantagens ao ser utilizado como inibidor de inchamento de formações reativas, as principais que podem ser citadas são (PEREIRA, 2007):

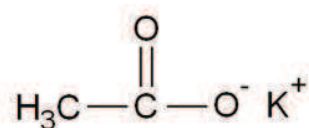
- dissolve-se facilmente;
- inibe efetivamente a incorporação de argilas ao fluido e a hidratação de formações expansivas;
- proporciona furos calibrados;
- previne desmoronamentos e aprisionamento de ferramental;
- aumenta a velocidade de penetração;
- melhora a recuperação das amostragens (testemunhos);
- é totalmente compatível com uma ampla gama de viscosificantes e composições de fluidos e,
- é isento de íons cloreto e ambientalmente inofensivo.

#### 2.4.2.1.3 Acetato de potássio

Acetato de potássio ou etanoato de potássio é um composto iônico, de fórmula  $C_2H_3KO_2$  ou  $CH_3COOK$ . Possui massa molar igual a 98,15 g/mol e apresenta-se na forma de cristais ou flocos brancos. Funde a 292°C e é solúvel

em água (256 g/ 100 mL a 25 °C). Segundo Cheng *et al.* (2010), o acetato de potássio se apresenta como um sal altamente higroscópico, é obtido pela neutralização de ácido acético com hidróxido de potássio ou carbonato de potássio e apresenta a geometria molecular representada na Figura 9.

Figura 9 - Geometria molecular do acetato de potássio.



De acordo com estudos realizados por Souza e Borges (2011), o uso de acetato de potássio no controle de expansão de folhelhos apresenta algumas vantagens sobre a utilização de KCl, dentre elas destaca-se: soluções de acetato apresentam mais baixa atividade de água do que as soluções concentradas de KCl, dando origem a maiores pressões osmóticas (fornecendo o gradiente osmótico para a desidratação de folhelhos). Portanto, podem ser considerados mais adequados para reduzir a invasão de filtrado em folhelhos.

Para Van Oort *et al.* (1996), este sal monovalente parece ser especialmente adequado para a perfuração de formações reativas, pois, reduzem ao mesmo tempo a pressão de inchamento e o teor de água nessas formações. Esta afirmação é suportada, segundo Howard (1995), pela experiência de campo. É importante destacar que, segundo os autores, os benefícios acima referidos são geralmente obtidos para soluções salinas altamente concentradas.

#### 2.4.2.1.4 Citrato de potássio

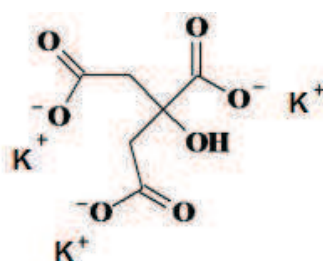
O citrato de potássio ou citrato tripotássico é um composto químico de fórmula  $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ . É o sal de potássio, totalmente neutralizado, do ácido cítrico.



Segundo Gang-Lu *et al.* (2012), o citrato de potássio apresenta-se como um sólido branco cristalino, normalmente em pó, com propriedades físicas estáveis e uma boa solubilidade em água. É inodoro, com um gosto salino e solúvel em água. A densidade e a viscosidade de soluções contendo citrato de potássio aumentam conforme o aumento de sua concentração. A geometria molecular do citrato de potássio está representada na Figura 10.

Figura 10 - Geometria molecular do citrato de potássio.

Figura adaptada (Melo Jr. *et al.*, 2012).



A partir do exposto pode-se indicar que o problema do controle da estabilidade de formações reativas pode ser evitado com a utilização de fluidos adequados, ou seja, contendo inibidores que evitem a hidratação de tais formações. Deste modo, a proposta de desenvolver um fluido de perfuração inibido, aquoso, isento de cloro concerne em um trabalho de grande contribuição científica e tem por objetivo elaborar uma alternativa de sanar os transtornos ocasionados pela hidratação de folhelhos reativos.

## Capítulo 3

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Amostras estudadas

Foram estudadas duas amostras de argilas bentoníticas: uma amostra de argila industrializada, conhecida comercialmente por Brasgel PA (a argila foi fornecida pela empresa Bentonit União Nordeste Ltda – BUN, situada na Avenida Assis Chateaubriand, 3877, Campina Grande, PB), e outra amostra de argila bentonítica industrializada importada, naturalmente sódica, proveniente da empresa *Southern Clay*, Texas, Estados Unidos, conhecida por Cloisite, ambas de alto grau de inchamento.

Também foram estudados folhelhos de Bacias sedimentares, em diversas regiões do país: da Bacia do Rio do Peixe- PB, da Bacia do Araripe-PE, do Recôncavo, da Bacia do Parnaíba, dentre outras. As Figuras de 11 a 15 apresentam as amostras utilizadas no estudo, em seguida a Tabela 1 descreve e nomeia todas as amostras estudadas.

Figura 11- Amostras F1, F2 e F3.



Figura 12- Amostras F4, F5 e F6.



Figura 13- Amostras F7, F8 e F9.



Figura 14- Amostras F10, F11 e F12.

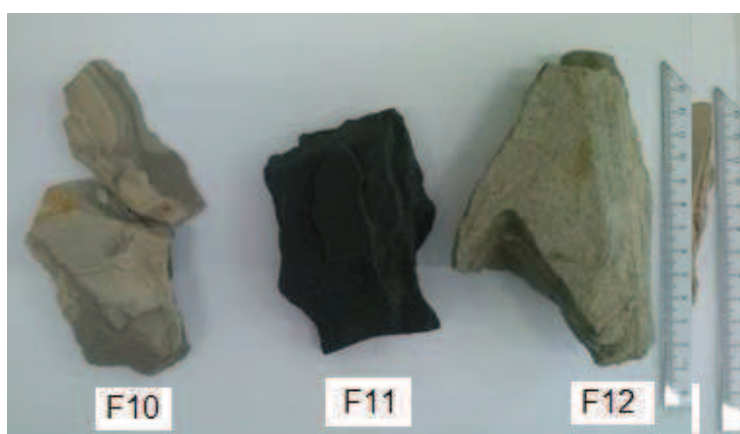


Figura 15- Amostras F13 e das argilas Brasgel PA e Cloisite.



Tabela 1 – Identificação utilizada para as amostras estudadas.

<b>NOMENCLATURA UTILIZADA</b>	<b>TIPO DE FORMAÇÃO</b>	<b>ESTADO DE ORIGEM</b>	<b>REGIÃO DE PROCEDÊNCIA</b>
<b>F1</b>	Folhelho	Pernambuco	Bacia do Araripe
<b>F2</b>	Folhelho	Bahia	Bacia do Recôncavo
<b>F3</b>	Folhelho	Bahia	Bacia do Recôncavo
<b>F4</b>	Folhelho	Pernambuco	Bacia do Araripe
<b>F5</b>	Folhelho	Pernambuco	Bacia de Pernambuco
<b>F6</b>	Folhelho	Bahia	Bacia de Tucano Central
<b>F7</b>	Folhelho	Tocantins	Bacia do Parnaíba
<b>F8</b>	Folhelho	Tocantins	Bacia do Parnaíba
<b>F9</b>	Folhelho	Piauí	Bacia do Parnaíba
<b>F10</b>	Folhelho	Piauí	Bacia do Parnaíba
<b>F11</b>	Folhelho	Piauí	Bacia do Parnaíba
<b>F12</b>	Folhelho	Tocantins	Bacia do Parnaíba
<b>F13</b>	Folhelho	Paraíba	Bacia Rio do Peixe
<b>Brasgel PA</b>	Argila bentonítica	Paraíba	Boa Vista
<b>Cloisite</b>	Argila bentonítica	Texas	Gonzales

### 3.1.2 Aditivos

Para a preparação dos fluidos de perfuração, foram utilizados os seguintes aditivos: antiespumante (líquido à base de silicone), viscosificante (goma xantana), redutor de filtrado (carboximetilcelulose de baixa viscosidade), controlador de pH (óxido de magnésio), inibidores de expansão (sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio, sendo este último utilizado para fins de comparação, já que o mesmo é amplamente utilizado pela indústria de petróleo), bactericida (solução de (tetrakis)hidroximetilfosfônio), lubrificante (óleo vegetal de alta lubrificidade tratado quimicamente com ácidos e neutralizantes alcalinos) e selante (calcita).

A formulação base para o preparo dos fluidos de perfuração utilizados neste estudo está descrita na Tabela 2. A concentração do inibidor foi definida a partir dos resultados contidos no item 4.2. A formulação base foi obtida por Lucena (2012a).

Tabela 2: Formulação base dos fluidos de perfuração a serem estudados.

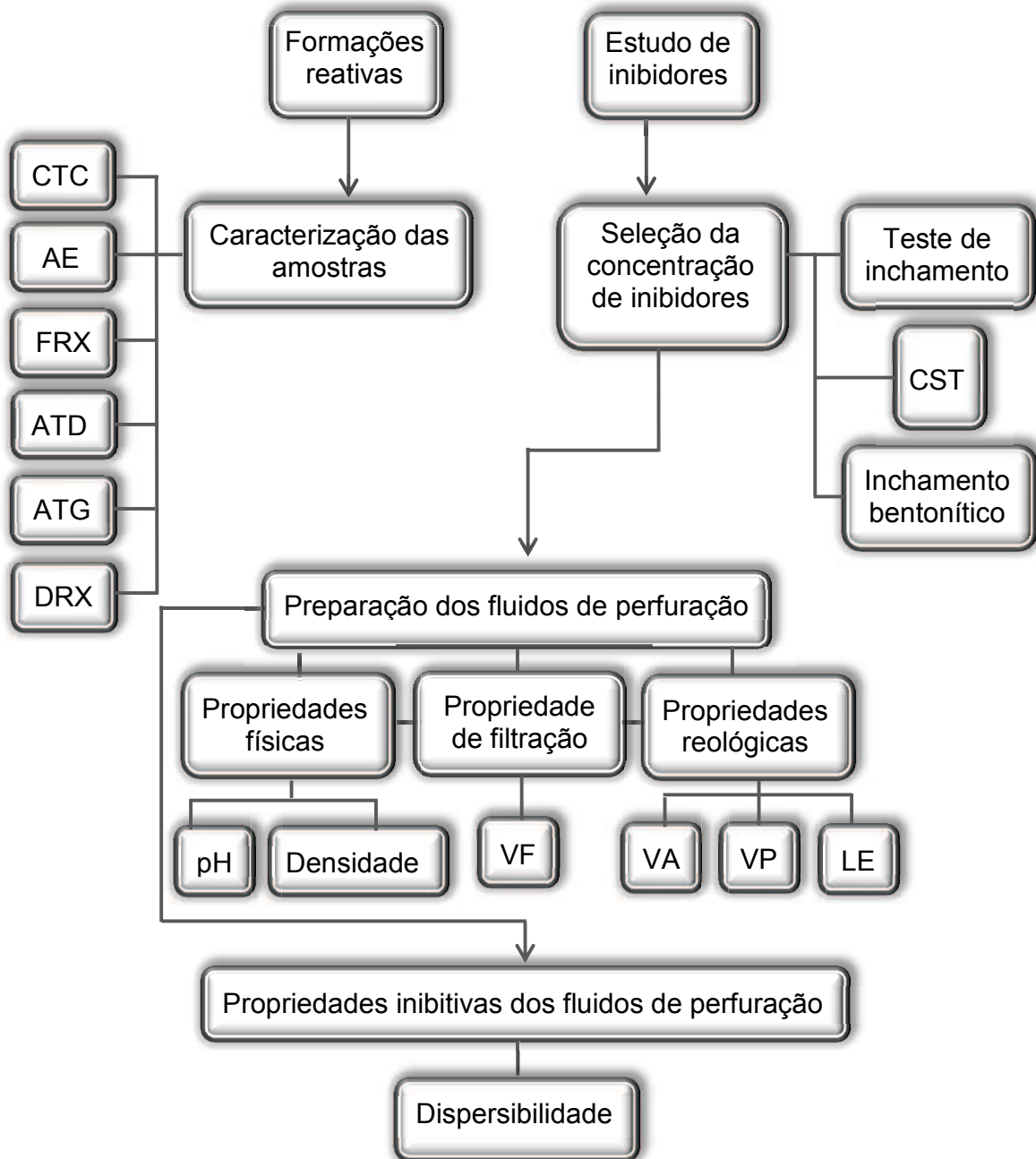
<b>Aditivo</b>	<b>Concentração (/ 350mL de água)</b>
<b>Antiespumante</b>	0,084g
<b>Viscosificante</b>	1,5g
<b>Redutor de filtrado</b>	3,5g
<b>Controlador de pH</b>	1,0g
<b>Inididores de expansão</b>	20,0g
<b>Bactericida</b>	0,7g
<b>Lubrificante</b>	3,0% do volume de H <sub>2</sub> O
<b>Selante</b>	15,0g

As amostras dos aditivos foram fornecidas pela Empresa System Mud Indústria e Comércio Ltda., - adquirida em 2012 pela Imdex Limited Company localizada na Rua Otávio Muller, 204, Carvalho, Itajaí, SC.

### **3.2 Métodos**

Para o estudo e avaliação da eficiência dos fluidos propostos pela pesquisa para o controle da hidratação de formações reativas foram utilizadas as seguintes etapas, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 16.

Figura 16: Fluxograma das etapas para o estudo e avaliação da eficiência dos fluidos propostos no controle da hidratação de formações reativas.



### **3.2.1 Caracterização de folhelhos e argilas- ETAPA I**

A caracterização de folhelhos e argilas tem como objetivo auxiliar na previsão de instabilidades geradas pelas interações entre os fluidos de perfuração e as amostras de estudo, que podem ocorrer quando operações de perfuração de poços de petróleo atravessam esse tipo de formação.

#### ***3.2.1.1 Capacidade de troca de cátions pelo método de adsorção de azul de metileno***

A capacidade de troca de cátions (CTC) é uma propriedade que deriva das características estruturais de um argilomineral e a determinação deste parâmetro é indispensável para uma avaliação mais exata das amostras, já que cada argilomineral possui uma faixa de valores característicos.

A capacidade de troca de cátions (CTC) da argila foi determinada a partir do método de adsorção de azul de metileno (Ferreira *et al.*, 1972). O princípio do ensaio consiste em introduzir quantidades crescentes de solução de azul de metileno, por doses sucessivas, até que a superfície das partículas, que têm capacidade de adsorção, esteja coberta. Nesse momento passa a existir um excesso de azul de metileno na preparação, correspondendo ao ponto de viragem que marca o fim do ensaio, e que pode ser detectado pelo teste da mancha.

Para este método foi preparada uma suspensão de 0,1g de formação reativa em 20mL de água. À suspensão adicionou-se 1,0mL de azul de metileno com concentração  $4,31 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . A cada adição do azul de metileno, a suspensão foi submetida a uma homogeneização por 2 minutos e com auxílio de um bastão de vidro uma gota da mesma foi colocada sobre uma folha de papel de filtro Whatman n°50. Este procedimento foi repetido até o aparecimento de uma leve coloração azul clara ao redor do círculo formado pela gota adsorvida. A persistência do anel azulado indica que o ponto de saturação foi alcançado. A presença de auréola indica a existência de azul de metileno livre na preparação,



evidenciando que todas as partículas susceptíveis de adsorverem azul de metileno estão cobertas por uma camada de moléculas daquela substância. Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa de Fluidos de Perfuração - PefLab do LABDES/ UFCG.

### **3.2.1.2 Área específica**

A área específica (AE) das amostras de argilas naturais e industrializadas foi determinada através dos métodos de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira *et al.* (1972).

Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa de Fluidos de Perfuração - PefLab do LABDES/ UFCG.

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

A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptico através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Para realização desta caracterização, as amostras foram passadas em peneira ABNT nº200 (0,074mm), e dispersas em 250mL de água destilada em um agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000rpm por 10min, em seguida estas dispersões foram colocadas em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingirem a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

A determinação da distribuição de tamanho de partículas por difração de laser, foi conduzida em um granulômetro a laser CILAS 1064, disponibilizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/CCT/UFCG.

### **3.2.1.4 Fluorescência de raios X**

A identificação dos óxidos dos minerais é um dos principais parâmetros utilizados para se estimar o potencial de reatividade destas rochas e a análise química pode auxiliar nesta identificação.

A análise química das argilas por fluorescência de raios X (FRX) foi realizada pelo método semiquantitativo, sob atmosfera de nitrogênio. O material fornecido foi quarteado e prensado em prensa manual em forma de pastilha, com diâmetro de aproximadamente 15mm. O equipamento utilizado foi o modelo EDX-720 marca SHIMADZU pertencente ao Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

### **3.2.1.5 Analise 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). 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  $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ . A temperatura máxima utilizada na análise térmica diferencial foi de  $1000^\circ\text{C}$  e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calcinado, como já citado anteriormente.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica da UAEMA/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

### **3.2.1.6 Analise termogravimétrica**

A análise termogravimétrica (ATG) determina a variação de massa da amostra em função da temperatura e/ ou tempo. As análises das amostras foram

realizadas no sistema de Análise Térmica modelo RB-3000-20, a temperatura máxima utilizada na análise foi de 1000°C.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica da UAEMA/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

### **3.2.1.7 Difração de raios X**

Para identificação de constituintes mineralógicos das amostras por meio de um estudo qualitativo foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX). A difração de raios X (DRX) é um método amplamente utilizado na caracterização das estruturas de reticulados cristalinos, logo, consiste em um método bastante útil na identificação qualitativa de alguns componentes nos folhelhos a serem estudados nesse trabalho.

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  $\lambda = 1,5406\text{Å}$ . As amostras foram analisadas com varredura entre  $2\theta$  ( $3^\circ$ ) e  $2\theta$  ( $70^\circ$ ), a velocidade do goniômetro foi  $2^\circ/\text{minuto}$ .

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

### **3.2.2 Seleção das melhores concentrações dos inibidores de inchamento de argilas- ETAPA II**

Para a seleção das melhores concentrações dos inibidores foram realizados os ensaios de inchamento, a determinação de água livre por sucção capilar e o ensaio de inibição bentonítica.

### **3.2.2.1 Teste de inchamento**

Com o objetivo de selecionar as concentrações dos inibidores que apresentem os melhores resultados em relação ao seu desempenho e de avaliar o grau de inibição de argilas expansivas dos inibidores químicos, foi realizado o teste de inchamento. O teste foi realizado de acordo com a metodologia apresentada pela norma ASTM D 5890 (2011).

Para tanto, em uma proveta de 100mL de capacidade contendo 90mL soluções de água com inibidores (sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio) nas concentrações definidas (16, 18 e 20g de inibidor/ 350mL de água) foram adicionados lentamente 1g de argila bentonítica seca passada em peneira ABNT n°200 (0,074mm). A solução foi deixada em repouso por 10 minutos. Em seguida, foram realizados incrementos de 0,1g de massa de argila na solução a cada 10 minutos até atingir-se uma massa total de 2g de argila na solução. Após a adição de toda a massa de argila, as laterais da proveta foram cuidadosamente lavadas de modo a retirar qualquer partícula que tenha aderido ao recipiente. Esta lavagem foi realizada até atingir-se 100mL de volume da proveta. As soluções foram deixadas em repouso durante 16h e após este intervalo de tempo foi lido o inchamento registrado para cada amostra. O procedimento foi realizado para as argilas Brasgel PA e Cloisite. Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração - PEFLAB do LABDES/ UFCG.

### **3.2.2.2 Determinação de água livre por sucção capilar**

O *Capillary Suction Timer*, modelo 44.000 da FANN, é um equipamento que mede o tempo que uma determinada quantidade de água livre leva para percorrer uma placa de celulose utilizando eletrodos de detecção. Segundo Vidal (2007) esse método é utilizado para indicar a permeabilidade do reboco formado por um

fluido de perfuração à base de água, e a quantidade de água livre quando em presença de argila ativada. Quanto menor for o tempo de sucção, maior a quantidade de água livre, e, conseqüentemente, menor a interação água-argila. Para Vidal (2006) a vantagem da sua utilização é a simplicidade da operação.

A medida é feita colocando-se 5mL de uma dispersão (a dispersão contém água, inibidor e argila) dentro de um cilindro em contato com o papel de filtro de espessura especificada. Os eletrodos são posicionados a 0,5 e 1cm da borda do cilindro e conectados a um timer, permitindo a medição do tempo requerido para o filtrado fluir rapidamente por 0,5cm de raio. As dispersões utilizadas foram preparadas 24 horas antes do ensaio.

O resultado do teste foi avaliado após leituras dos valores expressos no aparelho, e plotados em um gráfico que relaciona o tempo de sucção com o aumento da concentração. Os experimentos de CST foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração - PefLab do LABDES/UFMG.

### **3.2.2.3 Teste de inibição bentonítica**

O teste de inibição bentonítica é um método que determina a quantidade máxima de argila que pode ser inibida por uma solução com inibidor na concentração de 8g/ 350mL de água. Este ensaio é realizado por meio da incorporação lenta de argila em uma solução de inibidor de modo a simular o que ocorre na perfuração em campo para formações que apresentem folhelhos ativos.

O procedimento baseado na metodologia desenvolvida por Patel *et al.*, (1995) consiste na incorporação diária de argila na concentração de 10g/ 350mL de água na solução de inibidor descrita anteriormente e na obtenção das propriedades reológicas da mistura após a mesma ser submetida à temperatura de cerca de 66°C (150°F) por 16 horas, antes da adição de uma nova porção de argila na concentração de 10g/ 350mL de água. A obtenção das leituras foi realizada em viscosímetro Fann 35A a uma rotação de 3rpm. Este procedimento

foi realizado até o fluido atingir um valor de viscosidade que ultrapassa a capacidade de leitura dessa propriedade pelo equipamento. Os resultados foram comparados com os que se obtém a partir da realização do mesmo processo com o inibidor KCl.

A partir dos resultados obtidos para os ensaios de Inchamento, tempo de sucção capilar e inchamento bentonítico, foi selecionada a melhor concentração de inibidor, e esta foi utilizada para o desenvolvimento dos fluidos de perfuração.

### **3.2.3 Preparação dos fluidos de perfuração**

Foram preparados fluidos de perfuração à base de água, compostos pelos aditivos: antiespumante, viscosificante, redutor de filtrado, controlador de pH, inibidores isentos de cloro, bactericida, lubrificante, selante, controlador de pH em agitador mecânico Hamilton Beach, modelo 936.

Os fluidos de perfuração foram preparados de acordo com a prática de campo, que consiste em adicionar os aditivos, um a um, sob agitação a uma velocidade constante de 13.000rpm em agitador *Hamilton Beach*, modelo 936, obedecendo a ordem descrita acima permanecendo 5 minutos sob agitação a cada acréscimo de aditivo, com exceção do viscosificante, do redutor de filtrado e do selante, que permanecerão 10 minutos sob agitação.

### **3.2.4 Determinação das propriedades físicas, reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração- - ETAPA III**

#### **3.2.4.1 Medidas de pH dos fluidos de perfuração**

As medidas de pH dos fluidos de perfuração foram realizadas em pHmetro digital Gehaka modelo PG 1000.

### **3.2.4.2 Medidas de densidade**

Com o intuito de se obter o valor da densidade dos fluidos formulados foram realizados ensaios de densidade utilizando uma balança de lama modelo 140 da marca Fann. Os valores de densidade são expressos em  $\text{g/cm}^3$ .

### **3.2.4.3 Propriedades reológicas**

Os fluidos foram submetidos ao envelhecimento em forno rotativo Roller Oven da marca Fann modelo 705 ES na temperatura  $66^\circ\text{C}$  ( $150^\circ\text{F}$ ) por 16 horas.

Para o estudo reológico após envelhecimento, o fluido foi transferido para um copo térmico da marca Fann à temperatura de  $49^\circ\text{C}$  ( $120^\circ\text{F}$ ), e foi realizado o procedimento para obtenção das leituras no viscosímetro Fann 35A, apresentado a seguir.

Após repouso de 24 horas, foi realizado o estudo reológico dos fluidos de perfuração. Para isso, o fluido foi agitado 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 foi 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 o 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. O limite de escoamento (LE) é a diferença entre a leitura obtida a 300 rpm e a viscosidade plástica (VP) de acordo com a norma 13 B-1 da API (2003). O estudo reológico foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração – PEFLAB do LABDES/UFMG.

#### **3.2.4.4 Determinação dos volumes de filtrado API**

O volume de filtrado *American Petroleum Institute* – API ( $VF_{API}$ ) foi determinado para os fluidos envelhecidos.

O  $VF_{API}$  foi determinado em filtro-prensa LPLT (*low pressure low temperature*), segundo a norma API (2005), com aplicação de uma pressão da ordem de  $7,0\text{kgf}/\text{cm}^2$  (100 psi) durante 30 minutos. Os resultados são expressos em mL.

Os ensaios para determinação do volume de filtrado foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração – PEFLAB do LABDES/UFCG.

#### **3.2.5 Determinação da propriedade inibitiva dos fluidos de perfuração-ETAPA IV**

##### **3.2.5.1 Ensaio de dispersibilidade**

Para a realização dos testes de dispersibilidade se faz necessário primeiramente a preparação das amostras para análise. Para isto, as amostras de folhelhos foram moídas entre peneiras ABNT nº4 e ABNT nº8 (abertura entre 4,75 mm e 2,36 mm), devendo estas conservar ao máximo a umidade do local de onde foi extraída, não devendo, portanto ser seca em estufa ou a ar. O equipamento utilizado para realização do teste de dispersibilidade foi o forno rotativo Roller Oven da marca Fann modelo 705 ES. Este equipamento é composto por células de aço inox com capacidade de 400mL.

Adicionou-se 350mL de fluido de perfuração em cada célula do forno rotativo, em seguida adicionou-se 20g de amostra de folhelho previamente preparada (moída e peneirada); essa mistura foi agitada suavemente com uma espátula para promover assim a separação das partículas do folhelho. A rotação das células foi mantida em 50rpm a 150°F por 16 horas.



Após a realização dessa etapa as células foram resfriadas a temperatura ambiente. Em seguida, o conteúdo da célula foi filtrado cuidadosamente em peneira de ABNT nº 100 mesh (abertura 0,150mm), com vazão de água doce de cerca de 2 litros/ minuto para promover a lavagem da amostra. O material com granulometria inferior a 100 mesh foi considerado disperso e foi seco em estufa a 60 °C até atingir peso constante.

O valor da dispersibilidade em percentagem é uma média de duas medidas e é calculado pela fórmula a seguir:

$$D = \left[ \frac{(P_i - P_r)}{P_i} \right] \times 100$$

Onde:

D = Dispersibilidade, %

Pr = Peso do folhelho retido, g

Pi = Peso inicial da amostra do folhelho, g

---

## **Capítulo 4**

---

### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **4.1 Caracterização de folhelhos e argilas- ETAPA I**

A caracterização das amostras estudadas (folhelhos e argilas bentoníticas) foi realizada por meio da capacidade de troca de cátions e área específica, das análises granulométricas, análises químicas (fluorescência de raios X), análise térmica diferencial, análises termogravimétricas e difrações de raios X.

##### **4.1.1 Capacidade de troca de cátions e área específica**

As Tabelas 3 e 4 apresentam, respectivamente, os valores da CTC obtidos para as amostras listadas anteriormente na Tabela 1 e os valores típicos de CTC de alguns argilominerais.

Tabela 3- Capacidade de troca de cátions (CTC) para as amostras estudadas.

<b>Nome da amostra</b>	<b>CTC (meq/ 100g)</b>
<b>F1</b>	72
<b>F2</b>	66
<b>F3</b>	52
<b>F4</b>	48
<b>F5</b>	44
<b>F6</b>	12
<b>F7</b>	24
<b>F8</b>	36
<b>F9</b>	32
<b>F10</b>	34
<b>F11</b>	32
<b>F12</b>	26
<b>F13</b>	28
<b>Brasgel PA</b>	84
<b>Cloisite</b>	92

Tabela 4- Valores de referência da CTC de argilominerais importantes (Sousa Santos,1992).

<b>Argilomineral</b>	<b>CTC (meq/ 100g)</b>
<b>Caulinita</b>	3-15
<b>Ilita</b>	10-40
<b>Vermiculita</b>	100-150
<b>Esmectita</b>	80-150

De acordo com Sousa Santos (1992), o teor de esmectita de uma formação reativa a ser perfurada se apresenta em muitas ocasiões como o único parâmetro para escolha adequada de um fluido de perfuração, devido ao alto potencial de expansibilidade que este argilomineral apresenta (que pode ser constatado pela faixa de CTC apresentada. Deste modo, é possível fazer uma correlação entre a CTC das amostras estudadas com o potencial de reatividade.

Rabe (2003) estudou amostras de folhelhos de diversas formações geológicas e indicou que folhelhos com CTC entre 47 - 49 meq/ 100g como folhelhos que apresentam elevados valores de capacidade de troca catiônica. Assim, comparando com os resultados apresentados na Tabela 3, pode-se observar que cerca de metade das amostras analisadas apresentam certo grau de reatividade.

A partir dos dados apresentados na Tabela 3 observa-se que as amostras F1, F2, Brasgel PA e Cloisite (72, 66, 84 e 92 meq/ 100g, respectivamente) possuem maiores capacidades de troca de cátions, ou seja, apresentam maior probabilidade de absorver água e conseqüentemente maiores taxas de expansão. Fazendo um comparativo entre esses resultados e a Tabela 4 pode-se afirmar que as amostras Brasgel PA e Cloisite apresentam valores de CTC dentro da faixa estabelecida para a esmectita (80 – 100 meq/ 100g), indicando assim que provavelmente as amostras citadas apresentem sua composição essencialmente desse tipo de argilomineral, o que provavelmente explica a tendência que essas amostras possuem em relação à hidratação.

As amostras F3, F4 e F5 apresentam consideráveis valores de CTC tomando-se por base os valores obtidos por Rabe (2003) para CTC de folhelhos reativos, o que pode ser um indicativo de presença de argilomineral do tipo esmectita na sua composição geral, contudo, o teor deste argilomineral provavelmente se apresenta em menor quantidade que nas amostras anteriormente citadas. Os ensaios de inchamento realizados para as amostras que

indicaram valores expressivos de CTC apresentaram inchamento moderado, o que reforça a tendência de expansão apresentada por estes folhelhos.

Observaram-se valores de moderados a baixos de CTC nos demais folhelhos estudados (F6, F7, F8, F9, F10, F11, F12 e F13). Estes, por consequência, apresentam pouca ou nenhuma reatividade, o que acarreta em uma nula ou baixa hidratação. Pode-se, assim, indicar que os folhelhos F1, F2, F3, F4 e F5 e as argilas Brasgel PA e Cloisite são as amostras que apresentam reatividade de moderada a alta de acordo com as classificações de Souza Santos (1992) e de Rabe (2003).

A partir dos ensaios de inchamento realizados por Lucena (2011a) para as amostras de folhelhos na presença de água essa tendência foi confirmada, ou seja, os folhelhos F6, F7, F8, F9, F10, F11, F12 e F13, nos quais foram constatados os menores valores de CTC também foi observada a nulidade dos valores de inchamento, tornando possível a correlação entre a baixa capacidade de troca de cátions e a baixa tendência à hidratação.

Nas Tabelas 5 e 6 é possível visualizar, respectivamente, os valores de área específica para argilominerais importantes, segundo classificação realizada por Souza Santos (1992) e os resultados de área específica para as amostras estudadas.

Analisando conjuntamente os valores de AE contidos na Tabela 5 com a Tabela 6, observa-se uma variação entre  $93,65 \text{ m}^2/\text{g}$  (amostra F6) a  $717,99 \text{ m}^2/\text{g}$  (argila Cloisite). Pode-se observar que os valores de AE das amostras F1, F2, F3, F4, F5, Brasgel PA e Cloisite apresentaram-se dentro dos valores típicos de AE de argilas montmoriloníticas sendo, portanto aqueles que apresentam a maior probabilidade de expansão, ou seja, que indica provavelmente maior capacidade de adsorver água, e por seguinte as maiores taxas de expansão. (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007).

Tabela 5- Área específica (AE) para as amostras estudadas.

<b>Nome da amostra</b>	<b>AE (m<sup>2</sup>/ g)</b>
<b>F1</b>	561,60
<b>F2</b>	514,80
<b>F3</b>	452,40
<b>F4</b>	374,42
<b>F5</b>	343,39
<b>F6</b>	93,65
<b>F7</b>	187,30
<b>F8</b>	280,95
<b>F9</b>	249,74
<b>F10</b>	265,35
<b>F11</b>	249,74
<b>F12</b>	202,91
<b>F13</b>	218,52
<b>Brasgel PA</b>	655,56
<b>Cloisite</b>	717,99

Tabela 6- Valores de referência da AE de argilominerais importantes (Sousa Santos,1992).

<b>Argilomineral</b>	<b>AE (m<sup>2</sup>/ g)</b>
<b>Caulinita</b>	5-10
<b>Ilita</b>	100-200
<b>Vermiculita</b>	300-500
<b>Esmectita</b>	700-800

### 4.1.2 Análise granulométrica

Nas Figuras 17, 18 e 19 e na Tabela 7 estão apresentadas as curvas de distribuição granulométrica das amostras de folhelhos e argilas estudadas.

Figura 17- Análise granulométrica para as amostras a) F1, b) F2, c) F3 e d) F4.

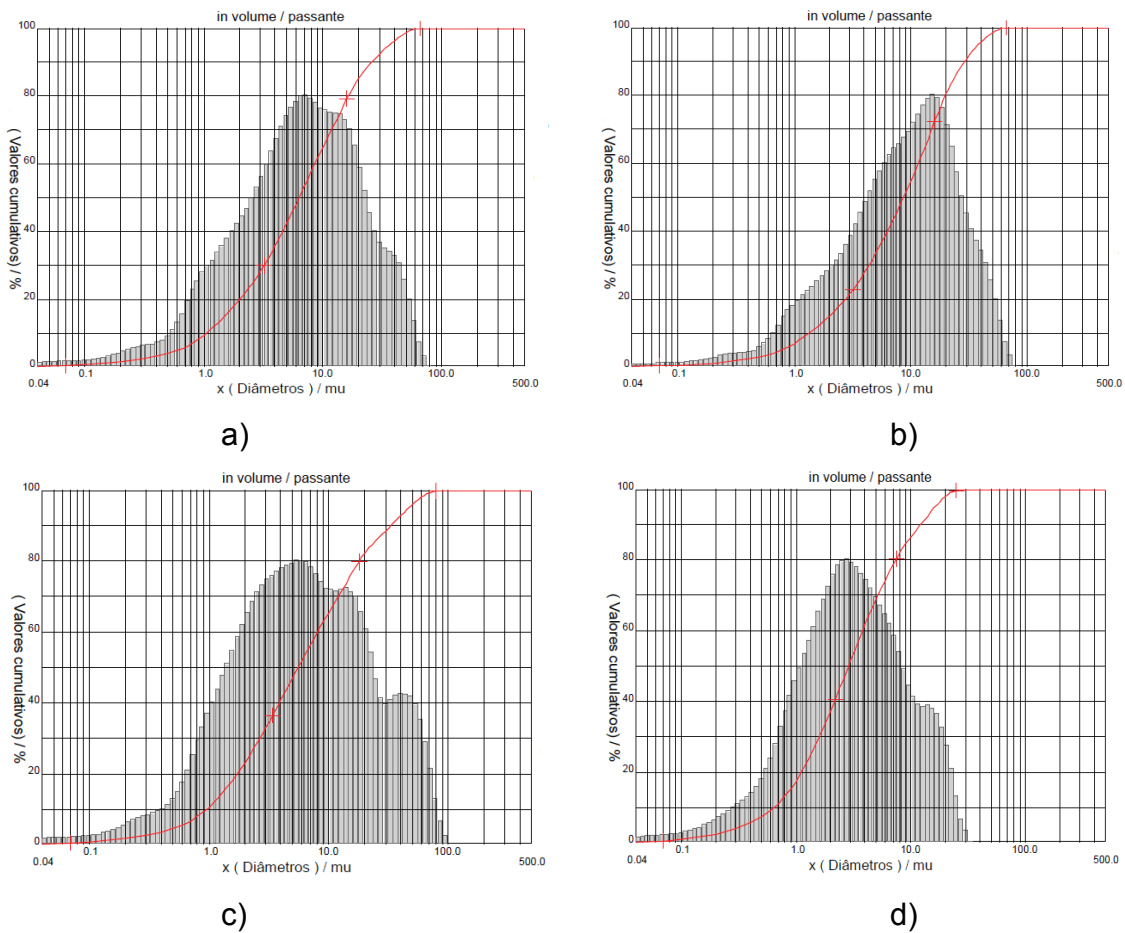
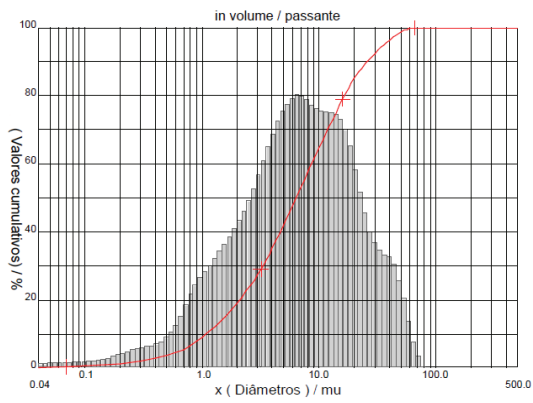
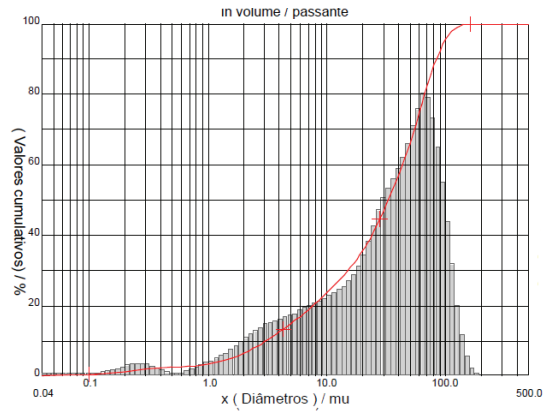


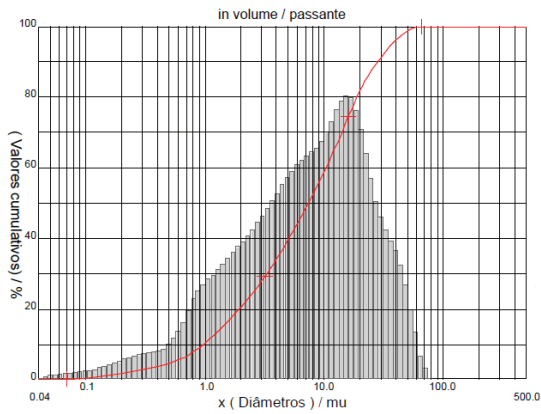
Figura 18- Análise granulométrica para as amostras a) F5, b) F6, c) F7, d) F8 e) F9 e f) F10.



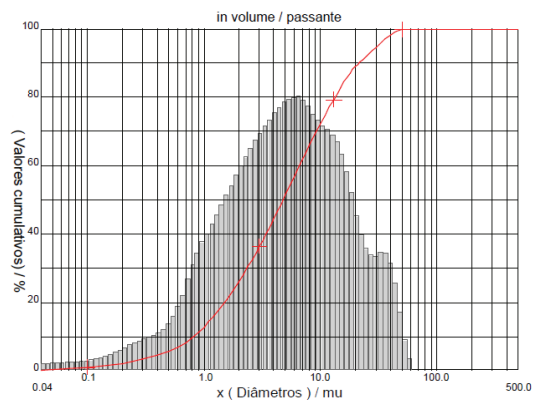
a)



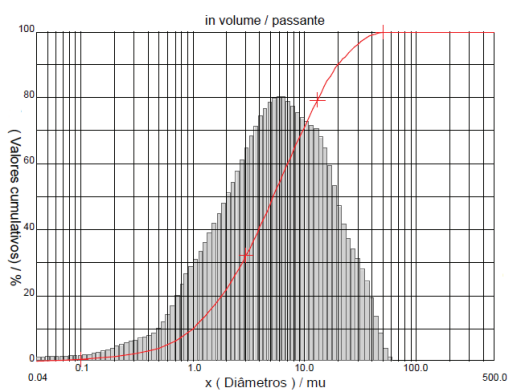
b)



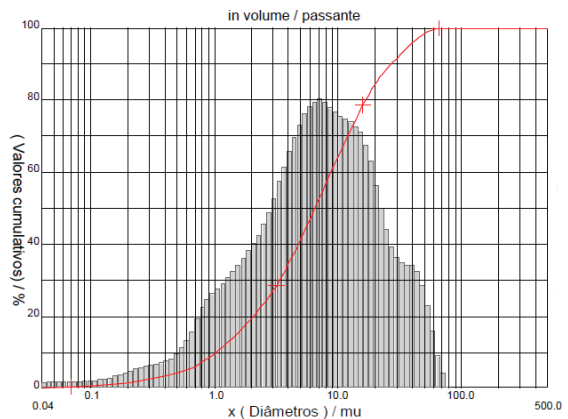
c)



d)



e)



f)



Figura 19- Análise granulométrica para as amostras a) F11, b) F12, c) F13, d) Brasgel PA e e) Cloisite.

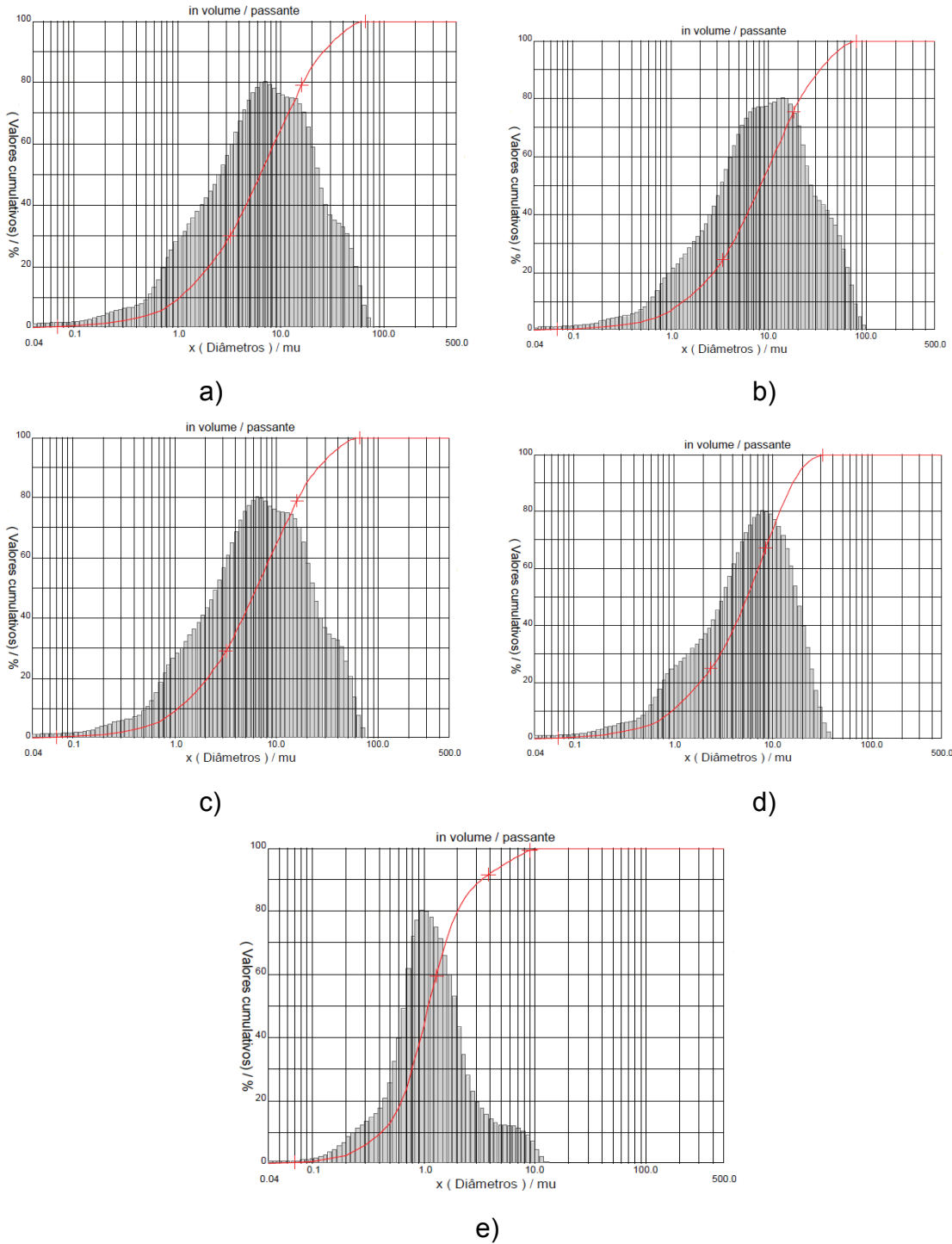


Tabela 7- Análise granulométrica para as amostras estudadas.

<b>Nome da amostra</b>	<b>Diâmetro médio (µm)</b>	<b>Diâmetro a 10% (µm)</b>	<b>Diâmetro a 50% (µm)</b>
<b>F1</b>	8,410	0,82	21,47
<b>F2</b>	8,320	0,99	20,01
<b>F3</b>	11,68	0,95	33,21
<b>F4</b>	4,740	0,65	12,16
<b>F5</b>	8,300	0,95	19,94
<b>F6</b>	38,85	3,05	83,48
<b>F7</b>	11,41	0,96	28,07
<b>F8</b>	10,40	1,05	25,77
<b>F9</b>	10,46	1,09	25,82
<b>F10</b>	10,72	1,03	26,92
<b>F11</b>	12,22	1,10	30,71
<b>F12</b>	12,36	1,35	28,96
<b>F13</b>	13,36	1,36	33,70
<b>Brasgel PA</b>	7,190	0,97	15,92
<b>Cloisite</b>	1,610	0,41	3,32

Analisando a Figura 17 e a Tabela 7, verifica-se para a Figura 17a concentração de partículas entre 0,82 e 21,47µm, sendo obtido diâmetro médio de partículas de 8,41µm. Também foi possível observar um considerável volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0µm equivalente a 26,06%. Para a Figura 17b observa-se diâmetro médio de 8,32µm, e concentração de partículas entre 0,99 a 20,01µm, além de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0µm de 21,90%.

A Figura 17c referente à análise granulométrica da amostra F3 apresenta distribuição de partículas entre 0,95 e 33,21 $\mu\text{m}$ , diâmetro médio de 11,68 $\mu\text{m}$ , e considerável volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 $\mu\text{m}$  equivalente a 23,17%. A partir da Figura 17d extrai-se que o diâmetro médio das partículas de 4,74 $\mu\text{m}$ , distribuição de partículas entre 0,65 e 12,16 $\mu\text{m}$ , elevado volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 $\mu\text{m}$  equivalente a 37,17%.

Para as Figuras 18a, 18b, 18c, 18d, 18e e 18f e a Tabela 7, observa-se tamanho médio de partículas de 8,30 $\mu\text{m}$ , 38,85 $\mu\text{m}$ , 11,41 $\mu\text{m}$ , 10,40 $\mu\text{m}$ , 10,46 $\mu\text{m}$  e 10,72 $\mu\text{m}$ , respectivamente, as amostras já citadas apresentam volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 $\mu\text{m}$  equivalentes a 22,94%, 6,57%, 10,44%, 19,85%, 19,11% e 19,36%, na mesma ordem estabelecida anteriormente, já os intervalos de concentração de partículas variaram de 0,94 a 19,94 $\mu\text{m}$  para a amostra F5, 3,05 a 83,48 $\mu\text{m}$  para a amostra F6, a amostra F7 apresentou um intervalo entre 0,96 e 28,07 $\mu\text{m}$ . Observa-se para amostra F8 que a concentração tamanho de partículas variou de 1,05 a 25,77 $\mu\text{m}$ , e intervalos de 1,09 e 25,82 $\mu\text{m}$ , bem como 1,03 a 26,96 $\mu\text{m}$  para as amostra F9 e F10, respectivamente.

Nas Figuras 19a, 19b, 19c, 19d e 19e juntamente com a Tabela 7, verifica-se um diâmetro médio de partículas de 12,22 $\mu\text{m}$ , 12,36 $\mu\text{m}$ , 13,36 $\mu\text{m}$ , 7,19 $\mu\text{m}$  e 1,61 $\mu\text{m}$ , respectivamente, concentração de partículas nos intervalos de 1,10 a 30,71 $\mu\text{m}$ , 1,35 a 28,96 $\mu\text{m}$ , 1,36 a 33,70 $\mu\text{m}$ , 0,97 a 15,92 $\mu\text{m}$  e 0,41 a 3,32  $\mu\text{m}$ , respectivamente e diâmetro médio de 12,22 $\mu\text{m}$  para amostra F11, 14,97  $\mu\text{m}$  para a amostra F12, 13,36  $\mu\text{m}$  para amostra F13, 7,19  $\mu\text{m}$  para a amostra de argila Brasgel PA e 1,61 $\mu\text{m}$  para amostra de argila Cloisite.

Observa-se que a argila Cloisite apresentou tamanho médio de partícula bastante pequeno, este fato pode estar relacionado com a pureza da amostra e segue as características obtidas para a argila citada em estudos realizados por Leite *et al.* (2008), que indicavam baixos valores de diâmetro médio para a argila citada. Por meio destes resultados, pode-se concluir que a argila Cloisite apresenta maior quantidade de fração argila, sendo esta muito superior ao

apresentado pela argila Brasgel PA, o que condiz com o resultado da área específica.

A amostra Brasgel PA apresentou análise granulométrica próxima a obtida por Santos (2013). Para esta análise os autores observaram diâmetro médio de partículas de 7,49 $\mu$ m, percentual de partículas na faixa abaixo de 2 $\mu$ m de 19,79% e variação de tamanho de partícula entre 1,02 e 16,50 $\mu$ m.

De acordo com Souza Santos (1992), as frações argilosas apresentam tamanho de partículas abaixo de 2 $\mu$ m, deste modo um alto valor percentual de partícula para a faixa abaixo desse valor se apresenta como indicativo da presença de argila na composição das amostras estudadas. Desta forma, pode-se indicar que as amostras F1, F2, F3, F4, F5, bem como as argilas Brasgel PA e Cloisite apresentam consideráveis percentuais de concentração de partículas abaixo de 2 $\mu$ m, indicando assim, teores consideráveis de argila em suas composições, o resultado está de acordo com o obtido para a CTC e AE, ou seja, as amostras com maiores valores de CTC e AE, também apresentaram uma considerável concentração e partículas em tamanho abaixo de 2 $\mu$ m.

#### **4.1.3 Fluorescência de raios X**

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados das composições químicas obtidas para os folhelhos listados na Tabela 1 a partir da técnica de fluorescência de raios-X (FRX).

Tabela 8– Análises químicas dos constituintes dos folhelhos.

Composição percentual (%)												
Amostras	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	BaO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O
<b>F1</b>	57,33	21,25	8,71	5,61	3,98	1,03	0,38	0,30	0,21	0,07	-	0,85
<b>F2</b>	53,46	17,00	8,65	3,94	5,15	0,72	0,13	0,34	0,28	0,05	9,27	0,71
<b>F3</b>	57,67	23,61	7,63	3,98	3,28	0,84	0,46	-	0,74	-	0,46	0,54
<b>F4</b>	52,24	21,11	5,21	2,44	4,38	0,55	0,40	0,20	0,64	-	0,56	0,62
<b>F5</b>	54,91	18,25	6,82	3,71	5,52	1,03	0,07	-	2,73	0,54	3,09	0,75
<b>F6</b>	37,75	12,12	6,46	2,29	-	0,75	-	-	22,95	1,18	12,99	-
<b>F7</b>	60,80	33,18	1,26	1,98	0,97	-	-	0,27	0,25	-	-	-
<b>F8</b>	48,02	29,50	7,46	2,72	-	1,05	-	0,35	9,87	-	-	-
<b>F9</b>	55,56	35,11	2,29	2,56	1,11	1,31	-	0,32	1,65	-	-	-
<b>F10</b>	53,27	31,61	6,10	3,33	1,16	1,28	0,02	-	3,08	-	-	-
<b>F11</b>	50,63	33,37	4,64	3,02	0,93	1,10	-	0,35	5,69	0,20	-	-
<b>F12</b>	56,77	27,14	7,41	3,78	2,01	0,99	0,08	0,31	0,27	0,45	0,68	-
<b>F13</b>	54,14	20,00	9,43	4,17	4,26	0,82	0,13	-	0,19	0,29	6,09	-
<b>Brasgel PA</b>	64,11	18,53	9,39	0,44	2,66	0,88	0,04	0,23	0,28	0,26	1,27	1,84
<b>Cloisite</b>	60,89	21,12	4,80	0,06	2,20	0,10	-	-	-	-	0,20	4,20

A partir da análise da Tabela 8, verifica-se que todos os folhelhos estudados apresentam maior proporção de silicatos e aluminatos, o que provavelmente indica a existência de quartzo (SiO<sub>2</sub>) e de argilominerais como a caulinita, esmectita e ilita em suas composições.

Segundo Celik (2010), um aspecto importante com relação à composição química é a elevada quantidade de alguns óxidos como: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO e MgO, presentes em algumas amostras, como por exemplo, F1 e F2. Comparando-se o resultado desse somatório percentual com a mineralogia indica-se que o mesmo está associado a presença de argilas com ocorrência de esmectita.

Rodrigues *et al.* (2004), afirma que minerais com teores apreciáveis de  $\text{SiO}_2$  e teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  acima de 46% são classificados como sílico-aluminoso. Os mesmos autores indicam que teores consideráveis de  $\text{MgO}$  são indicativos de presença do argilomineral esmectita.

Para Mota *et al.* (2008), a sílica ou óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) está relacionada com os argilominerais, feldspatos e quartzo. Uma amostra que apresenta altos teores de  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e teores apreciáveis de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  provavelmente indica a presença do argilomineral esmectita.

Um dos parâmetros fundamentais para conhecer as propriedades de um mineral é a quantificação dos principais óxidos que os compõem. A partir da Tabela 9 é possível inferir a predominância dos óxidos de silício na faixa de 37,75% a 64,11%, e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 12,12% e 35,11%. Estes óxidos podem estar associados principalmente, de acordo com Prado *et al.* (2012), aos argilominerais presentes nas amostras.

O baixo teor de óxidos alcalinos e as altas concentrações de óxidos de alumínio e silício existentes em algumas amostras podem ser atribuídos à presença de caulinita que naturalmente têm uma porcentagem baixa de óxidos alcalinos. As concentrações de  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  variaram de 0,45 a 12,99%, 0,93 a 5,52%, 0,54 a 4,20% e 0,06 a 5,61%, respectivamente para as amostras estudadas. Pode-se observar também que a maioria das amostras analisadas apresentou considerável teor de óxido de ferro em suas composições.

O F1 apresenta cerca de 57% de  $\text{SiO}_2$ , o que de acordo com o que já foi citado anteriormente, pode indicar presença de quartzo na sua composição. A presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também se mostra significativa (21,25%). A presença de  $\text{SiO}_2$  com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indica presença de argilominerais como a caulinita, esmectita e ilita, que pode explicar a certa reatividade que o folhelho apresenta de acordo com os resultados de CTC. O teor de 5,61 de  $\text{K}_2\text{O}$  pode ser um indicativo da presença de ilita.

Tomando-se por base uma amostra de argila reativa estudada por Souza Santos (1992) quando da descoberta das argilas de Boa Vista, PB, encontra-se a seguinte composição: 51,10% de  $\text{SiO}_2$ , 17,30% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6,78% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e 0,55% de  $\text{K}_2\text{O}$ . Constata-se que parte dos percentuais obtidos para a argila reativa se assemelha ao folhelho F1 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), contudo o mesmo apresenta percentual de  $\text{K}_2\text{O}$  mais evidenciado, o que pode indicar a presença mais contundente de illita em sua composição.

Ao realizar-se a análise da amostra F2, observa-se que assim como o folhelho F1 o mesmo apresenta um alto teor de  $\text{SiO}_2$  (53,46%). Visualiza-se também uma presença considerável de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,00%), valor que se aproxima bastante da obtida por Souza Santos (1992) citada anteriormente. Há também presença considerável de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8,65%) e a presença de  $\text{K}_2\text{O}$  (3,94%) indicando a presença de illita. A presença do cálcio e magnésio pode evidenciar o caráter policatiônico da amostra.

Assim como as amostras F1 e F2, a amostra F3 apresenta elevado teor de  $\text{SiO}_2$  (57,67%) e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,61%). A presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em teor que está compreendido na faixa de 6 a 9% indica presença de illita em sua composição. É ponto de destaque na análise de F3 o teor de 3,98% de  $\text{MgO}$ , que segundo Rodrigues *et al.* (2004) e Mota *et al.* (2008) são indicativos de presença do argilomineral esmectita.

Ao Analisar-se a amostra F4, observa-se teores expressivos de  $\text{SiO}_2$  (52,24%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (22,31%), que como já foi citado podem ser indicativos da presença de quartzo e de argilominerais. A amostra F5 apresenta elevado teor de  $\text{SiO}_2$  (54,91%) e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,25%). A presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em um teor que está compreendido na faixa de 6 a 9% indica presença de illita em sua composição. Observa-se teor considerável de  $\text{MgO}$  (5,52%), que como citado anteriormente está correlacionado com presença do argilomineral esmectita.

A partir do discutido em relação às amostras anteriores, pode-se detectar indicativo de presença de argilominerais tais como illita, esmectita, além do

indicativo de presença de quartzo. A presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  pode reforçar a presença de illita na amostra, o considerável percentual de  $\text{MgO}$  (5,52%) pode ser um indicativo da presença de carbonatos.

A amostra F6 apresenta um teor de  $\text{SiO}_2$  (37,75%) relativamente inferior aos teores obtidos para as demais amostras estudadas, mesmo assim a presença desse composto indica presença de quartzo.

A análise conjunta das amostras F7, F8, F9, F10, F11, F12 e F13, constata-se que as mesmas apresentam composição química semelhantes, com altas proporções de sílica e alumina que indica presença de quartzo e outros argilominerais como a illita e a caulinita.

Observa-se também que em linhas gerais as amostras F1, F2, F3, F4 e F5 apresentam altos teores de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos o que indica forte tendência a apresentarem argilomineral do tipo esmectita em sua composição, sendo assim, essas amostras se configuram como fortes candidatas a exibirem um comportamento de alta reatividade em presença de água de acordo com esta propriedade.

Destaca-se ainda os altos teores de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  nas amostras F2, F6 e F13, indicando assim, uma forte tendência aos mesmos possuírem em sua composição carbonato.

A amostra Brasgel PA apresenta altos teores de  $\text{SiO}_2$  (64,11%) e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,53%), sendo este um indicativo de presença de argilominerais como a esmectita, assim como o alto teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (9,39%) também indica a presença de argilominerais do grupo da esmectita.

A amostra Cloisite apresenta composição química bastante semelhante a da amostra Brasgel PA, contudo a mesma apresenta teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais elevado, o que pode indicar maior quantidade de argilominerais como esmectita, illita e caulinita. Pode-se observar que a argila Cloisite apresenta teor consideravelmente menor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em comparação ao obtido para argila Brasgel PA, tal fato pode



estar relacionado segundo Silva *et al.* (2012), ao processo de beneficiamento da argila Cloisite.

Em estudo realizado por Silva *et al.* (2012), a análise química das amostras de argilas Brasgel PA e Cloisite apresentam composição química obtida condizente com as obtidas na análise da Tabela 7, indicando inclusive as mesmas diferenças entre as análises das amostras, ou seja, teores de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO e K<sub>2</sub>O mais acentuados para argila Brasgel PA em relação a argila Cloisite, e teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O mais acentuados para a argila Cloisite, confirmando assim, os resultados presentes na Tabela 7 para amostras das mesmas espécies de argila.

Como pode ser observado, a análise química oferece uma indicação da presença de alguns argilominerais, como também de algumas impurezas nas amostras estudadas. Os resultados da difração de raios-X podem confirmar estes indicativos e será discutido no item 4.1.5.

#### **4.1.4 Análise térmica diferencial e termogravimetria**

Nas Figuras de 20 a 34 observam-se respectivamente as curvas das análises termodiferenciais e termogravimétricas das amostras de folhelhos F1 a F13 e argilas reativas Brasgel PA e Cloisite. Pode-se observar os resultados da análise quantitativa das curvas de termogravimetria para as amostras estudadas na Tabela 9.

Figura 20 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F1.

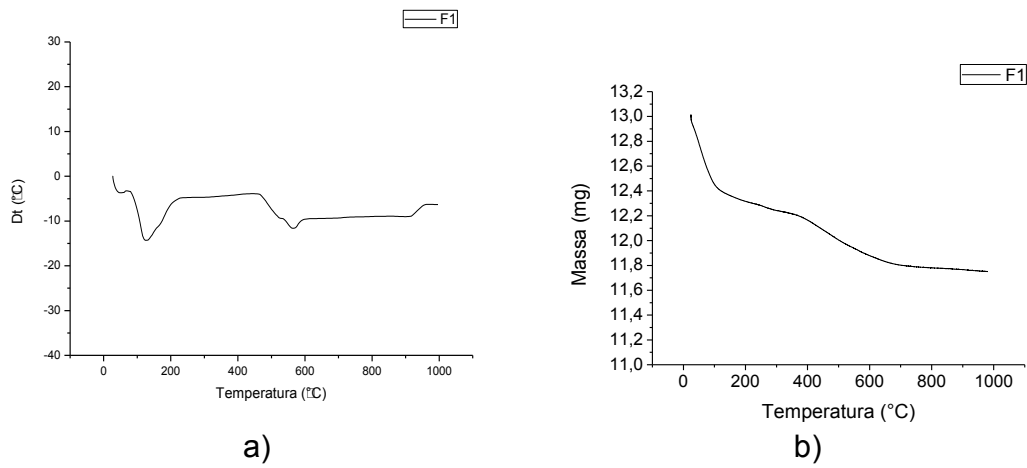


Figura 21 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F2.

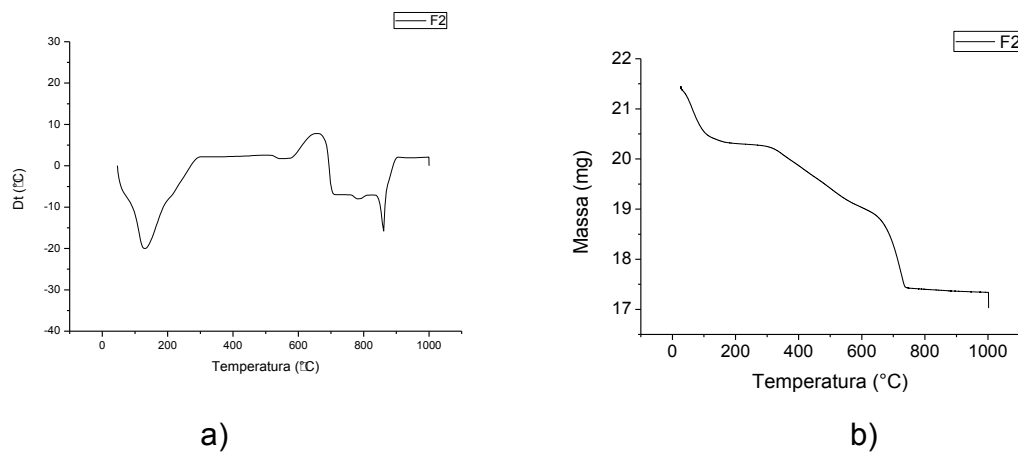


Figura 22 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F3.

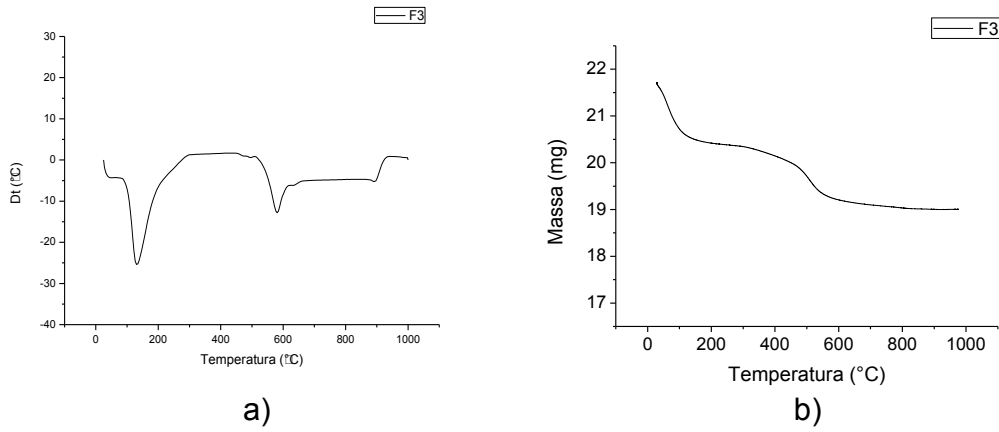


Figura 23 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F4.

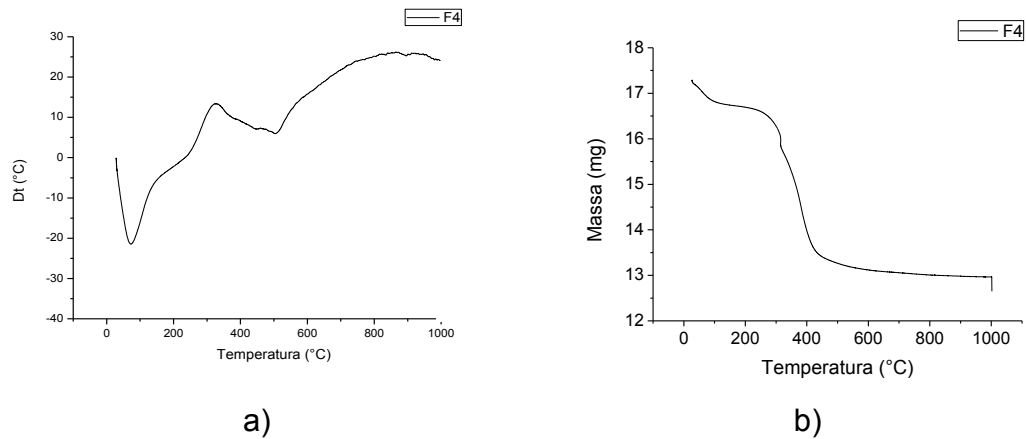


Figura 24 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F5.

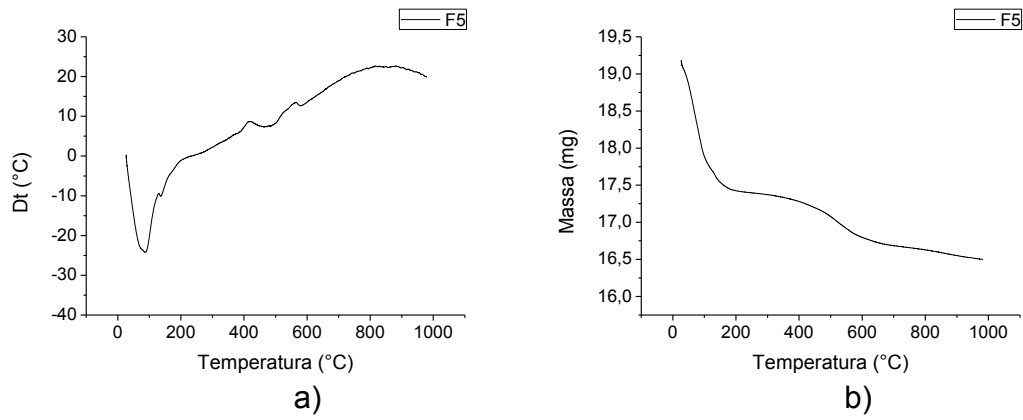


Figura 25 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F6.

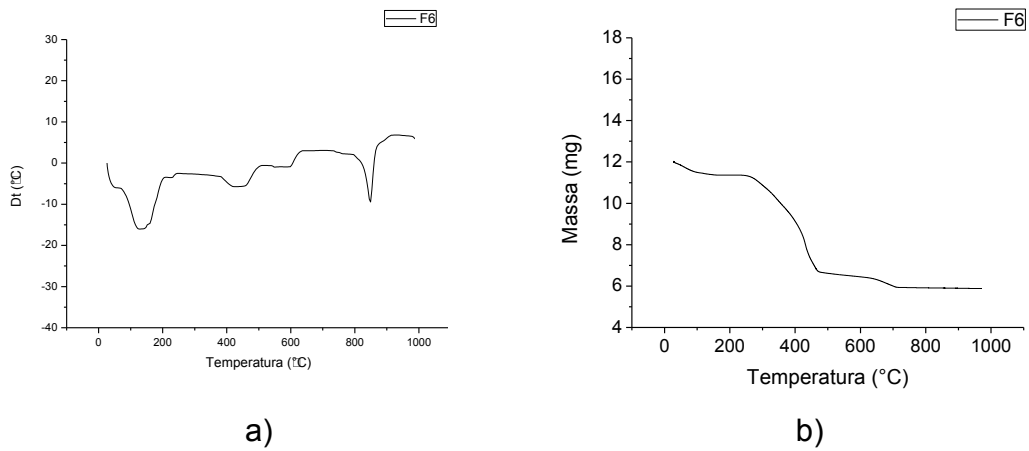


Figura 26 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F7.

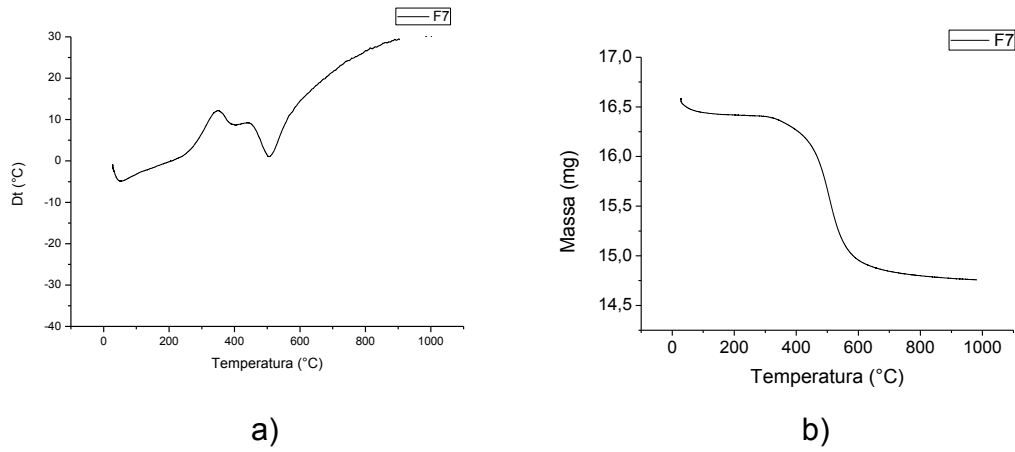


Figura 27 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F8.

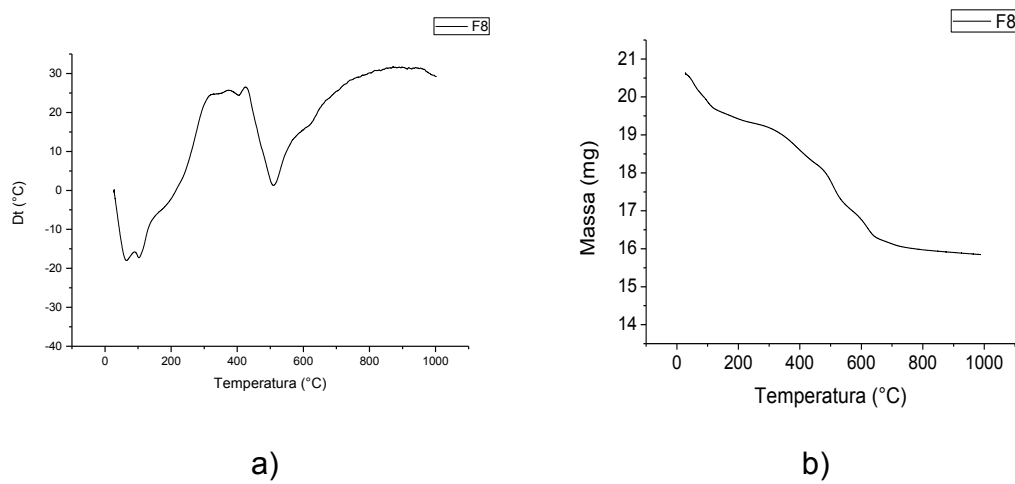
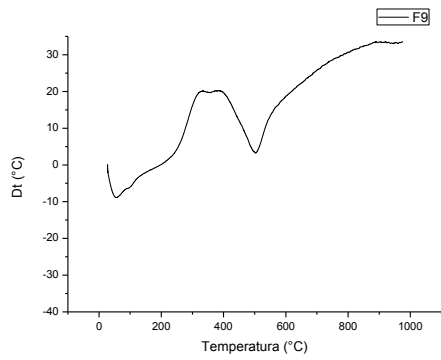
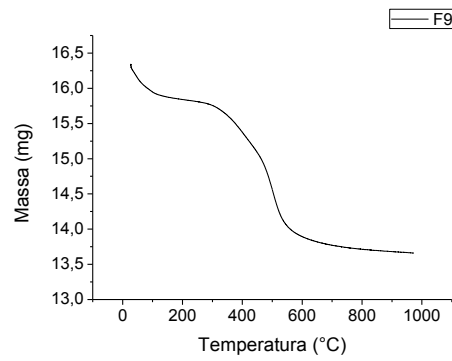


Figura 28 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F9.

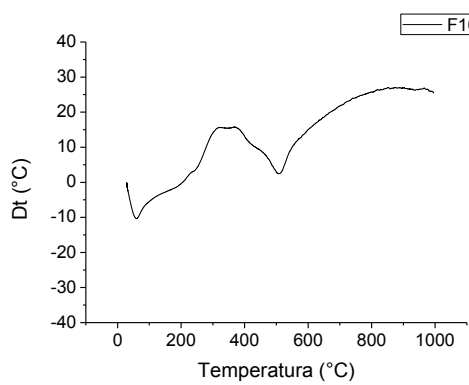


a)

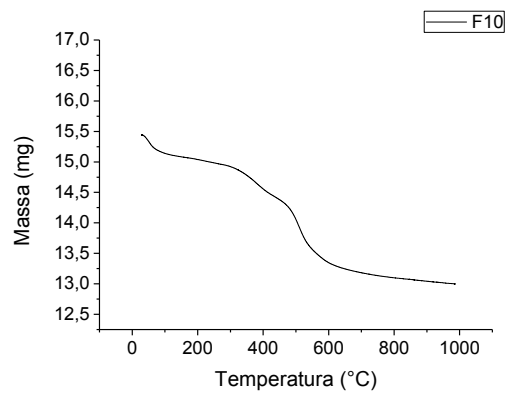


b)

Figura 29 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F10.



a)



b)

Figura 30 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F11.

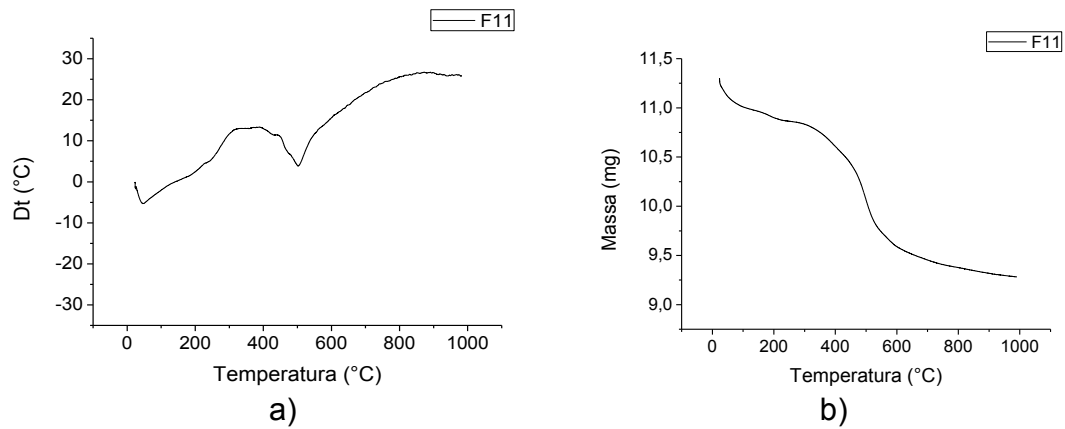


Figura 31 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F12.

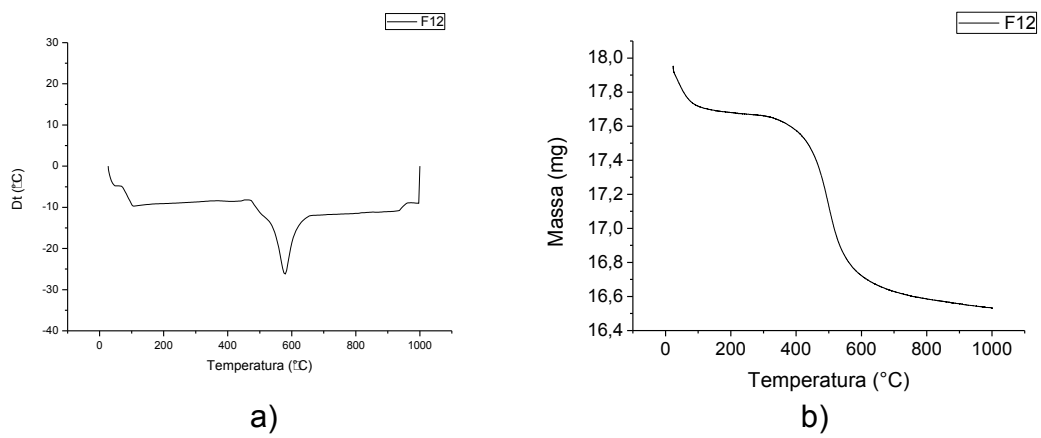


Figura 32 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F13.

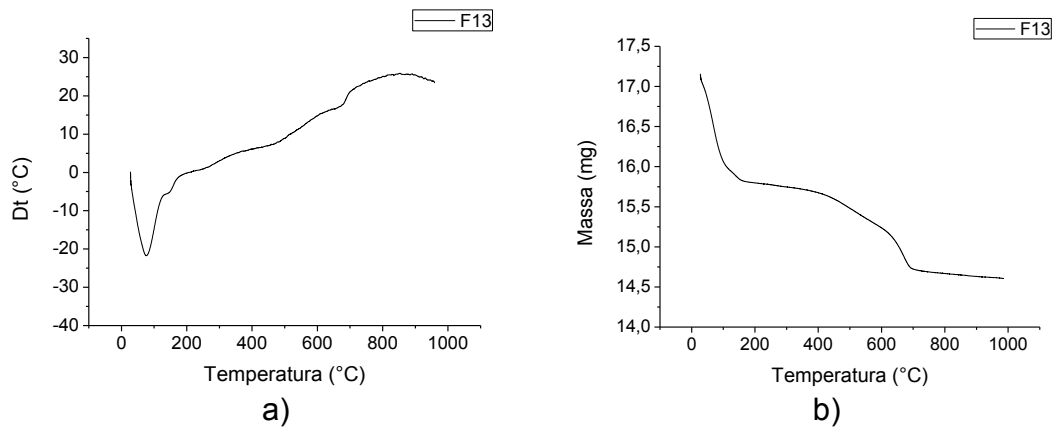


Figura 33 - Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra Brasgel PA.

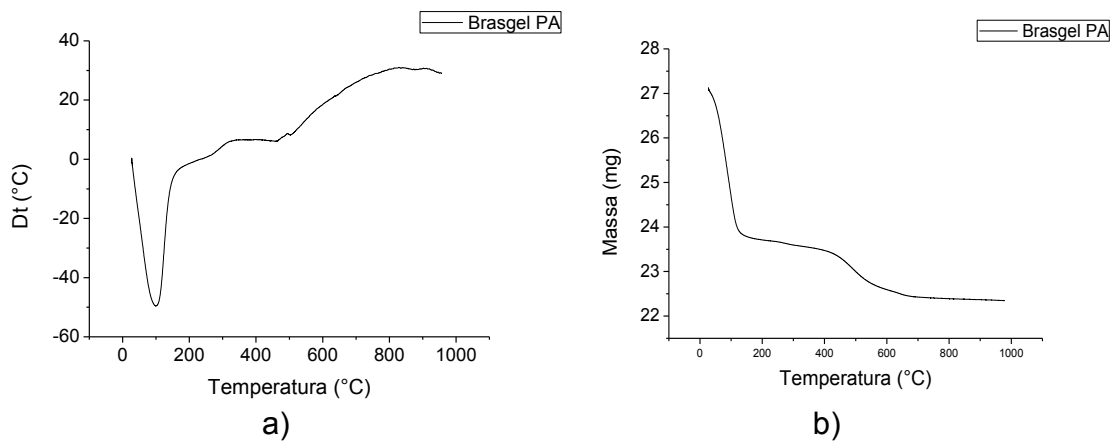
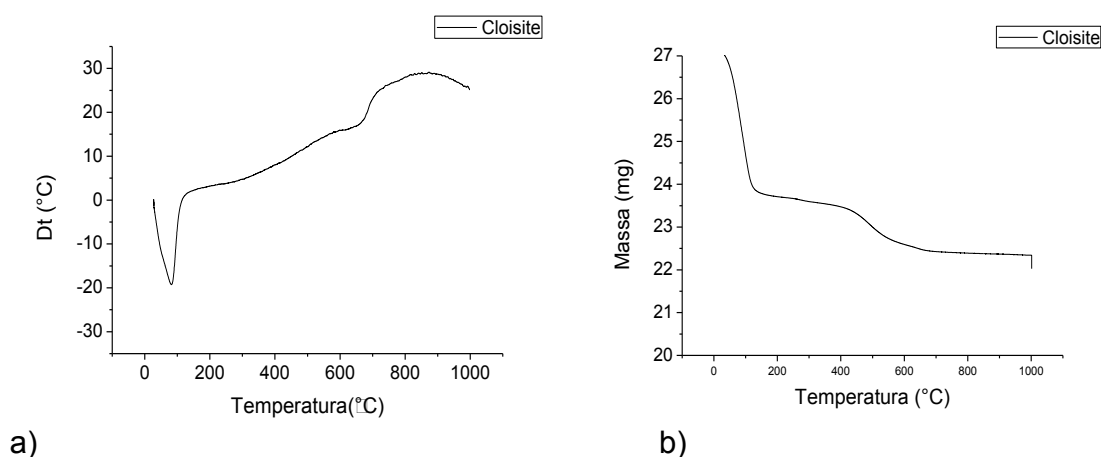




Figura 34- Curvas de a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de Cloisite.



a) A análise da Figura 20a observa-se pico endotérmico a 125°C, o que caracteriza muito provavelmente presença de água adsorvida. Há a presença de um pico endotérmico a 520°C, que pode estar relacionada à presença de hidroxila.

b) Em relação ao gráfico contido na Figura 20b, observa-se uma perda total de massa de 12,11%. A primeira perda observada se deve muito provavelmente a perda de água livre e adsorvida. Observa-se também uma segunda inflexão entre cerca de 450 e 650°C que provavelmente está relacionada à perda de hidroxila.

A partir da Figura 21a pode-se analisar a curva de ATD da amostra F2. Primeiramente observa-se pico endotérmico a cerca de 130°C que caracteriza a presença de água adsorvida. Observa-se banda exotérmico a cerca de 650°C referente à combustão da matéria orgânica. Por fim, detecta-se outro pico endotérmico a cerca de 860°C que pode ser indicativo da presença de carbonato de magnésio ( $MgCO_3$ ), caracterizando a existência de carbonato na amostra.

Em relação à Figura 21b, obteve-se uma perda total de massa de 20,59%. A primeira perda se deve muito provavelmente a perda de água livre e coordenada e a segunda inflexão encontrada deve-se a perda matéria orgânica e de hidroxilas.

A partir da curva de ATD da amostra F3 contida na Figura 22a, observa-se primeiramente um pico endotérmico a cerca de 132°C relativo à perda de água. A inflexão endotérmica em cerca de 581°C pode indicar a presença de hidroxila. Em relação à Figura 22b, constatou-se uma perda de massa total de 15,98 %. A primeira perda representa a água livre e coordenada e a segunda perda encontrada deve-se, muito provavelmente, a perda de hidroxilas.

Em relação à curva de ATD contida na Figura 23a, observa-se primeiramente um pico endotérmico a cerca de 90°C relativo à perda de água livre. Por volta de 310°C observa-se banda exotérmico característico da combustão da matéria orgânica. A inflexão endotérmica em cerca de 500°C pode indicar a presença de hidroxila. Observa-se perda de massa total de 24,72% pelo ensaio de termogravimetria retratado na Figura 23b, a partir desta última figura, pode-se observar uma pequena inflexão relativa à perda de água, uma segunda inflexão que representa uma perda mais evidenciada, que se relaciona muito provavelmente as perdas de massa devido à combustão de matéria orgânica, a perda de massa total da amostra foi de 24,72%.

Em relação à Figura 24a, observa-se pico endotérmico a 100°C relativo a água adsorvida e um “ombro” a aproximadamente 200°C que pode ser indicativo da presença de água coordenada aos cátions de magnésio. A cerca de 400°C banda referente à combustão de matéria orgânica e o pico seguinte referente à presença da hidroxila. Observando-se a Figura 24b constata-se uma perda de massa total de 15,66%. Essa perda apresentou valores próximos ao que se observa em argilas reativas. A primeira perda que representa o maior percentual de massa perdida provavelmente se refere à perda de água livre e coordenada, a segunda perda é relativa provavelmente à matéria orgânica e as hidroxilas.

De modo geral observa-se grande semelhança entre o comportamento térmico diferencial e termogravimétrico das amostras F1, F2, F3, F4 e F5.

Na Figura 25a, observa-se inflexão endotérmica a cerca de 130°C referente a uma discreta presença de água. O segundo pico observado a cerca de 450°C

refere-se provavelmente a combustão de matéria orgânica. Observa-se pico exotérmico a cerca de 678°C referente a hidroxila. Por fim, detecta-se outro pico endotérmico a cerca de 848°C que pode ser indicativo da presença de carbonato de magnésio ( $MgCO_3$ ), caracterizando a existência de carbonato na amostra. Em relação à Figura 25b.

Tabela 9 - Análise quantitativa das curvas de termogravimetria para as amostras estudadas.

<b>NOME DA AMOSTRA</b>	<b>Perda de massa (mg)</b>	<b>Perda total de massa (%)</b>
<b>F1</b>	1,58	12,11
<b>F2</b>	4,41	20,59
<b>F3</b>	3,33	15,38
<b>F4</b>	4,64	26,23
<b>F5</b>	3,00	15,66
<b>F6</b>	6,47	53,81
<b>F7</b>	2,14	12,9
<b>F8</b>	5,10	24,72
<b>F9</b>	3,00	18,37
<b>F10</b>	2,66	17,94
<b>F11</b>	2,86	16,76
<b>F12</b>	1,42	7,92
<b>F13</b>	2,33	20,65
<b>Brasgel PA</b>	1,38	17,76
<b>Cloisite</b>	4,50	16,67

Observa-se por meio da Tabela 9 uma perda de massa total bastante significativa de cerca de 53%. Essa perda se dá em grande parte pela combustão de matéria orgânica e sulfetos; primeiramente é observada uma perda de massa

relacionada à perda de água, em seguida observa-se a perda de massa devido à combustão e perda de hidroxila como citado anteriormente.

Na Figura 26a observa-se a curva de análise térmica diferencial para a amostra F7 percebe-se uma inflexão endotérmica relativa à presença de água adsorvida, em seguida observa-se um pico exotérmico a cerca de 350°C que provavelmente se refere à combustão de matéria orgânica que, em geral, ocorre entre 200 e 400°C. O pico observado na temperatura de 500°C refere-se à perda de hidroxila. Na Figura 26b observa-se perda de massa total de 12,9 %. Detecta-se perda menos pronunciada referente à perda de água e, em seguida, uma perda de massa associada à combustão de matéria orgânica e perda de hidroxila.

Pode-se indicar que as amostras F8, F9, F10, F11, F12 e F13 apresentaram o mesmo comportamento térmico observado para a amostra F7, ou seja, se caracterizam por picos endotérmicos relativos a presença de água e em maiores temperaturas a presença de hidroxilas e bandas exotérmicas referentes à combustão de matéria orgânica.

Os folhelhos F2, F6 e F13 que apresentaram de acordo com a análise química maiores valores de CaO e MgO também foram aqueles que de acordo com o comportamento térmicos apresentaram picos endotérmicos característicos da presença de carbonato, estes picos foram detectados em temperaturas acima de 800 °C.

A amostra F6 apresenta um comportamento interessante, pois, a mesma apresentou os mais baixos valores de CTC e AE, bem como o menor volume de partículas acumulados com diâmetro abaixo da faixa característica da argila, a partir da análise do seu valor de perda de massa total observa-se que a mesma perde mais da metade da sua massa original, e que de acordo com a análise química esta amostra apresenta alto teor de sulfeto, pode-se indicar que a baixa reatividade e o alto percentual de perda podem estar justificados pelo fato desta amostra ter uma composição substancialmente formada por sulfetos, fazendo

assim, com que se espere que a mesma apresente comportamento de baixa sensibilidade à hidratação.

Para a curva apresentada na Figura 33a, observa-se inflexão endotérmica relativa à presença de água por volta de 100°C, e em seguida inflexão endotérmica a cerca de 700°C que provavelmente esta ligada a presença de hidroxila. Para a curva apresentada na Figura 33b, observam-se dois pontos de perda de massa: a primeira referente à perda de água e a segunda, menos evidente, se refere à perda de hidroxila, estas perdas totalizam 16,67% da massa original da amostra.

Pode-se observar uma grande semelhança entre as curvas de ATD das amostras apresentadas nas Figuras 33a e 34a, tal fato decorre da proximidade de composição química e características apresentadas por ambas amostras. A perda de massa observada para as amostras Brasgel PA e Cloisite a partir das Figuras 33b e 34b também apontam para um valor muito próximo, sugerindo assim que ambas apresentam comportamentos bastante semelhantes.

#### **4.1.5 Difração de raios-X**

Os difratogramas das amostras estudadas podem ser observados nas Figuras 35 a 49. 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.

A simbologia existente nos gráficos é referente aos seguintes minerais: E - Grupo da Esmeclita; I – Ilita/ Mica ; C - Caulinita; Q – Quartzito; D - Dolomita.

Figura 35- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F1 com e sem etileno glicol, respectivamente.

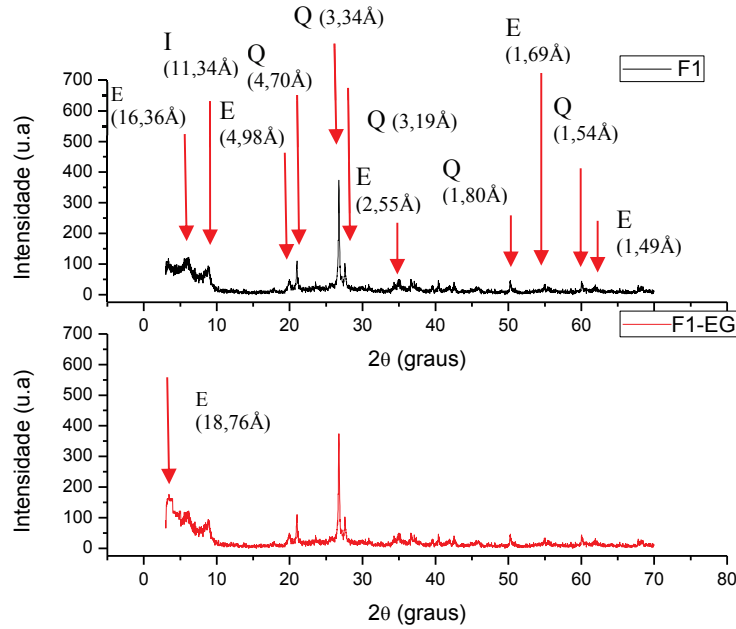


Figura 36- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F2 com e sem etileno glicol, respectivamente.

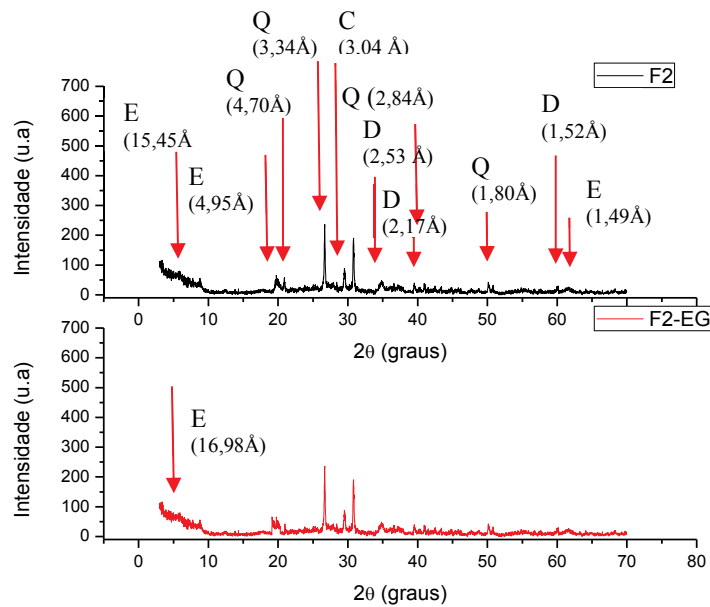


Figura 37- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F3 com e sem etileno glicol, respectivamente.

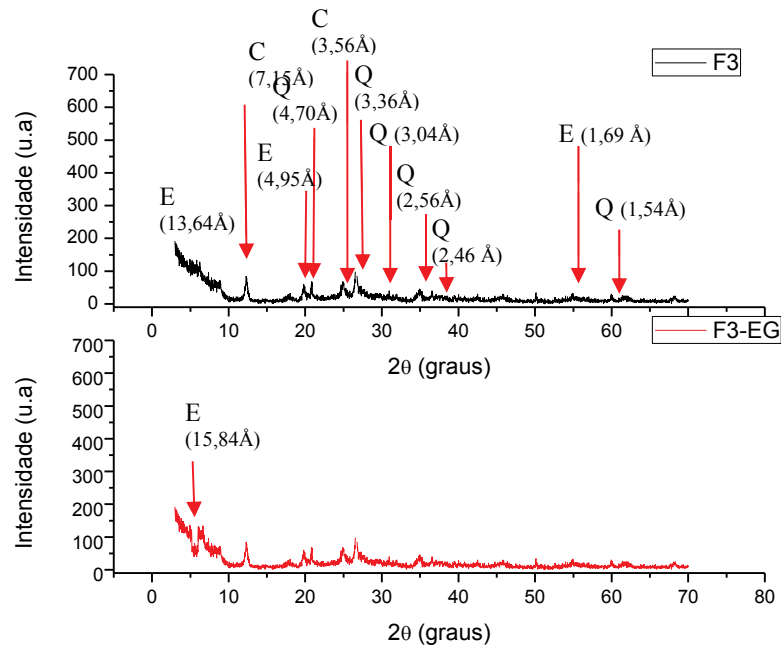


Figura 38- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F4 com e sem etileno glicol, respectivamente.

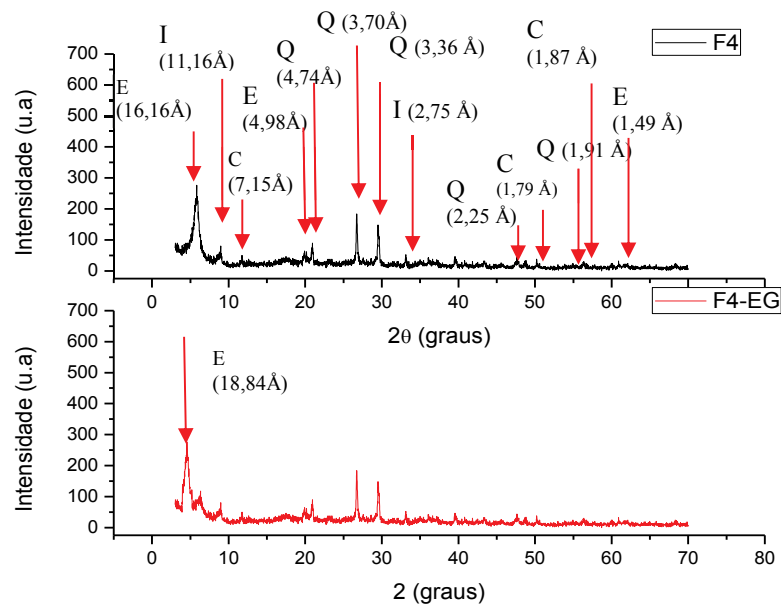
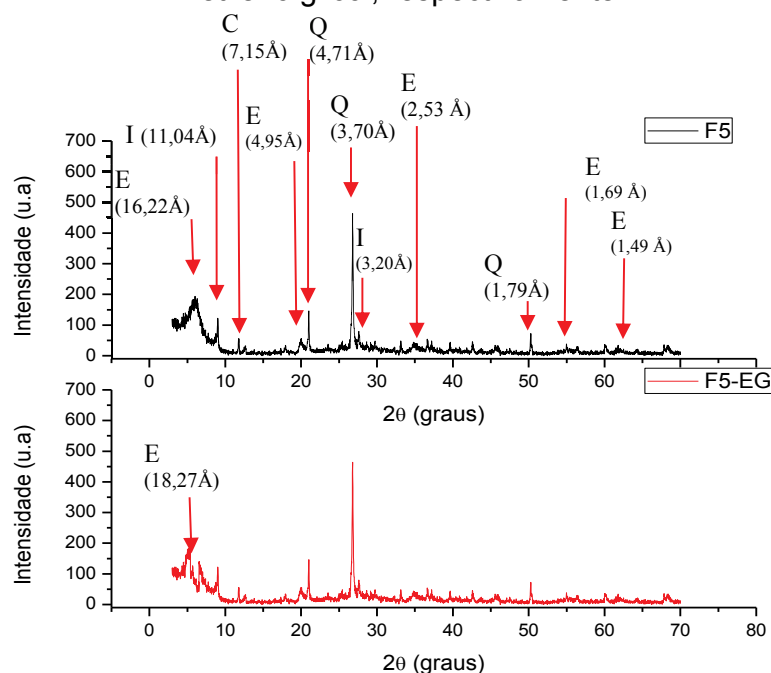


Figura 39- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F5 com e sem etileno glicol, respectivamente.



Através do difratograma da Figura 35 do folhelho F1, pode-se observar pico a 16,36 Å com mudança para 18,76Å, quanto do tratamento com etileno glicol. Visualiza-se também picos a 4,98Å, 2,55Å, 1,69Å e 1,49Å referentes à esmectita, pico a 11,34Å referente provavelmente a presença de illita, picos a 4,70Å, 3,70Å, 3,34Å, 3,19Å, 1,80Å e 1,54 Å também são destacados e os mesmos devem estar relacionados à presença de quartzo na amostra analisada.

Por meio da Figura 36 detecta-se pico a 15,45 Å, 4,95Å e pico a 1,49Å, característicos da presença de argilomineral do grupo da esmectita na amostra. Os altos teores dos óxidos de magnésio e cálcio são provenientes da dolomita como indicado pela análise de composição química. Podem ser observados picos referentes a dolomita a 2,53Å, 2,17Å, e 1,52Å. A presença do quartzo foi evidenciada pelos picos a 4,70Å, 3,34Å, 3,04 Å, 2,84Å e 1,80Å. O pico característico da esmectita com mudança para a amostra tratada com etileno glicol foi deslocado para 16,98 Å .



No difratograma do folhelho F3, encontrado na Figura 37, observa-se a mudança do pico de 13,64Å para 15,84Å para a amostra tratada com etileno glicol. Tal deslocamento é característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita. Picos a 4,95Å e 1,69Å que também caracterizam a presença de argilominerais do grupo da esmectita. Observa-se ainda a existência de picos a 4,70Å, 3,36Å, 3,04Å, 2,56Å e 1,54Å característicos da presença do quartzo, além de picos a 7,15Å e a 3,56Å relacionados à presença de caulinita na amostra.

Por meio do difratograma do folhelho F4, presente na Figura 38, observa-se pico a 16,16 Å com deslocamento 18,84Å, o que caracteriza a presença de argilomineral do grupo da esmectita, picos a 11,16Å e 2,75Å característicos da presença de illita, picos a 7,15Å, 1,87Å e 1,79Å indicando a presença de caulinita, os picos a 4,98Å e 1,49Å confirmando a presença do grupo da esmectita e picos a 3,70Å, 3,36Å, 2,25Å e 1,91Å referentes à presença de quartzo.

A Figura 39 apresenta o difratograma do folhelho F5. Pode-se observar picos que caracterizam a presença de esmectita em sua composição como pode ser visualizado no deslocamento do pico de 16,22Å para 18,27Å, para a amostra tratada com etileno glicol. Os picos a 4,95Å, 2,53Å, 1,69Å e a 1,49Å também estão relacionados à presença de argilominerais do grupo da esmectita. Picos a 11,04Å e a 3,20Å referem-se à presença de illita. A presença do quartzo pode ser confirmada pela presença dos picos a 4,70Å, 3,70Å, 2,25Å e a 1,79Å.

Observa-se de modo geral que as amostras F1, F2, F3, F4 e F5, apresentam-se constituídas com argilominerais do tipo esmectítico o que está estreitamente relacionado com a provável tendência de tais amostras apresentarem elevada reatividade.

Figura 40- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F6 com e sem etileno glicol, respectivamente.

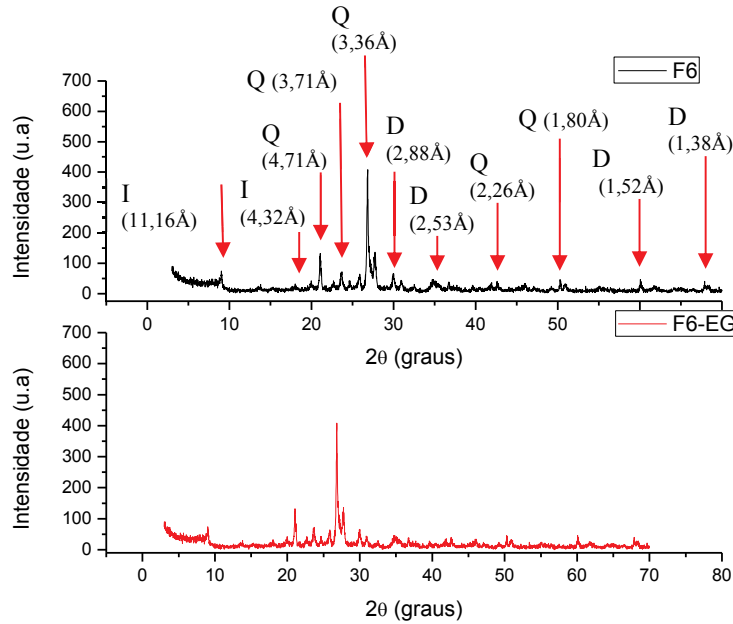


Figura 41- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F7 com e sem etileno glicol, respectivamente.

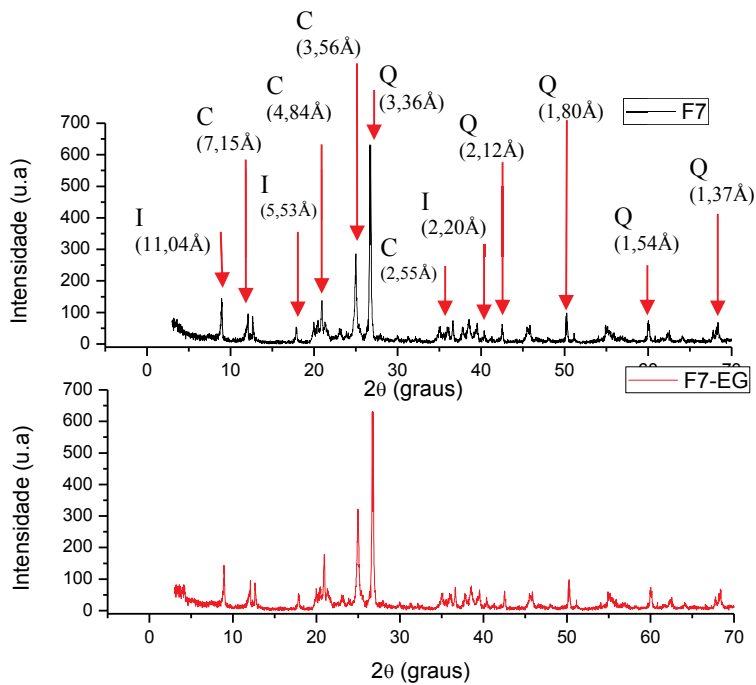


Figura 42- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F8 com e sem etileno glicol, respectivamente.

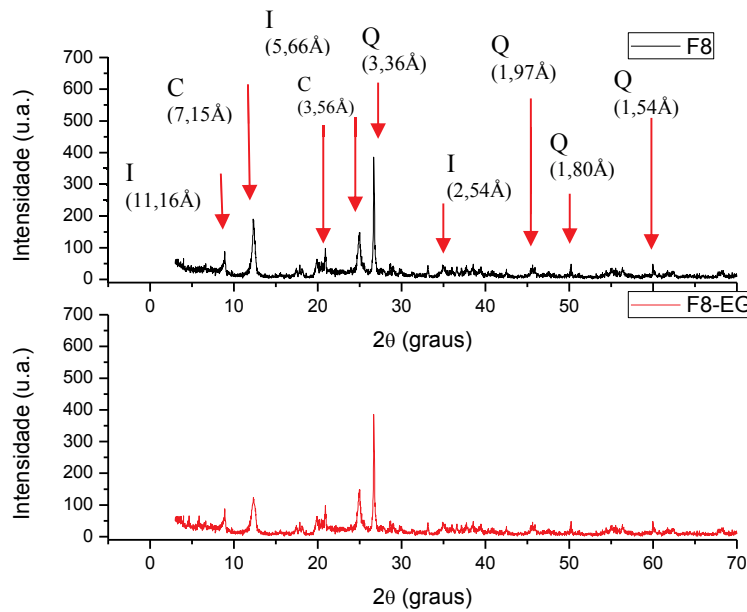


Figura 43- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F9 com e sem etileno glicol, respectivamente.

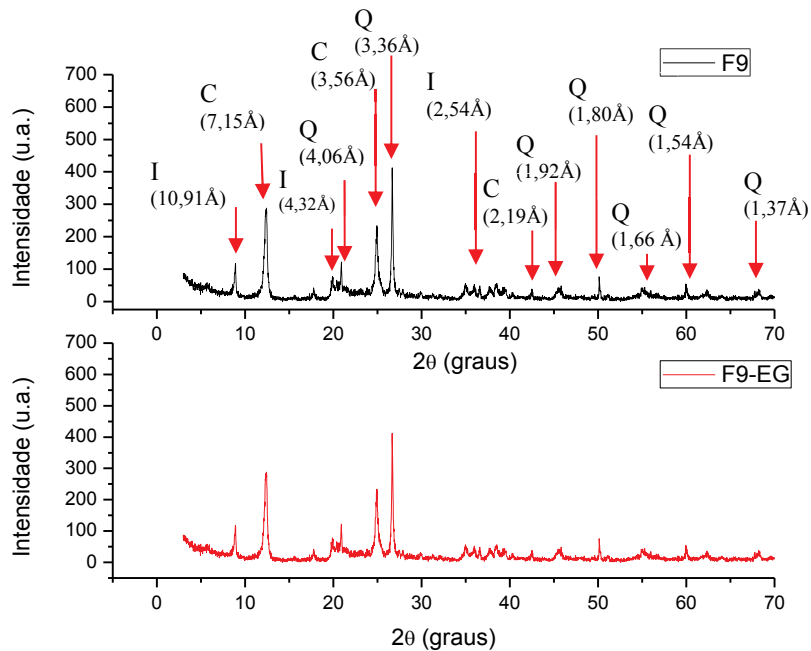


Figura 44- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F10 com e sem etileno glicol, respectivamente.

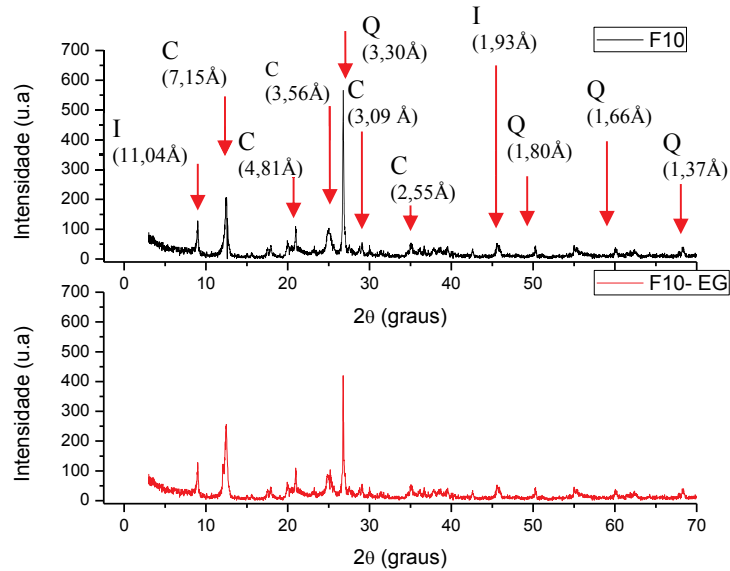


Figura 45- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F11 com e sem etileno glicol, respectivamente.

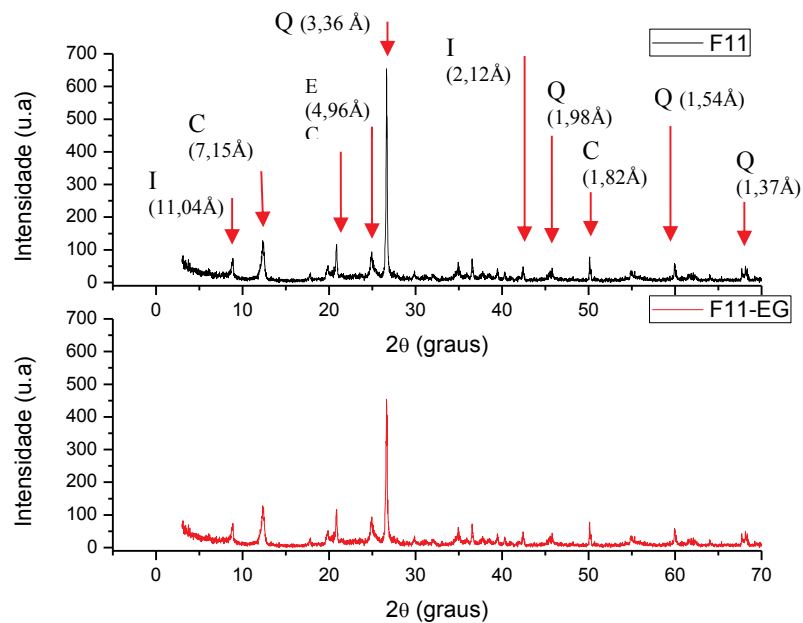


Figura 46- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F12 com e sem etileno glicol, respectivamente.

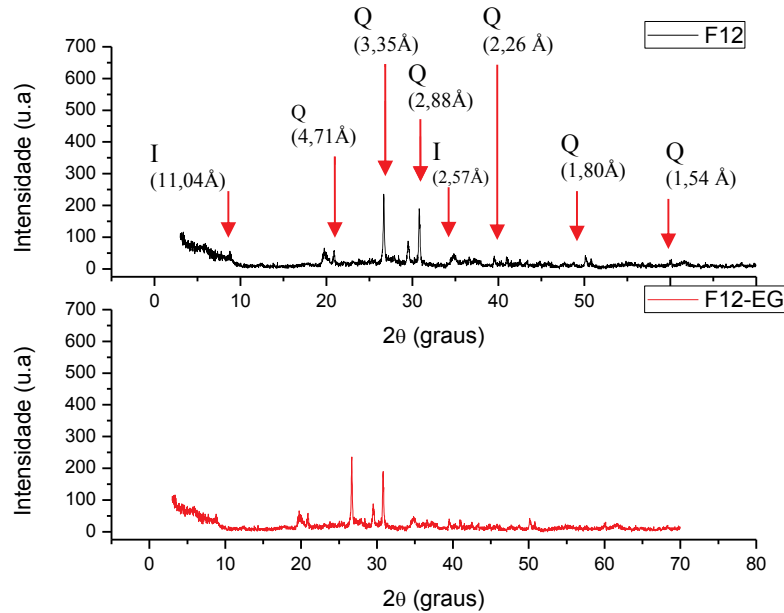


Figura 47- Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F13 com e sem etileno glicol, respectivamente.

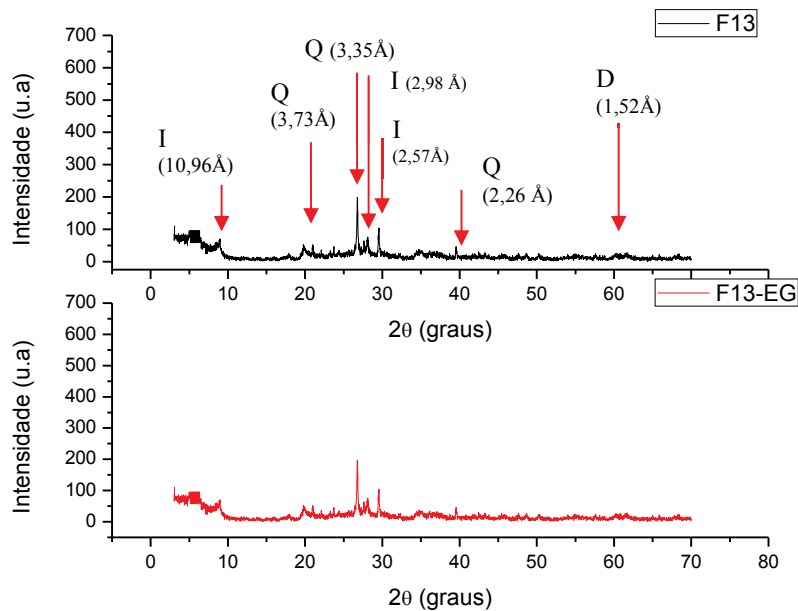


Figura 48- Difratoograma de raios X para a amostra de argila Brasgel PA com e sem etileno glicol, respectivamente.

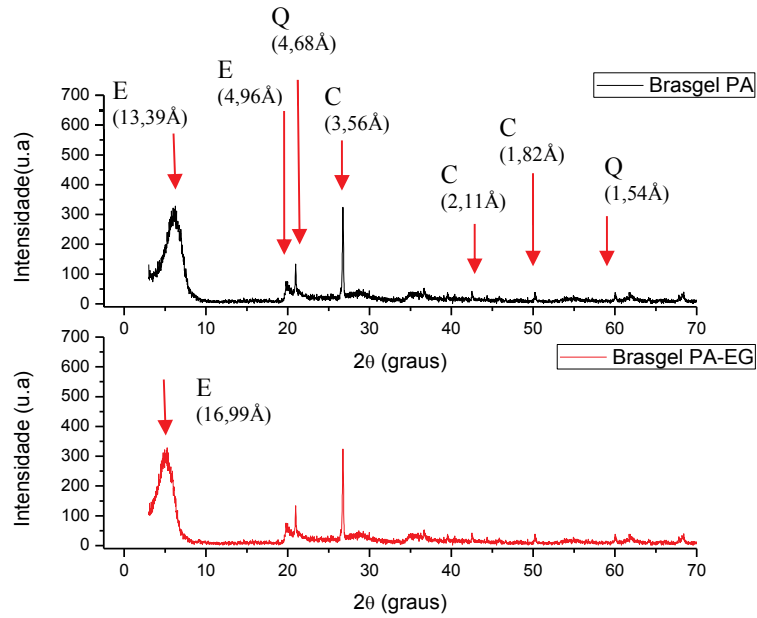
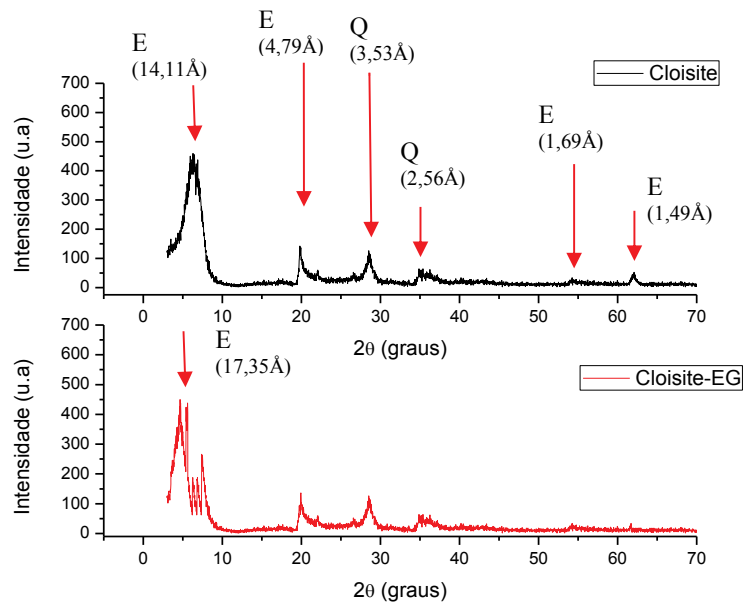


Figura 49-Difratoograma de raios X para a amostra de argila Cloisite com e sem etileno glicol, respectivamente.



Em linhas gerais de acordo com os difratogramas presentes nas Figuras de 41 a 47 observa-se picos que indicam a presença dos mesmos argilominerais para todas as amostras citadas, ou seja, as amostras F7, F8, F9, F10, F11, F12 e F13 apresentam-se compostos por illita, quartzo e caulinita, a exceção observada é para a amostra F13 na qual além dos minerais citados a mesma apresenta em sua composição picos característicos da presença de dolomita, o que está de acordo com o alto teor de CaO observado por meio da análise química.

Pela análise do difratograma da Figura 44 relativo à amostra F10 observa-se a ausência de pico que caracteriza a presença de argilominerais do grupo da esmectita, deste modo não se verifica mudança de picos no difratograma da amostra com etileno glicol. Os picos 11,04Å e 1,93Å caracterizam a presença de illita na amostra, picos a 7,93Å, 4,81Å, 3,56Å, 3,09Å e 2,55Å relativos à caulinita, a presença de picos a 3,30Å, 1,80Å, 1,66Å e 1,37Å, caracterizam a presença do quartzo.

A análise da Figura 45 da amostra F11 evidencia a presença de illita, com picos 11,04Å e 2,12Å, quartzo pela detecção dos picos a picos 3,36Å, 1,98Å e 1,54Å e caulinita com picos a 7,39Å, 3,56Å e a 1,82Å. As amostra F12 e F13 presentes nos difratogramas das Figuras 46 e 47 segue o mesmo comportamento observado para as amostras F11 e F12.

A partir do difratograma da Figura 48 referente à análise da amostra de argila Brasgel PA, observa-se o deslocamento do pico de 13,39Å para 16,99Å, caracterizando a presença de argilomineral do grupo da esmectita, tal fato também fica evidenciado por meio do pico a 4,96Å, também característico do grupo das esmectitas, são observados também os picos de 4,68Å, 1,80Å e 1,54Å referentes a presença do quartzo. Estudos realizados por Menezes *et. al.*, (2009) e Batista *et. al.*, (2009) identificaram fases mineralógicas (esmectita, caulinita e quartzo) compatíveis com as observadas no difratograma da amostra de argila Brasgel PA mostrado na Figura 48, indicando assim, que a amostra de Brasgel PA apresentou difratograma típico de uma argila bentonítica.

A análise do difratograma da argila reativa Cloisite presente na Figura 49 evidencia claramente picos característicos da esmectita (deslocamento de 14,41Å para 17,35Å e pico a 4,79Å). A presença da caulinita fica evidenciada pelos picos a 2,11Å e 1,82Å e são observados também picos a 3,53Å, 2,56Å e 1,54Å relativos ao quartzo.

O DRX da amostra Cloisite presente na Figura 49 indica, assim como o DRX da amostra de Brasgel PA, a presença de argila do tipo esmectita e quartzo. Tal fato evidencia a característica de ambas serem argilas reativas com alto grau de expansão, e este potencial de hidratação se deve muito provavelmente a presença da fração de esmectita em suas composições.

Os ensaios de DRX indicaram que os folhelhos F1, F2, F3, F4 e F5 apresentam picos característicos da presença de argilominerais do grupo da esmectita, assim como as argilas reativas Brasgel PA e Cloisite. O deslocamento do pico obtido para os ensaios realizados com etileno glicol foram observados nas amostras F1, F3, F4, F5 e amostras da argila Brasgel e Cloisite.

A análise conjunta dos resultados obtidos por meio dos ensaios de caracterização dos folhelhos conclui que os folhelhos F1, F2, F3, F4 e F5, bem como as argilas reativas Brasgel PA e Cloisite apresentam indicativos de reatividade, já que as mesmas apresentaram presença de argilominerais esmectíticos em suas composições. Deste modo, tais amostras se configuram como as que provavelmente irão apresentar uma maior reatividade frente à hidratação.

Pode-se concluir também que as amostras F6, F7, F8, F9, F10, F11, F12 e F13 apresentam um indicativo de baixa reatividade à expansão, já que foi observado que as mesmas apresentam baixos valores de CTC e AE, além disso os resultados de FRX, ATD, TG e DRX também não indicam a presença de argilominerais do grupo das esmectitas, deste modo, como a reatividade de



folhelhos está basicamente atrelada ao seu conteúdo de argilominerais reativos, pode-se assim, apontar que tais amostras não apresentam alto grau de hidratação de acordo com os ensaios de caracterização realizados.

#### **4.1.6 Conclusões Parciais**

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que:

- de acordo com os ensaios de CTC e AE, os folhelhos F1, F2, F3, F4 e F5 apresentaram reatividade de moderada a alta, enquanto que os folhelhos F6, F7, F8, F9, F10, F11, F12 e F13 apresentaram reatividade baixa ou nula para as propriedades analisadas.
- de acordo com o ensaio de granulometria, as amostras F1, F2, F3, F4, F5 e as argilas Brasgel PA e Cloisite apresentam consideráveis percentuais de concentração de partículas abaixo de 2 $\mu$ m, indicando teores apreciáveis de argila em suas composições.
- as amostras F1, F2, F3, F4 e F5 apresentaram composições mineralógicas semelhantes e consideráveis teores de óxidos alcalinos que está associada à existência de argilas com ocorrência de esmectita em sua composição e,
- as amostras de folhelhos F1, F3, F4 e F5, assim como as argilas reativas Brasgel PA e Cloisite apresentam argilominerais do grupo da esmectita e a presença destes argilominerais se configura como forte indicativo de reatividade confirmado pelos ensaios de inchamento.

#### **4.2 Seleção das melhores concentrações dos inibidores de inchamento de argilas- ETAPA II**

A seleção da melhor concentração de inibidor de expansão foi determinada a partir da realização de ensaios em amostras de argilas bentoníticas reativas (ensaios de inchamento das argilas, determinação de água livre por tempo de sucção capilar e inchamento bentonítico). O resultado obtido com este estudo

servirá de base para preparação dos fluidos de perfuração inibidos a serem utilizados neste trabalho.

#### **4.2.1 Inchamento das argilas**

Nas Figuras 50 e 51 estão apresentados os resultados dos ensaios de inchamento dos inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio (KCl) isoladamente, para três diferentes concentrações (16, 18 e 20g/ 350ml de água) na presença das argilas Brasgel PA e Cloisite, respectivamente.

As classificações consideradas para o inchamento foram: valores iguais ou inferiores a 2mL/ g foram considerados como não inchamento ou inchamento nulo, valores maiores que 2 e menores ou iguais a 5mL/ g como inchamento baixo, valores maiores que 5 e menores ou iguais a 8mL/ g como inchamento médio e valores acima de 8mL/ g como inchamento alto (ASTM D5890 – 11).

Figura 50- Inchamento aplicado à argila Brasgel PA para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio para as concentrações de 16, 18 e 20g de inibidor/ 350mL de água.

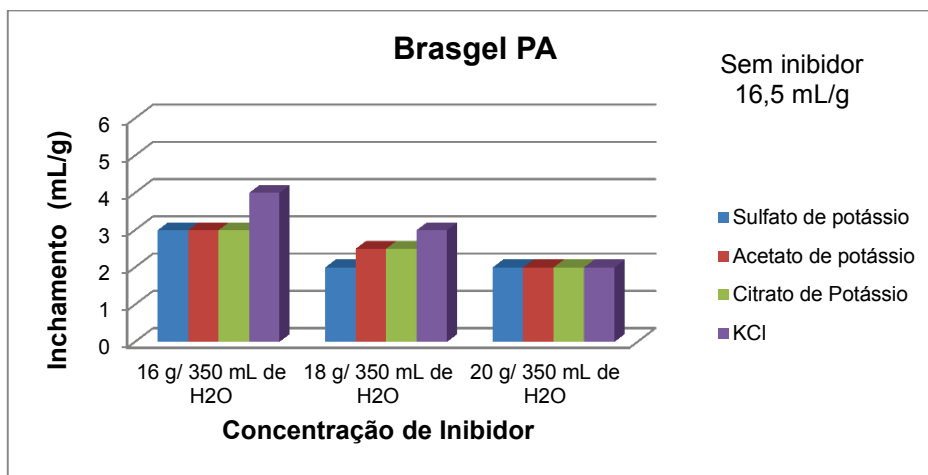
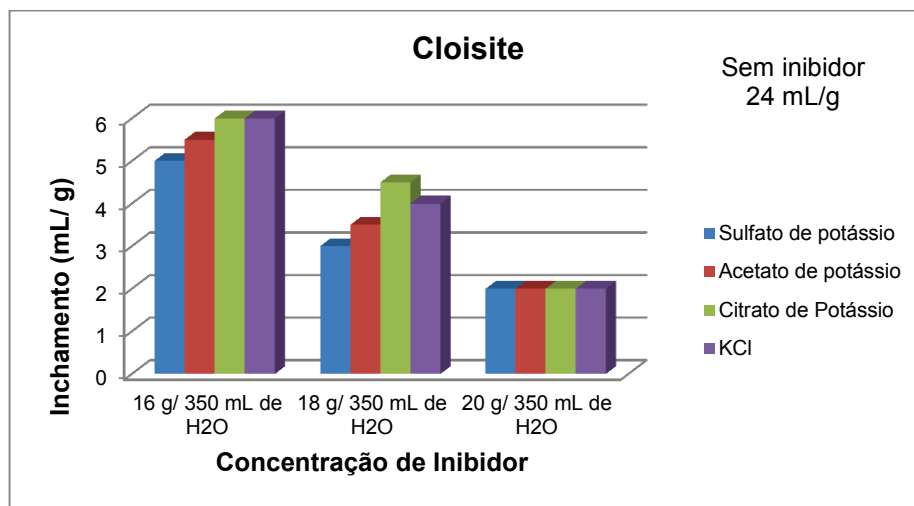


Figura 51- Inchamento aplicado à argila Cloisite para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio para as concentrações de 16, 18 e 20g de inibidor/ 350mL de água.



A análise da Figura 50, pode-se constatar que a concentração de 18g de sulfato de potássio/ 350mL de água já apresenta valor nulo de inchamento, comprovando a efetiva inibição a partir desta concentração. Observa-se também que na concentração de 20g/ 350mL todos os inibidores analisados apresentaram inchamento nulo, de acordo com a classificação estabelecida pelo ensaio. Para o ensaio em água (sem presença de inibidor) a Brasgel PA apresentou um inchamento de 16,5mL/ g de argila, tal comportamento está associado a alta atividade química da água que gera um fluxo osmótico que promove migração de água da solução aquosa para a argila em estudo.

Pode-se analisar, por meio do gráfico contido na Figura 51, que apenas na concentração de 20g/ 350mL de água é observada a nulidade da expansão para a argila Cloisite frente a todos os inibidores. Tal fato pode ser explicado pela grande capacidade de expansão da argila Cloisite que promove uma maior dificuldade no controle da hidratação, necessitando assim de uma concentração mais elevada de inibidores para o controle efetivo da hidratação dessa amostra. O inchamento obtido para o ensaio da Cloisite em água foi de 24mL/ g de argila.

A necessidade de um aumento na concentração de inibidor para um efetivo controle da expansão pode estar relacionado ao que já foi apontado na revisão bibliográfica, ou seja, a atividade química, como foi visto na Figura 6. Sendo assim, para que o fluido de perfuração apresente uma atividade menor que a da formação, se faz necessário que o mesmo apresente certa concentração de sal, para que assim o fluxo de água ocorra da formação para o fluido de perfuração, evitando assim a expansão.

O fenômeno de difusão química está relacionado, segundo Yan e Deng (2013), à diferença de potencial químico existente entre a solução com sal e a formação submetida a esta solução. Existe assim, a migração e soluto das zonas de alta concentração (solução com sal) para a formação, ou seja, a difusão química pode dominar a migração do soluto para os folhelhos estudados. A partir disto, pode-se indicar que a inibição observada pelo ensaio de inchamento está

provavelmente associada a este mecanismo, ou seja, os íons que se difundem da solução para a formação interagem favoravelmente com essas formações reduzindo desta forma seu inchamento, a intercalação de tais íons difundidos dificultam a penetração da água impedindo o seu inchamento.

A partir do exposto e da análise do resultado do ensaio, pode-se indicar que a concentração de 20g de inibidor/ 350mL de água como componente da solução garante uma diferença de concentração suficiente para evitar a invasão da água do fluido para as amostras, o que explica a nulidade de inchamento para tal concentração para todos os inibidores estudados.

Na análise conjunta dos resultados obtidos para o controle de hidratação das argilas Brasgel PA e Cloisite, observa-se que em ambos os casos o inibidor citrato de potássio apresentou um aumento significativo na sua capacidade de controle de hidratação com o aumento da concentração do inibidor. Deste modo, este inibidor apresentou capacidade bastante acentuada na redução da expansão com o aumento progressivo da concentração.

A alta capacidade de controle de hidratação deste inibidor pode ser proveniente da inibição física promovida pelo contra-íon que apresenta três sítios ativos aniônicos como pode ser visualizado na Figura 10, apresentada na revisão bibliográfica, que promove um aumento da inibição física (a partir da união das arestas da argila) com o aumento da concentração. Além disso, todos os inibidores foram efetivos no controle do inchamento quando comparados aos ensaios realizados sem a presença destes aditivos.

A partir dos resultados obtidos, pode-se indicar que para este ensaio a concentração que apresentou resultados mais positivos para preparação dos fluidos de perfuração foi de 20g de inibidor/ 350mL de água, já que para esta concentração todos os inibidores estudados apresentaram inchamento nulo.

#### 4.2.2 Determinação de água livre por tempo de sucção capilar

As Figuras 52 e 53 apresentam os resultados dos ensaios de determinação do tempo de sucção para soluções contendo os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio (KCl) isoladamente, para três diferentes concentrações (16, 18 e 20g/ 350ml de água) em relação as argilas Brasgel PA e Cloisite, respectivamente. A partir das referidas Figuras é possível indicar qual aditivo apresenta a melhor capacidade de inibição em relação a este parâmetro, isto porque, quanto menor o tempo de sucção, maior a quantidade de água livre, e, conseqüentemente, menor a interação água-argila. Foi também determinado que os valores de tempo de sucção para as soluções sem a presença de inibidor foram de 121 segundos para a argila Brasgel PA e 154 segundos para a argila Cloisite.

Figura 52- Tempo de sucção capilar em relação à argila Brasgel PA para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio para as concentrações de 16, 18 e 20g de inibidor/ 350mL de água.

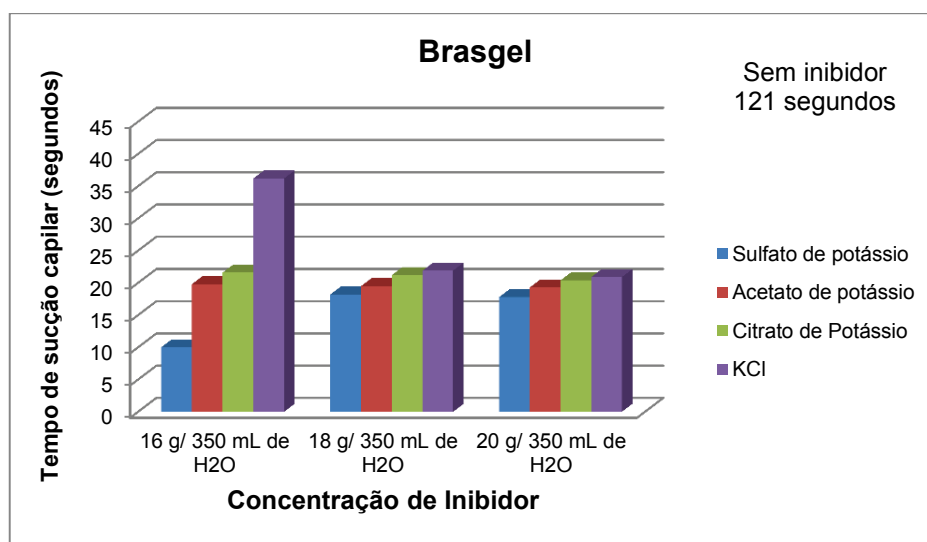
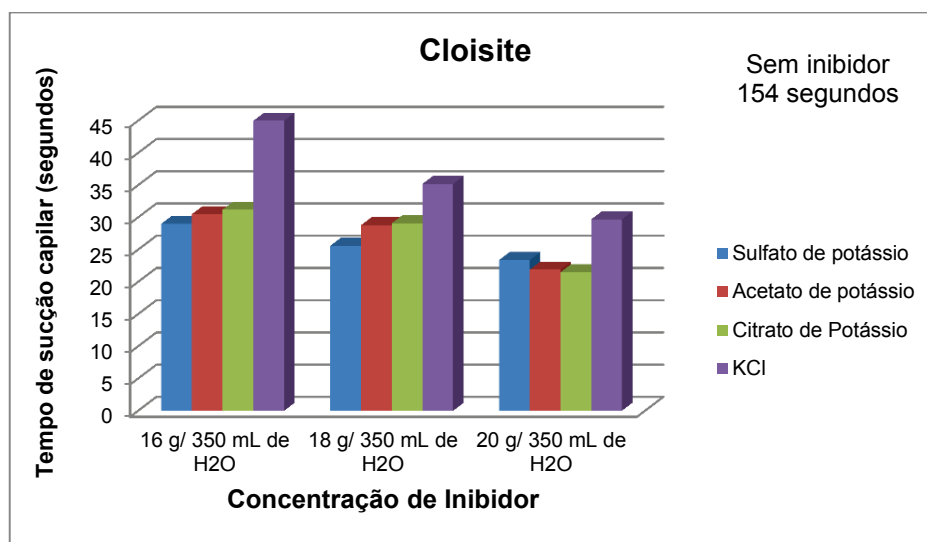


Figura 53- Tempo de sucção capilar em relação à argila Cloisite para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio para as concentrações de 16, 18 e 20g de inibidor/ 350mL de água.



O elevado tempo de sucção capilar apresentado para as amostras submetidas ao ensaio indica que a ausência do sal inibidor faz com que a interação entre a água e a argila seja bastante acentuada. Este fenômeno de expansão ocorre, segundo Ewy e Stankovich (2002) pela ausência do íon potássio que permite a fácil entrada de água nas camadas de argila promovendo a delaminação das mesmas e conseqüente afastamento de suas camadas.

Destaca-se a importância da pressão osmótica para auxiliar no entendimento dos resultados obtidos para o ensaio de determinação livre por sucção capilar. A partir de cálculos realizados (Anexos), observa-se que o sulfato de potássio é dentre todos os inibidores aquele que apresenta menor pressão osmótica, deste modo, este inibidor possibilita a ocorrência de osmose, resultando assim, na passagem de água no interior das amostras analisadas para o fluido de perfuração, obtendo-se assim um menor inchamento. Esta é provavelmente a justificativa para que este inibidor apresente os menores tempos de sucção capilar.

O cloreto de potássio, por sua vez, apresenta pressões osmóticas bem mais elevadas comparando-se com as obtidas para os demais inibidores estudados; este fato explica o seu desempenho inferior no controle de hidratação das amostras, apresentando assim, os maiores tempos de sucção capilar.

Por meio da análise da Figura 52, pode-se observar que houve redução do tempo de sucção com o aumento da concentração dos inibidores. Tal comportamento já era esperado tendo em vista que o aumento da concentração do inibidor na solução disponibiliza uma maior quantidade de íons  $K^+$ . Segundo Ye *et al.* (2010), este aumento dificulta a delaminação das partículas de argila por meio do controle da hidratação que este íon promove. Os três inibidores isentos de cloro (sulfato de potássio, acetato de potássio e citrato de potássio) apresentaram resultados mais positivos no controle de expansão da argila Brasgel PA do que os observados para o inibidor cloreto de potássio (produto largamente utilizado pela indústria de petróleo). Uma explicação deste resultado seria o fato de que os sais de cloro atuam no aumento da densidade da solução acarretando em aumento do tempo de sucção.

Sabe-se que a transferência de íons de potássio para as camadas de formações reativas pode diminuir a distância entre as placas de argila conduzindo a retração do inchamento. Deste modo, fica evidenciado que as maiores concentrações de sais promovem uma menor atividade de água resultando em um menor tempo de sucção capilar, já que existe uma maior quantidade de água livre devido ao diferencial químico dificultar o influxo de água para o interior das camadas das formações reativas.

Observou-se também que as soluções contendo citrato de potássio como inibidor de inchamento promoveu uma evidente redução progressiva do inchamento em relação aos demais inibidores estudados. O mesmo comportamento foi observado em relação aos ensaios de inchamento, conforme discutido anteriormente. Dentre os inibidores estudados as soluções contendo o cloreto de potássio como inibidor apresentaram os maiores tempos de sucção



(36,2; 21,9 e 20,9 segundos para as concentrações de 16, 18 e 20g de inibidor/ 350mL de água, respectivamente), ou seja, menor a quantidade de água livre presente, ocasionada por uma maior interação entre a água e a argila e, por isso, esses inibidores não atuam de forma eficiente quando comparado às demais composições contendo com os inibidores isentos de cloro. Deve-se destacar também que todos os inibidores, em todas as concentrações estudadas, apresentaram resultados de tempo de sucção bastante inferiores quando comparados à exposição da argila em uma solução composta apenas de água, o que confirma a atuação eficiente dos aditivos no controle da expansão.

O alto valor de tempo de sucção capilar para a solução contendo KCl é compatível com o valor obtido por Nascimento *et al.* (2009), no qual a solução aquosa contendo este inibidor na presença de argila reativa apresentou o desempenho menos efetivo no controle da interação da argila com a água, ou seja, que tal inibidor apresentou o maior valor de tempo de sucção capilar dentre os quatro inibidores estudados pelos autores, tendo o mesmo apresentado um tempo de 33,5 segundos para a solução com a menor concentração do inibidor.

De forma geral, foi observada a mesma tendência para as soluções de inibidores expostas a argila Cloisite, ou seja, o aumento da concentração de inibidor promoveu uma redução no tempo de sucção, contudo os valores do tempo de sucção para a Cloisite foram superiores aos obtidos em relação à Brasgel PA. Esta ocorrência provavelmente está relacionada à maior reatividade que a argila Cloisite apresenta, promovendo uma maior interação água-argila. O citrato de potássio novamente se apresentou como o inibidor que promoveu um maior declínio nos tempos de sucção obtidos com o aumento da concentração da solução.

Observou-se uma significativa redução nos valores dos tempos de sucção das soluções que contém inibidores perante a solução da argila Cloisite na presença de água que foi de 154 segundos.

A partir da análise conjunta dos resultados obtidos de determinação de água livre por sucção capilar pode-se constatar a efetiva ação dos inibidores estudados no controle da hidratação de argilas reativas por meio dos ensaios. Deve-se destacar também que os inibidores isentos de cloro em sua composição se mostraram mais eficazes no controle desse fenômeno, já que os mesmos apresentaram valores inferiores no tempo de sucção quando comparados com as soluções contendo sal de cloreto. Este fato pode estar também relacionado aos menores valores de pressão osmótica que os sais isentos de cloro apresentam fazendo com que não haja uma migração favorável da água para fora da formação reativa.

#### **4.2.3. Teste de inibição bentonítica**

O teste de inibição bentonítica foi realizado para as argilas Brasgel PA e Cloisite e os resultados podem ser observados por meio das Figuras 54 e 55, respectivamente. As Tabelas 9 e 10 também retratam o mesmo ensaio por meio das leituras do viscosímetro a 3rpm para o teste de inibição bentonítica em relação à argila Brasgel PA e Cloisite, respectivamente.

As Tabelas auxiliam na elucidação dos resultados, apresentando os valores de leitura no viscosímetro para cada acréscimo de massa das argilas estudadas, mostrando claramente o comportamento de cada um dos inibidores ao longo da duração do teste. Este teste promove a simulação da incorporação de argilas em um fluido de perfuração, assim como ocorre durante a perfuração de formações sensíveis à água utilizando fluidos de perfuração aquosos.

Figura 54- Teste de inibição bentonítica em relação à argila Brasgel PA para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio.

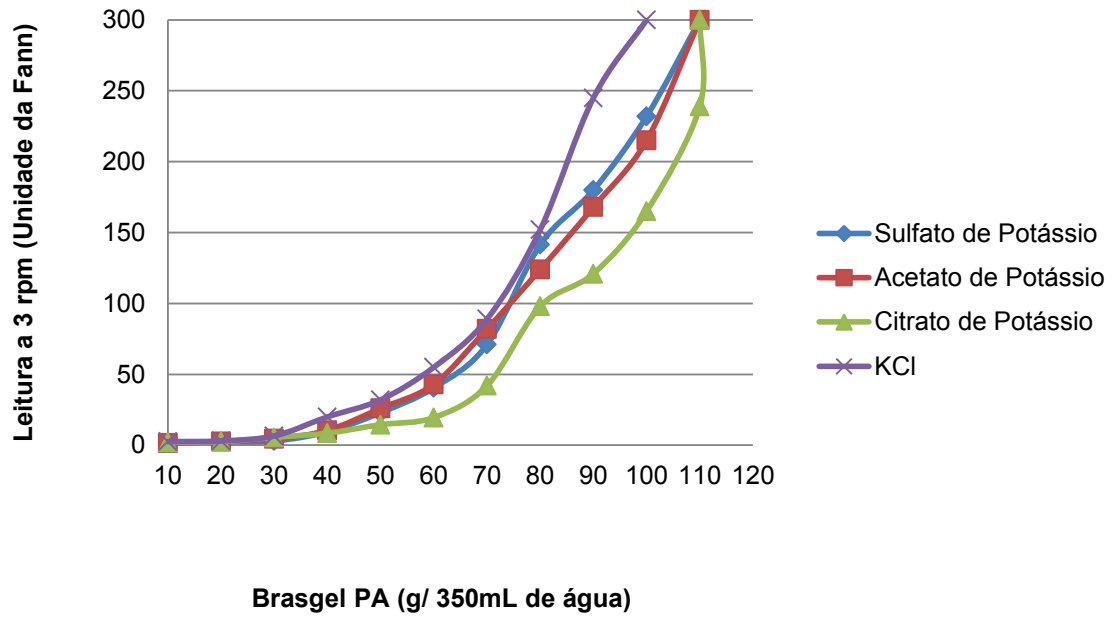


Tabela 10 – Leituras do viscosímetro a 3rpm para o teste de inibição bentonítica em relação à argila Brasgel PA para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio.

<b>Concentração (g/350 mL de água)</b>	<b>Valor da leitura a L3</b>			
	<b>Sulfato de potássio</b>	<b>Acetato de potássio</b>	<b>Citrato de potássio</b>	<b>Cloreto de potássio</b>
<b>10</b>	2,0	1,5	2,0	2,5
<b>20</b>	2,5	2,5	2,5	3,0
<b>30</b>	3,0	4,5	5,5	6,5
<b>40</b>	9,5	10,5	8,5	20,0
<b>50</b>	23,0	26,0	14,5	32,0
<b>60</b>	40,5	43,0	19,5	55,0
<b>70</b>	71,0	82,0	42,0	72,0
<b>80</b>	141,5	124,0	98,0	152,0
<b>90</b>	180,0	168,0	121,0	245,0
<b>100</b>	232,0	215,0	165,0	300,0
<b>110</b>	300,0	300,0	239,0	300,0
<b>120</b>	300,0	300,0	300,0	300,0

O desempenho dos inibidores de controle de expansão isentos de cloro foi comparado principalmente com o desempenho apresentado pelo cloreto de potássio. A partir da Figura 54 e da Tabela 10, pode-se observar que os inibidores isentos de cloro apresentaram excelentes propriedades inibitivas quando em comparação com o cloreto de potássio. Este fato indica que os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio e citrato de potássio apresentam uma maior capacidade de inibição de formações reativas e isso se reflete na capacidade das soluções que contém estes inibidores de suportarem maiores concentrações de argilas até o ponto de limitação que o teste apresenta (300rpm).

Observa-se que o aumento do teor de argila promove aumento dos valores das leituras obtidas para o conjunto solução com inibidor e argila, esse comportamento está relacionado com o fato de que a solução aquosa com sal disponibiliza certa quantidade de cátions que promovem a inibição da hidratação por meio da fixação por adsorção de tais cátions na superfície da argila, contudo, a medida que o teor de argila é adicionado menos cátions estarão disponíveis na solução aquosa, resultando assim, em uma maior interação de água-argila devido ao esgotamento de cátions na solução aquosa. Esse resultado se apresenta condizente com os estudos apresentados por Zhong *et al.* (2011), no qual o rendimento dos inibidores reduziu drasticamente com o aumento progressivo da concentração dos teores de argila. Ainda segundo o mesmo autor, o uso de inibidor é bastante efetivo no ensaio, pois, para o ensaio de argila bentonítica apenas com água o valor aferido máximo foi atingido numa concentração de argila de 20g/ 350 ml de água.

Os resultados observados na Figura 54, bem como na Tabela 10, indicam novamente que o citrato de potássio se apresentou como o inibidor mais efetivo no controle da hidratação da argila Brasgel PA, pois, o mesmo apresentou leituras com valores inferiores em relação aos demais inibidores para o mesmo aumento gradativo da concentração de argila na solução. Essa constatação pode ser explicada pelo fato de que quanto menor for à interação argila-água, mais água livre a solução apresenta. Assim, menor será o valor de rotação obtido e, conseqüentemente, maior foi a efetividade do inibidor utilizado no controle da expansão.

O melhor resultado apresentado pelo citrato de potássio pode estar relacionado ao fato do seu grupo aniônico reagir de modo diferenciado com os argilominerais devido a um ajuste geométrico favorável de sua estrutura às unidades do reticulado cristalino dos argilominerais.

Figura 55- Teste de inibição bentonítica em relação à argila Cloisite para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio.

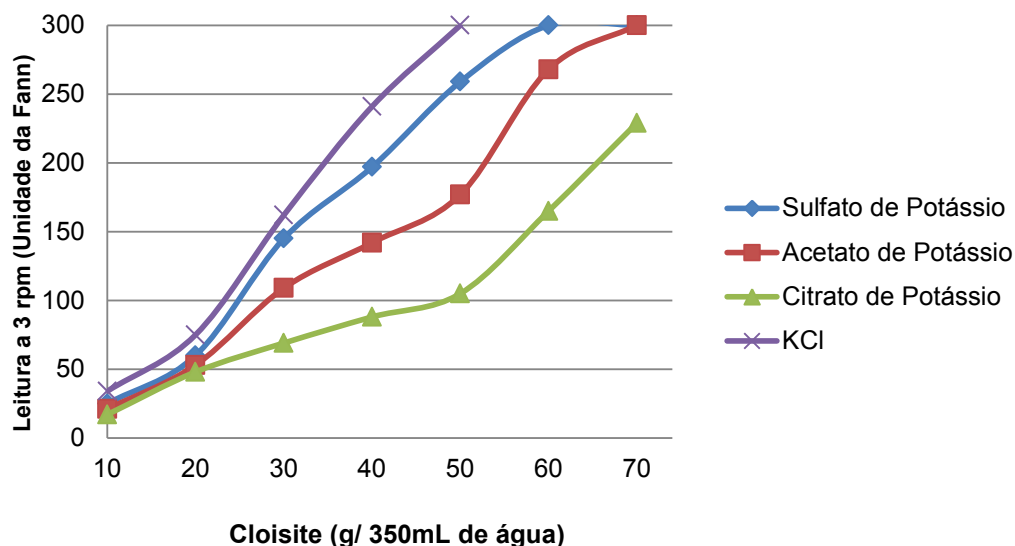


Tabela 11 - Leituras do viscosímetro a 3rpm para o teste de inibição bentonítica em relação à argila Cloisite para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio.

Concentração (g/350 mL de água)	Valor da leitura a L3			
	Sulfato de potássio	Acetato de potássio	Citrato de potássio	Cloreto de potássio
10	25,0	21,0	17,0	34,0
20	60,0	53,0	48,0	75,0
30	145,0	109,0	69,0	162,0
40	197,0	142,0	88,0	241,0
50	259,0	177,0	105,0	300,0
60	300,0	268,0	165,0	300,0
70	300,0	300,0	229,0	300,0

Para uma análise semelhante em relação à Figura 55 e a Tabela 11, observa-se que a argila Cloisite apresenta comportamento semelhante ao observado para a Brasgel PA frente aos inibidores de hidratação. Contudo, é importante ressaltar mais uma vez que foi observado menor controle de hidratação por parte dos inibidores para a argila Cloisite em relação ao obtido para a argila Brasgel PA. Este comportamento pode ser explicado por meio da maior reatividade que a primeira apresenta. A solução contendo o inibidor citrato de potássio, mais uma vez, se mostrou mais efetiva no controle da interação água-argila, o que pode ser comprovado por meio das leituras para 3rpm na concentração de argila de 50 g/ 350 mL de água, que foram de 259, 177, 105 e 300rpm, respectivamente para o sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio. Estes resultados também indicam que o cloreto de potássio se comportou como o inibidor que atuou de forma menos eficiente quando comparado aos demais inibidores.

Sabe-se da importância da capacidade de um inibidor controlar a incorporação de argila da formação para o fluido, evitando danos à formação e promovendo uma manutenção das propriedades reológicas do fluido. Deste modo, a avaliação da capacidade de inibição bentonítica se configura como um ensaio simples e útil para a avaliação de inibidores de inchamento de formações reativas. A partir do exposto, pode-se apontar o citrato de potássio como o inibidor que apresentou comportamento mais efetivo, configurando assim, como o melhor inibidor de controle de expansão em relação ao referido ensaio.

A partir de uma análise conjunta dos ensaios realizados para a seleção das melhores concentrações dos inibidores de inchamento de argilas (teste de inchamento, determinação de água livre por sucção capilar e inchamento bentonítico), pode-se sugerir que a melhor concentração a ser estudada e aplicada para os fluidos de perfuração a serem desenvolvidos é a de 20g de

inibidor/ 350mL de água. Pode-se também destacar que há um forte indício que o citrato de potássio se comportará como o inibidor mais efetivo no controle de expansão para os demais ensaios de avaliação das propriedades inibitivas dos fluidos de perfuração. Tal fato está muito provavelmente relacionado a uma menor atividade química da água que soluções que contém esse inibidor apresentam em relação aos demais inibidores utilizados.

#### **4.2.4 Conclusões Parciais- ETAPA II**

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que:

- o aumento da concentração dos inibidores promoveu maior controle de hidratação devido a atividade química do sal na solução.
- a concentração que apresenta os melhores resultados para os inibidores estudados (sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio) foi a de 20g/ 350mL de água.
- o inibidor que apresentou o melhor desempenho foi citrato de potássio, esta eficácia está relacionada com a baixa atividade química e pela inibição física apresentada pelo inibidor;
- os inibidores isentos de cloro (sulfato de potássio, acetato de potássio e citrato de potássio) apresentaram resultados superiores ao inibidor contendo cloro em sua composição e,
- as soluções contendo os inibidores sem a presença de cloro apresentaram menor pressão osmótica do que as soluções com inibidor contendo cloro (cloreto de potássio), o que permite uma migração favorável da água para fora da formação reativa promovendo menor inchamento e justificando o melhor desempenho dos inibidores propostos.



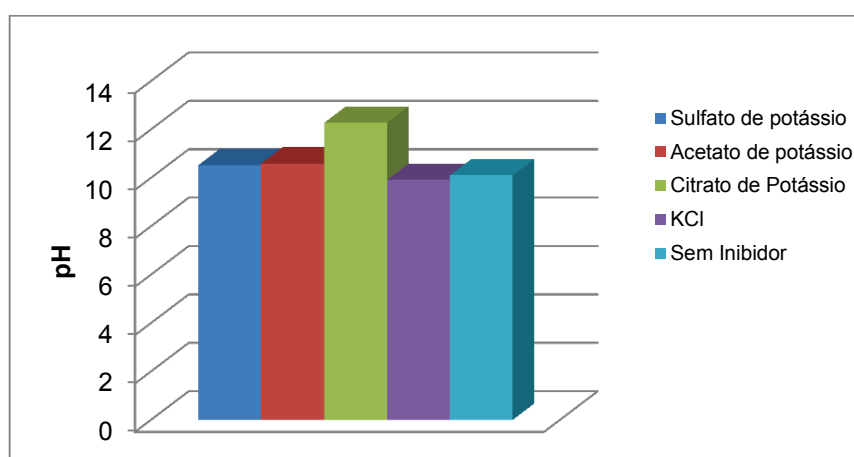
### 4.3 Determinação das propriedades química, físicas, reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração- ETAPA III

A avaliação da presença do inibidor no fluido é realizada a partir de comparativos realizados entre as propriedades apresentadas por fluidos contendo inibidores de expansão e na ausência dos mesmos por meio dos ensaios de densidade, pH, comportamento reológico e de filtração.

#### 4.3.1 Medidas de pH dos fluidos de perfuração

As medidas de pH realizadas para os fluidos de perfuração inibidos com sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio, cloreto de potássio e sem inibidor, estão apresentadas na Figura 56.

Figura 56- Valores da propriedade física de pH dos fluidos de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor.



Os diferentes valores de pH obtidos para os fluidos preparados com os inibidores à base de potássio podem provavelmente ser explicados pelo fato dos sais que foram adicionados com a função de inibidores de expansão, apresentarem ou não hidrólise, já que este fenômeno gera um aumento leve no pH. O sulfato de potássio não gera hidrólise, enquanto que o citrato de potássio gera hidrólise (Magalhães, 2011). A partir das medidas de pH realizadas e expostas na Figura 56 pode-se afirmar que a ocorrência de hidrólise promove alteração do pH dos fluidos, o que pode ocasionar em uma modificação das propriedades reológicas de cada um dos fluidos, explicando assim, a possibilidade de alterações das viscosidades em função da natureza dos inibidores utilizados.

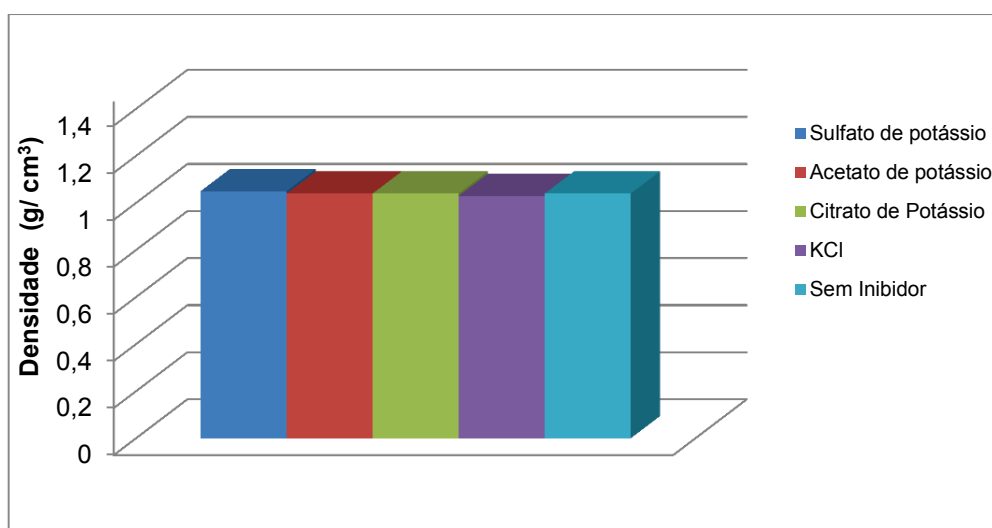
De acordo com Lucena *et al.* (2011c), o pH é fator influente nas propriedades relacionadas ao desempenho do fluido a partir de valores acima de 10. Desta forma, os fluidos que apresentam valores de pH superiores a este provavelmente apresentarão alterações no desempenho reológico.

#### **4.3.2 Medidas de densidade**

As medidas de densidade realizadas para os fluidos de perfuração inibidos com sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio, cloreto de potássio e sem inibidor, estão apresentadas na Figura 57.

Segundo Carvalho e Santos (2004), o fluido de perfuração é projetado para evitar acidentes, visando contrabalancear a pressão natural das formações rochosas. Como já relatado, um equilíbrio apropriado deve ser obtido, no qual a pressão do fluido de perfuração contra as paredes do poço seja suficiente para contrabalancear a pressão exercida pelas formações rochosas, porém este valor não pode ser muito alto para não danificar a formação. A pressão dos fluidos depende basicamente de sua densidade. Deste modo, os resultados apresentados por cada um dos fluidos em relação a esta propriedade influenciam diretamente no seu bom desempenho.

Figura 57- Valores da propriedade física de densidade dos fluidos de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor.



A partir da medida da densidade é que se conhece o peso do fluido e quanto de pressão esse fluido pode exercer. É o peso do fluido, ou seja, a pressão que ele exerce na formação, que impedirá que os fluidos indesejáveis migrem para o interior do poço.

Pode-se observar que os fluidos estudados apresentam valores muito próximos de densidade 1,04; 1,04; 1,03 e 1,04g/ cm<sup>3</sup>, para o sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio, respectivamente, essa conclusão é importante, pois, indica que a natureza do inibidor não influencia de modo mais incisivo no peso do fluido de perfuração.

De acordo com estudo realizado por Kirschner *et al.* (2011), a densidade de um fluido de perfuração polimérico contendo a mesma concentração de calcita empregada na formulação do fluido estudado apresentou valores entre 1,03 e 1,055 g/ cm<sup>3</sup>. Deste modo, observa-se que os valores de densidade obtidos neste

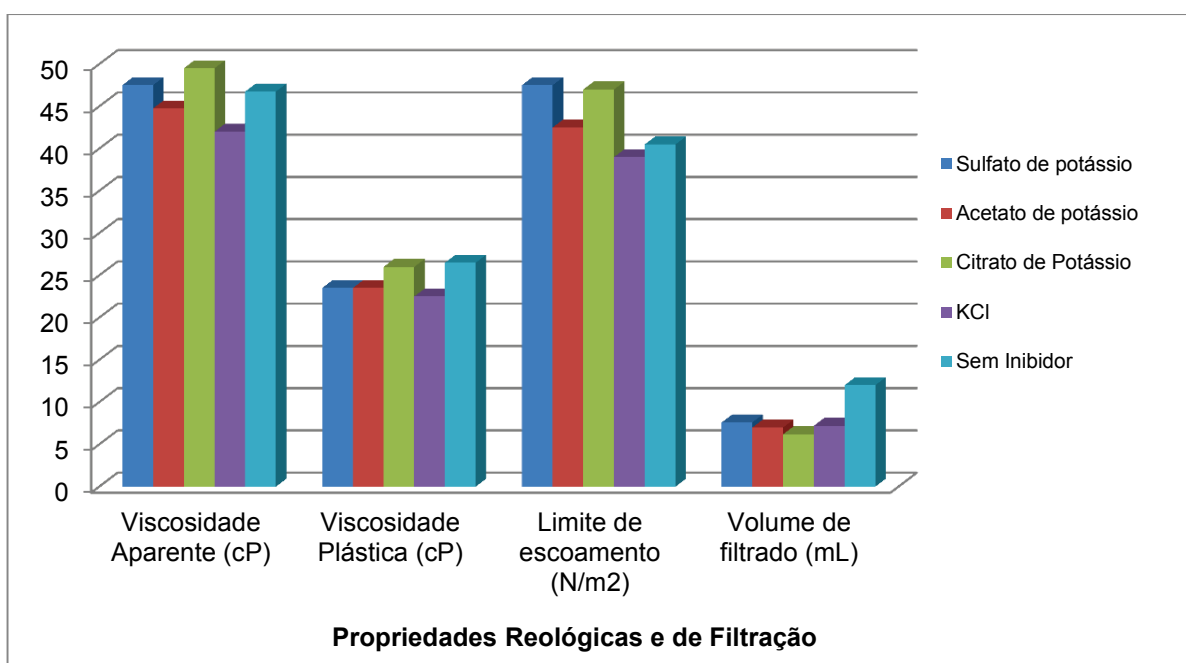
trabalho foram condizentes com o observado por outros autores para fluidos com composições semelhantes. Portanto, pode-se afirmar que o acréscimo dos inibidores não influencia de modo acentuado essa propriedade do fluido de perfuração, podendo assim ser utilizado com segurança em operações de perfuração de poços de petróleo.

#### **4.3.3 Propriedades reológicas e de filtração**

As propriedades reológicas (viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE)) e de filtração (volume do filtrado (VF)), obtidas para os fluidos de perfuração poliméricos, estão apresentadas na Figura 58.

A partir da análise da Figura 58 pode-se observar primeiramente que os fluidos contendo inibidor apresentam valores das propriedades reológicas com valores semelhantes aos fluidos sem a presença deste aditivo. Tal observação é importante pelo fato do inibidor, segundo Farias *et al.* (2009), ter como função promover a redução do grau de expansão de uma formação reativa a ser perfurada, sem que altere de modo mais acentuado as propriedades relacionadas ao desempenho dos fluidos. Deste modo, observa-se que a presença do inibidor em geral, não promove alterações consideráveis nas propriedades reológicas e de filtração.

Figura 58- Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor.



Pode-se observar que as propriedades apresentadas pela maioria dos fluidos formulados foram condizentes com o utilizado largamente nas perfurações de formações reativas, ou seja, que os fluidos preparados com os inibidores de expansão isentos de cloro, apresentaram propriedades reológicas e de filtração semelhantes e para alguns casos melhores que os fluidos preparados com o inibidor KCl. Este comportamento pode indicar que é possível o desenvolvimento de um fluido de perfuração aquoso inibido com inibidores isentos de cloro e de desempenho compatível com as apresentadas pelos fluidos utilizados comercialmente, sendo os fluidos preparados com citrato de potássio, os que apresentam as melhores propriedades reológicas e de filtração.

Em relação aos valores de VF, foi observado que os fluidos inibidos isentos de cloro apresentaram resultados muito próximos ou inferiores ao apresentado pelo fluido com a mesma concentração do inibidor KCl, o que indica um bom desempenho destes fluidos em relação a esta propriedade.

Para o volume de filtrado, observou-se que o fluido inibido com citrato de potássio obteve baixo valor de volume de filtrado, o que pode ser explicado pela natureza do inibidor (que apresenta um valor de pH mais elevado do que o pH apresentado pelos fluidos constituídos pelos demais inibidores), esse maior valor de pH, produz uma maior retenção da água no fluido, já que devido ao maior valor de pH a viscosidade é aumentada e a mesma explica os menores valores de volume de filtrado.

Uma sutil diferença entre o comportamento reológico e de filtração dos fluidos isentos de cloro foi observada, e, tal fato pode ser explicado pela natureza de cada um dos aditivos (sulfato de potássio, acetato de potássio e citrato de potássio) adicionados ao fluido. Provavelmente, a pequena diferenciação de comportamento pode estar relacionada com a relação sinérgica que ocorre entre os aditivos constituintes das formulações dos fluidos de perfuração e cada um dos inibidores (LUCENA, 2012b).

#### **4.3.4 Conclusões Parciais- ETAPA III**

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que:

- o valor de pH apresentado pelo citrato de potássio pode conduzir a alterações nos valores das viscosidades dos fluidos contendo este inibidor;
- as densidades obtidas para todos os inibidores estudados foram condizentes aos valores necessários para manter a estabilidade do poço;
- as propriedades reológicas dos fluidos de perfuração inibidos indicaram que a presença do inibidor não influi fortemente no desempenho do fluido de perfuração quando comparado ao desempenho do fluido sem inibição química;

- o citrato de potássio apresenta valores de viscosidades superiores ao dos demais fluidos preparados, esse comportamento é explicado pelo valor do seu pH superior a 10 e,
- o incremento da viscosidade promove uma maior retenção de água o que resulta no baixo valor de volume de filtrado observado para o fluido preparado com citrato de potássio.

## **4.4 Determinação da propriedade inibitiva dos fluidos de perfuração- ETAPA IV**

Para avaliar a eficiência dos fluidos desenvolvidos no controle da expansão de formações reativas foi realizado o ensaio de dispersibilidade.

### **4.4.1 Ensaio de dispersibilidade**

As amostras dos folhelhos (F1 a F13) foram submetidas aos testes de dispersibilidade com fluidos contendo os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio, cloreto de potássio e um fluido sem a presença de inibidor de inchamento na concentração estabelecida pelos ensaios realizados (Figuras 59 a 61).

A dispersibilidade de folhelhos em um fluido de perfuração é função do tamanho da partícula do folhelho, da viscosidade e propriedades inibitivas do fluido de perfuração, aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula de folhelho e diminui com o incremento da viscosidade do fluido de perfuração. No entanto, viscosidades aparentes acima de 25cP mantêm taxas de dispersão praticamente constantes. Quanto maior for o valor da dispersibilidade maior é a interação água-folhelho. Deste modo, valores baixos desta propriedade são desejáveis.



Figura 59- Ensaio de dispersibilidade de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor para os folhelhos F1, F2, F3 e F4.

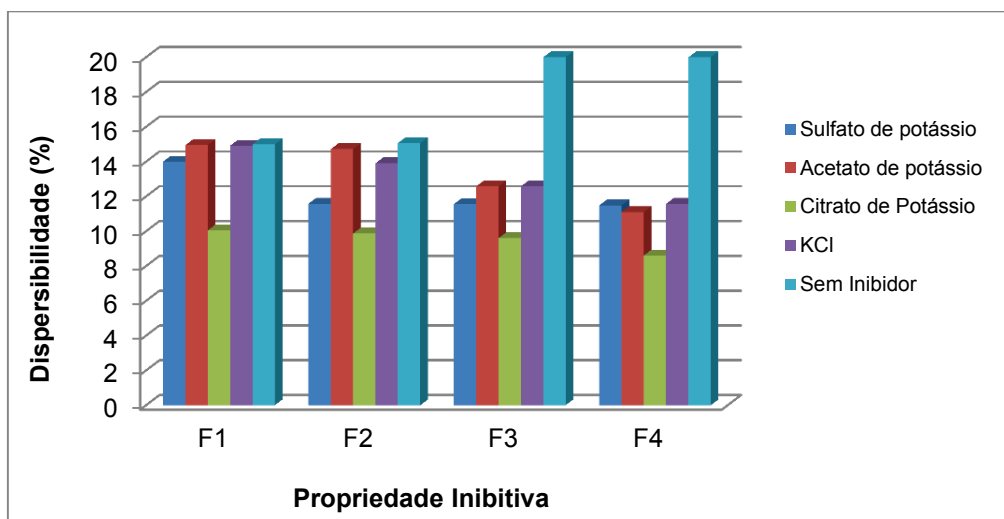


Figura 60- Ensaio de dispersibilidade de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor para os folhelhos F5, F6, F7 e F8.

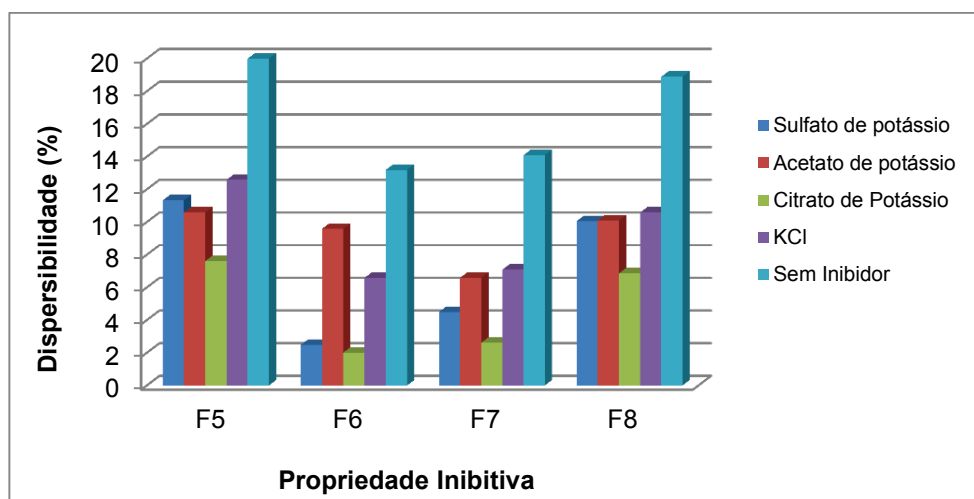
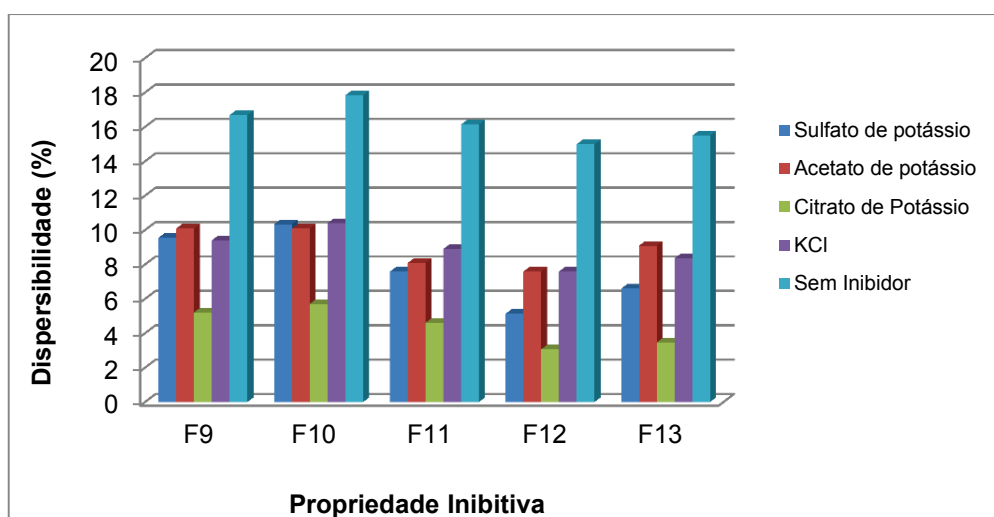


Figura 61- Ensaio de dispersibilidade de perfuração preparados com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio e para o fluido de perfuração sem a presença do inibidor para os folhelho F9, F10, F11, F12 e F13.



Pode-se verificar o percentual disperso medido dos fluidos contaminados com o folhelho por meio das Figuras 59 a 61, nas quais se observou baixos graus de dispersibilidade do folhelho na presença dos fluidos contendo os inibidores isentos de cloro, principalmente quando comparados com os valores obtidos para os fluidos sem a presença do inibidor, indicando, assim, o bom desempenho destes aditivos na sua função primordial que é o controle da hidratação e consequente contenção da dispersibilidade.

Observou-se que o uso de fluido de perfuração com citrato de potássio como inibidor em folhelhos apresentou menor grau de dispersão para todas as amostras estudadas, atingindo o valor de 2,01% para o folhelho F6. Este resultado de baixa dispersibilidade para esse folhelho em especial é condizente com os ensaios realizados no decorrer do trabalho, pois, o menor grau de dispersão foi obtido para o folhelho com menor potencial de reatividade e fazendo-se uso do fluido com

melhor desempenho no controle de expansão, já que segundo Suguio (2003) folhelhos escuros tem alto teor de carbonato em sua composição (como comprovado também pela caracterização realizada), apresentando assim, uma baixa tendência ao inchamento, ou seja, a um baixo valor de dispersibilidade, também observa-se o mesmo comportamento para o folhelho F11.

A atividade de folhelhos e fluidos é de extrema importância para determinar o fluxo de água. A partir dessas informações pode-se indicar, que a presença do inibidor acarreta em um aumento na concentração de sal no fluido, o que faz com que ele apresente uma atividade de água menor do que a observada na formação, promovendo assim, o fluxo da formação para o fluido, o que resulta numa diminuição da dispersibilidade com o uso do inibidor de inchamento.

A correlação entre os resultados obtidos para os ensaios que avaliam as propriedades inibitivas e a caracterização as amostras estudadas, indica que as amostras que apresentaram maiores valores de CTC e AE e que indicaram apresentar teor de argila do tipo esmectita (por meio dos ensaios de ATD, TG, FRX e DRX) em sua composição foram as que apresentaram os maiores valores de dispersibilidade (amostras F1, F2, F3, F4, F5 e argilas Brasgel PA e Cloisite). Tal resultado está de acordo com os estudos e análises realizadas pelo fato de que os folhelhos são formações geológicas compostas por altos teores de argilas que tendem a hidratação, espera-se assim que o mesmo apresente inchamento mais evidente para as amostras nas quais o teor de matéria sensível à água é mais elevado.

A partir do exposto acima, observa-se que as amostras F1, F2, F3, F4 e F5 (Figuras 59 e 60) foram as que apresentaram maiores valores de dispersibilidade. O ensaio correlacionou-se com a caracterização realizada para cada uma destas amostras, ou seja, as amostras com maiores teores de argilominerais hidratáveis, foram os que apresentaram uma dispersibilidade ligeiramente mais acentuada.

Os valores da dispersibilidade apresentadas por essas amostras indicadas anteriormente como as mais reativas podem ser analisadas por meio da Tabela 12.

Tabela 12 - Dispersibilidade (em %) para as amostras F1, F2, F3, F4 e F5 na presença de fluidos de perfuração com os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio.

<b>NOME DA AMOSTRA</b>	<b>Sulfato de potássio</b>	<b>Acetato de potássio</b>	<b>Citrato de potássio</b>	<b>Cloreto de potássio</b>	<b>Sem inibidor</b>
<b>F1</b>	13,99	14,44	10,04	14,91	23,99
<b>F2</b>	11,59	14,72	9,87	13,91	23,07
<b>F3</b>	11,56	12,59	9,60	12,59	21,59
<b>F4</b>	11,48	11,10	8,61	11,59	20,34
<b>F5</b>	11,34	10,59	7,60	12,58	19,49

Pelos dados contidos na Tabela 12, pode-se indicar que o citrato de potássio novamente se mostrou o mais efetivo no controle de inchamento das amostras em geral. Este resultado confirma que a efetividade do inibidor citrato de potássio pode estar atrelada a várias características que o mesmo apresenta como maior valor de pH, que promove aumento da reologia do fluido e por consequência diminui a interação entre o folhelho e o fluido, assim como também que a alta capacidade de controle de hidratação deste inibidor pode ser proveniente também da inibição física promovida pelo contra-íon que apresenta três sítios ativos aniônicos.

Pode-se observar também que a dispersibilidade apresentada pelas amostras F6, F7, F8, F9, F10, F11, F12 e F13, também apresenta resultados condizentes com suas caracterizações, já que as mesmas apresentam valores de dispersibilidade inferiores aos das amostras com teor de argilominerais reativos

em sua composição. Contudo, é importante destacar que o uso de fluidos inibidos promoveram uma diminuição dos valores de dispersibilidade dessas amostras, o que pode ser um indicativo de que os inibidores são eficientes não só no controle da hidratação, mas que também apresentam efetividade na diminuição da dispersibilidade de amostras não reativas.

#### **4.4.2 Conclusões Parciais**

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que:

- o fluido preparado com o inibidor citrato de potássio apresentou o menor grau de dispersão para todas as amostras de folhelhos e de argilas estudadas. Este desempenho pode ser atribuído as várias características que o mesmo apresenta como, maior valor de pH, que promove um aumento da reologia do fluido diminuindo a interação entre o folhelho e o fluido, assim como também pela alta capacidade de controle de hidratação deste inibidor conferida pela inibição física promovida pelo contra-íon do mesmo que apresenta três sítios ativos aniônicos;

- as amostras que apresentaram baixa reatividade de acordo com a caracterização realizada (F6, F7, F8, F9, F10, F11, F12 e F13) exibiram diminuição dos valores de dispersibilidade, indicando que a incorporação de inibidor no fluido pode além de controlar a inibição promover a diminuição de dispersibilidade de amostras não reativas e,

-a caracterização das amostras permitiu determinação do potencial reativo das amostras estudadas e atuou como ferramenta indispensável na avaliação do comportamento das amostras frente à hidratação, correlacionando-se perfeitamente com o ensaio de dispersibilidade realizado.

---

## **Capítulo 5**

---

### **5. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Com o objetivo de estudar e avaliar a eficiência de fluidos de perfuração aquosos inibidos e isentos de cloro no controle da hidratação de amostras de formações de folhelhos de várias regiões do país, conclui-se que:

- de acordo com a caracterização das amostras estudadas, os folhelhos que indicam presença esmectita em sua composição, de acordo com os ensaios de FRX e DRX, apresentaram reatividade de moderada a alta de acordo com o ensaio de capacidade de troca de cátions, área específica, além de comportamentos térmico e termogravimétrico aproximados ao apresentado pelos argilominerais do grupo das esmectitas;
- para os ensaios de caracterização dos folhelhos pode-se constatar que os folhelhos F1, F2, F3, F4 e F5, e as argilas reativas Brasgel PA e Cloisite apresentam características que indicam a reatividade das amostras;
- os ensaios de avaliação da eficiência dos inibidores químicos indicaram que a concentração que apresenta os melhores resultados para todos os inibidores estudados foi a de 20g/ 350mL de água e que o inibidor citrato de potássio se apresentou como o de melhor desempenho pode-se indicar também que inibidores isentos de cloro apresentaram resultados superiores no comparativo ao desempenho do inibidor contendo cloro em sua composição;
- os fluidos preparados com os inibidores de expansão isentos de cloro apresentaram propriedades reológicas e de filtração semelhantes. Este semelhante desempenho apresentado se

configura como uma importante conclusão, pois, indica a possibilidade do desenvolvimento de um fluido de perfuração aquoso inibido com inibidores isentos de cloro com desempenho compatível com fluidos utilizados comercialmente;

- os fluidos preparados com inibidores de inchamento promoveram de modo geral, redução nos valores de dispersibilidade das amostras estudadas. O citrato de potássio apresentou o menor grau de dispersão para todas as amostras estudadas e,
- conclui-se que a caracterização das amostras se comporta como indicador da susceptibilidade ao inchamento das mesmas, esse indicador é confirmado pela relação estabelecida com a propriedade inibitiva, pois, as amostras que apresentaram caracterização com indícios de presença de argilomineral reativo foram as que apresentaram maior sensibilidade à presença de água.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando contribuir para pesquisas futuras que permitam a continuação do trabalho, sugerem-se os seguintes pontos:

-O aprofundamento dos estudos sobre inchamento de formações reativas, desenvolvendo um sistema que simule as condições dos folhelhos em poço, tanto de temperatura quanto de pressão. Isto se torna necessário para quantificar os efeitos destas variáveis na interação folhelho-fluido.

- Ampliar os estudos com outros aditivos inibidores isentos de cloro visando aumentar a gama de produtos destinados a esta função;

-Realizar o ensaio de inchamento bentonítico fazendo uso de fluidos de perfuração em contato com as amostras;

- Avaliação dos fluidos inibidos através do estudo de grau de inchamento de folhelhos por ensaios de *Linear Swell Meter* para as composições de fluidos inibidos desenvolvidos;

- Avaliar a ação de controle de dispersibilidade que os inibidores estudados apresentaram e,



- Averiguar a biodegradabilidade dos inibidores estudados para comprovação da segurança ambiental dos fluidos inibidos isentos de cloro.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALBANO, G. C., FAGUNDES, F. P., DA SILVA, Í. G. M., ARAÚJO, B. A. B. D., BALABAN, R. C., **Avaliação dos parâmetros cinéticos de inchamento de argilas bentoníticas em fluidos aquosos**, Anais do 6º PDPETRO, Florianópolis, SC, 2011.

AL-BAZALI, T. M., **The consequences of using concentrated salt solutions for mitigating wellbore instability in shales**, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 80, p. 94–101, 2012

AL-BAZALI, T. M., AL-MUDHI, S., CHENEVERT, M. E., **An Experimental Investigation of the Impact of Diffusion Osmosis and Chemical Osmosis on the Stability of Shales**, Journal of Petroleum Science and Technology, v. 29, p. 312-323, 2011.

ALBUQUERQUE, A. C. C., VIANNA, A. M.; PENNA, M. O., SOUZA, L. S., OLIVEIRA, R. M. S., KRUGER, V. A. N., BRANCO, M. A., VALERIO, R. R., MOTA, V. C., **Biodegradação de Fluido de Perfuração X Condições Operacionais**, 26º Congresso Brasileiro de Microbiologia, Foz do Iguaçu, PR, 2011.

AMORIM, C. L. G.; LOPES, R. T.; BARROSO, R. C.; QUEIROZ, J. C.; ALVES, D. B.; PEREZ, C. A.; SCHELIN, H. R., **Effect of clay-water interactions on clay swelling by X-ray diffraction**. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research , v. 580, p. 768-770, 2007.

AMORIM, L.V., CAMPOS, L. F. A., FERREIRA, H. C., **Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração. Parte I: composições binárias.** Cerâmica (São Paulo. Impresso), São Paulo, v. 52, n.321, p. 69-75, 2006.

AMORIM, L. V., GOMES, C. M., SILVA, F. L. H., LIRA, H. L., FERREIRA, H. C., **Estudo reológico de fluidos de perfuração à base de água: Influência do teor de sólidos, velocidade e Tempo de Agitação,** Águas Subterrâneas, v. 19, n. 1, p. 75-85, 2005.

ANDERSON, R.L., RATCLIFFE, I., GREENWELL, H.C., WILLIAMS, P.A, CLIFFE, S.P.; COVENEY, V., **Clay swelling — A challenge in the oilfield,** Earth-Science Reviews, nº 98, p. 201–216, 2010.

API, **Petroleum and natural gas industries – Field testing of drilling fluids. Part 1: water-based fluids,** 2005.

API, **Norma API Recommended Practice 13B-1,** novembro, 2003.

BAILEY, L., KEALL, M., AUDIBERT, A., LECOURTIER, J., **Effect of clay / polymer interactions on shale stabilization during drilling,** Langmuir, v. 10, p. 1544–1549, 2004.

BALTAR, C. A. M., DA LUZ, A. B., **Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo,** ISBN: 85-7227-187-2 – Rio de Janeiro: CETEM/UFPE, 91 p, 2003.

BASSI, G.L., FEDERICI, F.T.B.; BOSSI, T., MERLI, L., VIGANO, L., BOTTARELLO, L., **Swelling Inhibitors for Clays and Shales**, Patent application USPC Class: 507131, Houston, U.S.A, 2009.

BATISTA, A. P. S.; MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati - PB**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3 (2009) 64-71.

BLACHIER, C., MICHOT, L., BIHANNIC, I., BARRES, O., JACQUET, A., MOSQUET, M., **Adsorption of polyamine on clay minerals**, Journal of Colloid and Interface Science, nº 336, p. 599–606, 2009.

BOURGOYNE Jr, A.T., MILLHEIM, K.K., CHENEVERT, M.E., YOUNG Jr, F.S., **Applied drilling engineering**. 2 Ed. Richardson, Texas, Society of Petroleum Engineers, 1991.

CAMPOS, L. F. A. **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo**, Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, 2007.

CARDOSO, J. J. B., **Estudo do inchamento de bentonitas sódicas e avaliação do desempenho de inibidores pela difração de raios X**, 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2005.

CARTER D. J., OGDEN, M. I., ROHL, A. L., Mechanisms of dye incorporation into potassium sulfate: Computational and experimental studies, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 9283-9289, 2007.

CARVALHO, A. L., SANTOS, J. N., **Processamento de lamas de perfuração lamas a base de água e lamas a base de óleo**, IV Workshop do PRH 16, Itajubá, MG, 2004.

CELIK, H., **Tecnological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry**, Applied Clay Science, v. 50, p. 245-254, 2010.

CHENG, H., LIU, Q., ZHANG, J., YANG, J., FROST, R. L., **Delamination of kaolinite–potassium acetate intercalates by ball-milling**, Journal of Colloid and Interface Science, v.348, p. 355-369, 2010.

CHESSER, B.G., **Design considerations for an inhibitive, stable water-based mud system**.SPE Paper 14757, IADC/SPE Drilling Conference, 1987.

CHURCHMAN, G.J., **Formation of complexes between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbentes for non-ionic and anionic pollutants**, Applied Clay Science, vol. 21, 2002.

CUNHA, F. W., PRETTO, T. R., MENEZES, E. W., CALDAS, E. M., BENVENUTTI, E.V., COSTA, T. M. H., DIAS, S. L. P.; ARENAS, L. T., **Síntese de carbono cerâmico contendo nanopartículas de prata e sua aplicação na redução do peróxido de hidrogênio**, I Workshop de materiais híbridos funcionais, Rio Grande do Sul, RS, 2013.

CYGAN, R.T., GREATHOUSE, J.A., HEINZ, H., KALINICHEV, A.G., **Molecular models and simulations of layered materials**. Journal of Materials Chemistry, v.9, p. 2470–2981, 2009.

DARLEY, H.C.H., GRAY, G.R., **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. Gulf Publishing Company, SPE/IADC Paper 92367, SPE/IADC Drilling Conference.Fifth Edition, 1988

DIAZ-PEREZ, A., CORTES-MONROY, I., ROEGIERS, J.C., **The role of water/clay interaction in the shale characterization**, Journal of Petroleum Science and Engineering, nº 58, p. 83–98., 2007

DOMINIJANNI, A., MANASSERO, M., **Modelling the swelling and osmotic properties of clay soils. Part I: The phenomenological approach**. International Journal of Engineering Science, v. 51, p. 32–50, 2012.

DURAND, C., FORSANS, T., RUFFET, C., AUDIBERT, A., Influence of clays on borehole stability, **Reveu de L’Institute Français du Pétrole**, Vol. 50, nº 2, 1995.

DYE, W., D'AUGEREAU, K., HANSEN, N., OTTO, M., SHOULTS, L., LEAPER, R., CLAPPER, D., XIANG, T., **New water-based mud balances high-performance drilling and environmental Compliance**, p. 23–25, 2006.

ERZIN, Y., EROL, O., **Swell pressure prediction by suction methods**, Engineering Geology, v. 92, p. 133–14, 2007.

EWY, R. T.; STANKOVICH, R. J., **Shale-Fluid Interactions Measured Under Simulated Downhole Conditions**. SPE/ISRM Rock Mechanics Conference, SPE 78160, Irving, 10 p, 2002.

FARIAS, K.V., AMORIM, L. V., LIRA, H. L., **Desenvolvimento de fluidos aquosos para aplicação em perfuração de poços de petróleo – Parte I**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCG), v. 4.1, p. 14-25, 2009.

FERREIRA, H.S., MENEZES, H. S., FERREIRA, H. S., MARTINS, A. B., NEVES, G. A., 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.

FERREIRA, H.C., CHEN, T., ZANDONADI, A.R. & SOUZA SANTOS, P., **Correlações Lineares entre Áreas Específicas de Caulins Determinadas por Diversos Métodos - Aplicação a Alguns Caulins do Nordeste Brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte)**, Cerâmica 18 (71) 333 (1972).

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

FONTOURA, S. A. B., **Lade and Modified Lade 3D Rock Strength Criteria. Rock Mechanics and Rock Engineering**, v. 45, p. 1001-1006, 2012.

FONTOURA, S. A. B., **Geotechnical Behavior of Sedimentary Argillaceous Rocks**. 5 th ISRM International Symposium. Proceedings of the 5 th Asian Rock Mechanics Symposium, v. 1. p. 59-72, 2009.

GANG LU, J., CHUN-HUA, A., WEN XU, Z., FAN, F., CHENG, L., YING LIN, F., **Measurement and prediction of densities, viscosities, and surface tensions for aqueous solutions of potassium citrate**, Fluid Phase Equilibria, v. 327, p. 9–13, 2012.

GRAY, G. R., DARLEY, H.C.H., **Composition and properties of oil well drilling fluids**, 1981.

**GHASSEMI, A., DIEK, A., SANTOS, H.**, Influence of coupled chemo-poro-thermoelastic processes on pore pressure and stress distributions around a wellbore in swelling shale, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.67, p. 57-64, 2009.

GHOLIZADEH-DOONECHALY, N., TAHMASBI, K., DAVANI, E., **Development of high performance water-based mud formulation based on amine derivatives**, SPE Paper 121228, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Woodlands, p. 20– 22, 2009.

HAWKIES, C. D., McLELLAN, P. J., RUAN, C; MAURER, W., **Wellbore Instability in Shales: A Review of Fundamental Principles and GRI-Funded Research**, GRI Project Manager, 2000.

HORTON, D., VAN, R. V., TANCHE-LARSEN, **Surfactant additives used to retain producibility while drilling**, CA 2803542 A1, 2012.

HOWARD, S.K., **Formate brines for drilling and completion: state-of-the-art**. Paper SPE 30498 - SPE Annual Conference and Exhibition, 1995.

ISMAIL, I., HUANG, A. P., **The application of methyl glucoside as shale inhibitor in sodium chloride mud**, Jurnal Teknologi, 50, p. 53–65, 2009.

JONES, A. G., MULLIN, J. W., **Programmed cooling crystallization of potassium sulphate solutions**, Chemical Engineering Science, v. 29, p. 105- 118, 1974.



KARABORNI, S., SMIT, B., HEIDUG, W.K., URAI, J.L., VAN OORT, E., **The swelling of clays: molecular simulations of the hydration of montmorillonite**, *Science*, v. 271, p. 1102-1104, 1996.

KATTI, K.S., KATTI, D.R., **Silica–water interactions in montmorillonite using Fourier transform infrared spectroscopy: relationship to swelling and swelling pressure**, *Langmuir*, nº22, p. 532–537, 2006.

KEHEW, E.A., **Geology for Engineers and environmental scientists**, 3ª Edição, Editora Prentice Hall Englewood Cliffs, New Jersey, 2006.

KEIJZER, .J.S., HEISTER, K, LOCH, J.P.G., **Stability of clay membranes in chemical osmotic processes**, *Clays and Clay Minerals*, v. 169, p. 632-639, 2004.

KELLER, E.A., **Environmental Geology**, Eighth edition. Prentice Hall, USA, 2008.

KHODJA ,M., CANSELIER, J. P., BERGAYA, F., FOURAR, K.; KHODJA, M., COHAUT, N., BENMOUNAH, A., **Shale problems and water-based drilling fluid optimisation in the Hassi Messaoud Algerian oil field**, *Applied Clay Science*, v. 49, p 383–393, 2010.

KOMINE, H., **Predicting hydraulic conductivity of sand–bentonite mixture backfill before and after swelling deformation for underground disposal of radioactive wastes**, *Engineering Geology*, nº 114, p. 123–134, 2010.

KIRSCHNER, B. D., BARROS NETO, E. L., DANTAS NETO, A. A., **Avaliação da Estabilidade de Fluidos de Perfuração Base Água**, 6º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, 2011, Florianópolis, 2011.

LAST, N., PLUMB, D., **Managing Wellbore Stability in the Cusiana Field**. Revista The Search, for Oil & Gas in Latin America & the Caribbean, Slumberger Sureco CA., No. 2, pp. 8 – 31, 1995.

Laudo: Projeto de fluido de alta performance, solicitado pela empresa System Mud Ind. Comercio LTDA, executado pelo LAPET/ UFRN, 2011.

LEAL, C. A., NASCIMENTO, R. C. A. M., AMORIM, L. V., **Estudo de suspensões de bentonitas sob diferentes condições térmicas**. Cerâmica Industrial, v. 59, p. 115-123, 2013.

LEITE, I.F., RAPOSO, C. M. O., SILVA, S. M. L., **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas**, Revista Cerâmica, v. 54, p. 303-308, 2008.

LOMBA, R. F. T., SÁ, H. M. S., PEREZ, R. C., **Desenvolvimento de metodologia de testes para avaliação da interação folhelho-fluido de perfuração**, Organic Geochemistry, PETROBRAS, 2000.

LONG, Y., LIN, Z., XIA, M., ZHENG, W., LI, .Z., **Mechanism of HERG potassium channel inhibition by tetra-n-octylammonium bromide and benzethonium chloride**, Toxicology and Applied Pharmacology, v. 267, p. 155–166, 2013.

LOPES, L. F., SILVEIRA, B. M. O., MORENO, R. B. Z. L., **Loss circulation and formation damage control on overbalanced drilling applying different formulations of water based drill-in fluids on sandstone reservoir**, 31st

International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering OMAE, Rio de Janeiro, RJ, 2012.

LUCENA, D.V., AMORIM, L. V.; LIRA, H.L., **Analysys of the influence of lubrificante and sealant in inhibited fluids**, 22nd International Congress of Mechanical Engineering- COBEM 2012, Ribeirão Preto, SP, 2012a.

LUCENA, D. V., AMORIM, L. V., LIRA, H.L., **Influência do inibidor no desempenho de fluidos de perfuração poliméricos ambientalmente corretos**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECIMAT 2012, Joinville, 2012.

LUCENA, D.V., AMORIM, L. V.; LIRA, H.L., **Desenvolvimento de fluidos de perfuração inibidos isentos de cloro**, IV Encontro Nacional de Hidráulica de Poços de Petróleo e Gás- ENAHPE 2011, Foz do Iguaçu, PR, 2011a.

LUCENA, D.V., SANTANA, F. R., AMORIM, L. V., BARBOSA, J.A., **Desenvolvimento de fluidos inibidos para perfuração de folhelhos da Bacia do Araripe**, 6º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, 6º PDPETRO, Florianópolis, SC, 2011b.

LUCENA, D.V., AMORIM, L. V.; LIRA, H.L., **Desenvolvimento de fluidos de perfuração inibidos isentos de cloro**, Revista Petro & Química, v. 334, 2011c.

LUMMUS, J.L., AZAR, J.J., **Drillings fluids optimization a practical field approach**, Penn Well Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.

MACHADO J. C. V., **Reologia e escoamento de fluidos**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2002.

MAGALHÃES, J. , **Fluidos de perfuração: economia e alto desempenho. System Mud. Fluidos de Perfuração.** Disponível em: [http://www.systemmud.com.br/artigos/fluidosde\\_perfuracao\\_%20economia\\_e\\_alto\\_desempenho.pdf](http://www.systemmud.com.br/artigos/fluidosde_perfuracao_%20economia_e_alto_desempenho.pdf), acessado em: 01/11/2013.

MARTINS, A. B., FERREIRA, H. S., FERREIRA, H. C., NEVES, G. A., **Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático**, Anais do 4º PDPETRO, Campinas, SP, outubro, 2007.

MANOHAR, L., **Shale Stability: Drilling Fluid Interaction and Shale Strength**, SPE 54356, SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, p. 21–23,1999.

MELO JR., M. A., SANTOS, L. S. S., GONÇALVES, M. C., NOGUEIRA, A. F., **Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino**, Química Nova, v. 35, nº 9, p., 2012.

MELÉNDEZ, V. M. A., **Avaliação Experimental dos Parâmetros de Transporte em Folhelhos**, Dissertação de Engenharia Civil, Pontifícia universidade Católica - PUC- Rio, 184p, 2010.

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

MONTILVA, J., OORT, E., BRAHIM, R., LUZARDO, J.P., MCDONALD, M., QUINTERO, L., DYE, B., TRENER, J., **SPE-110366**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Anaheim, U.S.A. 2007.

MOKNI, N., OLIVELLA, S., ALONSO E.E., **Swelling in clayey soils induced by the presence of salt crystals**, Applied Clay Science, v. 47, p. 105–112, 2010.

MOTTA, J. F. M., LUZ, A.B., BALTAR, C. A. M., BEZERRA, M. S., CABRAL JÚNIOR, M., COELHO, J. M., **Argila plastic para ceramic branca**, Rochas e Minerais industriais, v. 9, p. 33-46, 2008.

MUNIZ, E.S., FONTOURA, S A B, LOMBA, R. F. T., DUARTE R.G., **Evaluation of the shale-drilling fluid interaction for studies of wellbore stability**. Symposium on Rock Mechanics, 2005.

NASCIMENTO, R. C. A., AMORIM, L. V., LIRA, D. S., LIRA, H. L., **O Fenômeno de Prisão Diferencial: Uma revisão da Literatura**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCEG), v. 5.2, p. 76-87, 2010a.

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, 2010b.

NASCIMENTO, R. C. A., VIEIRA, T.M., AMORIM, L. V., LIRA, H.L., **Avaliação da eficiência de inibidores de argilas expansivas pra uso em fluidos de perfuração**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCEG), v. 4.2, p. 12-19, 2009.

NIU, M., WANG, S., HAN, X., JIANG, X., **Yield and characteristics of shale oil from the retorting of oil shale and fine oil- shale ash mixtures**, Applied Energy, v. 111, p. 234-239, 2013.

NORRISH, K., RAUSELL-COLOM, J. A., **Effect of freezing on the swelling of clays minerals**, Clay Miner. V. 5, p. 9-16, 1963.

O'BRIEN, D. E., CHENEVERT, M. E., **Stabilizing sensitive shales with inhibited, potassium based drilling fluids**, Journal Petroleum Technology, p. 1089-1100, 1973.

OSISSANYA, S.O., ENILARI, M.G., AYENI, K.B., **Development and Evaluation of Various Drilling Fluids for Slim Hole Wells**, Journal of Canadian Petroleum Technology, v. 48, p. 30-32, 2009.

PATEL, A., STAMATAKIS, E., YOUNG, S., FRIEDHEIM, J., **Advances in inhibitive water based drilling fluids- Can they replace Oil based muds?**, SPE/Internation Syposium on Oilfield Chemistry, Texas, N° 28960, 1995.

PEREIRA, E. *et al.*, **Uso de Inibidores de Argilas como Solução de Problemas em Sondagem**, 2007, Disponível em: [www.systemmud.com.br](http://www.systemmud.com.br), Acesso em: novembro, 2012.

PETIT, S., **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**, Lagaly, G. (Ed.), Handbook of Clay Science. : Developments in Clay Science, vol. 1. Elsevier, p. 909–918, 2006.

POWELL, J.S., SIEMENS, G.A. , TAKE, W.A., REMENDA, V.H., **Characterizing the swelling potential of Bearpaw clayshale**, Engineering Geology, v. 158, p. 89–97, 2013.

PRADO, C.M.O., JUNIOR, F.S., NASCIMENTO, J.M., BARRETO, C.A., BERTOLINO, L.C., FRANÇA, S.C.A., PATROCINIO, J., **Caracterização das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no Estado de Sergipe**, 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica, p. 745-755, 2012.

PUPPALA, A.J., CERATO, A.B., **Heave distress problems in chemically-treated sulfate laden materials**. GeoStrata, v. 102, p. 28–32, 2009.

QU , Y., LAI, X. Q., ZOU, L., SU, Y. , **Polyoxyalkyleneamine as shale inhibitor in water-based drilling fluids**, Applied Clay Science, v. 44, p. 265–268, 2009.

RABE, C., CHERREZ, J. O., **Laboratory Characterization of Norwegian North Sea Shale. In: Laboratory Characterization of Norwegian North Sea Shale, 5th Asian Rock Mechanics Symposium**, 2009. v. 1. p. 37-44, 2009.

RABE, C., FONTOURA, S. A. B., **Efeito dos sais orgânicos nas propriedades físicoquímicas de folhelhos**. Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás – Rio Oil and Gas. Rio de Janeiro, 2003.

RICHARD, L. A., GREENWELL, H.C., SUTER, J.L., JARVIS, R.M., COVENEY, P.V., Annals of the Brazilian Academy of Sciences, nº 82(1), 43, 2010.

RODRIGUES, M. G. F., SILVA, M. L. P., SILVA, M. G. C., **Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos**, Cerâmica, Vol. 50, p. 190-196, 2004.

ROSA, R. C., FARIAS, A. L., GARCIA, S. B., COELHO, M. H., **A new inhibitive water-based fluid: A completely cationic system**, SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

SANTOS, M. I., GARCIA, R. B., GIRÃO, J. H. S., SANTOS, K. P. F., Vidal, E. L. F., COSTA, R. M. C., SANTOS, T. L. P. S., **Avaliação do Desempenho de Preventores de Emulsão para Fluidos de Completação e Estimulação. Evaluation of the Performance of Demulsifiers for Completion and Stimulation fluids**, Rio Oil and Gas. Rio de Janeiro, RJ, 2012.

SANTOS, H. M., **Method for the evaluation of shale reactivity**, Patent application USPC Class: 6247358 B1, U.S.A, 2001.

SANTOS, T. T., AMORIM, L.V., **Estudo dos propriedades de filtração de fluidos de perfuração aquosos**, 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande/PB, 2013.

SERRA, A. C. S., SANTOS NETO, E. V., **A influência de aditivos de lamas de perfuração sobre as propriedades geoquímicas de óleos**, Revista Petroquímica, Petróleo, Gás & Química, v. 1, p. 98-102, 2004.

SHUIXIANG, X., GUANCHENG, J., MIAN, C., **An environment friendly drilling fluid system**. *Petroleum Exploration and Development*, v. 38 (3), p. 369-378, 2011.



SILVA, G. V., **“Roteiro de testes para avaliação do caráter de inibição dos sais de cloretos e polímeros utilizados nas operações de perfuração de poços de petróleo e gás”**. Natal, UFRN, Novembro de 2005.

SILVA, I. A., COSTA, J.M.R., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., **Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não-íonicos visando sua aplicação em fluidos de perfuração**. Cerâmica, v. 58, p.317- 327, 2012.

SILVA, S. P., ESTEVÃO, L. R. M., CSABA, N., NASCIMENTO, R. S. V., **Clays Basal Spacings Effect on Fire Retardant Properties of Polymeric Materials by Thermal Analysis**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 106, p. 535-539, 2011.

SILVA, W. G. A. L., ALMEIDA, R. D. F., **Análise de parâmetros Físico-químicos de fluidos de perfuração com aditivos poliméricos**, Rio Oil and Gas, Rio de Janeiro, 2010.

SIMPSON, J.P., DEARING, H.L., **Diffusion Osmosis — An Unrecognized Cause of Shale Instability**, IADC/SPE 59190, Drilling Conference held, New Orleans, 2000.

SOUZA, B. B., BORGES, S. P. M. S., **Influência dos cloretos de sódio e de potássio nas propriedades plásticas e no comportamento mecânico para cimentação de poços de petróleo**, Projeto de Graduação, Graduação em Engenharia de Petróleo, UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e tecnologia de argilas**, vol.2, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1992.

**Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners** - ASTM D 5890-11, 2011.

STEFAN, P., **Efeito dos sais de Na, K, Ca, Mg, Ba e Sr sobre as propriedades da lama (*drilling mud*) nas perfurações profundas de petróleo e sal-gema**. 3. ed. Sergipe/SE: Livraria Regina LTDA, 1956.

SUGUIO, K., Dicionário de geologia sedimentar e áreas afins. BDC União de Editoras S.A., 1998.

SUGUIO, K., **Geologia sedimentar**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2003.

SUTER, J.L., ANDERSON, R.L., GREENWELL, H.C., COVENEY, P.V., **Recent advances in large scale atomistic and coarse-grained molecular dynamics techniques applied to clay minerals**. Journal of Materials Chemistry v.19, p. 2482–2493, 2009.

SUTER, J.L., COVENEY, P.V., GREENWELL, H.C., THYVEETIL, M.A., **Large-scale molecular dynamics study of montmorillonite clay: emergence of undulatory fluctuations and determination of materials properties**, Journal of Physical Chemistry, nº 111, p. 8246–8259, 2007.

TAN, C. P., RAHMAN, S. S., CHEN, X., **Wellbore Stability Analysis and Guidelines for Efficient Shale Instability Management**. Paper SPE/IADC 47795, SPE/IADC Drilling Conference, Indonesia, 1998.

THOMAS J.E., **Fundamentos de engenharia de petróleo**, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

VAN OORT, E., **On the physical and chemical stability of shales**, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 38, p. 213– 235, 2003.

VIDAL, E.L.F., FELIX, T.F., GARCIA, R.B., COSTA, M., GIRÃO, J.H.S., **Aplicação de novos polímeros catiônicos como inibidores de argila em fluidos de perfuração à base de água**, Anais do 4º PDPETRO, Campinas, SP, outubro, 2007.

VIDAL, E.L.F., GARCIA, R.B., GIRÃO, J.H.S., COSTA, M., SANTOS, M. I., SANTOS, K. P. F., COSTA, R. M., SANTOS, J. A. C. M., FELIZARDO FILHO, A., **Thermal resistance evaluation of vegetable oil-based drilling fluids**, Rio Oil and Gas Expo & Conference, Rio de Janeiro, 2006.

VILLAR, M.V., GÓMEZ-ESPINA, R., **Report on thermo-hydro-mechanical laboratory tests performed by CIEMAT on FEBEX bentonite**, Informes Técnicos CIEMAT 1178, Madrid, 2012.

WARR, L.; BERGER, J., **Hydration of bentonite in natural waters: application of “confined volume” wet-cell X-ray diffractometry**, Physics and Chemistry of the Earth, nº 32, p. 247–258, 2007.

XUAN, Y.; JIANG, G.; LI, Y.; GENG, H.; WANG, J., **A biomimetic drilling fluid for wellbore strengthening Petroleum Exploration and Development**, Petroleum Exploration and Development, v. 40 (4), p. 531–536, 2013.

YAN, C., DENG, J., YU, **Wellbore stability in oil and gas with chemical-mechanical coupling**, Scientific World Journal v.2013, 2013.

YANG, L., PHUA, S. L., TEO, J. K. H., **A biomimetic approach to enhancing interfacial interaction: Polydopamine- coated clay as reinforcement for epoxies resins**, ACS Applied Material & Interfaces, v. 3 (8), p.3032, 2011.

YE, W. M., CHEN, Y.G., CHEN, B., WANG, Q.; WANG, J., **Advances on the knowledge of the buffer/backfill properties of heavily-compacted GMZ bentonite**, Engineering Geology, v. 116, p. 12–20, 2010.

ZAMPORI, L., DOTELLI, G., GALLO STAMPINO, P., ZORZI, F., FINOCCHIO, E., **Thermal characterization of a montmorillonite, modified with polyethylene-glycols (PEG1500 and PEG4000), by in situ HT-XRD and FT IR: Formation of a high-temperature phase**, Applied Clay Science, 2012.

ZHANG, J., AL-BAZALI; T. M. , CHENEVERT, M. E., SHARMA; M., **Factors controlling the membrane efficiency of shales when interacting with water-based and oil-based muds**, SPE Drill, Completion, v. 23 (2), p. 150–158, 2008.

ZHONG, H., ; QIU ,Z., HUANG, W., CAO, J., , **Shale inhibitive properties of polyether diamine in water-based drilling fluid**, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 78,p. 510–515, 2011.

## Anexos

Cálculos para pressão osmótica:

Pressão Osmotica	
$\pi = N.R.T.i$	
N= concentração em (mol/L)	
R=0,082 atm.L/K.mol	0,082
T=(°K)	300
i= numero de espécies	
V=volume (L)	0,35
m1(g)	8
m2(g)	18
m3(g)	20

	<b>Sulfato de Potássio</b>	<b>Citrato de Potássio</b>	<b>Acetato de Potássio</b>	<b>Cloreto de Potássio</b>
	$K_2SO_4$	$K_3C_6O_7H_5$	$KC_2O_2H_3$	KCl
i=	3	4	2	2
PM=	366,23	306,347	98,116	47,46
N(mol/L)	0,062411989	0,074611936	0,232960403	0,481608573
N(mol/L)	0,140426976	0,167876857	0,524160906	1,083619288
N(mol/L)	0,156029973	0,186529841	0,582401006	1,204021432
<b>Pressão Osmótica (Atm)</b>				
<b>m1=8g</b>	<b>4,606004814</b>	<b>7,341814534</b>	<b>11,46165181</b>	<b>23,69514177</b>
<b>m2=18g</b>	<b>10,36351083</b>	<b>16,5190827</b>	<b>25,78871656</b>	<b>53,31406899</b>
<b>m3=20g</b>	<b>11,51501203</b>	<b>18,35453634</b>	<b>28,65412951</b>	<b>59,23785443</b>