

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

Caline Alves Leal

**ESTUDO DO MECANISMO DE INCHAMENTO E
DESINTEGRAÇÃO DE FOLHELHOS DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL**

Campina Grande – PB

2019

Caline Alves Leal

**ESTUDO DO MECANISMO DE INCHAMENTO E
DESINTEGRAÇÃO DE FOLHELHOS DA REGIÃO NORDESTE**

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**.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Luciana Viana Amorim

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2019

L435e

Leal, Caline Alves.

Estudo do mecanismo de inchamento e desintegração de folhelhos da região nordeste do Brasil / Caline Alves Leal. – Campina Grande, 2019.
120 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Luciana Viana Amorim".

Referências.

1. Folhelhos. 2. Reatividade. 3. Dispersibilidade. 4. Formações Reativas. Perfuração de Poços. I. Amorim, Luciana Viana. II. Título.

CDU 679.89(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2013).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2015).

CALINE ALVES LEAL

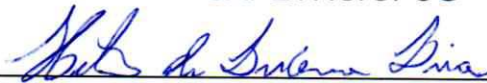
ESTUDO DO MECANISMO DE INCHAMENTO E DESINTEGRAÇÃO DE
FOLHELHOS DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL

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**.

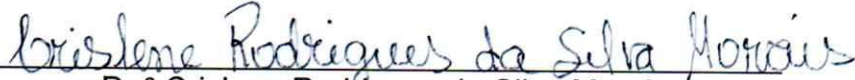
Aprovado em: 21/06/2019



Dr.^a Luciana Viana Amorim
Orientadora
UAPETRO/UFCG



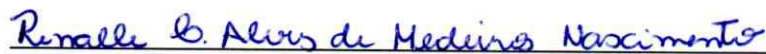
Dr. Helio de Lucena Lira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.^a Crislene Rodrigues da Silva Morais
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Francisco César Costa Nogueira
Examinador Externo
UAPETRO/UFCG



Dr.^a Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento
Examinadora Externa
UFRPE

“Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu...”
(Ana Viela)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida, pela capacidade de aprender, por toda vitória alcançada em minha vida, por me acalmar durante os momentos de nervosismos e por nunca desistir de mim.

Aos meus pais José Leal e Felícia Leal, por todo amor, ensinamentos e paciência com a minha pessoa durante toda a vida. Por sempre acreditarem em mim, pelo acalento emocional durante os apertos passados durante toda minha vida acadêmica e por ser meu apoio cuidando do meu filho quando necessário para que eu pudesse dar continuidade ao doutorado.

Ao meu filho Matheus, por ter chegado em minha vida me enchendo de amor e renovando minhas forças para seguir em frente me mostrando o quanto abençoada e feliz sou.

Ao meu esposo, Raphael Porto, por entender minha ausência nos últimos tempos, pelo incentivo, apoio e companheirismo, pela paciência, por me impulsionar, por acreditar na minha capacidade em momentos que nem eu mesma acreditava e por todo amor envolvido. Por ter sido pai do nosso filho em vários momentos durante minhas ausências necessárias para a realização da tese.

Aos meus irmãos Kléber, Kleilton e Rita de Cássia, por não medirem esforços para me ajudar nos estudos, por estarem sempre presentes em minha vida apoiando todas as decisões sejam estas quais forem, pelo amor, dedicação, carinho e pela crença em meu potencial.

Aos meus sobrinhos Kléber Filho, Camila, Guilherme e Valentina por alegrarem minha vida a cada vez que eu os vejo, renovando minhas forças para seguir em frente e me mostrando que a felicidade se encontra em pequenos momentos.

A minha segunda família, em especial a minha cunhada Camila e a minha sogra Joseli sempre presente cuidando do meu filho durante minhas idas semanalmente à Campina Grande, sem elas não teria sido possível a realização do doutorado.

Aos meus cunhados por toda a ajuda por estarem sempre presentes em minha vida.

A professora Luciana Amorim, minha orientadora por quase nove anos, agradeço pelos ensinamentos acadêmicos, por me incentivar, puxar minha orelha

quando necessário, me encorajar, me impulsionar, mostrando sempre que todo o esforço iria dá certo, pelos momentos de descontração, por sua amizade, por ter confiado no meu potencial e principalmente por ser uma profissional tão dedicada que levarei como exemplo para minha vida profissional.

Ao professor César Nogueira pela disponibilização dos folhetos bem como por toda ajuda sempre que era solicitado.

A todo o grupo de Pesquisa em Fluidos de Perfuração da UFCG - PeFlab, pelos bons momentos vividos, em especial a Matheus Brunet pela a ajuda incansável no laboratório durante a execução de toda a parte experimental. À Anna Carolina por todo carinho e amizade construída durante toda minha passagem no PeFLab. À Karine, Waleska e Coca pelos bons momentos vividos, sejam nos estudos, mudanças, limpezas ou confraternizações, o sentimento de companheirismo sempre prevalecia.

Aos participantes da banca examinadora, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, Prof.^a Dr^a Crislene Rodrigues da Silva Moraes, ao Prof. Dr. Francisco César Costa Nogueira e Prof.^a Dr.^a Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento, agradeço por terem aceitado o convite para avaliação deste trabalho, bem como por seus questionamentos e contribuições prestadas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial aos professores Gelmires de Araújo e Prof. Romualdo Rodrigues, aos funcionários André e Márcia, pela atenção, disponibilidade e gentileza.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro para a realização do presente trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração (PeFLab) e ao Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES), pela infraestrutura cedida para realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho se propôs em compreender os mecanismos de inchamento e de desintegração dos folhelhos da Região do Nordeste do Brasil. Para tanto, foram analisadas nove amostras de folhelhos e uma amostra de argila bentonítica sódica. O estudo foi realizado em três etapas: na primeira, as amostras foram caracterizadas por meio da capacidade de troca de cátions (CTC), área específica (AE), análise granulométrica (AG), fluorescência de raio-x (FRX), análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TGA); difração de raio-x (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); na segunda, as amostras foram avaliadas quanto ao inchamento por meio do teste de inchamento ASTM, inchamento Foster e determinação de água livre por sucção capilar (CST) e na terceira, foi avaliada a desintegração das amostras em diferentes meios aquosos pressurizados (100psi) e não pressurizados. De acordo com os resultados obtidos ficou evidenciado que as amostras de folhelhos estudadas apresentaram reatividade de moderada a alta e inchamento nulo ou baixo. Além disto, formações que não apresentam argilominerais reativos podem ser considerados instáveis e que a maior reatividade das formações frente a fluidos aquosos não implica, necessariamente, em maiores níveis de desintegração. Conclui-se também que a presença de óxido de cálcio tem influência direta na desintegração dos folhelhos, mostrando assim que diferentes mecanismos não associados ao inchamento dos argilominerais podem assumir maior ou menor importância na instabilidade da formação.

Palavras chave: reatividade, dispersibilidade, reatividade, formações reativas e perfuração de poços.

ABSTRACT

This work intends to understand the mechanisms of swelling and disintegration of shales from the Northeastern Region of Brazil. Nine samples of shales and a sample of sodium bentonite clay were analyzed. The study was carried out in three distinct stages: in the first one, the samples were characterized by the cation exchange capacity (CEC), specific surface (SS), particle size analysis, x-ray fluorescence (XRF), differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA); X-ray diffraction (XDR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); in the 2nd stage, the samples were evaluated according to their swelling capacity by means of the ASTM swelling test, Foster swelling and determination of free water by the capillary suction time test (CST). Finally, in the third step, the disintegration of the samples was assessed in pressurized (100psi) and non-pressurized aqueous media. According to the results, the shale samples studied presented moderate to high reactivity and low or zero swelling. Furthermore, formations that do not present reactive clay minerals can be considered unstable and the higher reactivity of formations to aqueous fluids does not necessarily imply higher levels of disintegration. It is also concluded that the presence of calcium oxide has a direct influence on the disintegration of the shales, thus showing that different mechanisms not associated to the swelling of the clay minerals may assume greater or less importance in the instability of the formation.

Key words: reactivity, dispersibility, reactivity, reactive formations and well drilling.

PUBLICAÇÕES

LEAL, C. A.; BRUNET, M. N. C.; AMORIM, L. V.; NOGUEIRA, F. C. C. ; LIRA, H. L. Study of the relationship between the mineralogical composition and the disintegration of shales from Paraíba and Ceará states of Brazil. In: 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering (24th COBEM), Curitiba (Paraná), 2017.

LEAL, C. A.; BRUNET, M. N. C.; AMORIM, L. V. Estudo do comportamento de fluidos poliméricos utilizando dois tipos de inibidores, sendo eles: citrato de potássio e cloreto de potássio. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference 2018, Rio de Janeiro (Rio de Janeiro), 2018.

BRUNET, M. N. C.; LEAL, C. A.; NOGUEIRA, F. C. C.; AMORIM, L. V. Estudo do inchamento e da dispersibilidade de folhelhos da região nordeste do Brasil. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference 2016, Rio de Janeiro (Rio de Janeiro), 2016.

LEAL, C. A.; BRUNET, M. N. C.; NOGUEIRA, F. C. C.; AMORIM, L. V.; LIRA, H. L.; COSTA, W.R.P. influence of reactivity and mineralogical composition on instability due to disintegration of shales from Paraíba and Ceará states. **Cerâmica**, 2018. **Aceito.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular e cristalográfica da illita.....	22
Figura 2 - Estrutura da esmectita.....	23
Figura 3 - Estrutura da caulinita.....	24
Figura 4 - Transporte de água através de uma membrana semipermeável perfeita na interface folhelho-fluido de perfuração.....	26
Figura 5 - Exemplo típico da instabilidade ao se perfurar uma formação contendo folhelho.....	28
Figura 6 - Instabilidade de poços durante a perfuração de folhelhos.....	29
Figura 7 - Esboço ilustrando o conceito da dupla camada elétrica de uma superfície carregada negativamente (argilomineral) em uma solução salgada.....	30
Figura 8 – Diferentes formas da água existente no folhelho.....	32
Figura 9 - Diagrama esquemático do inchamento cristalino e do inchamento osmótico de argilominerais expansivos.....	33
Figura 10 - Inchamento cristalino (a) e hidratação dos cátions (b).....	34
Figura 11 - Inchamento osmótico entre duas placas de argilas carregadas negativamente.....	35
Figura 12 - Regimes de inchamento da montmorilonita em soluções de NaCl.....	36
Figura 13 - Representação esquemática do mecanismo de inibição do inchaço da argila: (a) sem ação dos inibidores catiônicos, e (b) sob ação dos inibidores catiônicos (Daneshfar <i>et al.</i> , 2018).....	39
Figura 14 - Desintegração de folhelhos.....	42
Figura 15 - Amostras dos folhelhos e da argila bentonítica, sendo: (a) FOL.1, (b) FOL.2, (c) FOL.3, (d) FOL.4, (e) FOL.5, (f) FOL.6, (g) FOL.7, (h) FOL.8, (i) FOL.9 e (j) BS (bruta e processada).....	47
Figura 16 - Mapa da localização das amostras estudadas.....	47
Figura 17 - Fluxograma das etapas realizadas para o estudo.....	49
Figura 18 - Ensaio de Inchamento Foster.....	53
Figura 19 - Capillary Suction Timer.....	54
Figura 20 - Esquema simplificado do ensaio de dispersão em célula rotativa.....	56
Figura 21 - Análise granulométrica para as amostras: (a) FOL.1, (b) FOL.2, (c) FOL.3, (d) FOL.4, (e) FOL.5 e (f) FOL.6.....	60
Figura 22 - Análise granulométrica para as amostras: (a) FOL.7, (b) FOL.8, (c) FOL.9 e (d) BS.....	60

Figura 23 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de FOL.1 (a), FOL.2 (b), FOL.3 (c), FOL.4 (d), FOL.5 (e) e FOL.6 (f).	
Figura 24 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras FOI (a), FOL.8 (b), FOL.9 (c) e BS (d).	64
Figura 25- Percentual da composição química das amostras estudadas.	67
Figura 26 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.1 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N ₂	69
Figura 27 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.2 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N ₂	70
Figura 28 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.3 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N ₂	71
Figura 29 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.4 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N ₂	71
Figura 30 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.5 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N ₂	72
Figura 31 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.6 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N ₂	72
Figura 32 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.7 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N ₂	73
Figura 33 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.8 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N ₂	73
Figura 34 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.9 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N ₂	73
Figura 35 - Curvas DTA (a) e TGA (b) da BS obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N ₂	74
Figura 36 - Difratograma de raios X para a amostra de FOL.1 com e sem etileno glicol, respectivamente. Sendo I - ilita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.	76
Figura 37 - Difratograma de raios X para a amostra de FOL.2 com e sem etileno glicol, respectivamente. Sendo: I - ilita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.	77
Figura 38 - Difratograma de raios X para a amostra de FOL.3 com e sem etileno glicol, respectivamente. Sendo: E – esmectita; I - ilita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.	77
Figura 39 - Difratograma de raios X para a amostra de FOL.4 com e sem etileno glicol, respectivamente. E – esmectita; I - ilita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.	78
Figura 40 - Difratograma de raios X para a amostra de FOL.5 com e sem etileno glicol, respectivamente. E – esmectita; I - ilita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.	78

Figura 41 - Difratoograma de raios X para a amostra de FOL.6 com e sem etileno glicol, respectivamente. E – esmectita; I - illita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.....	79
Figura 42 - Difratoograma de raios X para a amostra de FOL.7 com e sem etil glicol, respectivamente. E – esmectita; I - illita; Ca- calcita; Q – quartzo e feldspato.....	79
Figura 43 - Difratoograma de raios X para a amostra de FOL.8 com e sem etileno glicol, respectivamente. I - illita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.	80
Figura 44 - Difratoograma de raios X para a amostra de FOL.9 com e sem etileno glicol, respectivamente. E – esmectita; I - illita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.....	80
Figura 45 - Difratoograma de raios X para a amostra de BS com e sem etileno glicol, respectivamente. E – esmectita; Q – quartzo e F - feldspato.....	81
Figura 46 - Inchamento ASTM para amostras com partículas em suspensão.	89
Figura 47 - Representação esquemática do mecanismo de floculação-defloculação e o mecanismo de agregação-dispersão.....	89
Figura 48 - Inchamento ASTM para amostras sem partículas em suspensão.	90
Figura 49 - Inchamento ASTM da BS.	91
Figura 50 - Representação esquemática da delaminação em camadas de uma argila hidratada.....	92
Figura 51 - Introdução dos íons nas entrecamadas dos folhelhos ativos	93
Figura 52 - Tempo de sucção capilar em relação as amostras estudadas.	95
Figura 53 - Desintegração de folhelhos FOL.1 ao FOL.9 e da BS em diferentes fluidos aquosos.	99
Figura 54 - Desintegração da BS em diferentes meios aquosos, sendo: (a) água deionizada, (b) solução de citrato de potássio e (c) fluido de perfuração inibido.....	104
Figura 55 - Desintegração de folhelhos FOL.1 ao FOL.9 e da BS em diferentes fluidos aquosos sob pressão de 100 psi.....	105
Figura 56 - Desintegração dos folhelhos com e sem pressão.	107
Figura 57 - Pressões atuantes no detritos dos folhelhos.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos folhelhos quanto à dispersão	41
Tabela 2 - Identificação utilizada para as amostras estudadas.....	45
Tabela 3 - Produtos utilizados no fluido de perfuração inibido.....	48
Tabela 4 - Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE) das amostras estudadas.....	57
Tabela 5 - Valores de referência de CTC e AE dos principais argilominerais	58
Tabela 6 - Comparação entre a classificação da reatividade dos folhelhos frente a CTC.....	58
Tabela 7 - Parâmetros obtidos na caracterização granulométrica das amostras estudadas.....	61
Tabela 8 - Bandas encontradas para as amostras estudadas.....	66
Tabela 9 - Análises químicas dos constituintes das amostras estudadas.....	66
Tabela 10 - Percentuais de perda e ganho de massa por faixa de temperatura para as amostras analisadas por TGA.....	75
Tabela 11 - Componentes encontrados no drx para cada uma das amostras.....	82
Tabela 12 – Inchamento ASTM para as amostras estudadas.....	88
Tabela 13 - Inchamento Foster e grau de inchamento das amostras estudadas.....	94
Tabela 14 -Tempo de sucção capilar para os folhelhos e para a argila.....	95
Tabela 15 - leituras a 3 rpm (L3) no viscosimétrico Fann 35A obtidas no teste de rolamento.....	97
Tabela 16 - Desintegração dos folhelhos e da BS em diferentes meios.....	99
Tabela 17 - Inibição da desintegração para os meios aquosos utilizados.....	100
Tabela 18 - Comparação das propriedades dos folhelhos FOL.2 e FOL.4.....	103
Tabela 19 - Desintegração dos folhelhos e da BS em diferentes fluidos sob pressão de 100psi.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AE – Área Específica

AG – Análise Granulométrica por Difração de Laser

API - American Petroleum Institute

ASTM - American Society for testing and materials

DTA – Análise Térmica Diferencial

CTC – Capacidade de Troca de Cátions

CST – Capillary Suction Times

DCD – Dupla Camada Difusa

DRX – Difração de Raio-x

DTG – Derivada da Termogravimétrica

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier

FOL.1 – Amostra de Folhelho 1

FOL.2 – Amostra de Folhelho 2

FOL.3 – Amostra de Folhelho 3

FOL.4 – Amostra de Folhelho 4

FOL.5 – Amostra de Folhelho 5

FOL.6 – Amostra de Folhelho 6

FOL.7 – Amostra de Folhelho 7

FOL.8 – Amostra de Folhelho 8

FOL.9 – Amostra de Folhelho 9

FG – Força Gel

LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização

PeFLab - Laboratório de Pesquisa de Fluidos de Perfuração

TGA – Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Folhelhos.....	20
2.2	Argilas	21
2.2.1	Ilita	21
2.2.2	Esmectita.....	22
2.2.3	Caulinita.....	24
2.3	Instabilidade na Perfuração de Folhelho	24
2.4	Inchamento de Folhelhos na Presença de Fluidos de Perfuração	31
2.4.1	Inchamento Cristalino.....	33
2.4.2	Inchamento Osmótico	34
2.5	Desintegração de Folhelhos	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1	Materiais.....	45
3.1.1	Folhelhos e Argila.....	45
3.1.2	Fluidos de Perfuração	47
3.2	Metodologia.....	48
3.2.1	Caracterização dos Folhelhos e da Argila	50
3.2.1.1	Capacidade de Troca de Cátions e Área Específica.....	50
3.2.1.2	Análise Granulométrica	51
3.2.1.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	51
3.2.1.4	Fluorescência de Raios X.....	51
3.2.1.5	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial.....	52
3.2.1.6	Difração de Raios X.....	52
3.2.2	Avaliação do Inchamento dos Folhelhos e da Argila	52
3.2.2.1	Teste de Inchamento norma ASTM D 5890.....	53

3.2.2.2	Teste de Inchamento Foster.....	53
3.2.2.3	Determinação de Água Livre por Sucção Capilar	54
3.2.2.4	Teste de Rolamento ou Inchamento Bentonítico	55
3.2.3	Teste de Desintegração	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1	Caracterização dos Folhelhos e da Argila	57
4.1.1	Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Área Específica (AE).....	57
4.1.2	Análise Granulométrica (AG)	59
4.1.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	63
4.1.4	Fluorescência de Raios X (FRX).....	66
4.1.5	Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA).....	68
4.1.6	Difração de Raio X (DRX)	76
4.1.7	Resumo dos Resultados Obtidos nas Caracterizações	82
4.1.8	Conclusões Parciais	86
4.2	Avaliação do Inchamento dos Folhelhos e da Bentonita	87
4.2.1	Teste de Inchamento.....	87
4.2.2	Inchamento Foster	93
4.2.3	Determinação de Água Livre por Sucção Capilar.....	94
4.2.4	Teste de Rolamento	97
4.2.5	Conclusões Parciais.....	98
4.3	Teste de Desintegração.....	98
4.3.1	Teste de Desintegração sem Pressão	98
4.3.2	Teste de Desintegração com Pressão	104
4.3.3	Conclusões Parciais.....	109
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

1 INTRODUÇÃO

Os folhelhos são rochas sedimentares de fina granulometria formadas predominantemente por argilominerais (caulinita, illita, esmectita, etc.) e por outros minerais como quartzo e feldspato (Sugiuo, 2003).

Mais de 90% das formações perfuradas em todo o mundo são classificadas como folhelhos, resultando em 75% dos problemas operacionais com custos associados entre US\$500 e 1000 milhões por ano (Zhang *et al.*, 2015; Patel, 2009). Os principais problemas são: alargamento de poço, fechamento de poço e aprisionamento de ferramentas, bem como perda de circulação do fluido de perfuração (Meléndez, 2010).

A hidratação e subsequente inchamento (aumento do espaço entre camadas) dos argilominerais presentes nos folhelhos é, historicamente, a principal causa atribuída à instabilidade dessas formações. O inchamento dos argilominerais pode seguir, basicamente, dois mecanismos: o inchamento cristalino e o inchamento osmótico. O primeiro está relacionado a hidratação superficial (adsorção de moléculas de água) e pode ocorrer em todos os tipos de argilominerais, sendo caracterizado pelo baixo aumento no espaço interlamelar (variando entre 9 Å e 20 Å). O segundo ocorre apenas em alguns tipos de argilominerais, sendo considerado o mais importante mecanismo para a instabilidade de poços. Neste tipo de inchamento, os argilominerais apresentam grandes aumentos no espaço interlamelar, variando entre 20 Å e 130 Å (Gaurina-Medjimurec e Pasic, 2014).

A quantidade e o tipo de argilomineral em folhelhos define a sua afinidade por água, sendo, portanto, a maior diferença no comportamento destas formações atribuída à sua composição (Bol *et al.*, 1994). Folhelhos ricos em esmectitas, que possuem valores elevados de capacidade de troca de cátions e área específica, devem ter maior afinidade por água (absorver mais água) que folhelhos com maiores quantidades de illita ou caulinita, que possuem valores significativamente menores de capacidade de troca de cátions e área específica (Wilson e Wilson, 2014).

Segundo O'Brien & Chenevert (1973) a desintegração é a segunda causa mais importante de instabilidade de folhelho. Embora o inchamento do folhelho seja considerado o maior dos problemas de instabilidade, o fenômeno de desintegração deve ser analisado com atenção.

Dispersão refere-se a uma desintegração contínua e muitas vezes rápida da superfície do folhelho ao entrar em contato com um fluido à base de água durante a perfuração. Alguns folhelhos que incham significativamente podem apresentar pouca desintegração, bem como o inverso também pode acontecer. No entanto, o grau de dispersão tende a refletir na quantidade de argila expansível presente no folhelho. Portanto, há uma ligação aparente com a absorção de água pelos argilominerais contidas nos folhelhos (O'Brien & Chenevert, 1973).

Em revisão sobre o inchamento de argilas, Anderson *et al.* (2010) mantêm a convenção de que o inchamento das montmorilonitas, no nível interlamelar, é o principal causador da instabilidade de folhelhos durante operações de perfuração. Porém, assim como abordado por Wilson e Wilson (2017), alguns folhelhos contendo expressivas quantidades de grupos de argilas como ilitas e caulinitas, que não compartilham da predisposição para se expandir, também podem possuir comportamento de instabilidade durante o processo de perfuração, mostrando assim que o mecanismo de inchamento é certamente importante, mas não o mecanismo universal para a instabilidade dessas formações.

Sendo assim, observa-se uma grande necessidade de pesquisas sobre o inchamento e desintegração de formações reativas durante o processo de perfuração de poços de petróleo. A partir disto, o grupo de pesquisa do PeFLab (Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração) da UAEPetro/CCT/UFCG vem desenvolvendo estudos sobre a instabilidade de folhelhos desde 2011 com o intuito de conhecer melhor estes fenômenos de inchamento e desintegração. Diante do exposto, este trabalho tem por objetivo compreender os mecanismos de inchamento e de desintegração dos folhelhos da Região do Nordeste do Brasil, bem como investigar se há relação direta entre a presença de argilominerais e as instabilidades por inchamento e/ou por desintegração dos folhelhos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Folhelhos

O petróleo bruto é encontrado em rochas sedimentares que são compostas de materiais geologicamente formadas pela acumulação de sedimentos e de matéria orgânica, pela ação da água. As rochas sedimentares clásticas são classificadas de acordo com o tamanho de suas partículas, sendo facilmente reconhecidas pela sequência de camadas horizontais em espessuras variáveis (Asuelimen e Adetona, 2014).

Para Fontoura *et al.* (2002), os folhelhos são, entre as rochas sedimentares, as mais finamente laminadas e que apresentam distintas camadas estratificadas de moderado a alto teor de argila. Devido a essas características, são suscetíveis a diferentes fenômenos que causam instabilidade no processo de perfuração de poços de petróleo e gás.

Segundo Fam e Dusseault (1998), folhelhos são rochas sedimentares, com granulometria fina (rica em silte e argila), apresentando ou não fissilidade (propriedade que apresentam certas rochas de se partirem em folhas ou lamelas, ao longo de direções preferenciais), e com altos teores de argilominerais. Através desta classificação, pode-se englobar qualquer tipo de rocha sedimentar argilosa, como os lamitos, os siltitos, os argilitos e os folhelhos propriamente ditos. A classificação é dividida em 4 grupos, sendo:

1 - Folhelhos argilosos com alta porosidade e os lamitos: são encontrados a profundidades de até 2000m, não apresentam origem diagenética e são compactados por baixos níveis de tensões. Possuem reatividade alta a moderada frente aos fluidos de perfuração. Apresentam alta porosidade e são folhelhos dúcteis.

2 - Folhelhos esmectíticos: encontrados em profundidades moderadas (entre 1400m e 4000m). Apresentam alta porosidade (porosidade >15%), são dúcteis, possuem baixa permeabilidade, alta superfície específica, alto grau de diagênese e elevada reatividade.

3 - Folhelhos quartzo-ilíticos: encontrados a grandes profundidades (maiores que 3500m), apresentam baixa porosidade, normalmente menor que 10%, baixa

reatividade, comportamento frágil, condutividade hidráulica média, baixa superfície específica e vários graus de diagênese.

4 - Folhelhos orgânicos: apresentam diferentes níveis de reatividade, alta ductibilidade e condutividade hidráulica baixa e são altamente dúctil.

Sua composição é muito importante na gestão de reservatórios de petróleo. O termo composição diz respeito à mineralogia da argila e grau de reatividade com os fluidos de perfuração (Asef e Farrokhrouz, 2013). Geralmente existem quatro famílias de argilominerais e cada uma pode gerar diferentes problemas no poço:

- a caulinita é a principal responsável pela migração de finos;
- a esmectita pode ser sensível à água doce; incha causando *bit balling* e reduz a taxa de penetração;
- a illita aumenta a tortuosidade dos poros levando à dispersão de detritos e
- a clorita é muito ácida e causa problemas de acidificação.

2.2 Argilas

Segundo Souza Santos (1992), a argila é um material terroso de granulometria fina, que na presença de água apresenta plasticidade. São formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais, conhecidos como argilominerálias. Dentre as argilas destacam-se os grupos da caulinita, da esmectita e illita.

2.2.1 Illita

O argilomineral illita, descoberto por Grim *et al.* (1937), é um mineral relacionado ao grupo das micas e é um dos mais comuns minerais encontrados nos sedimentos (Nichols, 2009). Tem uma estrutura cristalina semelhante à da montmorilonita, com a diferença de que há substancialmente uma substituição maior de alumínio por silício. Devido a esse maior grau de substituição, as camadas estruturais são mais rígidas e não se expandem, resultando numa distância interplanar fixa de 10,1 Å. Segundo Asef e Farrokhrouz (2013), a illita é produto do intemperismo das muscovitas e feldspatos.

A illita é formada por duas camadas tetraédricas ligadas à uma octaédrica, caracterizando, portanto, um mineral trilaminar (2:1) (Figura 1). Entre as camadas trilaminares, o elemento presente é, geralmente, o íon potássio (K^+). A illita conta com algumas substituições isomórficas de Si^{2+} por Al^{3+} na folha tetraédrica, promovendo uma permanente carga negativa (Asef e Farrokhrouz, 2013).

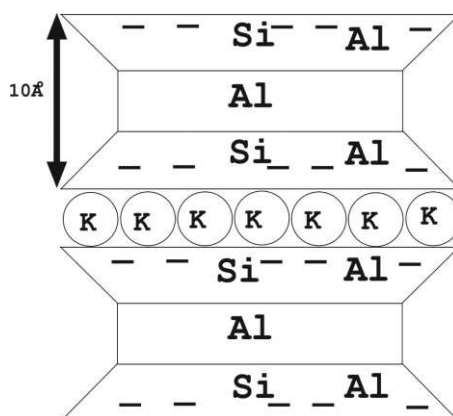


Figura 1 - Estrutura molecular e cristalográfica da illita (Asef e Farrokhrouz, 2013).

Por definição, as illitas são minerais que não incham, logo, a instabilidade dos folhelhos ilíticos não pode ser relacionada a expansão interlamelar, da mesma forma como tem sido para esmectitas. Uma vez que a carga da camada superior da illita apresenta uma maior densidade de carga em suas superfícies externas, quando comparada com a esmectita. Isso, por sua vez, significa que a dupla camada difusa associada com superfícies basais da illita expostas nos poros de folhelhos ilíticos tenderiam a ser mais espessos, do que a dupla camada difusa das superfícies basais das esmectitas expostas de forma semelhante (Wilson e Wilson, 2014).

2.2.2 Esmectita

Segundo Souza Santos (1992), os argilominerais do grupo da esmectita são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 2).

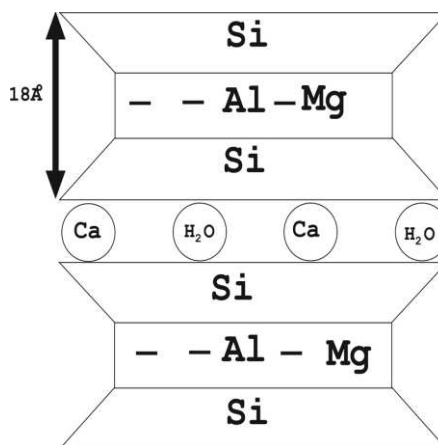


Figura 2 - Estrutura da esmectita (Asef e Farrokhrouz, 2013).

São minerais hidratados, de partículas muito finas, de fórmula teórica para a meia cela unitária $M^{+}_{x+y}(Al_{2-y}Mg_y)(Si_{4-x}Al_x)O_{10} \cdot (OH)_2$, onde M^{+} é cátion monovalente e $(x-y)$ e $(x+y)$ variam entre 0,3 e 0,5. Apresentam composição muito variável pela facilidade de substituição na rede espacial, tendo-se substituições isomórficas tetraédricas, como o Si^{4+} sendo substituídos por Al^{3+} ou substituições octaédricas, como Al^{3+} sendo substituído por Mg^{2+} (Souza Santos, 1992).

Este grupo de argilomineral apresenta inchamento quando em contato com água ou líquidos orgânicos com moléculas polares. Todas as argilas esmectitas apresentam alta adsorção de cátions, ou seja, apresentam elevada capacidade de troca de cátions. Eles podem ser os produtos de intemperismo de feldspatos, silicatos portadores de ferro ou silicatos de magnésio (Asef e Farrokhrouz, 2013).

A bentonita é basicamente composta de esmectita, cuja estrutura cristalina consiste de uma camada de octaedro de alumínio-oxigênio (ou magnésio-oxigênio), $(Al_2(OH)_6, Mg_3(OH)_6)$, intercalada entre duas camadas de silício-oxigênio tetraédrico $((Si_4O_{10})^{4-})$. Cada folha de argila é composta de várias ou dezenas dessas células estruturais e camadas de células estruturais são conectadas entre si através da força de Van der Waals. Essas conexões são comparativamente fracas, de modo que as moléculas de água podem intervir facilmente, causando o inchaço da esmectita no nível macro.

2.2.3 Caulinita

O argilomineral caulinita é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (Figura 3) ligadas entre si por uma camada, através do oxigênio. A fórmula da cela unitária da caulinita é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. A distância entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas sucessivas é de 7,16 Å. Como a espessura da camada 1:1 é de 4,37 Å, o espaço entre as camadas tem 2,79 Å de espessura, valor que quase permite a acomodação de moléculas de água intercaladas entre as camadas, moléculas essas com cerca de 2,90 Å de diâmetro (Coelho *et al.*, 2007).

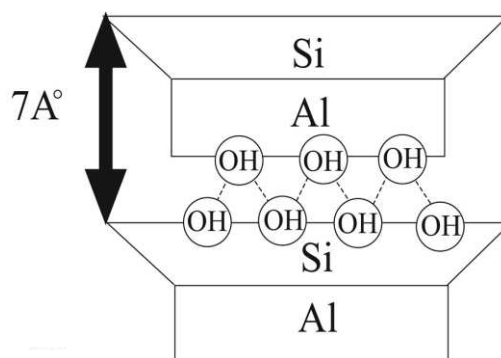


Figura 3 - Estrutura da caulinita (Asef e Farrokhrouz, 2013).

Segundo Civan (2000), a caulinita é um argilomineral que apresenta baixa capacidade de troca de cátions (3 – 15 meq/100g), basicamente não apresenta inchamento, no entanto, apresenta facilidade de dispersar-se.

Por muitos anos, a caulinita tem sido percebida como um argilomineral não reativo em relação a problemas de instabilidade em folhelhos, mas estudos recentes sugerem que os folhelhos cauliniticos causam problemas (Wilson e Wilson, 2014).

2.3 Instabilidade na Perfuração de Folhelho

O problema da instabilidade de poços com formações que contém folhelhos tem sido uma das grandes preocupações de engenheiros desde o início de perfuração de poços de petróleo. van Oort (2003) destaca que a instabilidade do

poço é de fato um grande problema técnico na perfuração de poços de petróleo e uma das maiores fontes de perda de tempo e de custo.

Estes problemas estão presentes no dia-a-dia da indústria do petróleo há mais de 50 anos. De acordo com várias fontes da indústria de petróleo, os problemas de instabilidade de poços são responsáveis por um adicional de 10 a 15% dos custos de perfuração (Asuelimen e Adetona, 2014).

Segundo van Oort (2003), a causa da instabilidade do folhelho está relacionada aos fatores mecânicos e físico-químicos. Estes incluem fatores não necessariamente ligados à presença de argila na formação, como por exemplo: sobrepressão nos poros do folhelho, pressões verticais e horizontais *in situ*, e fatores associados à perfuração, como: contato com a coluna de perfuração e ação erosiva dos fluidos de perfuração. No entanto, na maioria dos casos, a instabilidade do folhelho está atribuída à presença de argilomineral na formação perfurada, particularmente em relação ao seu inchamento, hidratação e dispersão (Anderson *et al.*, 2010).

Acredita-se que os mecanismos fundamentais de instabilidade estejam relacionados à hidrofília e à hidratação dos argilominerais, particularmente envolvendo a expansão volumétrica e o aumento da pressão de inchamento dos argilominerais esmectíticos, bem como a troca de cátions entre os argilominerais e os fluidos de perfuração externos, resultando em um aumento da pressão osmótica onde o folhelho atua como uma membrana experimental. Também foi sugerido que a instabilidade do poço resulta de uma mudança na mineralogia da argila após uma interação com o fluido de perfuração, embora haja escassa evidência para apoiar esta hipótese (Wilson e Wilson, 2017).

Segundo Díaz-Pérez *et al.* (2007), a instabilidade envolve fenômenos químico-mecânicos, cujas forças intermoleculares são fundamentais e atuam nas superfícies das argilas. Estas forças estão em função da composição, do tipo, da quantidade e do teor de argila na rocha, as quais são responsáveis pelo seu comportamento, bem como da presença do fluido de perfuração que pode transportar íons e/ou água para dentro ou para fora da formação.

Esse fenômeno de transporte é governado por dois mecanismos denominados de “difusão hidráulica” e “difusão química”. O mecanismo de difusão hidráulica ou convecção 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. Este tipo de fluxo é governado pela lei de Darcy. 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 (Mody *et al.*, 2002).

Segundo Yan *et al.* (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 de soluto apresentam alta 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 4.



Figura 4 - Transporte de água através de uma membrana semipermeável perfeita na interface folhelho-fluido de perfuração (Adaptado de Hawkes *et al.*, 2000).

A atividade da água ou salinidade do fluido de perfuração comparado com a do fluido de poros é um dos fatores a ser considerado no controle da reatividade do folhelho. Para um fluido de perfuração com uma alta atividade de água, ou seja, baixa salinidade, a água será conduzida do fluido de perfuração para a formação

com o auxílio de um fenômeno de osmose. Como resultado, a pressão dos poros aumenta, a pressão de confinamento diminui, o folhelho começa a inchar e a se desestabilizar. Este fenômeno ocorre devido a atividade da água ser inversamente relacionada à salinidade, logo, aumentando a salinidade do fluido de perfuração pode melhorar a estabilidade do poço (Chenevert, 1970).

Wilson e Wilson (2014) afirmam que a instabilidade manifesta-se em uma série de maneiras diferentes, o que leva por sua vez a uma variedade de diferentes problemas, como por exemplo:

- colapso do poço através da descamação dos folhelhos conduzindo a poços alargados;
- desintegração e dispersão dos folhelhos através do fluido de perfuração;
- aglomerados de folhelhos ao redor da broca (*bit - balling*) e dos tubos de perfuração, e
- acumulação dos detritos nas paredes do poço diminuindo assim o seu diâmetro.

Um exemplo típico de problemas encontrado no campo é apresentado na Figura 5. Inicialmente o poço está sendo perfurado com o auxílio de um fluido de perfuração aquoso inibido, utilizando uma broca de 8 ½ polegadas. A perfuração permanesse com o diâmetro esperado ao perfurar a zona de areia, no entanto, quando a zona de folhelho é alcançada, o diâmetro do poço é aumentado até 25 polegadas. Ao aumentar o diâmetro do poço, devido à instabilidade da formação pode ocorrer um aumento do teor de sólidos no fluido de perfuração, ocasionando problemas de limpeza de fundo de poço, uma vez que a viscosidade do meio é aumentada e a velocidade de retorno dos fluidos pelo espaço anular é diminuída (van Oort, 2003).

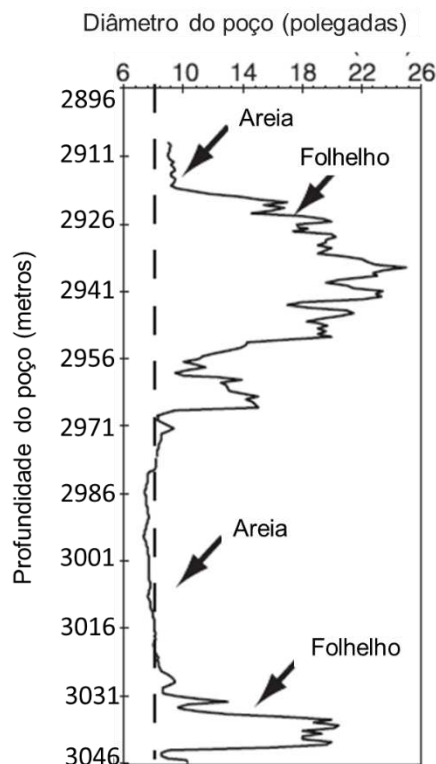


Figura 5 - Exemplo típico da instabilidade ao se perfurar uma formação contendo folhelho (van Oort, 2003).

Outro esboço de instabilidade está apresentado nas Figuras 6(a), 6(b) e 6(c). Na Figura 6(a) encontra-se a fase antecessora da perfuração, onde os minerais de argila encontram-se parcialmente hidratados. As Figuras 6(b) e 6(c) exibem o momento durante o processo de perfuração, no qual os folhelhos absorvem a água proveniente do fluido de perfuração, ocorrendo o inchamento (Figura 6b) e a dispersão (Figura 6c).

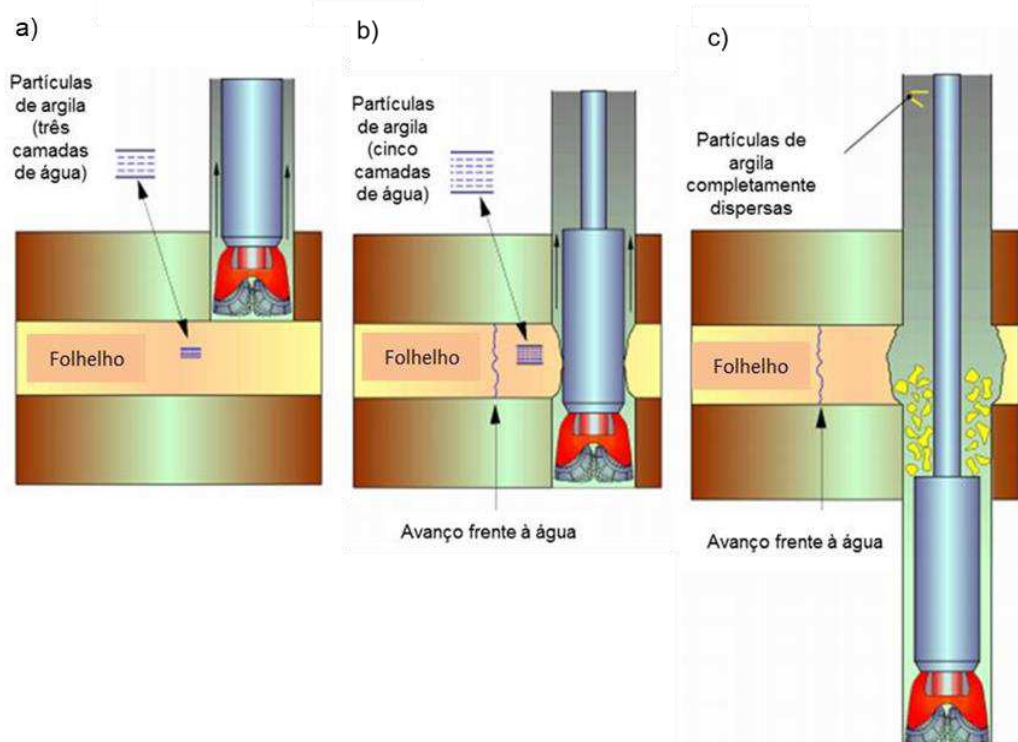


Figura 6 - Instabilidade de poços durante a perfuração de folhelhos (Gaurina-Medjimurec e Pasic, 2014).

A instabilidade dos folhelhos esmectíticos durante o processo de perfuração está convincentemente relacionado com a expansão de volume no inchamento interlaminar dos argilominerais presentes na formação (Wilson e Wilson, 2014). Não é de todo claro, no entanto, que é a principal causa da instabilidade do folhelho, e mesmo dos tipos esmectíticos em particular, está necessariamente relacionado ao inchamento osmótico de Na^+ (Anderson *et al.*, 2010). Evidentemente, esse mecanismo não pode explicar a instabilidade de folhelhos não esmectíticos, e para folhelhos esmectíticos há uma escassez de dados relativos à estabilidade sob grandes profundidades na presença de água, bem como a capacidade de inchamento dessas argilas sob condições de bacia sedimentar. A natureza detalhada do inchamento osmótico, se ocorrer nestas circunstâncias, não é conhecido nem é claro em que medida esse inchamento é capaz de se espalhar por todo o corpo do folhelho (Wilson e Wilson, 2014).

Wilson e Wilson (2014) propuseram que a instabilidade de folhelhos ílíticos poderiam estar relacionados com a natureza da Dupla Camada Difusa (DCD) em eletrólitos aquosos associados com superfícies basais de argilas ílíticas carregadas negativamente, as quais são susceptíveis a estarem expostas nas paredes dos

poros do folhelho. O conceito DCD é amplamente aceito por cientistas como sendo uma representação realista das forças de interação envolvidas entre as partículas com superfícies carregadas (como argilominerais) e sistemas de eletrólito de água. Em resumo, a DCD descreve a distribuição de contra-íons em uma solução como sendo relativamente concentrada próximo a superfície carregada, diminuindo gradualmente com a distância da partícula carregada até a distribuição de íons tornar-se o mesmo que o da massa líquido (Figura 7).

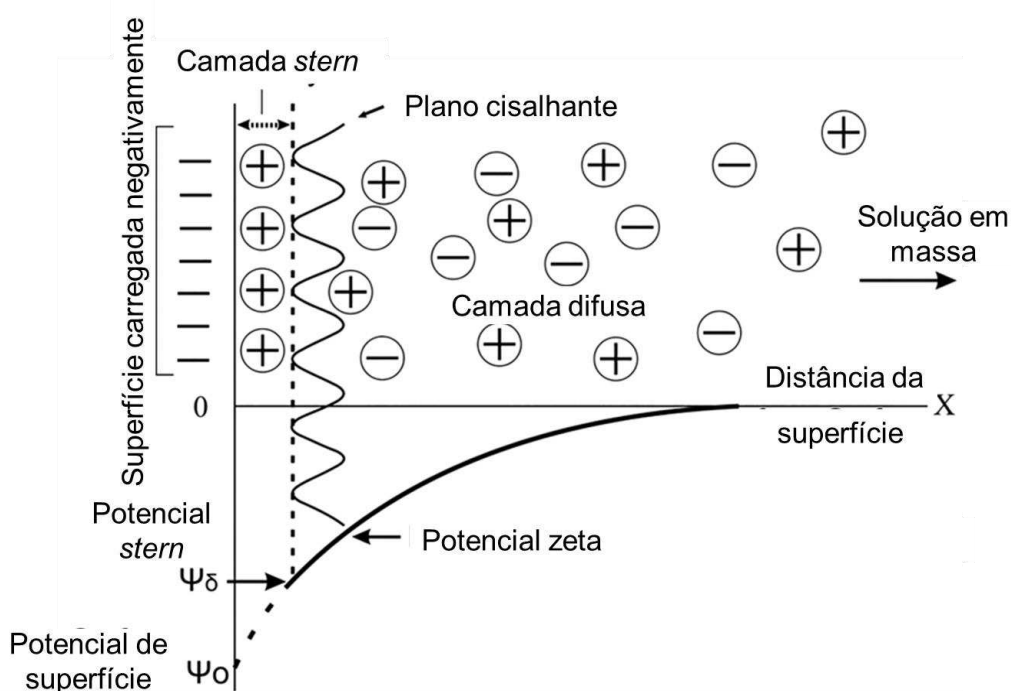


Figura 7 - Esboço ilustrando o conceito da dupla camada elétrica de uma superfície carregada negativamente (argilomineral) em uma solução salgada (Wilson e Wilson, 2014).

Para uma partícula de argila carregada negativamente em um eletrólito aquoso, haverá uma alta concentração de cátions perto da superfície da argila que diminui gradualmente com a distância. A espessura da dupla camada difusa varia de acordo com dois fatores principais: a concentração de eletrólitos da solução e densidade de carga superficial da partícula carregada. Uma alta concentração de sal no fluido de uma suspensão de argila vai diminuir a espessura da DCD, enquanto uma solução diluída consideravelmente irá expandir a DCD. Por outro lado, quanto

maior a densidade de carga na superfície da argila, maior será a DCD (Wilson e Wilson, 2017).

A espessura da DCD associada com argila carregada negativamente nas superfícies opostas dos poros do folhelho será da mesma ordem de espessura dentro dos poros. Nestas circunstâncias, pode ser antecipado que DCDs associadas com superfícies de argila carregadas em lados opostos de tais poros podem ser forçados a se sobrepor devido à compressão e forças de confinamento (pressão litostáticas), resultando em um aumento das pressões dos poros levando a instabilidade por desintegração do folhelho. Este, por sua vez, poderia ser o fator principal da instabilidade de folhelhos ílíticos, como descrito anteriormente por Wilson & Wilson (2014).

2.4 Inchamento de Folhelhos na Presença de Fluidos de Perfuração

Para Fontoura (2002), o sistema folhelho-fluido é diretamente influenciado pelas propriedades físico-químicas do sistema argila-água, pois as argilas possuem uma série de características que as tornam reativas quando em contato com os fluidos de perfuração base água, como a elevada área específica e a elevada expansibilidade destes minerais.

Segundo Santos *et al.* (2012), 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 e, assim, conduzir a perda das ferramentas e até o fechamento do poço por meio do inchamento dos folhelhos contidos na formação.

De acordo com Yan *et al.* (2013), as propriedades mecânicas da rocha podem ser seriamente alteradas depois de entrar em contato com o fluido de perfuração. A água pode estar presente no folhelho em diferentes formas incluindo principalmente vapor de água, água sólida, água conata, água de adsorção (água de filme), água capilar e água livre como ilustrado na Figura 8.

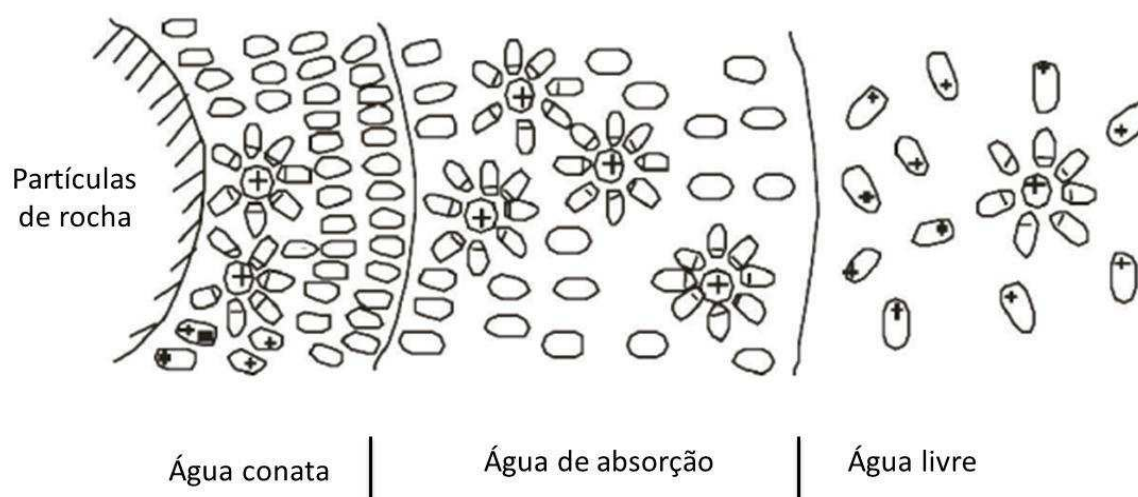


Figura 8 – Diferentes formas da água existente no folhelho (Adaptado de Yan *et al.*, 2013).

Devido ao contato direto do fluido de perfuração com o folhelho ao redor do poço, ocorre a difusão da água livre do fluido de perfuração no folhelho devido a força motriz. Durante o processo de perfuração, a água de adsorção aumentará e a camada de difusão de partícula da rocha irá aumentar resultando no aumento do volume do folhelho, ou seja, ocorrendo o inchamento do folhelho (Yan *et al.*, 2013).

Existem dois mecanismos de inchamento dos argilominerais. O primeiro é o inchamento cristalino, que está relacionado à hidratação superficial (adsorção de moléculas de água) e que pode ocorrer em todos os tipos de argilominerais, sendo caracterizado pelo baixo aumento no espaço interlamelar (variando entre 9 Å e 20 Å). O segundo é experimentado apenas por alguns tipos de argilominerais, sendo conhecido como inchamento osmótico. Neste tipo de inchamento, os argilominerais experimentam grandes aumentos no espaço interlamelar (variando entre 20 Å e 130 Å). Para estabilidade de poços, o inchamento osmótico é considerado o mais importante processo de inchamento apresentado pelos argilominerais (Asef e Farrokhrouz, 2013).

Segundo Ma *et al.* (2019), o inchamento cristalino ocorre a partir da presença de 1 até 4 camadas de água aumentando o espaçamento basal de 1,0nm até 2,2nm. Em seguida, têm-se o inchamento osmótico no qual o espaçamento basal aumenta continuamente passo a passo. Como ilustrado na Figura 9.

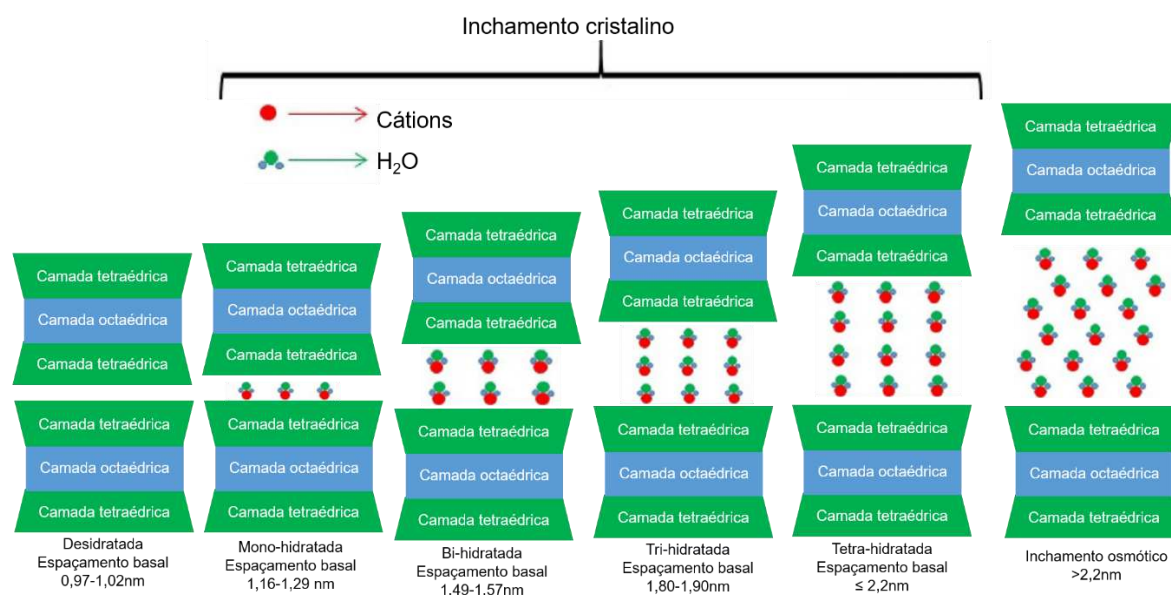


Figura 9 - Diagrama esquemático do inchamento cristalino e do inchamento osmótico de argilominerais expansivos. (Adaptado de Ma *et al.* 2019).

2.4.1 Inchamento Cristalino

No argilomineral esmectita, os cátions trocáveis estão localizados na superfície das camadas ou nas falhas da estrutura hexagonal que são formadas pelas folhas tetraédricas. Neste estágio, as camadas de esmectita estão tão juntas que estão praticamente em contato (Cardoso *et al.*, 2005).

A distância entre as camadas, como mostrada na Figura 10(a) é de aproximadamente 0,96 nm, onde a espessura da camada é de 0,91 nm. As camadas carregadas negativamente são mantidas juntas pelos cátions anexados pela estrutura e pela força de atração de *van der Waals* que atuam nestas pequenas distâncias. Após o contato direto com a água, os cátions são hidratados e se ordenam num plano entre as camadas da esmectita. Isto leva a um aumento do espaço entre as camadas, assim como o próprio volume, que pode dobrar (> 1,52nm) (Madsen e Müller-Vonmoos, 1989).

Esta hidratação dos cátions se deve à polaridade das moléculas de água, que mesmo sendo neutras eletricamente apresentam, entretanto, uma distribuição dipolar de cargas. Existem dois centros, positivos e negativos (Figura 10(b)), e os centros negativos são orientados com respeito aos cátions, e acabam por enfraquecer a interação eletrostática entre as camadas negativamente carregadas e

seus cátions. Esse tipo de inchamento apresenta acréscimos da distância interplanar limitados.

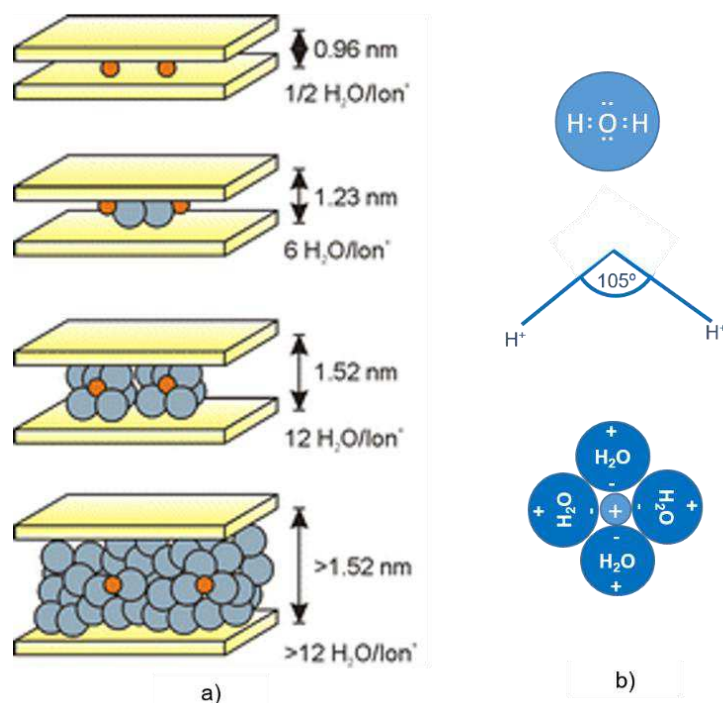


Figura 10 - Inchamento cristalino (a) e hidratação dos cátions (b) (Adaptado de Madsen e Müller-Vonmoos, 1989).

2.4.2 Inchamento Osmótico

Na esmectita sódica, o inchamento do tipo osmótico pode resultar na completa separação entre as camadas. O inchamento osmótico ocorre devido a diferença de concentração entre os íons mantidos próximos à superfície da argila e os íons da água que a argila está em contato (Caenn, Darley e Gray, 2014).

Na Figura 11 encontra-se duas camadas carregadas negativamente e a nuvem de íons. A concentração iônica C1 entre as camadas é muito maior que a concentração C2. Um equilíbrio de concentração só pode ser atingido através da penetração de água no espaço entre as camadas desde que os cátions estejam fixados eletrostaticamente pelas cargas negativas das camadas, uma vez que, próximo à superfície, o potencial negativo é extremamente alto (Civan, 2000).

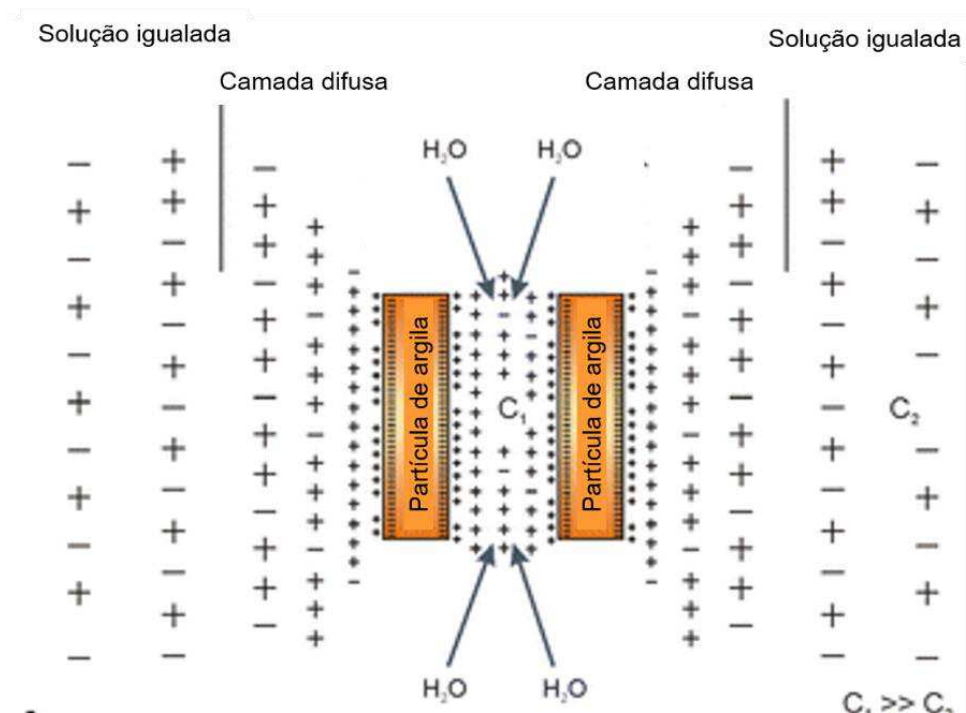


Figura 11 - Inchamento osmótico entre duas placas de argilas carregadas negativamente (Adaptado de Ruedrich et al., 2011).

De acordo com Zhou (1996), o inchamento da argila é controlado principalmente pela composição de soluções aquosas com as quais a argila entram em contato. Norrish (1954) demonstrou por experimentos que o inchamento da argila ocorre por processos de inchamento cristalino e inchamento osmótico. Zhou (1995) explica que o inchaço cristalino ocorre quando as argilas são expostas a salmoura concentrada e é causado pela formação de moléculas de água na superfície da camada do argilomineral, ocasionando um menor inchamento; e o inchamento osmótico ocorre quando as argilas são expostas a soluções diluídas ou soluções contendo grandes quantidades de cátions de Na^+ , sendo causado pela formação de uma dupla camada elétrica na superfície do argilomineral, levando a um maior inchamento, bem como maiores danos a formação dos reservatórios.

Mohan e Fogler (1997) mediram o espaçamento interplanar da montmorilonita em função da raiz quadrada inversa da concentração de NaCl e verificaram que as regiões de inchamento cristalino e osmótico podem ser distinguidas por um salto repentino no espaçamento interplanar que ocorre na concentração salina crítica. Além disto, afirmaram também que o inchamento cristalino ocorre em concentrações salinas abaixo concentração salina crítica e o

inchamento osmótico ocorre em concentrações acima das concentrações salinas como ilustrado na Figura 12.

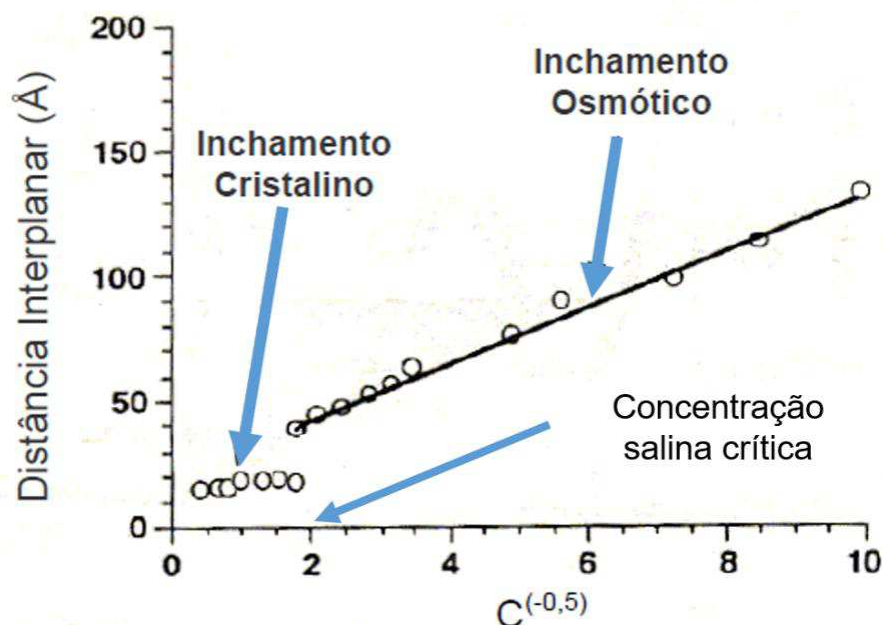


Figura 12 - Regimes de inchamento da montmorilonita em soluções de NaCl (Adaptado de Mohan e Fogler, 1997).

A maioria dos dados de inchamento em folhelhos esmectíticos foi obtida em laboratório quando a argila se encontra uma suspensão coloidal aquosa ou depositada em lâminas de vidro como filmes finos. Nestes casos, os acessos aos cátions trocáveis são facilmente alcançados, no entanto, na bacia onde o folhelho é relativamente impermeável e encontra-se sob elevadas temperaturas, pressões e profundidades, esses cátions trocáveis se encontram menos acessíveis. Pode-se argumentar, porém, que mesmo se o inchamento osmótico não ocorrer nas condições da bacia, o inchamento cristalino pode ainda ser um mecanismo importante na instabilidade do folhelho (Wilson e Wilson, 2014).

A troca de cátions entre as camadas de argilas esmectitas e os cátions de K^+ (potássio) e de Ca^{2+} (cálcio) presente no fluido de perfuração implica necessariamente em uma diminuição volumétrica da argila esmectita, bem como uma redução da pressão de inchamento. O inchamento interlamelar de folhelhos contendo elevado percentual de esmectita pode realmente ocorrer da maneira prevista por Van Oort (2003), quando o folhelho impermeável encontrado na parede do poço entra em contato com o fluido de perfuração, em muitos casos o folhelho

torna-se relativamente mais permeável através da existência de micro-fraturas, laminações, maior proporções de minerais não argilosos e outras heterogeneidades, permitindo assim que o fluido de perfuração acesse aos poros intra-agregados mais do que para a região inter-lamelar dos folhelhos esmectitos.

De acordo com Anderson *et al.* (2010), se o inchamento do folhelho contendo argila esmectita não ocorre em grandes profundidades em bacias sedimentares, então qual o motivo de tratar o fluido com KCl, bem como com solução que apresentem um efeito inibidor sobre as instabilidades dos folhelhos? Segundo os autores, este tratamento é eficaz porque os cátions presentes entre as camadas da esmectita (Na^+ e Ca^{2+}) são trocadas pelos cátions de potássio (K^+) presente no fluido de perfuração. Esta troca ocasiona um encolhimento do espaço basal da esmectita de 15Å a 12,5 Å. Os autores afirmaram também que os polímeros cationicos são capazes de penetrar entre as intercamadas, efetivamente ligando as camadas de silicato 2:1, inibindo assim a expansão de volume, ou seja, diminuindo sua instabilidade.

Segundo van Oort (2003), a inibição de folhelhos esmectíticos com soluções de KCl/polímero se dá pelo encolhimento da dupla camada difusa devido a presença de soluções salinas concentradas combinada com o efeito de encapsulamento do polímero na superfície da argilas expostas na parede do poço.

Existem aditivos químicos orgânicos e inorgânicos capazes de minimizar as interações argila-fluido, dificultando a entrada de moléculas de água e efetivamente reduzindo a hidratação dos argilominerais. Os principais aditivos orgânicos usados como inibidores de inchamento de argila são moléculas catiônicas contendo grupos de amônio quaternário em suas estruturas (Pham e Nguyen, 2014).

É muito importante diferenciar os produtos químicos concebidos para minimizar hidratação de argilas daquelas projetadas para promover a estabilidade de argilas. O primeiro tipo refere-se a inibidores que impedem a penetração de água entre o espaçamento basal da argila, enquanto o segundo tem a capacidade de prevenir inchamento de argila, bem como a migração de finos. Em ambos os casos, o mecanismo de ação é fixar a fração catiônica da estrutura do produto em superfície de argila negativa, liberando o cátion trocável presente na estrutura de argila (Hamdi e Srasra, 2014).

Segundo Gholami *et al.* (2018), a instabilidade de folhelhos durante a perfuração pode ser solucionada com a adição do inibidor ao fluido, embora não seja

uma solução completa. Outra possibilidade em relação à pacificar a instabilidade é selar a formação contra a invasão do fluido de perfuração na formação. Isso pode ser feito controlando a pressão, temperatura e propriedades de filtração de fluidos à base de água. Nestas circunstâncias compostos orgânicos podem ser utilizados com a finalidade de obstruir microfraturas e garganta de poros contidos na formação.

Tratamentos inibitivos para folhelhos ílíticos envolvendo soluções de KCl e/ou polímeros são eficazes na estabilização dos folhelhos através do mesmo mecanismo previsto para folhelhos esmectíticos, sabendo da contração da dupla camada difusa e do encapsulamento da superfície da argila hidrofílica. É importante notar que a natureza da illita, particularmente em relação à sua cristalinidade, tamanho de partícula e espessura, além das propriedades químicas e físicas, tais como capacidade de troca de cátions, morfologia, área de superfície e porosidade, pode ser extremamente variável.

Compostos orgânicos catiônicos, como sais quaternário de amônio e sulfato de metil diamônio com diferentes radicais alquila, podem ser colocados horizontalmente como uma monocamada entre as camadas da argila, diminuindo o inchamento das bentonitas e alterando a sua morfologia (Hu *et al.*, 2014).

Polímeros orgânicos catiônicos também são utilizados como aditivos para estabilização e inibição do inchamento da argila. Os mais comuns são as poliaminas quaternárias e as poliácridamidas quaternárias. O nitrogênio catiônico desses polímeros se liga a superfície aniônica da argila enquanto as cadeias de carbono hidrofóbicas formam uma rede estrutural impedindo a migração de finos (deslocamento de partículas de argila) e também reduzindo a sorção de moléculas de água como ilustrado na Figura 13 (Daneshfar *et al.*, 2018).

O cloreto de sódio e de potássio são compostos inorgânicos extensivamente utilizados para reduzir o fluxo hidráulico para a formação de argilas por mecanismos de adsorção de íons na superfície da argila e pressão osmótica devido a maior concentração de cátions no fluido de perfuração, estimulando o fluxo de água da formação do fluido de perfuração e, conseqüentemente, a redução da hidratação ao redor do poço (Zhong *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2014).

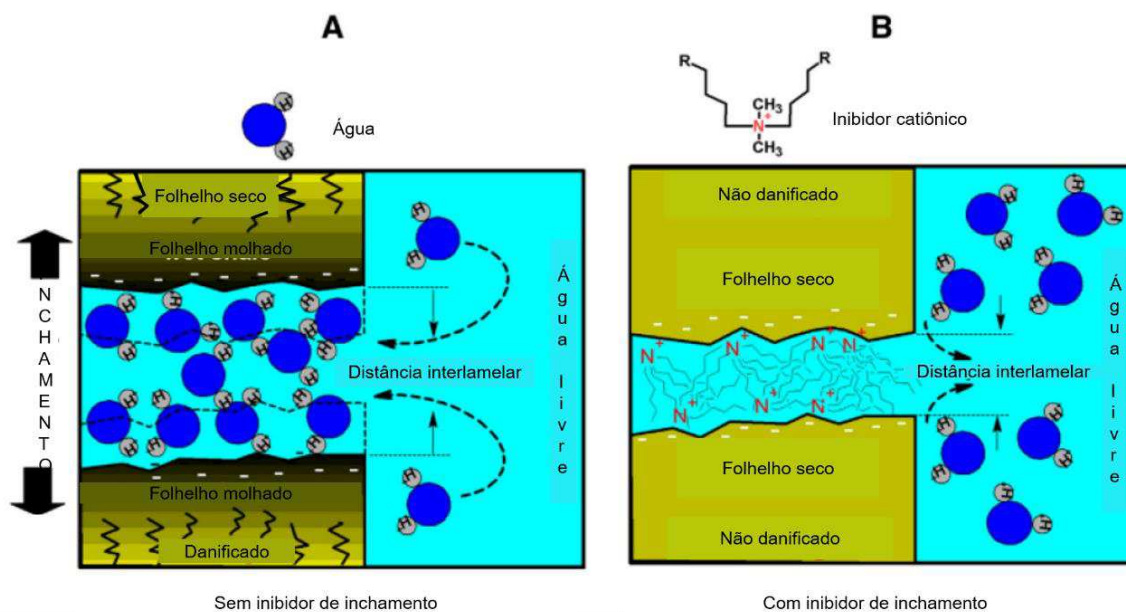


Figura 13 - Representação esquemática do mecanismo de inibição do inchaço da argila: (a) sem ação dos inibidores cationicos, e (b) sob ação dos inibidores cationicos (Daneshfar *et al.*, 2018).

Nascimento *et al.* (2009) avaliaram a eficiência de inibidores de argilas expansivas para uso em fluidos de perfuração. Os autores estudaram três aditivos comerciais (não denominados), isolados e em conjunto, e outro aditivo amplamente utilizado na indústria de petróleo, como padrão. O grau de inibição foi analisado por meio dos ensaios de Inchaço de Foster, *Capillary Suction Timer* (CST) e das propriedades reológicas e de filtração de fluidos de perfuração. Os resultados mostraram que as metodologias empregadas foram adequadas para avaliar a eficiência da capacidade de inibição dos inibidores estudados, bem como que os aditivos comerciais apresentaram melhores resultados de inibição, especialmente quando avaliados em composições binárias e ternárias. Por fim, ficou também evidenciado que os aditivos comerciais foram mais eficientes na inibição do inchaço de argilas expansivas do que o inibidor padrão.

Mokni *et al.* (2010) estudaram o efeito de fenômenos osmóticos no inchaço de formações reativas e concluíram que o inchaço, induzido pela presença de água, pode ser reduzido com a dissolução de cristais de sais. Assim, uma formulação contendo NaCl foi proposta para combater o inchaço observado em formações reativas. Além disto, concluíram também que a combinação entre efeitos capilares e osmóticos contribui para o inchaço das argilas.

Albano *et al.* (2011) estudaram o efeito da composição dos fluidos sobre a cinética de difusão da água nas partículas de bentonita presentes em folhelhos. As interações com bentonita foram avaliadas em duas situações diferentes: em estado não consolidado (suspensão aquosa) e no estado consolidado (grânulos) da argila. As propriedades reológicas das dispersões aquosas de bentonita em salmoura de NaCl e KCl (concentração entre 0 a 0,077 g/cm³ de sal (27lb/bbl)) foram avaliadas por meio de um reômetro e o inchamento foi avaliado a partir de um medidor de inchamento linear. A partir dos resultados obtidos os autores concluíram que existe uma tendência de estabilização da viscosidade da suspensão argilosa com o aumento da concentração de sal, tendendo à viscosidade do solvente, a partir de cerca de 0,077 g/cm³ de sal. Verificaram que as partículas de argila apresentam maior volume hidrodinâmico em solução de NaCl, ou seja, elas encontram-se mais hidratadas do que em solução de KCl. Apontaram também que, a difusão da água durante o inchamento de argilas em contato com fluidos de perfuração segue um mecanismo anômalo e sofre influência da presença dos demais aditivos. E por fim, afirmaram que é possível se estimar a concentração ótima de inibidor, assim como a sua eficiência, a partir das propriedades reológicas das suspensões aquosas da argila.

Lucena *et al.* (2013) caracterizaram folhelhos com o objetivo de explicar a susceptibilidade de hidratação. A pesquisa foi realizada com amostras de duas regiões do país: Recôncavo baiano da formação Candeias e da Bacia do Parnaíba da Formação Pimenteiras. A caracterização foi feita fazendo uso da capacidade de troca de cátions (CTC), fluorescência de raios-x (FRX), análise térmica diferencial (ATD), análise termogravimétrica (ATG) e difração de raios-x (DRX). Os resultados alcançados evidenciaram que dentre os folhelhos estudados, aquele com maior grau de frações argilosas (esmectita) em sua composição apresentou maior grau de inchamento segundo a metodologia de Foster.

You *et al.* (2014) estudaram problemas de fundo de poço durante a perfuração de poços da Bacia Sichuan no Canadá. Os autores afirmaram que a taxa de inchamento dos folhelhos perfurados com fluidos à base de óleo é muito baixa, perto de zero. Alegaram também que o inchamento pode ser insignificante quando utilizado um fluido de perfuração contendo inibidor. Quando a pressão de poros próximo do poço aumenta para um determinado valor, os fragmentos podem flutuar no fluido de perfuração e alguns destes fragmentos serão arrancados das paredes

do poço, fraturando-o devido uma diferença de pressão. E, por fim, concluíram que o inchamento não é o principal fator desencadeante da instabilidade de um poço de petróleo; a principal razão pode ser a utilização de fluidos de perfuração incompatíveis com as formações rochosas do poço.

2.5 Desintegração de Folhelhos

De acordo com O'Brien & Chenevert (1973), a desintegração é a segunda causa mais importante da instabilidade de folhelho. Embora o inchamento seja considerado o maior dos problemas de instabilidade, o fenômeno de desintegração deve ser analisado com cautela. A desintegração dos folhelhos depende, dentre outros fatores, do conteúdo de argilominerais, do teor de cada tipo específico (montmorillonita, ilita, caulinita, clorita e minerais de camada mista), bem como do comportamento frente à água presente no fluido de perfuração. Baseado nestas características, os folhelhos são divididos em cinco classes, variando de macio a muito duro apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos folhelhos quanto à dispersão (O'Brien & Chenevert, 1973).

Classificação de folhelhos			
Classe	Folhelho	Conteúdo de argila	Dispersão
1	Macio	Muita montmorilonita e pouca ilita.	Alta dispersão
2	Macio	Elevada quantidade de montmorilonita e alta quantidade de ilita.	Dispersão bastante elevada
3	Médio-duro	Grandes quantidades de argilas intercaladas, muita ilita e clorita.	Dispersão moderada
4	Duro	Moderada quantidade de ilita e de clorita.	Pouca dispersão
5	Muito duro	Alta quantidade de ilita, moderada clorita.	Praticamente não dispersa

Para O'Brien & Chenevert (1973), a dispersão refere-se a uma desintegração contínua e muitas vezes rápida da superfície do folhelho ao entrar em

contato com um fluido à base de água no mesmo momento do que ocorre o inchamento. Alguns folhelhos que incham significativamente podem exibir pouca dispersão, bem como, o inverso também pode acontecer. Em geral, no entanto, o grau de dispersão tende a refletir a quantidade de argila expansível presente no folhelho. Portanto, há uma ligação aparente com a absorção de água pelos argilominerais contidas nos folhelhos.

Durante a perfuração detritos do folhelho perfurado podem se desintegrar e se dispersarem através do fluido de perfuração, como ilustrado na Figura 14.



Figura 14 - Desintegração de folhelhos (Autor desconhecido).

Segundo van Oort (2003), o inchamento de argilominerais atua como uma força de tração no interior do folhelho, forçando a separação das camadas de argila e o fragilizando, promovendo assim a sua desintegração. Desta forma, a primeira linha de atuação na tentativa de estabilização dos folhelhos é o controle e a redução do inchamento dos argilominerais, entretanto, o autor afirma que esta linha pode não ser suficiente para garantir a estabilidade de determinadas formações, sugerindo a existência de outros fatores relacionados à desintegração, não necessariamente dependentes do inchamento dos argilominerais.

É impossível falar em desintegração sem relacionar com dispersão, pois a dispersão é uma desintegração rápida e repetitiva que ocorre na superfície do folhelho, induzida pela redução da força das ligações entre as partículas de argila quando a água é adsorvida e a pressão dos poros aumenta. Entre as argilas já

mencionadas, as montmoriloníticas são dispersíveis, podem se desintegrar e são hidratáveis, enquanto as ilíticas são argilas que não incham em sua forma "pura", mas têm uma alta tendência à dispersão (Fink, 2011).

Lucena *et al.* (2011) realizaram ensaios de desintegração em folhelhos ativos da Formação Romualdo pertencente à Bacia do Araripe na presença de fluidos inibidos com sulfato de potássio, acetato de potássio e citrato de potássio. Os resultados obtidos apresentaram excelentes percentuais de desintegração para os fluidos desenvolvidos, comprovando a eficiente ação dos inibidores isentos de cloro na inibição de folhelhos ativos. De modo geral, os resultados obtidos indicam que os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio e citrato de potássio se constituem em produtos alternativos à substituição dos inibidores já conhecidos na indústria, sem acarretar problemas à perfuração.

Asef e Farrokhrouz (2013) *apud* Badger *et al.* (1956) realizaram experimentos com amostras de folhelhos imersas em água e concluíram que dois processos principais influenciam na desintegração, sendo: a quebra simples na superfície da rocha que ocorre em áreas mecanicamente fracas, e a dispersão coloidal como causa geral de desintegração. Além disto, concluíram que o grau de desintegração das amostras é função do tipo de argilomineral presente, das propriedades do fluido empregado na imersão, bem como da facilidade que estes encontram em penetrar a rocha e acessar os argilominerais.

Zhong *et al.* (2016a) foram pioneiros no estudo de dendrímeros de poliamidoamina terminados com amina (PAMAM) como inibidores de desintegração dos folhelhos. Durante o estudo os pesquisadores utilizaram 40 gramas de folhelho (fornecidos pela *Zhundong Drilling Company*) em 280 mL de fluido inibido submetidos a uma temperatura de 77°C durante 16 horas sob condições dinâmicas, em seguida foram resfriados em temperatura ambiente e lavados em uma peneira ABNT nº40. Os folhelhos recuperados passaram por uma secagem de 4h a 105°C e em seguida pesados e determinado o peso recuperado. A partir dos dados obtidos os autores concluíram que os dendrímeros PAMAM exibiram excelente desempenho de inibição. Dois dos dendrímeros estudados apresentaram inibição maior do que do inibidor convencional KCl. Perceberam também que, a redução do valor do pH do fluido de perfuração melhorou o poder de inibição das poliamidoaminas. Portanto, os dendrímeros PAMAM exibiram grande potencial como inibidores de hidratação e dispersão de folhelhos em fluidos de perfuração base água.

Em suas pesquisas, Zhong *et al.* (2016b), realizaram o teste de desintegração em diferentes temperaturas (77, 200 e 220°C) e foi percebido que o aumento da temperatura ocasionou uma diminuição gradual da recuperação dos cascalhos, evidenciando que a temperatura contribui para uma maior hidratação e dispersão. Evidenciando que a temperatura tem influencia com relação ao grau de desintegração.

De acordo com Boul *et al.* (2017) a natureza do argilomineral presente no folhelho e o seu teor são os principais fatores responsáveis pela sua instabilidade. Portanto, o principal mecanismo para a instabilidade de folhelhos é o aumento de volume por inchamento osmótico das esmectitas. Entretanto, folhelhos com altas concentrações de illita e caulinita podem também ter comportamento instável, bem como folhelhos com teores predominantes de argila esmectita podem ou não ter comportamento instável, mostrando que o inchamento interlamelar não pode ser considerado como o principal mecanismo para o inchamento de folhelhos (Boul *et al.* 2017).

Boul *et al.* (2017) trazem, em sua revisão, que os diferentes tipos de argilominerais fornecem diferentes níveis de reatividade do folhelho quando na presença de água. De acordo com os autores, um folhelho com alto teor de argilominerais do tipo esmectita, que possuem elevado grau de inchamento, irá ter tipicamente uma maior instabilidade à água que folhelhos com alto teor de argilominerais do tipo illita, que não possuem inchamento associado.

Diante do exposto foi verificado que ainda existem lacunas sobre a instabilidade dos folhelhos. Onde alguns autores afirmam que o inchamento das montomorilonitas, no nível interlamelar, é o principal causador da instabilidade de folhelhos durante operações de perfuração (Anderson *et al.*, 2010). Enquanto outros estudiosos afirmam que folhelhos ilíticos e cauliniticos que não compartilham da predisposição para se expandir, também podem possuir comportamento de instabilidade durante o processo de perfuração (Wilson e Wilson, 2014). Evidenciando assim que o inchamento não é o fator que governa a instabilidade dos folhelhos durante o processo de perfuração.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Folhelhos e Argila

Foram estudadas amostras de folhelhos de bacias sedimentares da região Nordeste do Brasil, bem como uma amostra de argila bentonítica sódica industrializada. A Tabela 2 descreve e nomeia as amostras e a Figura 15 apresenta as amostras objeto deste estudo.

Tabela 2 - Identificação utilizada para as amostras estudadas.

Amostra	Nomenclatura	Origem	Localização	Coordenadas
Folhelho 1	FOL.1	Bacia do Rio do Peixe	Sousa-PB	6°45'27,10"S 38°22'45,82"O
Folhelho 2	FOL.2	Bacia do Rio do Peixe	Sousa-PB	
Folhelho 3	FOL.3	Bacia do Araripe	Nova Olinda-CE	7° 05'11"S 38° 31'17"O
Folhelho 4	FOL.4	Bacia do Araripe	Nova Olinda-CE	
Folhelho 5	FOL.5	Bacia do Araripe	Nova Olinda-CE	
Folhelho 6	FOL.6	Bacia do Araripe	Nova Olinda-CE	
Folhelho 7	FOL.7	Bacia Rio do Peixe	Sousa-PB	6°44'58,88"S 38°14'50,79"O
Folhelho 8	FOL.8	Bacia Rio do Peixe	Sousa-PB	
Folhelho 9	FOL.9	Bacia Rio do Peixe	Sousa-PB	
Argila bentonítica sódica	BS	Boa Vista	Boa Vista - PB	



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 15 - Amostras dos folhelhos e da argila bentonítica, sendo: (a) FOL.1, (b) FOL.2, (c) FOL.3, (d) FOL.4, (e) FOL.5, (f) FOL.6, (g) FOL.7, (h) FOL.8, (i) FOL.9 e (j) BS (bruta e processada).

Os folhelhos utilizados na pesquisa foram coletados nas bacias interioranas do nordeste do Brasil, denominadas de bacias Rio do Peixe e Araripe. Esses depósitos sedimentares pertencem ao cretáceo, e foram depositados por ambientes continentais do tipo Lacustrino, representando as formações Sousa e Santana, nas bacias Rio do Peixe e Araripe, respectivamente. As amostras coletadas na Bacia Rio do Peixe são compostas por folhelhos vermelhos a verdes, enquanto que as amostras coletadas na Bacia do Araripe apresentam cores cinza a preto, revelando a presença de matéria orgânica na sua composição. A localização da coleta das amostras está sinalizada na Figura 16 por meio de círculos amarelos.

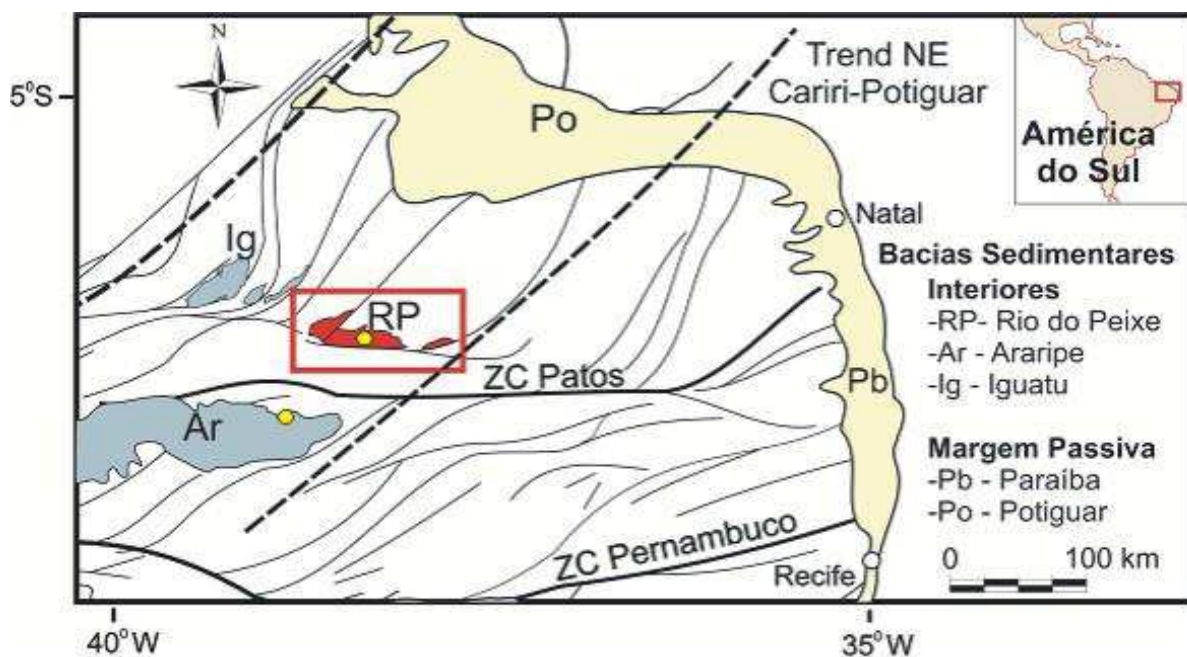


Figura 16 - Mapa da localização das amostras estudadas (Nicchio *et al.* 2018).

3.1.2 Fluidos de Perfuração

Para os ensaios de desintegração, foram preparados fluidos de perfuração base água, desenvolvido por Lucena (2013). Os aditivos utilizados neste estudo estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Produtos utilizados no fluido de perfuração inibido.

Composição do Fluido de Perduração		
Aditivo	Função	Quantidade
Água	Base	350 mL
Líquido a base de silicone	Antiespumante	0,084 g
Goma xantana	Viscosificante	1,5 g
Carboximetilcelulose de baixa viscosidade	Redutor de filtrado	3,5 g
Óxido de magnésio	Controle de pH	1,0 g
Citrato de potássio	Inibidor de expansão	20,0 g
Solução de (tetrakis) hidroximetilfosfônio	Bactericida	0,7 g
Calcita	Selante	15,0 g

Além deste fluido, foram também utilizadas soluções de citrato de potássio e de cloreto de potássio (20g de sal/350mL de água deionizada) para a realização dos testes de inchamento e dos testes de desintegração.

3.2 Metodologia

Para uma melhor compreensão, o estudo sobre os folhelhos foi dividido em três etapas, conforme apresentado no fluxograma (Figura 17) e nas seções 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3.

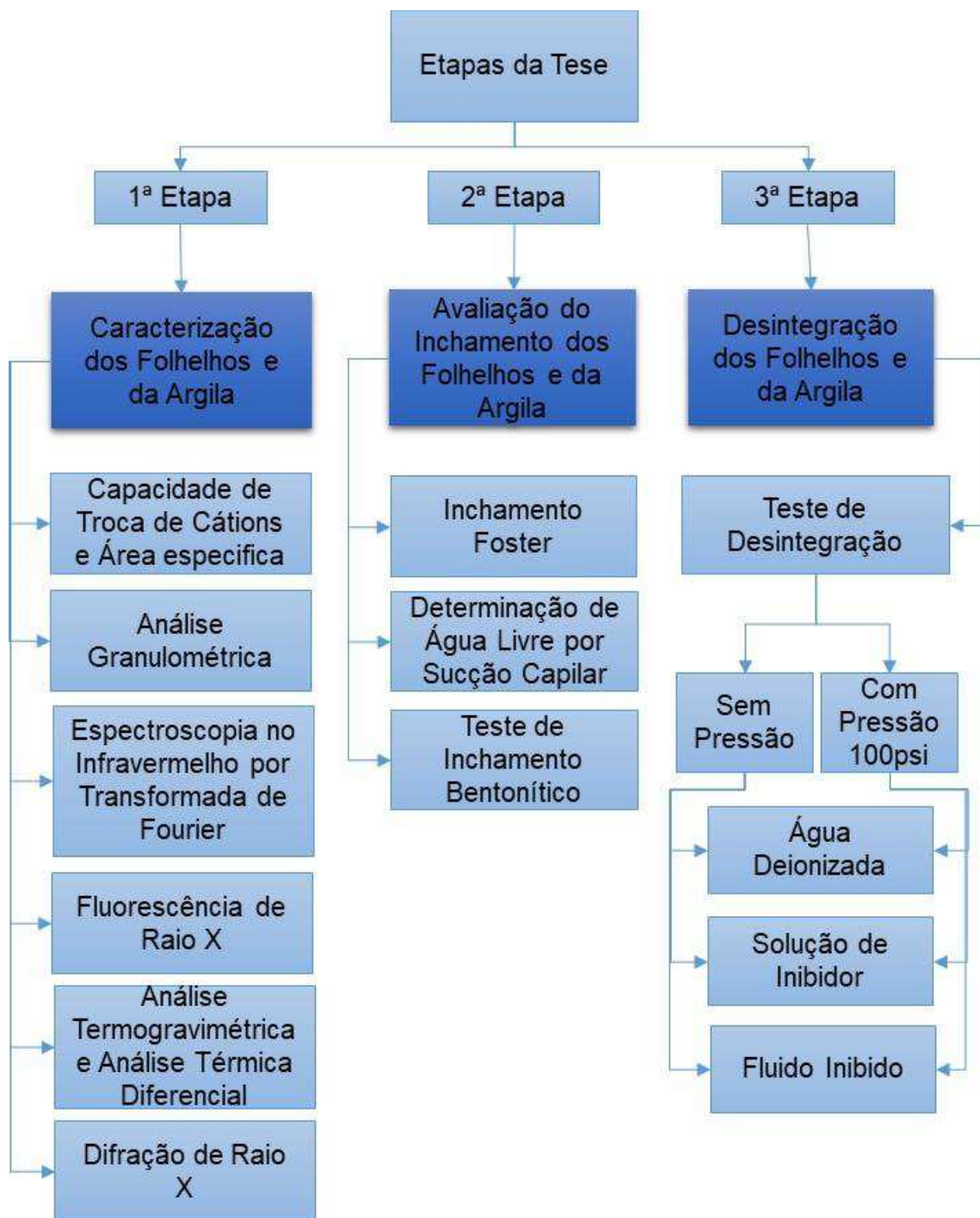


Figura 17 - Fluxograma das etapas realizadas para o estudo.

3.2.1 Caracterização dos Folhelhos e da Argila

Os ensaios realizados estão apresentados nos itens 3.2.1.1 ao 3.2.1.6.

3.2.1.1 Capacidade de Troca de Cátions e Área Específica

A determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) e da área específica (AE) foi realizada utilizando o método de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et al (1972). Para esta técnica, inicialmente, misturou-se lentamente 0,5g da amostra do folhelho, moído e peneirado em peneira ABNT nº 200, a 300mL de água deionizada em constante agitação. Em seguida, o medidor de pH foi colocado em contato com a suspensão formada, e, de gota a gota adicionou-se uma solução 1N de Na_2CO_3 até o pH 9,0 para depois adicionar de gota a gota 1N de HCl até atingir o pH 3,5. Após a estabilização do pH em 3,5, adicionou-se 2mL de solução aquosa de azul de metileno (3,7g/L) à mistura e após 5 minutos, com um bastão de vidro, uma gota da mistura foi colocada em papel de filtro. A adição da solução de azul de metileno foi repetida até a formação de uma coroa circular azulada bem intensa ser formada no papel de filtro Whatman™ Cat 1450-090, com tamanho de poros de 2,7 μm . Quando isso acontece, quer dizer que todo o azul de metileno foi trocado com os cátions do argilomineral.

Com o volume total de azul de metileno (V) utilizado para formar a coroa circular azulada bem intensa, a concentração molar (C) de 3,7g/L e a massa da amostra (m) de 0,5g, são utilizadas as Equações (1) e (2) para o cálculo da capacidade de troca de cátions (CTC) e da área específica (AE), respectivamente.

$$C.T.C = \frac{C.V.100g}{m} = \frac{\text{meq de azul de metileno}}{100g \text{ de argila}} \quad (1)$$

$$AE = C.T.C \times 7,8043 \text{ m}^2/g \quad (2)$$

Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração – PeFLab da UAPetro/CCT/UFCG.

3.2.1.2 Análise Granulométrica

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.

3.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Espectros de Infravermelho das amostras de folhelhos e da argila foram obtidos no Espectrômetro FT-IR da Bruker da linha Vertex 70 na região de 4000 a 400cm⁻¹. Nessa frequência, a radiação infravermelha quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular, sendo possível a identificação de grupos funcionais presentes na estrutura do material. As amostras foram analisadas na forma de pó. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC da UAEMa/CCT/UFCG.

3.2.1.4 Fluorescência de Raios X

A composição química dos folhelhos e da argila foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), 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 Materiais da UAEMa/CCT/UFCG.

3.2.1.5 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial

A análise termogravimétrica (TGA) determina a variação de massa da amostra em função da temperatura e/ ou tempo, enquanto que a análise térmica diferencial (DTA) determina a diferença da temperatura de uma amostra em relação a uma referência inerte, nesse caso, óxido de alumínio (Al_2O_3).

As análises das amostras foram realizadas em um aparelho da *Schimadzu Scientific Instruments* modelo DTG-60H, sob atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 25 a 1000°C com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de gás de nitrogênio de 100 mL/min. A massa de amostra estudada foi de aproximadamente 10-11mg em cadinho de alumina. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Termoanálises da UAEMa/CCT/UFCG.

3.2.1.6 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 que 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 foram realizadas em um difratômetro SHIMADZU (modelo XDR 7000), com varredura angular entre 3° e 70° com passo de 2° /min na montagem de Bragg-Brentano, sistema Θ - 2Θ , utilizando-se radiação $\text{K}\alpha$ do cobre (1,5418 Å), tensão 40 kV e corrente 30 mA. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Certificação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CertBio da UAEMa/CCT/UFCG.

3.2.2 Avaliação do Inchamento dos Folhelhos e da Argila

Para a avaliação do Inchamento das amostras estudadas, os experimentos foram realizados em três diferentes meios: água deionizada, solução de citrato de potássio (20g/350 mL de água deionizada) e solução de cloreto de potássio (20g/350 ml de água deionizada). Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração – PeFLab da UAPetro/CCT/UFCG.

3.2.2.1 Teste de Inchamento norma ASTM D 5890

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 da solução foi adicionado lentamente 1g da amostra seca passada em peneira ABNT n°200. O sistema foi deixado em repouso por 10 minutos. Em seguida, foram realizados incrementos de 0,1g da amostra no sistema a cada 10 minutos até atingir uma massa total de 2g de amostra na solução. Após a adição completa, as laterais da proveta foram cuidadosamente lavadas de modo a retirar qualquer partícula que tenha aderida ao recipiente. Esta lavagem foi realizada até atingir-se 100mL de volume da proveta. Os sistemas foram deixados em repouso durante 16 horas e após este intervalo de tempo foi realizada a leitura do inchamento registrado para cada amostra. O procedimento foi realizado para os folhelhos e para a argila. Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração – PeFLab da UAPetro/CCT/UFCG.

3.2.2.2 Teste de Inchamento Foster

Com o objetivo de classificar o inchamento das amostras estudadas foram realizados ensaios baseados na metodologia de inchamento de Foster (1953). Para tanto, em uma proveta de 100mL de capacidade contendo 50mL de água deionizada, foi adicionado lentamente 1g da amostra estudada. Os sistemas foram deixados em repouso e após 24h foram efetuadas as leituras do inchamento (Figura 18). Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração – PeFLab da UAPetro/CCT/UFCG.

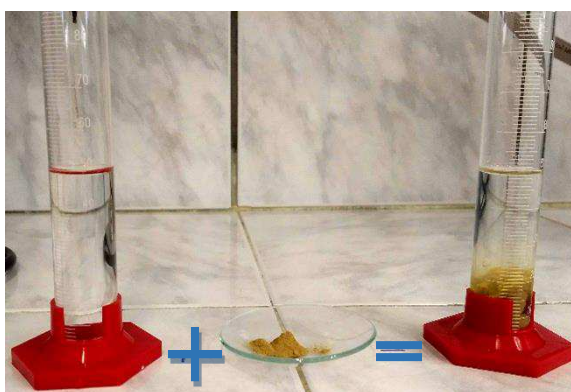


Figura 18 - Ensaio de Inchamento Foster.

3.2.2.3 Determinação de Água Livre por Sucção Capilar

O *Capillary Suction Timer*, modelo 44.000 da FANN (Figura 19) 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 *et al.* (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.

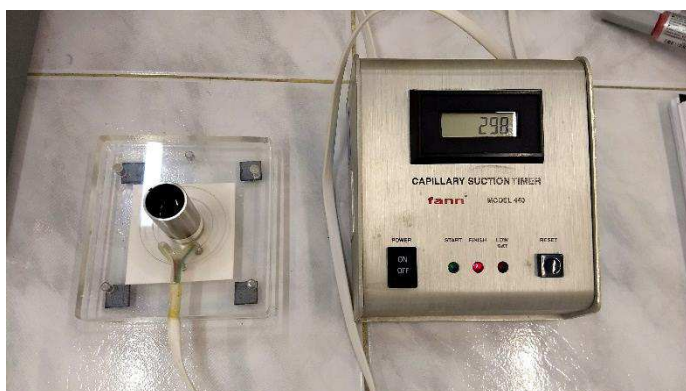


Figura 19 - Capillary Suction Timer.

A medida é feita colocando-se 5mL de uma dispersão (a dispersão contém água, solução de citrato de potássio ou cloreto de potássio (20g/350 mL de água deionizada) e folhelho ou argila) dentro de um cilindro em contato com o papel de filtro denominado de AA-GWR com cromatografia 17. 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. Os resultados de CST foram determinados com uma média de três leituras.

Os experimentos de CST foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração - PeFLab da UAPetro/CCT/UFCG.

3.2.2.4 Teste de Rolamento ou Inchamento Bentonítico

O teste de inchamento bentonítico 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 durante a perfuração de um poço com formações que apresentem folhelhos ativos.

O procedimento foi realizado com base na metodologia desenvolvida por Patel *et al.* (1995) que consiste na incorporação diária de 10g argila na dispersão de água na e na obtenção das propriedades reológicas da mistura após a mesma ser submetida à temperatura de cerca de 66°C 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 do equipamento. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração – PefLab da UAPetro/CCT/UFCG.

3.2.3 Teste de Desintegração

O teste de desintegração foi realizado de acordo com a norma ISO 10416:2008 (API, 2009). Para isto, as amostras de folhelhos e da argila foram moídas e passadas em peneiras ABNT nº4 e ABNT nº8. O equipamento utilizado para realização do teste foi o forno rotativo *Roller Oven* da marca Fann modelo 705 ES.

As amostras foram submetidas a três diferentes fluidos: água deionizada, solução aquosa de citrato de potássio e fluido de perfuração. Para isso, adicionou-se 350 mL de determinado fluido em cada célula do forno rotativo, em seguida adicionou-se 20g da amostra previamente preparada (moída e peneirada). A rotação das células foi mantida em 50 rpm a 66°C por 16 horas. A Figura 20 ilustra o esquema simplificado do ensaio de desintegração em célula rotativa.

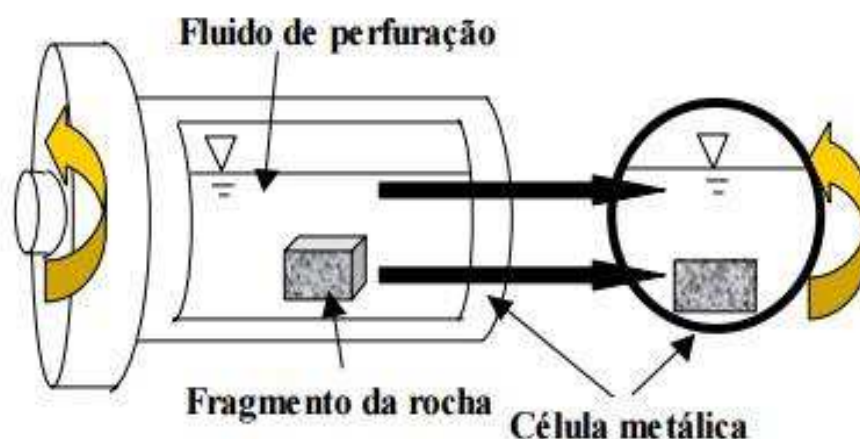


Figura 20 - Esquema simplificado do ensaio de dispersão em célula rotativa (Perez, 1997).

Após as 16 horas, as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente. Em seguida, o conteúdo da célula (fluido + folhelho) foi filtrado cuidadosamente em peneira ABNT Nº 200, com vazão de água doce de aproximadamente 2 L/min para promover a lavagem da amostra. O folhelho com granulometria inferior a 0,074 mm, ou seja, que não ficou retido na peneira foi considerado disperso e o material retido seguiu para uma estufa onde permaneceu a uma temperatura de 60°C durante 24 horas. Após as 24 horas, o material foi pesado em balança analítica de alta precisão. A Equação (3) fornece a desintegração da amostra ensaiada.

$$D = \frac{(m_i - m_r) \times 100}{m_i} \quad (3)$$

Onde D é a desintegração ou taxa de desintegração (%), m_i é a massa inicial da amostra (g) e m_r é a massa da amostra retido na peneira (g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Folhelhos e da Argila

4.1.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Área Específica (AE)

Nas Tabelas 4 e 5 encontram-se, respectivamente, os valores encontrados de CTC e de AE obtidos para as amostras estudadas e de alguns argilominerais encontrado na literatura.

Tabela 4 - Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE) das amostras estudadas.

Capacidade de troca de cátions e área específica		
Amostras	CTC (meq /100g de argila seca)	AE (m²/g)
FOL.1	23,1	180,3
FOL.2	18,5	144,4
FOL.3	37,0	288,8
FOL.4	27,8	217,0
FOL.5	32,4	252,9
FOL.6	18,5	144,4
FOL.7	41,6	324,7
FOL.8	27,8	217,0
FOL.9	27,8	217,0
BS	92,5	721,9

A partir dos dados apresentados na Tabela 4 observa-se que os folhelhos FOL.3, FOL.5 e FOL.7 (37,0, 32,4 e 41,6 meq/100g, respectivamente) possuem maiores capacidades de troca de cátions, ou seja, apresentam maior probabilidade de absorver água e conseqüentemente maiores taxas de expansão. Para os folhelhos FOL.1, FOL.4, FOL.8 e FOL.9 foram obtidos valores moderados de CTCs, variando de 23,1 a 27,8 meq/100g, sendo estes valores um indicativo de que há reatividade nos folhelhos.

Observa-se valores baixos de CTCs para os folhelhos FOL.2 e FOL.6 (18,5 e 18,5 meq/100g, respectivamente). Estes, provavelmente, apresentam pouca reatividade, o que acarreta em uma nula ou baixa hidratação.

Tabela 5 - Valores de referência de CTC e AE dos principais argilominerais (Asef e Farrokhrouz, 2013).

Argilomineral	CTC (meq/100g de argila seca)	AE (m²/g)
Caulinita	3-15	5-10
Ilita	10-40	100-200
Vermiculita	100-150	300-500
Esmectita	80-150	700-800

Fazendo um comparativo entre a Tabela 4 e a Tabela 5 pode-se afirmar que as amostras estudadas apresentam valores de CTCs dentro da faixa do argilomineral ilita (10 – 40 meq/ 100g), estabelecida por Asef e Farrokhrouz (2013), indicando assim que provavelmente as amostras citadas apresentem sua composição essencialmente o argilomineral ilita.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4 observa-se que a amostra BS (92,5 meq/ 100g) possui maior capacidade de troca de cátions dentre as amostras estudadas. Comparando os dados apresentados nas Tabelas 4 e 5 observa-se que a CTC da amostra BS está dentro da faixa de CTC referente ao argilomineral esmectita (80 – 100 meq/ 100g) apresentado por Asef e Farrokhrouz (2013).

Na Tabela 6 encontra-se a classificação da reatividade por meio do CTC apresentada por alguns autores.

Tabela 6 - Comparação entre a classificação da reatividade dos folhelhos frente a CTC.

Pesquisadores	Baixa reatividade	Moderada reatividade	Elevada reatividade
van Oort <i>et al.</i> (2017)	-	-	Próximo a 40 meq/100g
Emadi <i>et al.</i> (2015)	-	17,3 meq/100g	-
Stephens <i>et al.</i> (2009)	<10 meq/100g	10-20 meq/100g	>20 meq/100g

Correlacionando os resultados obtidos neste estudo com as informações apresentadas na Tabela 6, pode-se inferir que as amostras FOL.2 e FOL.6 são classificadas como folhelhos de moderada reatividade e que as amostras FOL.1, FOL.3, FOL.4, FOL.5, FOL.7 e FOL.9 apresentaram elevada reatividade.

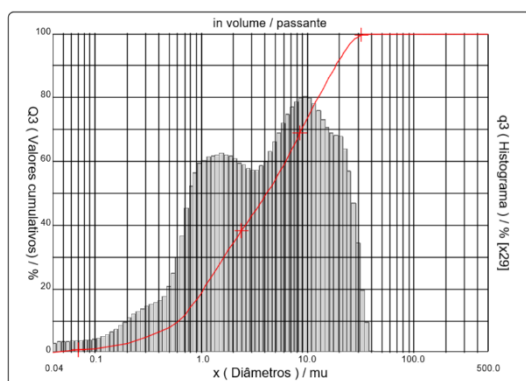
Segundo Ismail e Huang (2009), os valores da capacidade de troca de cations podem fornecer informações de classificação da sensibilidade à água dos folhelhos. A classificação de sensibilidade das amostras de folhelhos estudadas, em ordem decrescente é: FOL.7, FOL.3, FOL.5, FOL.4, FOL.8, FOL.9, FOL.1, FOL.6 e FOL.2.

Ainda analisando a Tabela 4 e a Tabela 5 verifica-se que os valores de área específica apresentam uma variação entre 144,4 m²/g (FOL.2 e FOL.6.) a 721,9 m²/g (BS). Pode-se observar que apenas a BS apresentou valores de AE referente ao argilomineral esmectita. Os folhelhos FOL.1, FOL.2, FOL.3, FOL.4, FOL.5, FOL.8 e FOL.9 apresentam valores relativos ao grupo da illita, e, por fim, os FOL.7 apresentam valores de AE referente ao grupo da vermiculita.

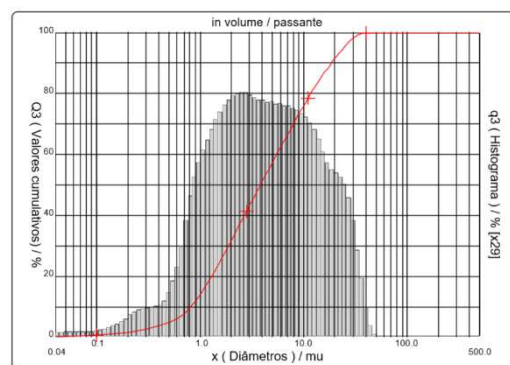
4.1.2 Análise Granulométrica (AG)

Outro aspecto de grande importância na caracterização dos folhelhos é conhecer a distribuição granulométrica para melhor identificação da fração argila das amostras estudadas. Nas Figuras 21 e 22 estão apresentadas as distribuições granulométricas dos folhelhos e da argila.

Com base nas Figuras 21 e 22 pode-se observar que as amostras estudadas apresentaram distribuição de partículas larga e multimodal, de forma mais acentuada nos FOL.1, FOL.2, FOL.7, FOL.8 e BS.

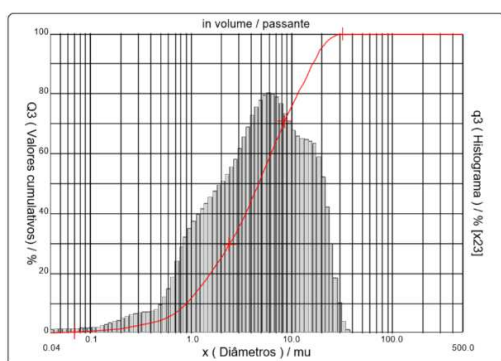


(a)

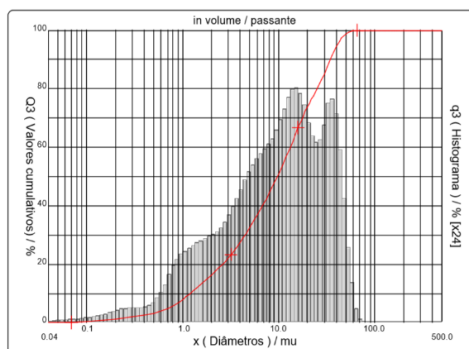


(b)

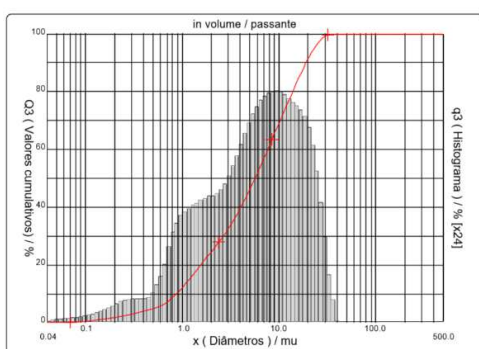
Figura 21 - Análise granulométrica para as amostras: (a) FOL.1 e (b) FOL.2.



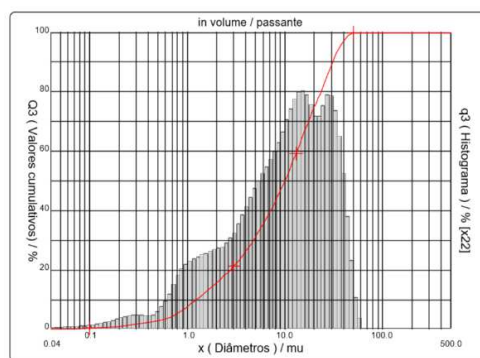
(a)



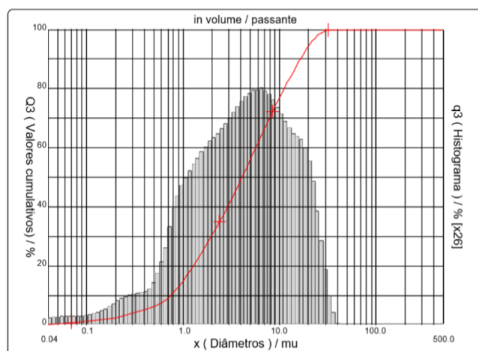
(b)



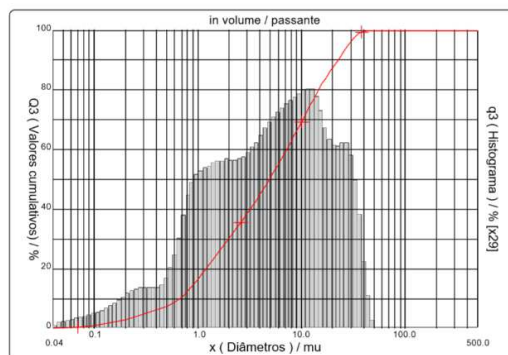
(c)



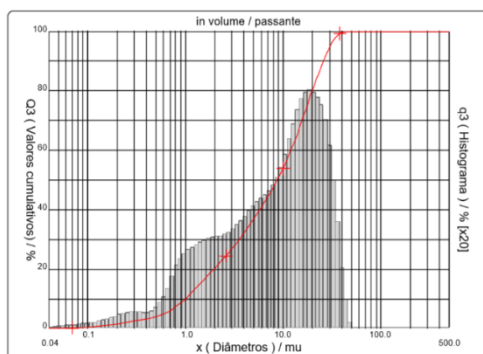
(d)



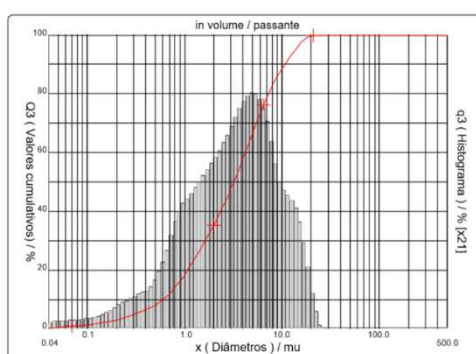
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 22 - Análise granulométrica para as amostras: (a) FOL.3, (b) FOL.4, (c) FOL.5, (d) FOL.6, (e) FOL.7, (f) FOL.8, (g) FOL.9 e (h) BS.

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados da análise granulométrica por difração a laser das amostras estudadas.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 7 nota-se que a FOL.1 é constituído por partículas com diâmetro médio de 7,02 μm , apresentando 34,40% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , diâmetro a 50% de 4,16 μm e maior concentração de partículas entre 0,61 e 18,59 μm .

A amostra FOL.2 apresenta a distribuição de partículas entre 0,81 e 18,57 μm , diâmetro médio de 6,97 μm , e considerável volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 μm equivalente a 31,67%. Verifica-se ainda que este folhelho apresenta 50% das partículas com diâmetro abaixo de 3,82 μm .

Tabela 7 - Parâmetros obtidos na caracterização granulométrica das amostras estudadas.

Distribuição granulométrica					
Amostras	Diâmetro Médio (μm)	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)	Massa Acumulada (%)
FOL.1	7,02	0,61	4,16	18,59	34,40
FOL.2	6,97	0,81	3,82	18,57	31,67
FOL.3	6,75	0,90	4,71	16,27	25,39
FOL.4	13,97	1,19	9,74	34,62	16,37
FOL.5	7,98	0,86	5,67	19,15	24,55
FOL.6	13,27	1,23	10,00	30,95	15,81
FOL.7	6,52	0,74	4,11	16,56	30,38
FOL.8	8,39	0,67	4,91	22,60	30,26
FOL.9	11,23	0,99	8,70	25,89	20,33
BS	4,52	0,61	3,21	10,77	35,31

Observa-se que o FOL.3 é constituído por partículas com diâmetro médio de 6,75 μm , apresentando 25,39% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , diâmetro a 50% abaixo de 4,75 μm e maior concentração de partículas entre 0,90 e 16,27 μm .

Os folhelhos FOL.4 e FOL.6 comportam-se de maneira similar, formados por partículas com diâmetros maiores (13,97 μm e 13,27 μm , respectivamente) em relação as outras amostras, o que reflete em menores massas acumuladas (16,37%

para o FOL.4 e 15,81% para o FOL.6) com diâmetro abaixo de 2 μ m. Verifica-se ainda que apresentaram 50% das partículas com diâmetro abaixo de 9,74 μ m (FOL.4) e de 10,00 μ m (FOL.6), bem como uma maior concentração de partículas entre 1,19 μ m e 34,62 μ m para o FOL.4 e entre 1,23 μ m e 30,95 μ m para o FOL.6.

O FOL.5 é formado por partículas com diâmetro médio de 7,98 μ m, apresentando uma massa acumulada de 24,55% com diâmetro abaixo de 2 μ m. Observa-se ainda que 50% das partículas apresentaram diâmetro abaixo de 5,67 μ m e uma maior concentração de partículas entre 0,86 e 19,15 μ m.

O FOL.7 é constituído por partículas de diâmetro médio de 6,52 μ m, evidenciando 30,38% de massa acumulada com diâmetro médio abaixo de 2 μ m, diâmetro a 50% de 4,11 μ m e maior concentração de partículas entre 0,74 e 16,56 μ m. Para o FOL.8 observa-se que o diâmetro médio das partículas é de 8,39 μ m, apresentando 30,26% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde à fração argila, diâmetro a 50% de 4,91 μ m e maior concentração de partículas entre 0,67 e 22,60 μ m.

A análise granulométrica da amostra FOL.9 apresenta distribuição de partículas entre 0,99 e 25,89 μ m, diâmetro médio de 11,23 μ m, e considerável volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 μ m equivalente a 20,33%.

A BS é formada por partículas com um menor diâmetro (4,52 μ m) em relação as demais amostras, o que reflete na sua maior massa acumulada (35,31%) com diâmetro abaixo de 2 μ m. Verifica-se ainda que este argilomineral apresenta 50% das partículas com diâmetro abaixo de 3,21 μ m e uma maior concentração de partículas entre 1,36 e 33,48 μ m.

Em resumo, na Tabela 7 é possível observar que as amostras de folhelhos apresentaram percentuais de partículas de tamanho menor que 2 μ m variando entre 15,81% (FOL.6) e 34,4% (FOL.1), indicando assim a provável presença de teores consideráveis de argila em sua composição.

Segundo Souza Santos (1992), a fração argilosa apresenta tamanho de partículas abaixo de 2 μ m, deste modo, partículas abaixo de 2 μ m indica a presença de argila na composição das amostras estudadas. As amostras FOL.1, FOL.2, FOL.7, FOL.8 e a BS apresentaram consideráveis percentuais de partículas abaixo de 2 μ m (34,40, 31,67, 30,38, 30,26 e 35,31%, respectivamente), indicando assim, teores de argila em suas composições. Estes resultados estão de acordo com os

obtidos para a CTC e AE, ou seja, as amostras com maiores valores de CTC e AE, também apresentaram uma considerável concentração de partículas com diâmetro inferior a $2\mu\text{m}$.

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Nas Figuras 23 e 24 encontram-se os espectros de absorção dos folhelhos e da argila bentonítica.

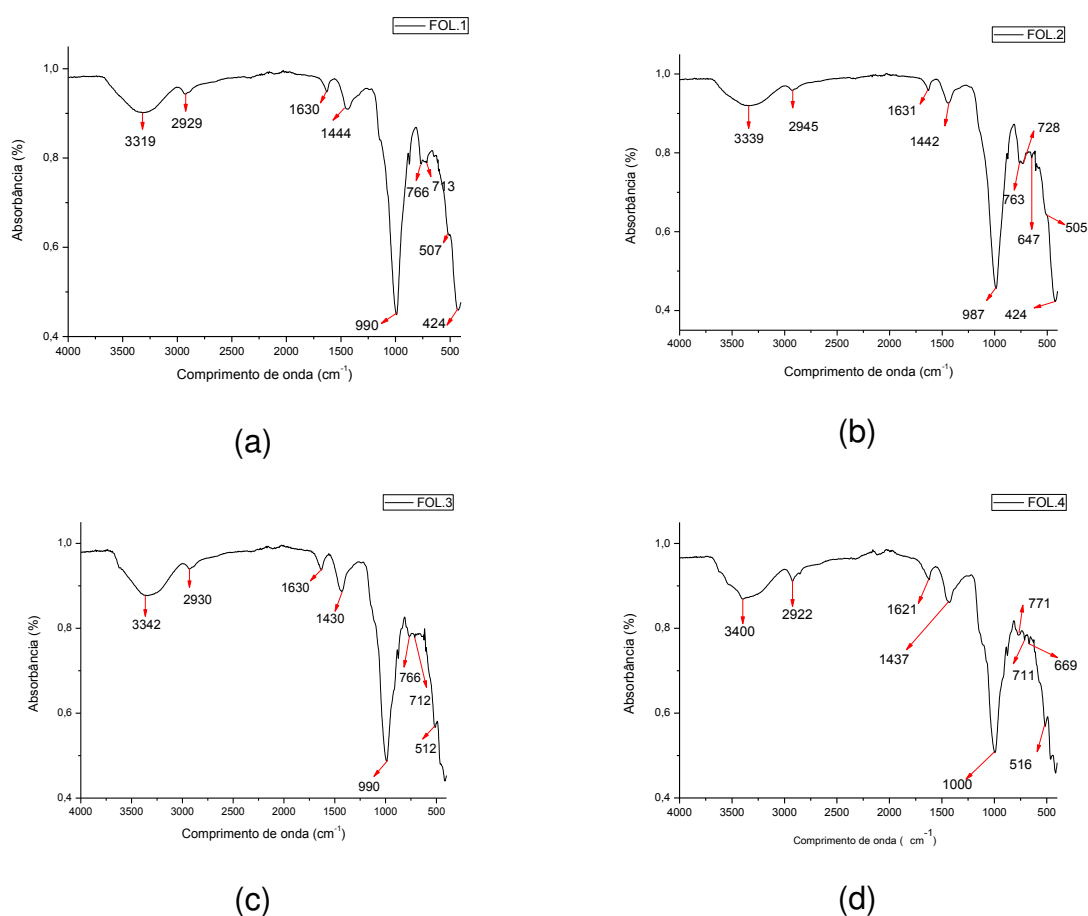
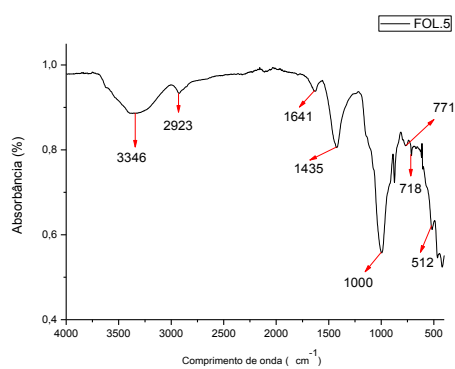
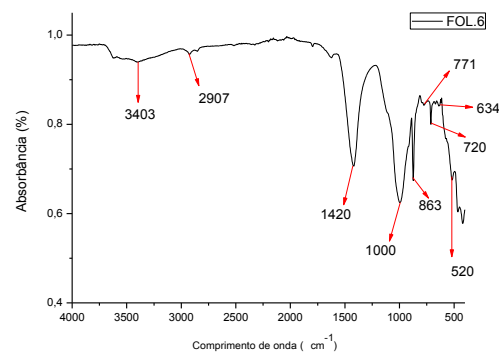


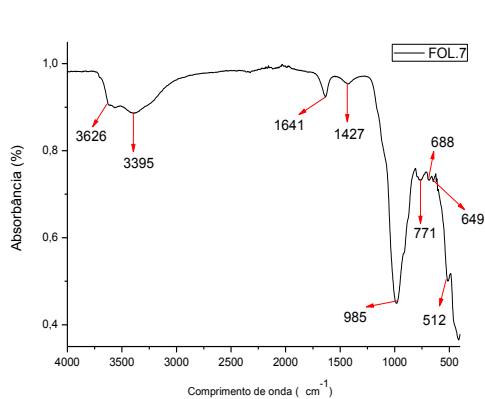
Figura 23 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de FOL.1 (a), FOL.2 (b), FOL.3 (c) e FOL.4 (d).



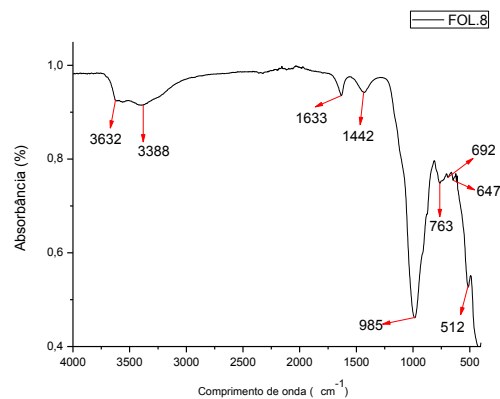
(a)



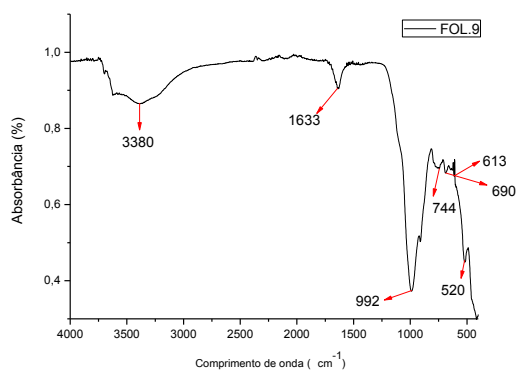
(b)



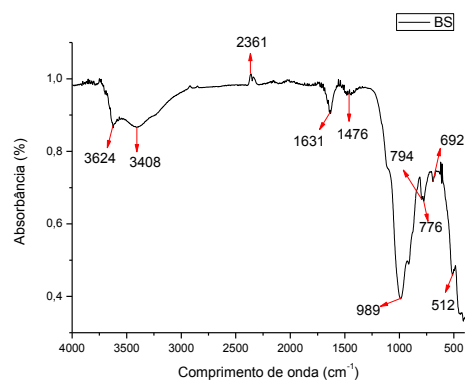
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 24 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras FOL.5 (a), FOL.6 (b) FOL.7 (C), FOL.8 (D), FOL.9 (E) e BS (F).

Analisando as Figuras 23 e 24 verifica-se que os folhelhos e a argila comportaram-se de maneira similar. De modo geral, verifica-se que todas as

amostras estudadas apresentam bandas entre 3300 cm^{-1} e 3627 cm^{-1} . De acordo com Pimentel *et al.* (2010), Pavia *et al.* (2010) e Machado *et al.* (2018) estas bandas são atribuídas ao estiramento O-H de grupos hidroxílicos e de água adsorvida. Sugere-se que bandas nestas regiões podem estar relacionadas à vibração de grupos AlO-H (argilominerais e oxi hidróxidos) e FeO-H (argilominerais).

Segundo Gasaway *et al.* (2017) a matéria orgânica presente nos folhelhos pode ser confirmada entre o intervalo de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Comparando essas informações com as bandas presentes nos gráficos, pode-se afirmar a presença de matéria orgânica para as amostras FOL.1, FOL.2, FOL.3, FOL.4, FOL.5 e FOL.6.

A presença de carbonatos foi evidenciada para todas as amostras analisadas apresentando bandas de absorvância próximas a 1641 cm^{-1} . Gasaway *et al.* (2017) encontraram bandas entre 1430 a 1630 cm^{-1} referente a carbonatos. Além dos carbonatos, os autores encontraram bandas 1200 e 1420 cm^{-1} referente a presença de quartzo. A partir desta informação, pode-se verificar que todas as amostras apresentaram bandas próximas a 1420 cm^{-1} , sendo assim, um indicativo da presença de quartzo em todas as amostras estudadas.

Para todos os folhelhos, bem como para a BS, foram encontradas bandas entre 900 e 1300 cm^{-1} , sendo estes referentes a presença dos argilominerais. Bandas similares foram encontrados por Chen *et al.* (2017) em estudos sobre a heterogeneidade de folhelhos.

Todas as outras amostras de folhelhos apresentaram bandas entre 793 e 412 cm^{-1} . Segundo Silva (2018), as bandas identificadas em torno de 793 , 680 e 522 cm^{-1} sugerem a presença de quartzo, enquanto as de valores 642 , 592 e 433 cm^{-1} são típicos da presença do feldspato.

Na Tabela 8 encontram-se as bandas encontradas para as amostras analisadas.

Tabela 8 - Bandas encontradas para as amostras estudadas.

Bandas encontradas na FTIR						
Amostras	Água adsorvida (cm ⁻¹)	Matéria Orgânica (cm ⁻¹)	Carbonatos (cm ⁻¹)	Quartzo (cm ⁻¹)	Argilominerais (cm ⁻¹)	Feldspato e quartzo (cm ⁻¹)
FOL.1	3319	2929	1630	1440	990	766-424
FOL.2	3339	2945	1631	1442	987	763-424
FOL.3	3342	2930	1630	1430	990	766-512
FOL.4	3400	2922	1621	1437	1000	771-516
FOL.5	3346	2923	1641	1435	1000	718-512
FOL.6	3403	2907	-	1420	1000	771-520
FOL.7	3626-3395	-	1641	1427	985	771-512
FOL.8	3632-3388	-	1633	1442	985	763-512
FOL.9	3380	-	1633	-	992	744-520
BS	3624-3408	2361	1631	1476	989	794-512

4.1.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

Na Tabela 9 e na Figura 25 estão apresentados os resultados das composições químicas obtidas para as amostras estudadas a partir da técnica de fluorescência de raios-X (FRX).

Segundo Coelho *et al.* (2002), a composição mineralógica de um dado material é definida pelo tipo e quantidades de minerais que constituem esse material e o conhecimento dos óxidos que os compõem é de grande importância para o conhecimento das propriedades dos folhelhos estudados.

Tabela 9 - Análises químicas dos constituintes das amostras estudadas.

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	SO ₃	P ₂ O ₅	CaO	Na ₂ O
FOL.1	50,08	19,24	11,14	4,40	3,15	0,99	0,16	0,14	0,36	6,28	3,92
FOL.2	53,24	21,09	8,59	3,60	4,00	0,95	0,11	0,15	0,05	3,34	4,70
FOL.3	52,75	18,78	7,25	4,92	4,61	0,82	0,06	1,93	0,72	7,82	-
FOL.4	38,15	14,18	10,67	4,13	3,30	0,68	0,10	13,71	0,60	14,31	-
FOL.5	39,40	14,69	6,59	4,15	3,91	0,79	0,10	0,81	-	29,30	-
FOL.6	39,86	14,86	7,56	5,41	3,55	0,89	0,10	4,74	-	22,79	-
FOL.7	54,35	20,28	9,91	3,36	4,68	0,92	0,36	0,16	0,14	5,39	-
FOL.8	53,87	20,54	10,44	3,64	3,71	1,05	0,12	0,12	0,13	3,98	2,23
FOL.9	60,82	19,54	8,98	2,69	3,55	1,00	0,15	0,23	0,55	2,39	-
BS	65,21	17,86	8,93	0,44	2,67	0,92	0,03	0,21	-	1,56	2,03

Com base na Tabela 9 e a Figura 25, verifica-se que todas as amostras estudadas apresentam maior proporção de silicatos (variando de 38,15% a 65,21%) seguida de aluminatos (variando de 14,18% a 21,09%), indicando a presença do mineral quartzo (SiO_2) e de argilominerais como a caulinita, esmectita e illita em suas composições.

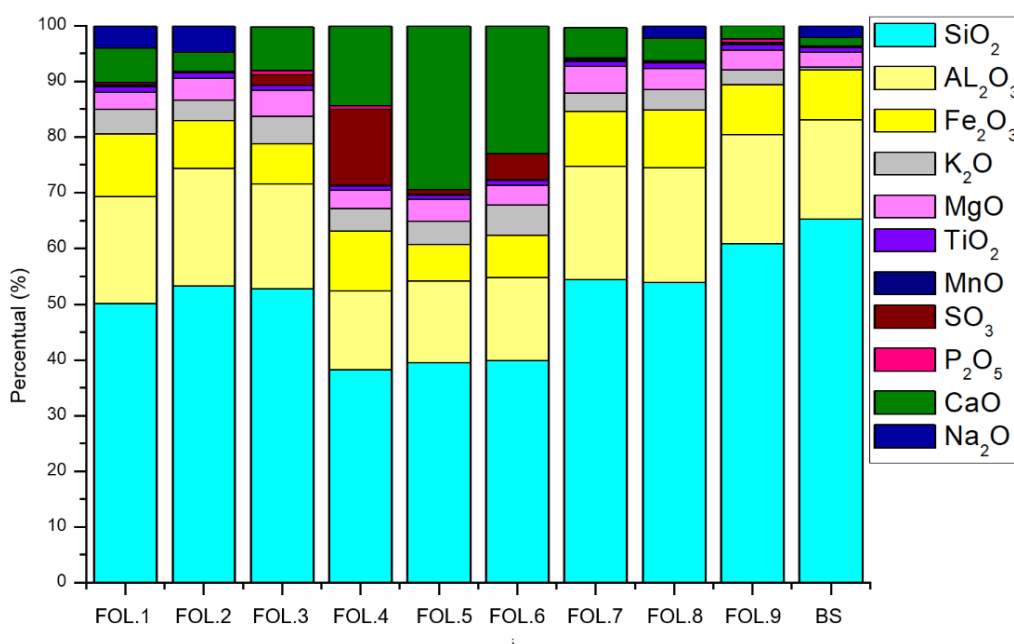


Figura 25- Percentual da composição química das amostras estudadas.

Verifica-se que as amostras FOL.1, FOL.2 e FOL.8 apresentam um alto teor de SiO_2 (50,08%, 53,24% e 53,87%, respectivamente), seguido de elevados teores de Al_2O_3 (19,24%, 21,09% e 19,54%, respectivamente) indicando a presença de quartzo e de argilominerais. O teor de Fe_2O_3 pode estar ligado a coloração do folhelho, uma vez que, a amostra FOL.2 contém 8,59% de Fe_2O_3 e possui coloração acinzentada (Figura 13(b)) e os folhelhos FOL.1 e FOL.8 cujo teor de Fe_2O_3 é 11,14% e 10,44%, respectivamente, e possuem coloração avermelhada (Figura 15(a) e 15(h), ou seja, quanto maior a concentração de ferro mais avermelhada é a amostra. A presença de K_2O (4,40 %, 3,60% e 3,64%, respectivamente), indica a presença de illita $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O}) \text{Al}_2\text{Si}_3\text{Al}_{10}(\text{OH})_2]$, como mencionado por Oliveira *et al.* (2016). Os teores de CaO (6,28%, 3,34% e 3,98%, respectivamente) indicam a presença de calcita.

Os folhelhos FOL.3 e FOL.7 apresentam elevado teores de SiO_2 (52,75% e 54,20%, respectivamente) e de Al_2O_3 (18,78% e 20,28%, respectivamente).

Segundo Motta *et al.* (2008), um elevado percentual de SiO_2 e teores apreciáveis de MgO (4,61% e 4,68%, respectivamente) provavelmente indicam a presença do argilomineral esmectita. Os teores de CaO (7,82% e 5,39%) indicam a presença da calcita.

Ao analisar as amostras FOL.4, FOL.5 e FOL.6, observa-se teores relativamente inferiores de SiO_2 (38,15%, 39,40% e 39,86%, respectivamente) e de Al_2O_3 (14,18%, 14,69% e 14,86%, respectivamente) quando comparados com valores obtidos para as demais amostras estudadas. No entanto, mesmos exibindo percentuais inferiores, indicam a presença de quartzo, bem como de argilominerais. A presença de CaO (14,31%, 29,30% e 22,79%, respectivamente) é um indicativo da presença de calcita (CaCO_3) a qual foi encontrada a presença de carbonato no ensaio de FTIR apresentado no item 4.1.4; estes são os maiores valores de óxidos de cálcio encontrado em todas as amostras estudadas. Ainda analisando as amostras FOL.4 e FOL.6 foi possível observar elevados teores de SO_3 , sendo 13,71% para o FOL.4 e 4,75% para o FOL.6. Segundo Suguio (2003), elevados teores de óxido de enxofre indicam a presença de matéria orgânica. Além disto, folhelhos com elevados teores de matéria orgânica apresentam coloração entre cinza escuro e preto. A coloração dos folhelhos FOL.4 e FOL.6 encontra-se entre cinza e preto, como pode ser observado nas Figuras 15(d) e 15(h).

De acordo com a Tabela 9, as amostras FOL.9 e BS apresentam valores similares de SiO_2 (60,82% e 65,21%, respectivamente) e de Al_2O_3 (19,54% e 17,86%, respectivamente), sendo este um indicativo de presença de argilominerais, como a esmectita. Os altos teores de Fe_2O_3 (8,98% e 8,93%, respectivamente) podem tanto indicar a presença da illita como da esmectita. Em estudo realizado por Lucena *et al.* (2016b), a análise química da argila bentonítica apresentou composição química condizente com a da argila estudada.

4.1.5 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA)

Nas Figuras de 26 a 35 observam-se respectivamente as curvas das análises termo diferenciais e termogravimétricas das amostras de folhelhos FOL.1 a FOL.9 e da amostra BS e na Tabela 10 observa-se os resultados da análise quantitativa das curvas de termogravimétrica para as amostras estudadas.

Na Figura 26a observa-se pico endotérmico a cerca de 59°C que caracteriza a presença de água adsorvida, e um pico exotérmico a cerca de 310°C referente à matéria orgânica e outro pico endotérmico a cerca de 676°C que pode ser indicativo da presença de carbonato de cálcio (CaCO_3).

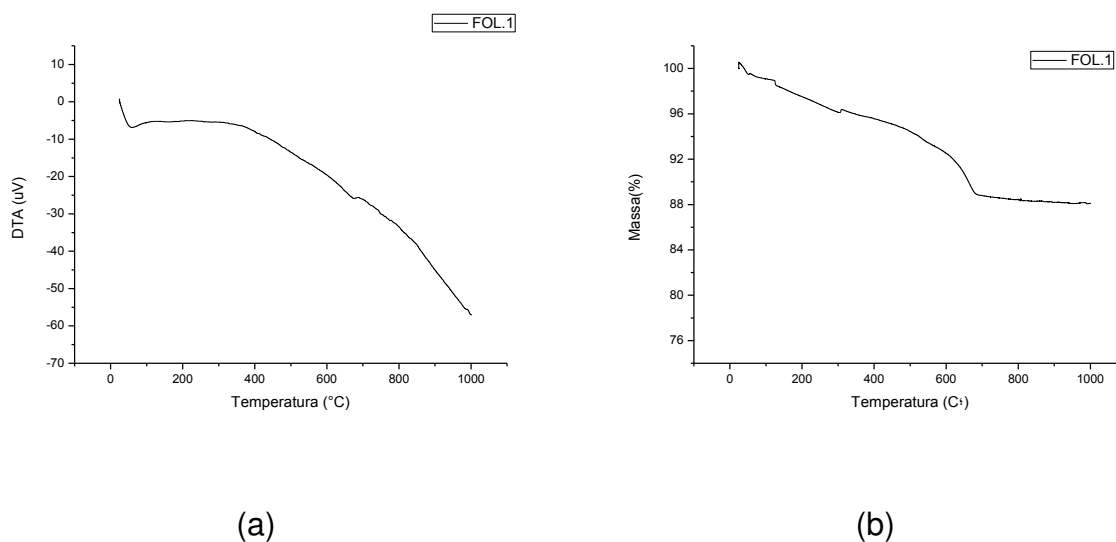
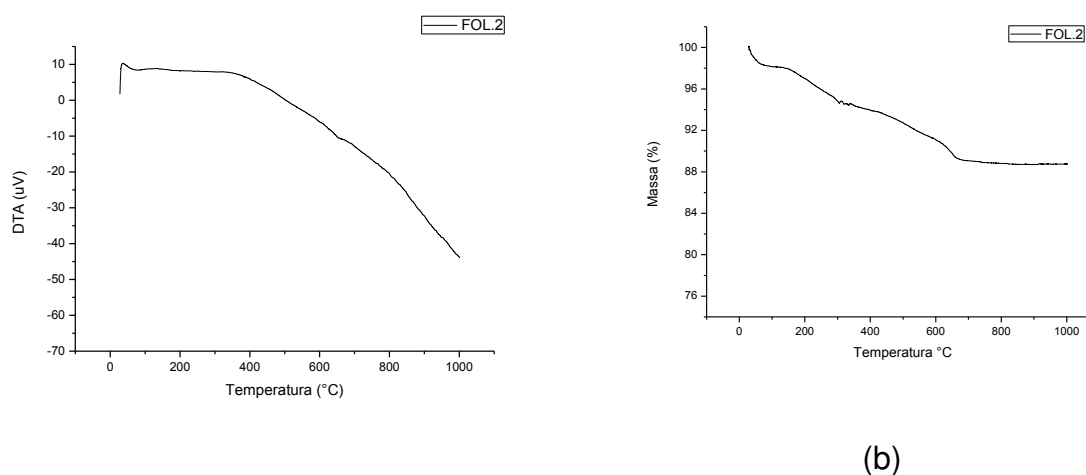


Figura 26 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.1 obtida a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de N_2 .

Em relação à Figura 26b, obteve-se uma perda total de massa de 11,905%. A primeira perda se deve muito provavelmente a perda de água livre e coordenada, a segunda deve-se a combustão da matéria orgânica e de hidroxilas e a terceira correspondendo possivelmente à decomposição térmica do CaCO_3 , com formação de CaO e liberação de CO_2 , como observado por outros autores para argilas contendo CaCO_3 (Oliveira *et al.*, 2017).



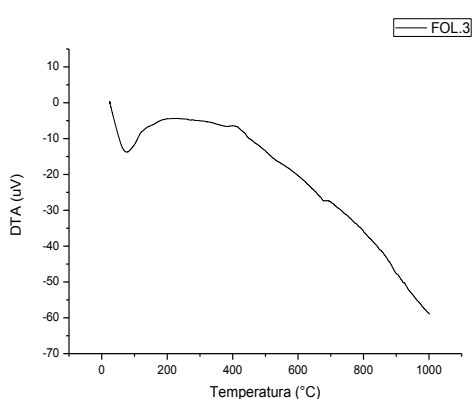
(b)

(a)

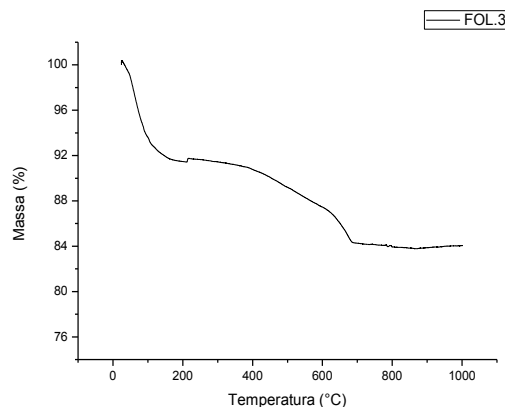
Figura 27 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.2 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.

Em relação à curva de DTA do FOL.2 contida na Figura 27a, observa-se primeiramente um pico endotérmico a cerca de 36°C relativo à perda de água livre. Por volta de 306°C observa-se pico exotérmico característico da presença da matéria orgânica. O pico endotérmico a cerca de 638°C pode indicar a presença de carbonato de cálcio (CaCO₃). Observa-se perda de massa total de 11,571% pelo ensaio de termogravimetria retratado na Figura 27b. A partir desta Figura, pode-se observar uma perda relativa à perda de água, uma segunda perda de massa proveniente à combustão da matéria orgânica, e por fim, uma última perda referente da conversão de (CaCO)₃ em óxido de cálcio (CaO).

Na análise da Figura 28a do FOL.3 observa-se pico endotérmico a 77°C, o que caracteriza a presença de água adsorvida. Há a presença de um pico endotérmico a 371°C, que pode estar relacionada à presença de hidroxila bem como matéria orgânica, e por fim, encontra-se um pico endotérmico a 658°C possivelmente relacionado a presença de carbonato de cálcio. Em relação ao gráfico contido na Figura 27b, observa-se uma perda total de massa de 15,944%. A primeira perda observada provavelmente é referente água livre e adsorvida. Observa-se também uma segunda perda entre 369 e 447°C que provavelmente está relacionada à perda de hidroxila e na última perda oriunda da transformação do carbonato de cálcio em óxido de cálcio entre a faixa de temperatura de 609 a 712°C.



(a)



(b)

Figura 28 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.3 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.

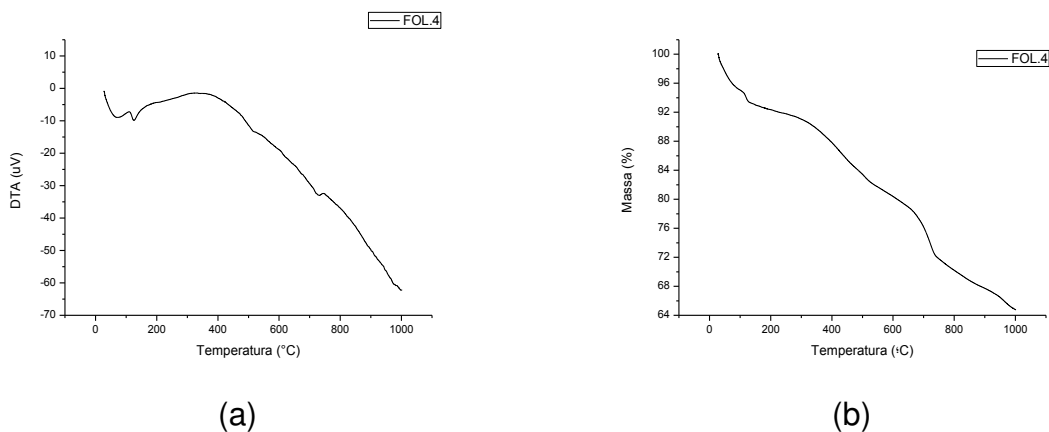
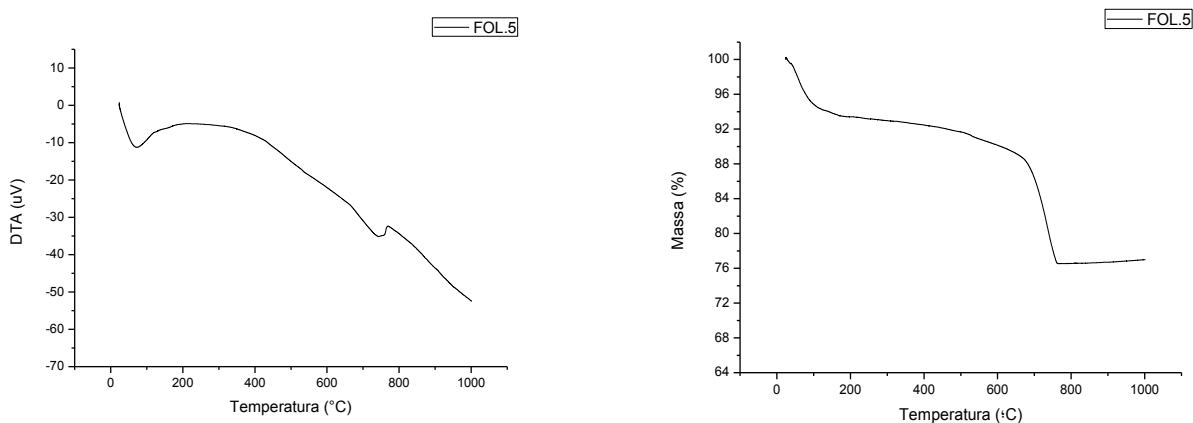


Figura 29 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.4 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.

Na Figura 29a observa-se a curva de análise térmica diferencial para a amostra FOL.4 percebe-se um pico endotérmico relativa à presença de água adsorvida em torno de 125°C, em seguida observa-se um pico exotérmico a cerca de 332°C que provavelmente se refere à presença da matéria orgânica que, em geral, ocorre entre 200 e 400°C. O pico observado na temperatura de 732°C refere-se à presença do carbonato de cálcio. Na Figura 29b observa-se perda de massa total de 35,237 %. Detecta-se perda menos pronunciada referente à perda de água e, em seguida, uma perda de massa mais acentuada associada à combustão de matéria orgânica e perda de hidroxila e a perda referente a conversão do carbonato de cálcio em óxido de cálcio. O qual segundo Silva (2018), se decompõe em CaO e CO₂ durante o aquecimento.



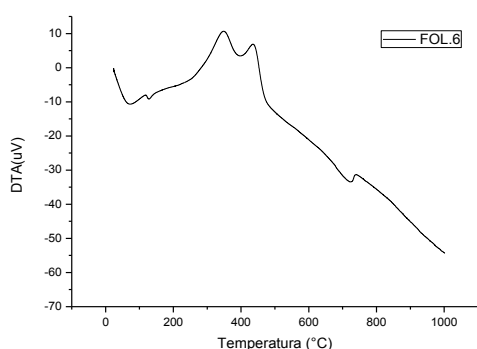
(a)

(b)

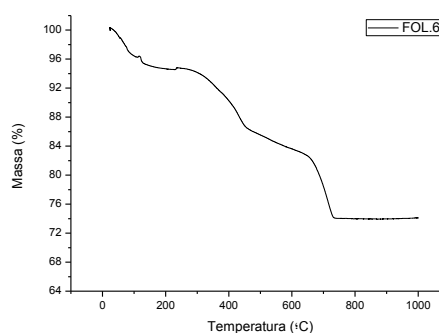
Figura 30 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.5 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.

Analisando a curva ATD do FOL.5 ilustrado na Figura 30a verifica-se primeiramente um pico endotérmico a cerca de 72°C relativo à presença de água. Um pico endotérmico em cerca de 531°C pode indicar a presença de hidroxila e um terceiro pico à 743°C que pode estar relacionado com a presença de carbonato de cálcio na amostra. Em relação à Figura 30b, constatou-se uma perda de massa total de 23,165 %. A primeira perda representa a água livre e coordenada e a segunda perda encontrada deve-se, muito provavelmente, a perda de hidroxilas e a última mais acentuada, a decomposição do CaCO₃ em CaO e CO₂.

Na Figura 31a observa-se a curva de análise térmica diferencial para a amostra FOL.6 percebe-se um pico endotérmico relativa à presença de água adsorvida, em seguida observa-se um pico endotérmico a cerca de 397°C que provavelmente referente a matéria orgânica. O pico observado na temperatura de 723°C refere-se à presença de carbonato de cálcio. Na Figura 31b observa-se perda de massa total de 26,184 %. Detecta-se perda menos pronunciada referente à perda de água e, em seguida, uma perda de massa associada à combustão de matéria orgânica seguido da perda de hidroxila e a última perda referente a conversão do CaCO₃ em CaO.

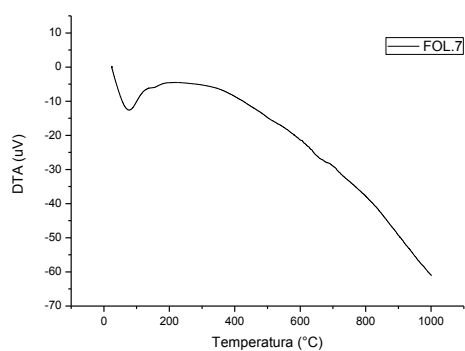


(a)

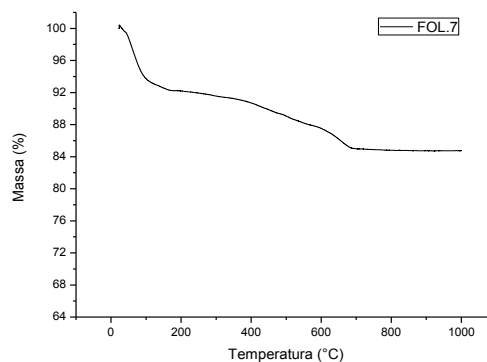


(b)

Figura 31 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.6 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.

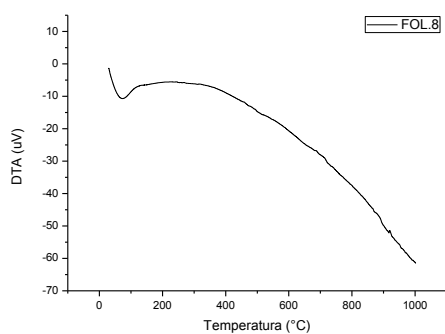


(a)

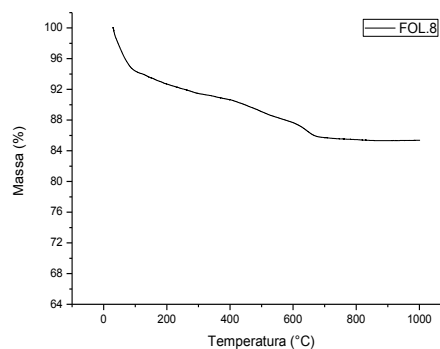


(b)

Figura 32 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.7 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.

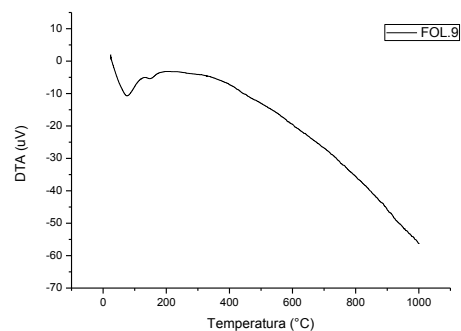


(a)

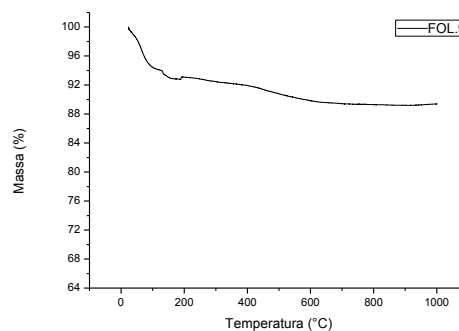


(b)

Figura 33 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.8 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.



(a)



(b)

Figura 34 - Curvas DTA (a) e TGA (b) do FOL.9 obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.

As Figuras 32a, 33a e 34a são referentes aos folhelhos FOL.7, FOL.8 e FOL.9. Analisando os gráficos pode-se verificar que as amostras comportaram-se de maneira similar. As quais apresentaram pico endotérmico em torno de 77°C (FOL.7), 73°C (FOL.8) e 76°C (FOL.9), possivelmente relativo à presença de água adsorvida, em seguida observa-se um pico exotérmico a cerca de 662°C (FOL.7), 692°C (FOL.8) e 662°C (FOL.9) que provavelmente referente a presença de carbonato de cálcio. Analisando as Figuras 32b, 33b e 34b e a Tabela 10, verifica-se uma perda de massa total para de 15,242% para o FOL.7, de 14,637% para o FOL.8 e de 10,583% para o FOL.9, sendo este, o folhelho que apresentou menor perda de massa quando comparado com todas as amostras estudadas. Ainda de acordo com as Figuras 32b, 33b e 34b. Verificou-se uma perda referente a água adsorvida de 7,75% para o FOL.7, de 6,22% para o FOL.8 e de 6,96% para o FOL.9, e uma perda referente a desidroxilação dos argilominerais presentes no folhelho seguido da decomposição da calcita se transformando em CaO e CO₂.

Estudos realizados por Sun et al. (2014) verificaram resultados similares aos encontrados neste estudo. Em temperaturas abaixo de 200°C houve a evaporação da água contida no folhelho, entre o intervalo de 300 a 550°C houve uma perda de matéria orgânica, e por fim, acima de 600°C, uma perda final de massa atribuída à decomposição térmica de carbonatos e argilominerais presentes na amostra.

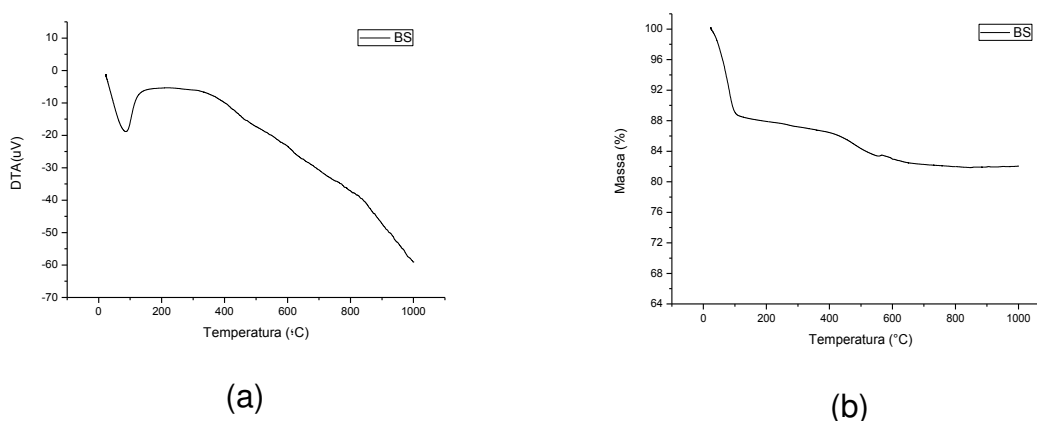


Figura 35 - Curvas DTA (a) e TGA (b) da BS obtida a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.

Tabela 10 - Percentuais de perda de massa por faixa de temperatura para as amostras analisadas por TGA.

Percentuais de perda de massa				
Amostras	Estágios da perda	Faixa de temperatura (°C)	Massa (%)	Perda Referente
FOL.1	1º	24-134	1,564	Perda de água
	2º	298-322	0,086	Decomposição da matéria orgânica
	3º	536-744	5,123	Decomposição do CaCO ₃
	Perda total de massa (%)		11,905	
FOL.2	1º	28-75	1,814	Perda de água
	2º	270-430	1,726	Decomposição da matéria orgânica
	3º	576-721	2,532	Decomposição do CaCO ₃
	Perda total de massa (%)		11,571	
FOL.3	1º	24-167	8,340	Perda de água
	2º	369-447	0,902	Decomposição da matéria orgânica
	3º	609-712	3,075	Decomposição do CaCO ₃
	Perda total de massa (%)		15,944	
FOL.4	1º	28-144	6,897	Perda de água
	2º	255-510	8,737	Decomposição da matéria orgânica
	3º	672-748	6,086	Decomposição do CaCO ₃
	Perda total de massa (%)		35,237	
FOL.5	1º	28-142	6,016	Perda de água
	2º	516-543	0,513	Decomposição da matéria orgânica
	3º	644-786	12,787	Decomposição do CaCO ₃
	Perda total de massa (%)		23,165	
FOL.6	1º	23-346	7,294	Perda de água
	2º	344-438	5,154	Decomposição da matéria orgânica
	3º	647-747	8,670	Decomposição do CaCO ₃
	Perda total de massa (%)		26,184	
FOL.7	1º	23-190	7,759	Perda de água
	2º	624-714	2,001	Decomposição da matéria orgânica
	Perda total de massa (%)		15,242	
FOL.8	1º	29-135	6,220	Perda de água
	2º	598-713	2,026	Decomposição da matéria orgânica
	Perda total de massa (%)		14,637	
FOL.9	1º	24-215	6,962	Perda de água
	2º	380-837	2,862	Decomposição da matéria orgânica
	Perda total de massa (%)		10,583	
BS	1º	23-138	11,860	Perda de água
	2º	459-638	2,847	Deshidroxilação do argilomineral
	Perda total de massa (%)		18,073	

Analisando a Figura 35 e a Tabela 10 (referente a amostra BS), observa-se pico endotérmico relativo à presença de água por volta de 86°C, e em seguida pico endotérmico a cerca de 512°C que provavelmente está associado a presença de hidroxila. Para a curva apresentada na Figura 35(b), observam-se dois pontos de perda de massa: a primeira referente à perda de água e a segunda, menos evidente provavelmente é referente a desidroxilação do argilomineral. Estas perdas totalizam 18,037% da massa original da amostra.

De modo geral, pode-se afirmar que todos os folhelhos estudados apresentaram picos referentes a presença de água. As amostras FOL.4 e FOL.5 apresentaram picos mais acentuados referente a perda de matéria orgânica, sendo uma perda de 8,737% para o FOL.4 e de 5,154% para o FOL.5. E por fim, todas as amostras de folhelhos apresentaram picos referentes a presença de carbonato de cálcio, sendo as mais acentuadas encontradas nos FOL.5, FOL.6 e FOL.4, em ordem decrescente.

4.1.6 Difração de Raio X (DRX)

Os difratogramas das amostras estudadas podem ser encontrados nas Figuras 36 a 45. 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.

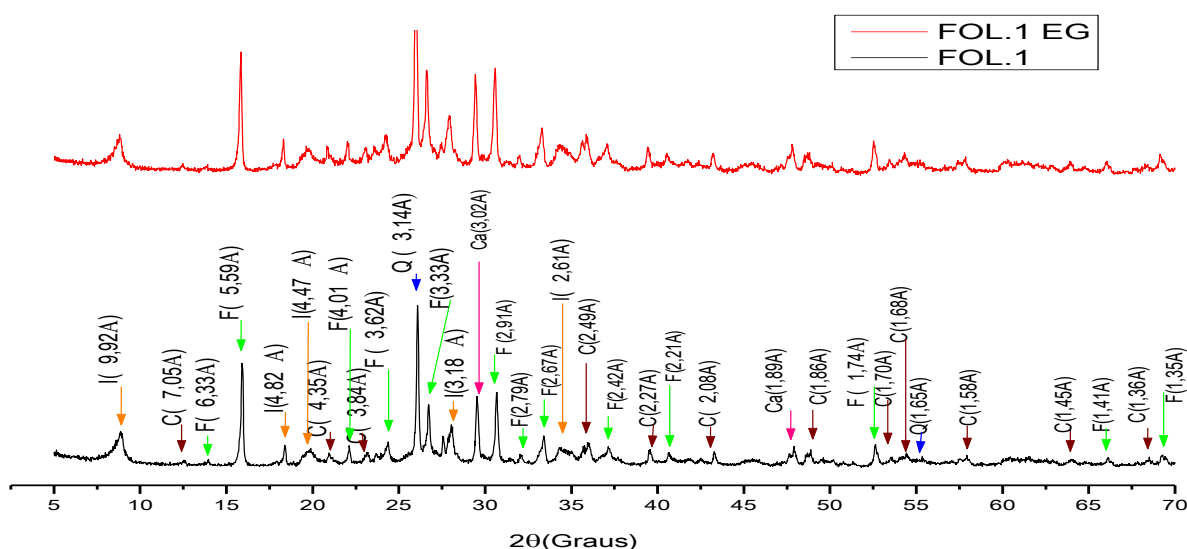


Figura 36 - Difratograma de raios X para a amostra de FOL.1 com e sem etileno glicol, respectivamente. Sendo I - illita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.

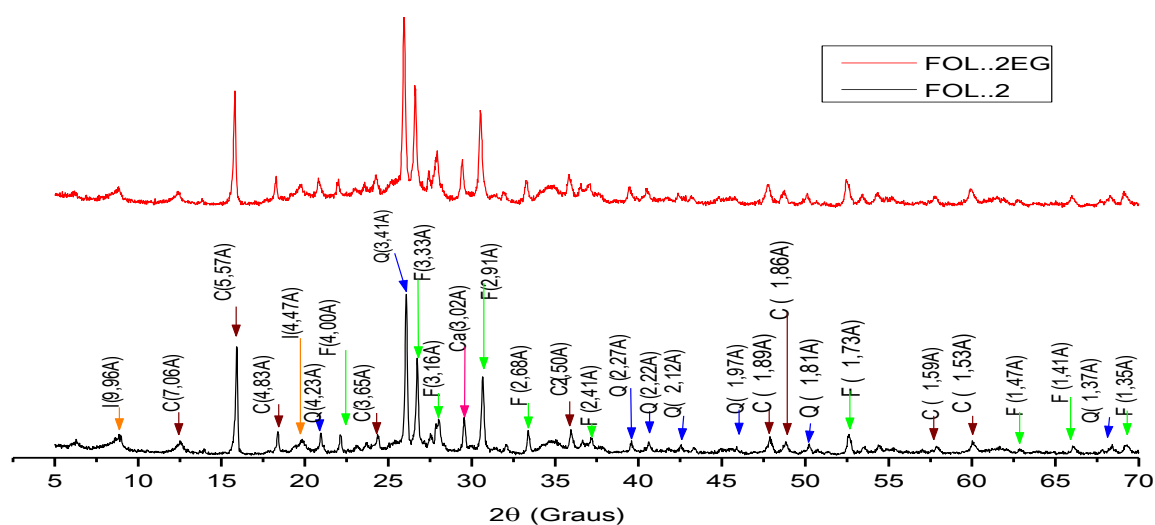


Figura 37 - Difratograma de raios X para a amostra de FOL.2 com e sem etileno glicol, respectivamente. Sendo: I - illita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.

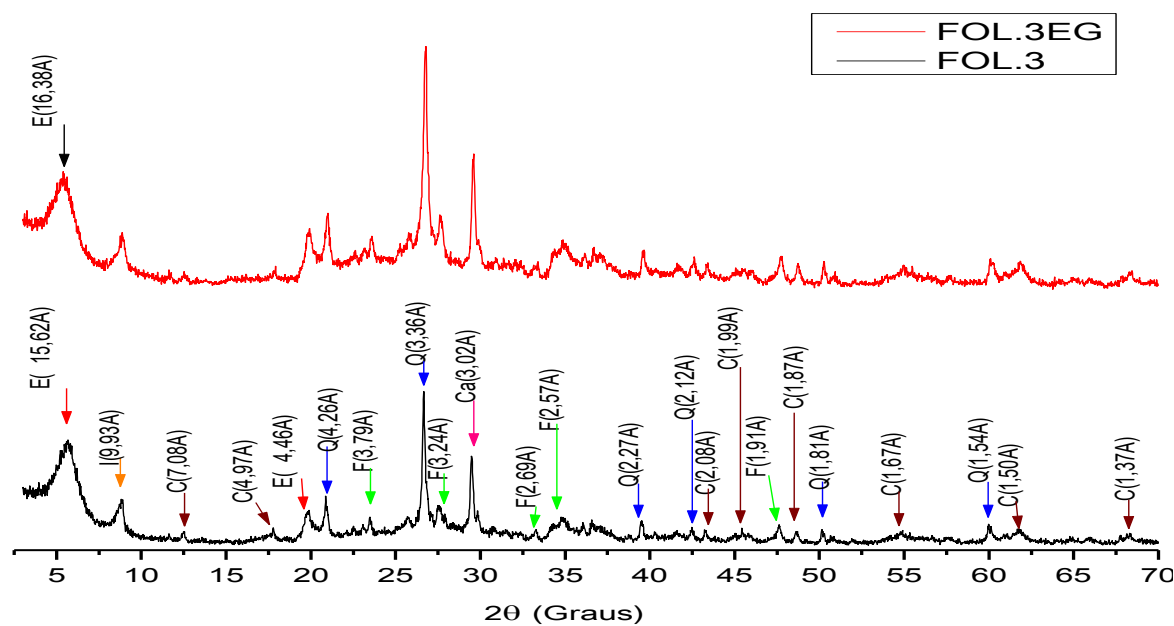


Figura 38 - Difratograma de raios X para a amostra de FOL.3 com e sem etileno glicol, respectivamente. Sendo: E – esmectita; I - illita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.

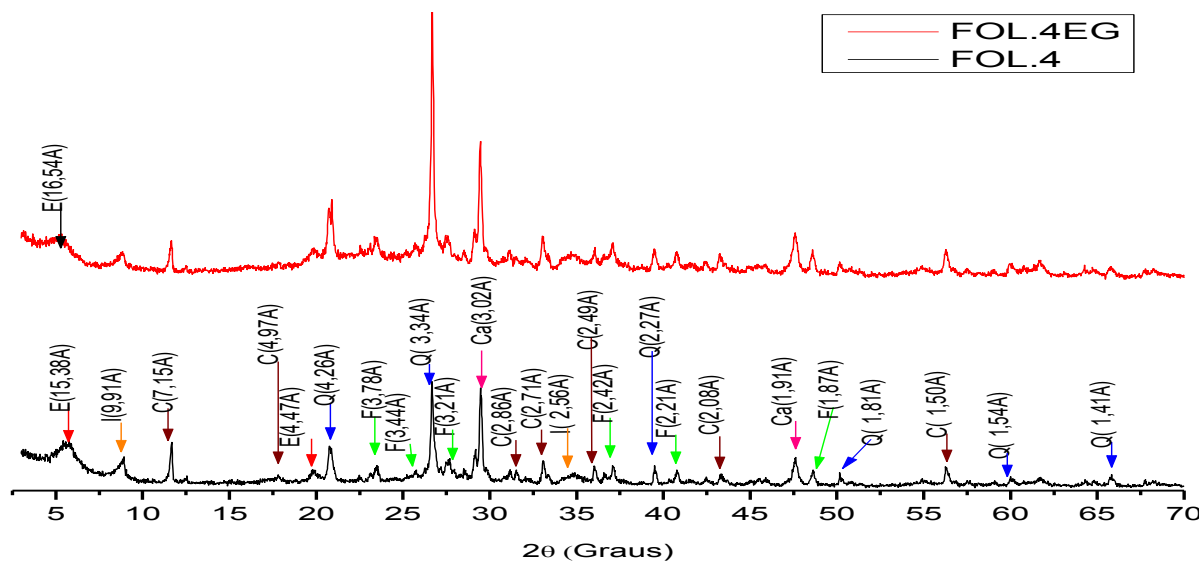


Figura 39 - Difratoograma de raios X para a amostra de FOL.4 com e sem etileno glicol, respectivamente. E – esmectita; I - ilita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.

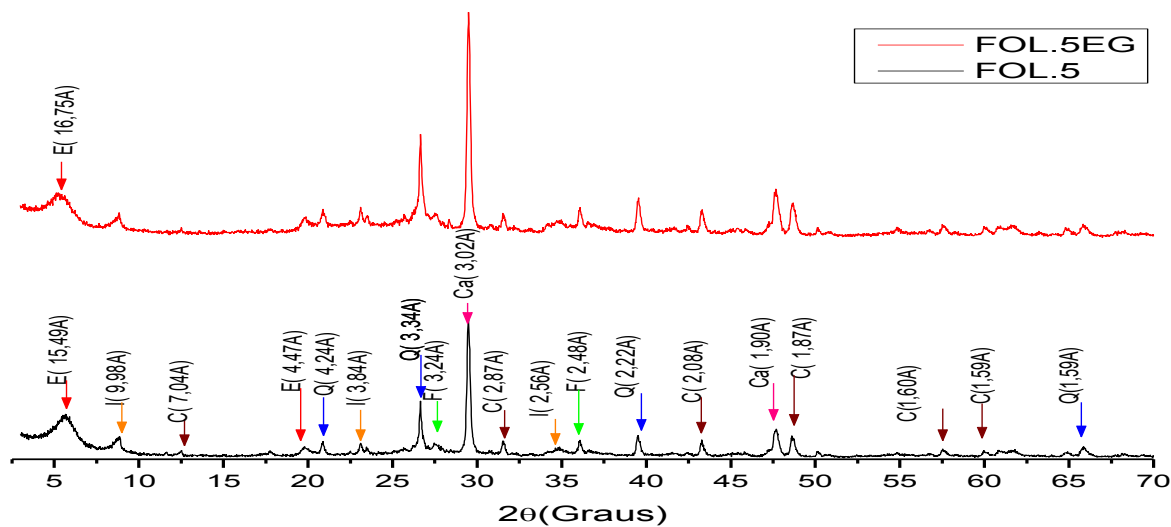


Figura 40 - Difratoograma de raios X para a amostra de FOL.5 com e sem etileno glicol, respectivamente. E – esmectita; I - ilita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.

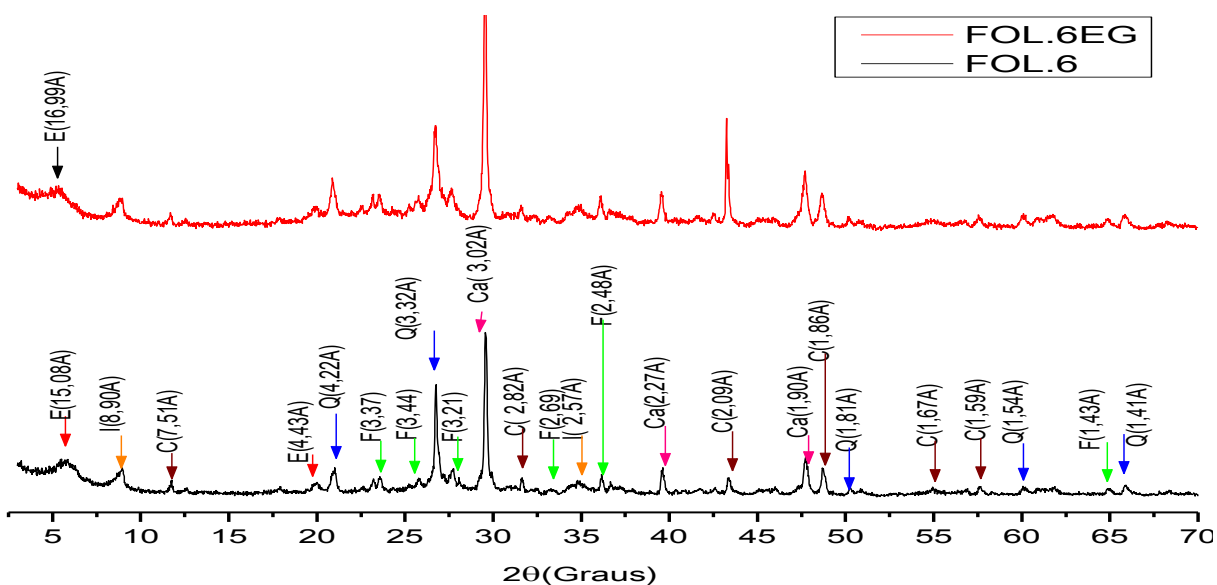


Figura 41 - Difratoograma de raios X para a amostra de FOL.6 com e sem etileno glicol, respectivamente. E – esmectita; I - illita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.

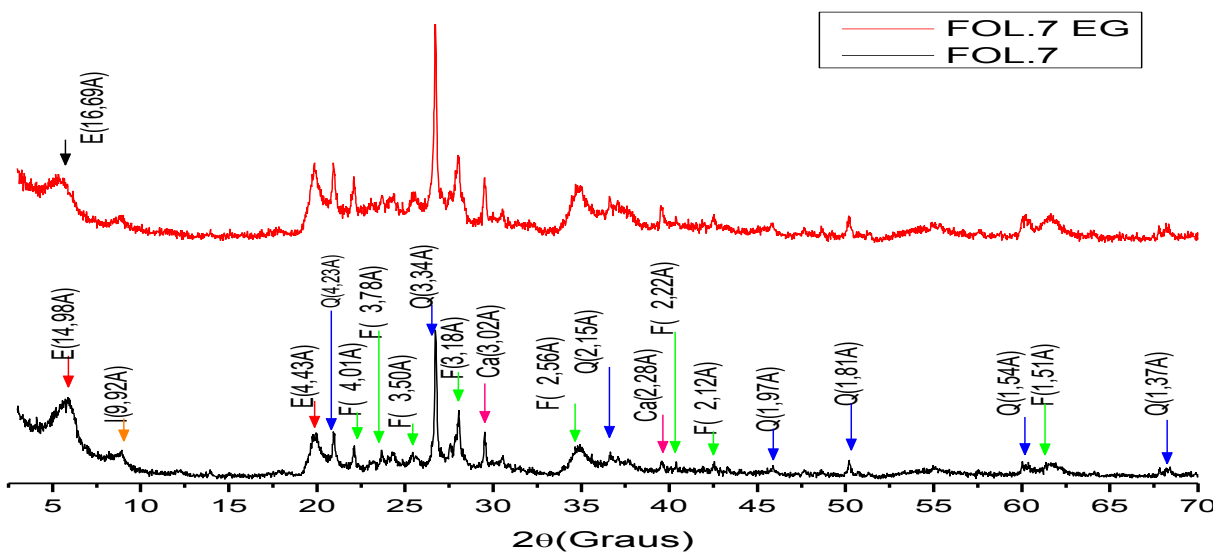


Figura 42 - Difratoograma de raios X para a amostra de FOL.7 com e sem etileno glicol, respectivamente. E – esmectita; I - illita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.

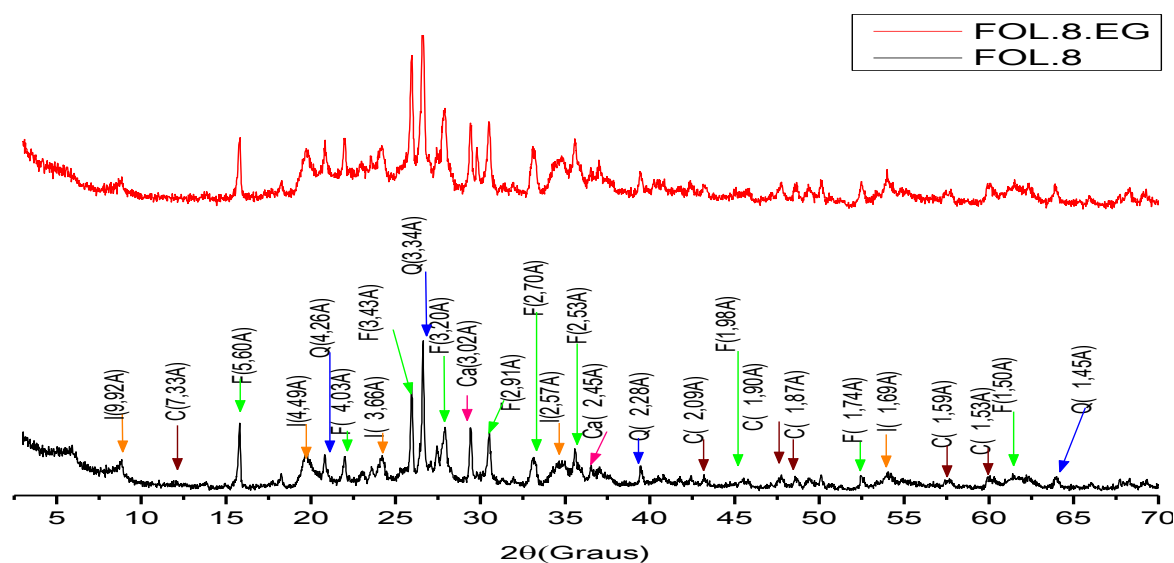


Figura 43 - Difratoograma de raios X para a amostra de FOL.8 com e sem etileno glicol, respectivamente. I - illita; C - caulinita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.

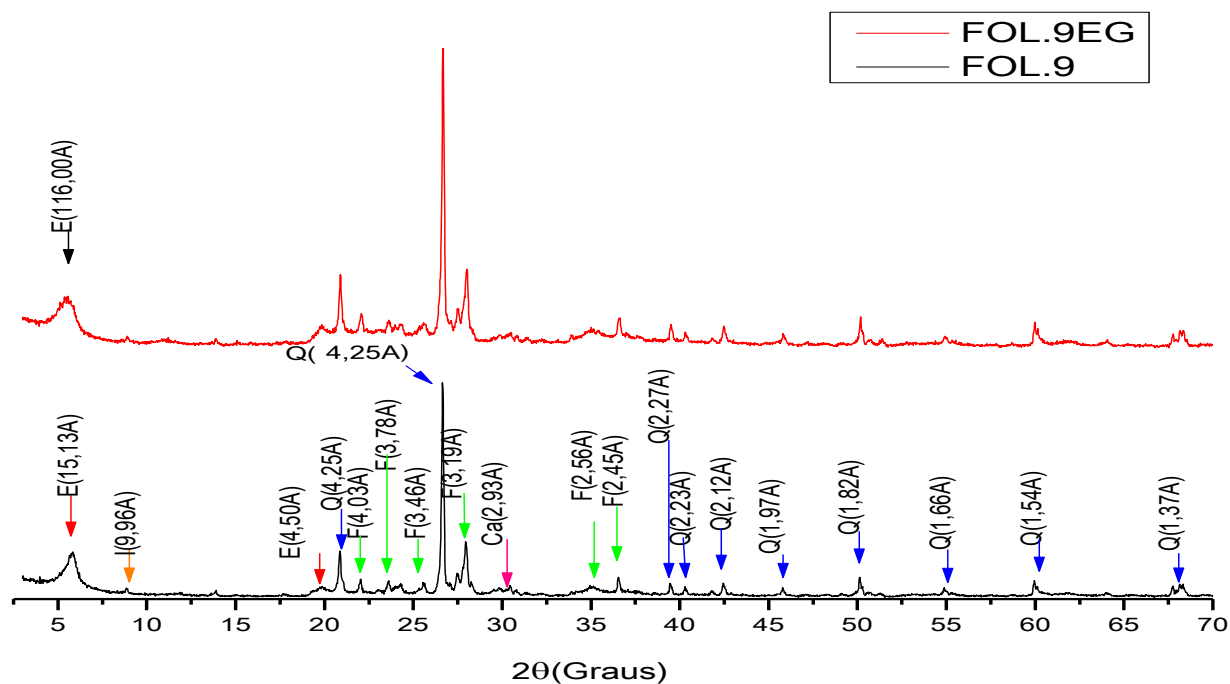


Figura 44 - Difratoograma de raios X para a amostra de FOL.9 com e sem etileno glicol, respectivamente. E – esmectita; I - illita; Ca- calcita; Q – quartzo e F - feldspato.

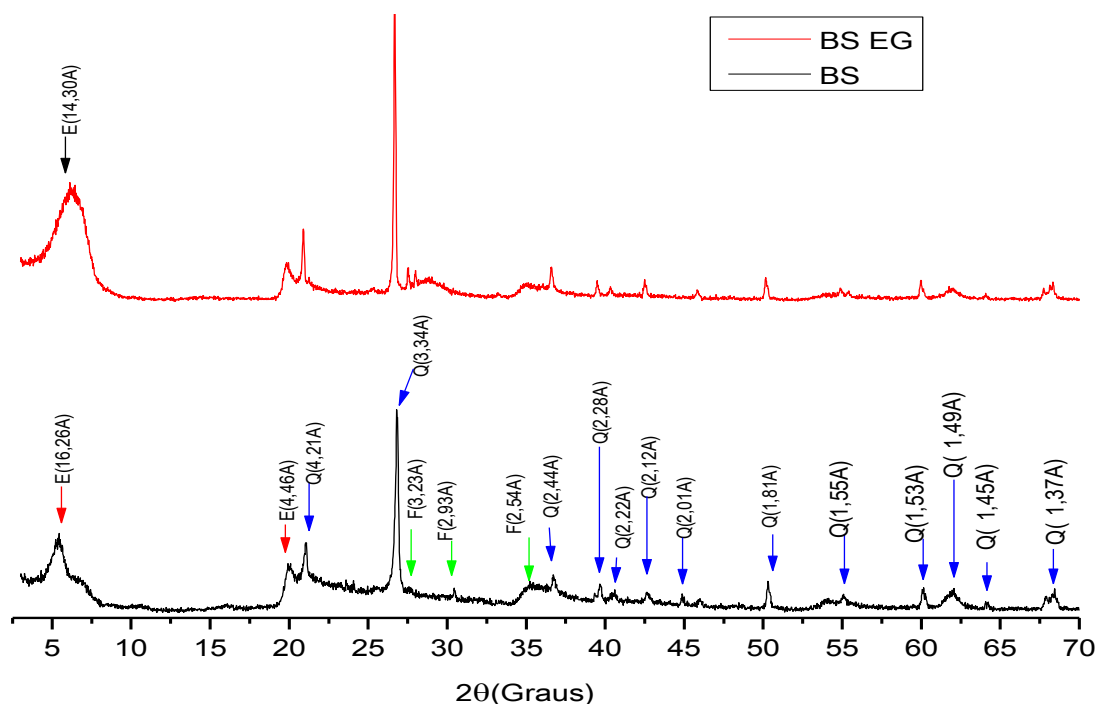


Figura 45 - Difratoograma de raios X para a amostra de BS com e sem etileno glicol, respectivamente. E – esmectita; Q – quartzo e F - feldspato.

De acordo com a Tabela 11 e as Figuras 36 (FOL.1), 37 (FOL.2) e 43 (FOL.8), pode-se verificar que as amostras de folhelhos apresentaram picos referentes a presença de argilominerais referente ao grupo da illita e caulinita, bem como, picos referentes a calcita, quartzo e feldspato.

Analisando os difratogramas apresentados nas Figuras 38, 39, 40 e 41 com a Tabela 11, verifica-se que as amostras FOL.3, FOL.4, FOL.5 e FOL.6 apresentaram picos referentes presença dos argilominerais esmectita, illita e caulinita, como também da calcita, feldspato e quartzo. Para as amostras FOL.7 e FOL.9 (Figuras 42 e 44, respectivamente) verifica-se a presença de esmectita, illita, calcita, feldspato e quartzo.

E por fim, para a amostra BS (Figura 45) foram encontrados picos referente a presença do argilomineral esmectita, do quartzo e do feldspato. Gama *et al.* (2015) estudaram argila bentonítica sódica de Boa Vista - PB e identificaram as fases mineralógicas esmectita e quartzo, divergindo da amostra BS apenas pela ausência do feldspato.

Para melhor visualização na Tabela 11 encontram-se os componentes para cada uma das amostras estudada.

Tabela 11 - Componentes encontrados no drx para cada uma das amostras.

Composição encontrada no DRX						
Amostras	Esmectita	Ilita	Caulinita	Calcita	Quartzo	Feldspato
FOL.1	X	✓	✓	✓	✓	✓
FOL.2	X	✓	✓	✓	✓	✓
FOL.3	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FOL.4	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FOL.5	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FOL.6	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FOL.7	✓	✓	X	✓	✓	✓
FOL.8	X	✓	✓	✓	✓	✓
FOL.9	✓	✓	X	✓	✓	✓
BS	✓	X	X	X	✓	✓

4.1.7 Resumo dos Resultados Obtidos nas Caracterizações

Com base em todas as caracterizações obtidas, pode-se verificar que o FOL.1 apresentou uma CTC de 23,1 meq/100g indicando preferencialmente a presença do argilomineral ilita em sua composição. A presença de argilominerais foi indicada pela análise granulométrica, a qual apresentou um teor de 34,40% de partículas com diâmetro menor que 2 μm . A análise de FTIR aponta a presença de argilominerais, carbonatos, feldspato e quartzo. Os resultados obtidos pela FRX evidenciam a presença de argilominerais, bem como do quartzo devido aos elevados teores de SiO_2 (50,05%) e Al_2O_3 (19,24%), os teores de K_2O (4,40%) indicam a presença da ilita e o teor de 6,28% de CaO assinala a presença de carbonato de cálcio, o qual é confirmado pela DTA em picos a aproximadamente 676°C e reforçado pela perda de massa de 5,12% referente a decomposição do carbonato de cálcio. E por meio do DRX foi possível confirmar que o FOL.1 trata-se de um folhelho formado por ilita, caulinita, calcita, quartzo e feldspato.

Para o FOL.2 foi verificada uma CTC de 18,5 meq/100g indicando essencialmente a presença o argilomineral illita. A presença de argilominerais foi indicada por meio da AG a qual apresentou 31,67% de partículas com diâmetro inferior a 2 μm . Por meio do FTIR foi possível encontrar picos referentes aos argilominerais, carbonatos, feldspato e quartzo. A FRX sugere a presença de argilominerais e de quartzo devido aos elevados teores de SiO_2 (53,24%) e Al_2O_3 (21,09%), a presença da illita pelos teores de K_2O (3,60%) e Na_2O (4,70%) e da calcita pelo teor de 3,34% de CaO , sendo evidenciada na DTA pelo pico em torno de 638°C, bem como pela perda de massa de 2,53% referente a decomposição do CaCO_3 . E por meio do DRX foi possível confirmar que o FOL.2 trata-se de um folhelho formado por illita, caulinita, calcita, quartzo e feldspato.

O FOL.3 apresentou uma CTC de 37,5 meq/100g indicando essencialmente a presença o argilomineral illita. Apresentou um teor de 25,39% com diâmetro menor do que 2 μm indicando a presença de argilominerais. No FTIR foi possível encontrar picos referentes aos argilominerais, carbonatos, feldspato e quartzo, o FRX reforça a presença desses materiais devido aos elevados teores de SiO_2 (52,75%) e Al_2O_3 (18,78%), a presença da illita pelo teor de K_2O (4,92%). A presenta da calcita pelo teor de 7,82% de CaO , sendo evidenciada na DTA pelo pico em torno de 658°C, bem como pela perda de massa de 3,07% referente a decomposição do CaCO_3 . E a partir do DRX foi possível confirmar que trata-se de um folhelho cujo sua composição mineralógica é formada pelos argilominerais esmectita, illita, caulinita, além de calcita, feldspato e quartzo.

Analisando as caracterizações do FOL.4, exibiu uma CTC de 27,8meq/100g indicando que muito provavelmente, dentre os argilominerais presente na amostra a illita tem predominância. A presença de argilominerais foi observada pela AG, a qual apresentou um teor de 16,37% com diâmetro menor do que 2 μm , sendo este valor inferior aos obtidos para as amostras citadas acima (FOL.1, FOL.2 e FOL.3). A FTIR indica a presença de argilominerais, quartzo, feldspato e carbonatos, presença esta reforçada pela a FRX a qual apresentou menores teores de SiO_2 (38,15%) e Al_2O_3 (14,18) os quais indicam a presença dos argilominerais (coerente com a análise granulométrica). Um óxido importante a ser analisado no FOL.4 é o SO_3 o qual apresentou um maior teor (13,71%) dentre todas as amostras estudadas, este teor muito provavelmente indica a presença de matéria orgânica (Suguió, 2003) e esta matéria orgânica pode ser confirmada pelas análises de DTA a qual apresentou

pico em torno de 332°C, bem como pela TGA a qual apresentou uma perda de 8,73% referente a perda de matéria orgânica, sendo a maior perda de matéria orgânica apresentada por todas as amostras relatadas neste estudo. Ainda com relação a FRX é importante também mencionar o elevado teor de CaO (14,31%) o qual indica a presença da calcita a qual é confirmada pelas análises térmicas apresentado um pico em torno de 732°C referente ao CaCO₃ na ATD e confirmado pela perda de massa de 6,08% referente a decomposição do CaCO₃ entre a faixa de temperatura de 672 a 748°C. E por fim, a análise de DRX confirma que o FOL.5 contém em sua composição argilominerais do tipo esmectita, illita e caulinita, bem como quartzo, feldspato e calcita.

O FOL.5 apresentou uma CTC 32,4 meq/100g indicando preferencialmente a presença do argilomineral illita em sua composição. A análise granulométrica confirmou a presença de argilominerais contendo 24,55% de partículas com diâmetro inferior a 2 µm. Por meio do FTIR foi possível encontrar picos referentes aos argilominerais, carbonatos, feldspato e quartzo. A presença dos argilominerais foi evidenciada pelos teores de SiO₂ (38,15%) e Al₂O₃(14,18) obtidos pela FRX. O elevado teor de 29,30% de CaO indica a presença de carbonato de cálcio na amostras, sendo este o maior teor obtido para todas as amostras estudadas. O elevado teor foi confirmado por meio da análise termogravimétrica a qual a apresentou pico acentuado entre a faixa de temperatura de 644 e 786°C referente a uma perda de 12,787% de massa muito provavelmente devido a decomposição térmica do CaCO₃. Por fim, a composição mineralógica pode ser confirmada pelo DRX que apresentou picos referentes aos argilominerais tipo esmectita, illita e caulinita, além do quartzo, feldspato e calcita.

O FOL.6 apresentou uma CTC de 18,5 meq/100g indicando essencialmente a presença o argilomineral illita. Apresentou um teor de 15,81% com diâmetro menor do que 2 µm confirmando a presença de argilominerais. No FTIR foi possível encontrar picos referentes aos argilominerais, carbonatos, feldspato e quartzo. A presença de argilominerais e quartzo foi reforçada pela análise de FRX devido aos elevados teores de SiO₂(39,86%) e Al₂O₃ (14,86%), a presença da illita pelo teor de K₂O (5,41%). A presença da calcita pelo teor de 22,79% de CaO, sendo evidenciada na DTA pelo pico entre 647 e 747°C, bem como pela perda de massa de 8,67% referente a decomposição do CaCO₃. Ainda com relação a FRX é importante mencionar o teor de 4,74% de SO₃ referente a presença de matéria orgânica na

amostra, confirmada pela DTA a qual apresentou um pico em torno de 531°C e pela TGA a qual apresentou uma perda de massa de 5,15% na faixa de temperatura de 344 e 438°C referente a perda de matéria orgânica. E a partir do DRX foi possível confirmar que trata-se de um folhelho cujo sua composição mineralógica é formada pelos argilominerais esmectita, illita, caulinita, além de calcita, feldspato e quartzo.

Analisando o FOL.7 encontra-se uma CTC de 41,6 meq/100g a qual indica que a illita é predominante entre os argilominerais presente na amostra e que 30,38% dos componentes são argilominerais pois apresentam partículas com diâmetro menor do que 2 µm. A análise de RTIF confirmou a presença de argilominerais, de quartzo, de feldspato bem como de carbonatos. A FRX evidencia a presença de argilominerais bem como de quartzo pelos elevados teores de SiO₂ (54,35%) e Al₂O₃(20,28), da illita pelo teor de 3,36% de K₂O e de calcita pela presença de 5,39% de CaO, presença confirmada por meio da análise termogravimétrica na qual apresentou pico próximo a 700°C bem como uma perda de massa de 2,0% de CaO entre 624 e 714°C na TGA a referente a decomposição da calcita, e por fim, a análise de DRX confirmou que a amostra que folhelhos FOL.7 contem em sua composição mineralógica contém esmectita, illita, calcita, quartzo e feldspato.

Para o FOL.8 encontrou-se uma CTC de 27,5 meq/100g indicando essencialmente a presença o argilomineral illita. A presença de argilominerais foi evidenciada por meio da AG a qual apresentou 30,36% de partículas com diâmetro inferior a 2 µm. Por meio do FTIR foi possível encontrar picos referentes aos argilominerais, carbonatos, feldspato e quartzo. A FRX sugere a presença de argilominerais e de quartzo devido aos elevados teores de SiO₂(53,87%) e Al₂O₃ (20,50%), a presença da illita pelos teores de K₂O (3,64%) e Na₂O (2,23%) e da calcita pelo teor de 3,98% de CaO, sendo evidenciada na DTA pelo pico em torno de 692°C, bem como pela perda de massa de 2,03% referente a decomposição do CaCO₃. E por meio do DRX foi possível confirmar que o FOL.8 trata-se de um folhelho formado por illita, caulinita, calcita, quartzo e feldspato.

Correlacionando as caracterizações obtidas para o FOL.9, verifica-se uma CTC de 27,8 meq/100g indicando que a illita é predominante entre os argilominerais presente na amostra, e que 20,33% dos componentes são argilominerais pois apresentam partículas com diâmetro menor do que 2 µm. A análise de FTIR confirmou a presença de argilominerais, de quartzo, de feldspato bem como de

carbonatos. A FRX evidencia a presença de argilominerais bem como de quartzo pelos elevados teores de SiO_2 (60,82%) e Al_2O_3 (19,54), da illita pelo teor de 2,69% de K_2O e de calcita pela presença de 2,39% de CaO , presença confirmada por meio da análise termogravimétrica na qual apresentou pico próximo a 662°C bem como uma perda de massa de 2,86% de CaO entre uma faixa de temperatura de 380 a 837°C na TGA referente a decomposição da calcita. E por fim, a análise de DRX confirmou que a amostra que folhelhos FOL.7 contém em sua composição mineralógica os argilominerais esmectita e illita, bem como a calcita, o quartzo e o feldspato.

Para a BS verificou-se uma CTC de 92,5 meq/100g indicando a predominância do argilomineral esmectita, o teor de 35,31% de partículas com diâmetro abaixo de 2 μm confirmam a presença de argilominerais em sua composição. A análise de FTIR indicou a presença de argilominerais, de quartzo e de feldspato. AFRX reforçou a presença de argilominerais bem como do quartzo devido aos elevados teores de SiO_2 (65,21%) e Al_2O_3 (17,86), a ausência do argilomineral illita devido ao baixo teor de K_2O (0,44%). E com a análise do DRX pode-se confirmar que trata-se de uma argila contendo em sua composição a esmectita, o quartzo e o feldspato.

4.1.8 Conclusões Parciais

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

- os valores de CTC e AE obtidos indicam que a illita é o argilomineral predominante para as amostras de folhelho e a esmectita é o argilomineral predominante para a amostra BS. Além disso, a maioria dos folhelhos apresentara de moderada a alta reatividade;
- com relação a análise granulométrica, as amostras de folhelhos apresentaram percentuais referentes aos argilominerais variando de 15,81 a 34,40% de partículas com diâmetro abaixo de $2\mu\text{m}$, indicando teores elevados de argila em suas composições;
- para a FTIR foram encontradas bandas referentes aos argilominerais, quartzo, feldspato e carbonato de cálcio para todas as amostras analisadas;

- de acordo com a FRX todas as amostras possuem elevados teores de SiO_2 e Al_2O_3 indicando a presença de argilominerais, bem como de quartzo, e elevados valores de SO_3 obtidos para as amostras FOL.4 e FOL.6 indicam a presença de matéria orgânica, assim como os elevados teores de CaO mais acentuados para as amostras FOL.5, FOL.6 e FOL.4 indicam a presença de calcita;
- nas curvas termogravimétricas das amostras de folhelhos foram identificadas três etapas referentes à água adsorvida, a matéria orgânica e à degradação do carbonato de cálcio, com exceção das amostras FOL.7, FOL.8 e FOL.9 que apresentam apenas duas etapas, a primeira referente a água adsorvida e a segunda a decomposição do carbonato de cálcio, e por fim;
- por meio do DRX foi confirmado que as amostras FOL.1, FOL.2 e FOL.8 são constituídos por illita, caulinita, calcita, quartzo e feldspato, as amostras FOL.3, FOL.4, FOL.5 e FOL.6 são constituídas por esmectita, illita, caulinita, calcita, feldspato e quartzo, as amostras FOL.7 e FOL.9 são constituídas por esmectita, illita, calcita, feldspato e quartzo e, por fim, que a BS é constituída por esmectita, quartzo e feldspato.

4.2 Avaliação do Inchamento dos Folhelhos e da Bentonita

4.2.1 Teste de Inchamento

Na Tabela 12 e nas Figuras 46, 48 e 49 estão apresentados os resultados dos ensaios de inchamento para as amostras de folhelhos e argila bentonítica.

Analisando a Tabela 12 verifica-se que para as amostras FOL1, FOL.2, FOL.7, FOL.8 e FOL.9, quando ensaiadas apenas na presença de água deionizada, não foi possível realizar a leitura do inchamento, uma vez que as partículas se mantiveram em suspensão e/ou dispersão em todo o volume de água, como pode ser observado nas imagens apresentadas na Figura 47. Estas partículas dispersas/suspensas muito provavelmente são partículas coloidais que permanecem indefinidamente em suspensão devido ao tamanho da partícula ser extremamente pequeno variando de $0,1\mu\text{m}$ a $0,001\mu\text{m}$. Assim, quando suspensa em água pura (neste estudo foi em água deionizada), estas não se aglomeram em virtude da interferência da dupla camada eletrostática (Caenn, Darley e Gray, 2011).

Tabela 12 – Inchamento ASTM para as amostras estudadas.

Inchamento ASTM			
Amostra	Inchamento em água deionizada (mL)	Solução de citrato de potássio (mL)	Solução de cloreto de potássio (mL)
FOL.1	*	3,0	3,0
FOL.2	*	4,0	3,0
FOL.3	5,0	4,0	4,0
FOL.4	5,0	5,0	5,0
FOL.5	5,0	5,0	5,0
FOL.6	5,0	5,0	5,0
FOL.7	*	5,0	5,0
FOL.8	*	4,0	4,0
FOL.9	*	4,0	4,0
BS	27,0	5,0	5,0

* Não foi possível realizar a leitura devido a turbidez da suspensão.

De acordo com a Figura 46, foi possível observar que as amostras FOL1, FOL.2, FOL.7, FOL.8 e FOL.9, quando ensaiadas na presença de sais de potássio foi possível realizar a leitura do seu inchamento. Uma vez que, com a adição do eletrólito as partículas se aproximaram formando uma estrutura fechada, na qual as forças de atração predominam, ocorre a aglomeração das partículas, fenômeno denominado de floculação e citado por Caenn, Darley e Gray (2014).

Ainda na Figura 46 pode-se verificar que tanto o citrato de potássio como o cloreto de potássio inibiram o mecanismo de suspensão dos folhelhos. Esta inibição está relacionada a atividade química da solução, pois como ilustrado na Figura 48 para que a inibição do folhelho ocorra se faz necessário que o mesmo possua uma determinada concentração de sal, para que o fluxo de água migre da formação para o fluido de perfuração, evitando assim a sua expansão (Hawkes *et al.*, 2000).

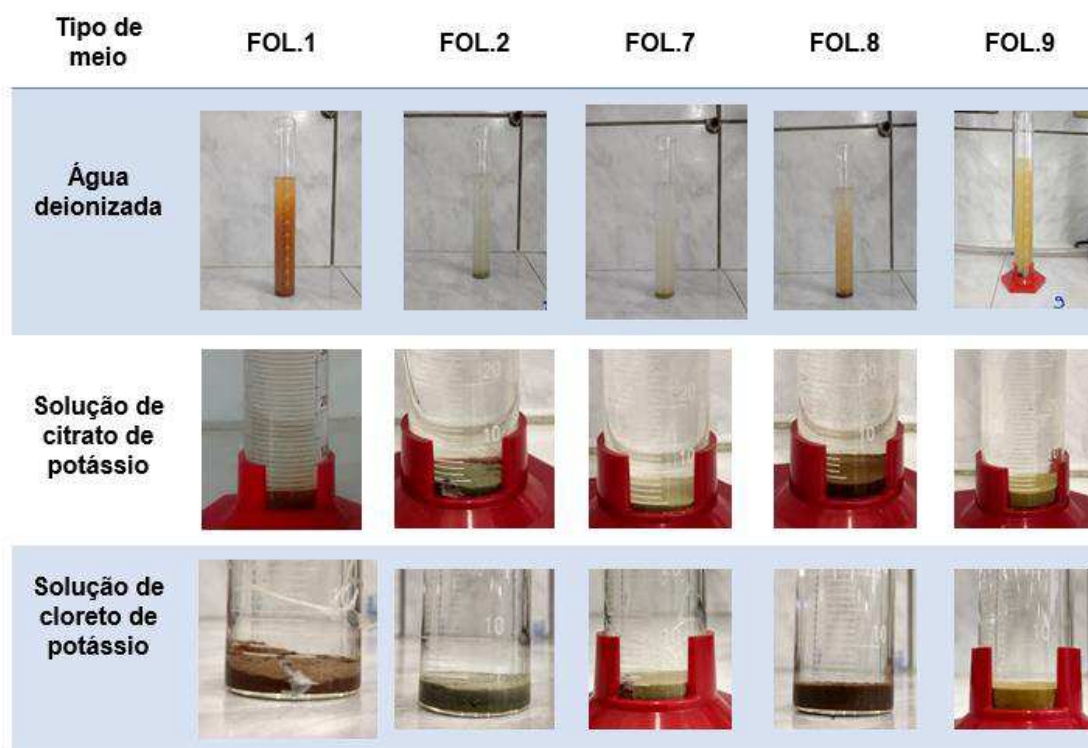


Figura 46 - Inchamento ASTM para amostras com partículas em suspensão.

A Figura 47 representa o comportamento de suspensões de 1% de bentonita em água destilada em estado de dispersão e defloculação, ou seja, o sistema encontra-se disperso e depositado no fundo do recipiente. Tem-se também suspensão com 1% de bentonita e 0,1N de NaCl. O sistema em estado disperso e floculado tem suas partículas depositadas no fundo do recipiente. Porém, o volume de sedimento é maior do que o apresentado pelo sistema sem o NaCl. O maior volume indica que as partículas embora depositadas, ainda se mantêm dispersas (Caenn, Darley e Gray, 2014).

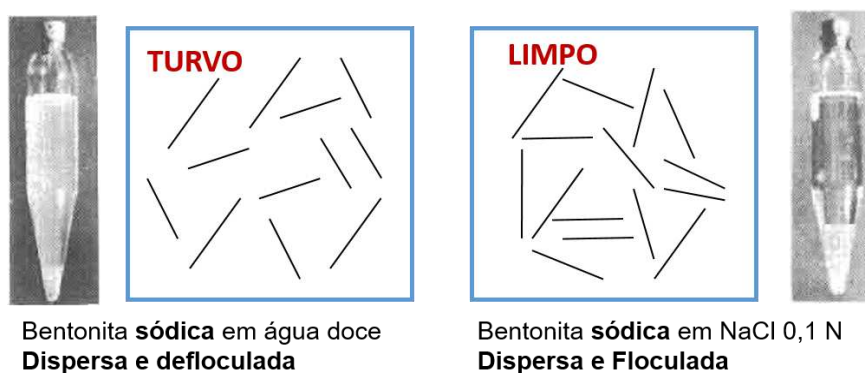


Figura 47 - Representação esquemática do mecanismo de floculação-defloculação e o mecanismo de agregação-dispersão. (Adaptado de Caenn, Darley e Gray, 2014).

O fenômeno de difusão química está relacionado à diferença de potencial químico existente entre a solução com sal e a formação em contato a esta solução. Existe assim, a migração de 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. Sendo assim, pode-se inferir que a inibição observada pelo ensaio de inchamento ASTM D5890, muito provavelmente está associada a este mecanismo, ou seja, os íons que se difundem da solução para a formação interagem favoravelmente com as formações reduzindo seu inchamento. A intercalação de tais íons difundidos dificultam a penetração da água, impedindo assim o seu inchamento.

Analisando a Tabela 12 e a Figura 48, pode-se verificar que as amostras FOL.3, FOL.4, FOL.5 e FOL.6 apresentaram baixo inchamento ou inchamento nulo.

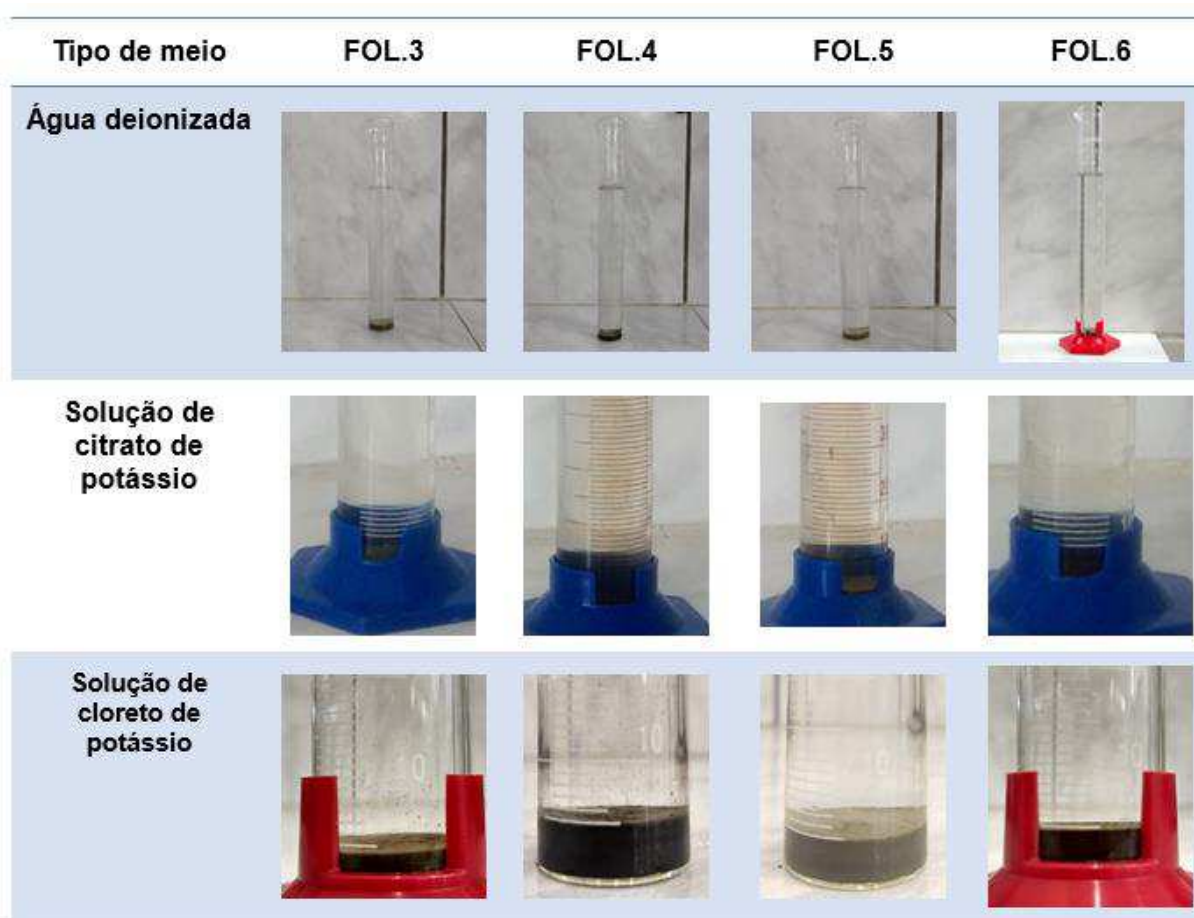


Figura 48 - Inchamento ASTM para amostras sem partículas em suspensão.

A análise da Tabela 12 e a Figura 49, evidência que quando a BS foi ensaiada na presença de água deionizada apresentou um inchamento ASTM (2011) de 27mL/g de argila e este comportamento está associado a atividade química da água que gera um fluxo osmótico promovendo migração de água da solução aquosa para a argila em estudo.

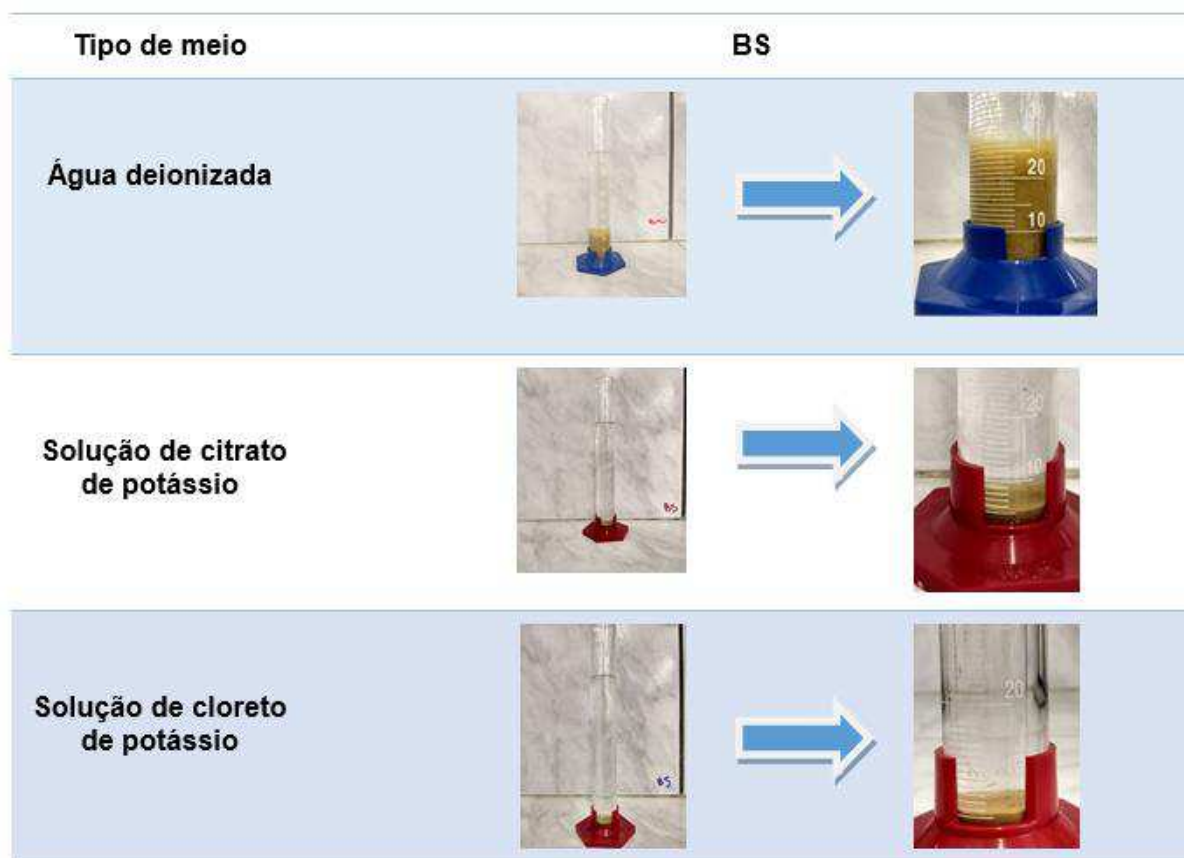


Figura 49 - Inchamento ASTM da BS.

Segundo Lucena e Souto (2017), 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, como ilustrado na Figura 50.

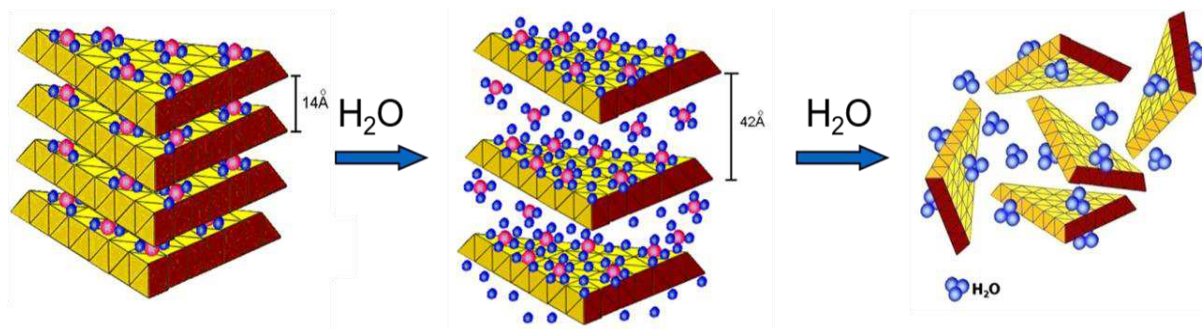


Figura 50 - Representação esquemática da delaminação em camadas de uma argila hidratada (Amorim, 2017).

De acordo com Alan (2006), esta hidratação resulta das mudanças no sistema água-formação argilosa que perturbam o equilíbrio interno dessas partículas. Além disto, 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.

Quando realizados os ensaios de inchamento com os inibidores citrato de potássio e cloreto de potássio, observou-se que ambos apresentaram um comportamento similar, impedindo o inchamento da amostra estudada. O mecanismo de atuação desses inibidores consiste na fixação, por adsorção física ou química, da fração catiônica na superfície negativa da argila, liberando o cátion original presente no argilomineral para o meio (Nascimento (2009) *apud* Melo (2001)). Sabe-se que o cloreto de potássio (KCl) é um excelente inibidor de folhelhos reativos. O raio atômico do íon potássio corresponde aproximadamente ao mesmo valor do espaçamento basal das entrecamadas. Dessa maneira, quando os íons Na⁺ das entrecamadas são trocados por íons K⁺, a estrutura da argila fica mais estável, dificultando a delaminação das partículas, bem como o inchamento da mesma. Na Figura 51 encontra-se o esquema de introdução dos íons nas entrecamadas dos folhelhos ativos.

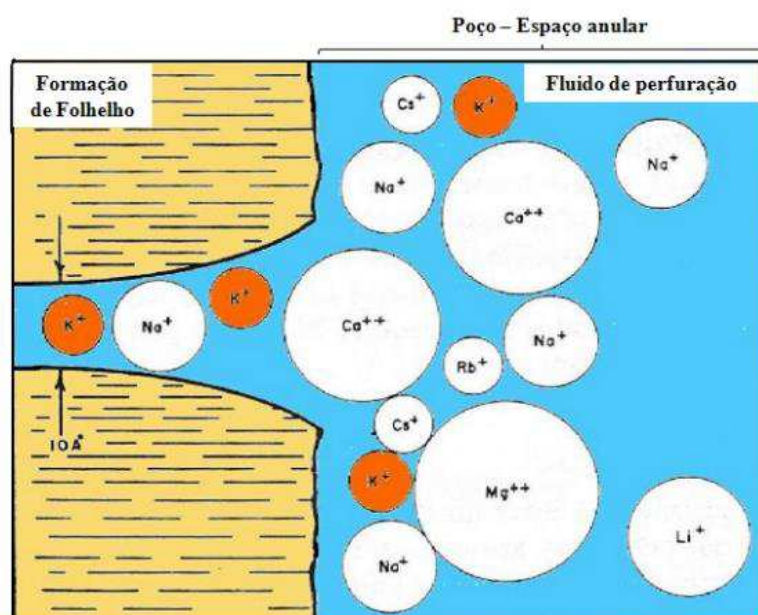


Figura 51 - Introdução dos íons nas entrecamadas dos folhelhos ativos (Nascimento *et al.*, 2009).

Machado *et al.* (2018) estudaram o comportamento de argilas bentoníticas antes e após liofilização e verificaram que o inchamento ASTM da argila bentonítica sódica sem o processo de liofilização foi próximo ao valor obtido neste estudo, sendo 31 mL/2g e 27 mL/2g, respectivamente.

4.2.2 Inchamento Foster

Com o objetivo de classificar o inchamento das amostras estudadas foi realizado o inchamento Foster (1953) para as amostras de folhelhos e da argila. Os resultados do inchamento obtidos, assim como o grau de inchamento, de acordo com a classificação de Foster, encontram-se na Tabela 13.

De acordo com a classificação de Foster (1953), valores iguais ou menores a 2 mL correspondem a um inchamento nulo, valores entre 3 à 5 mL correspondem a um inchamento baixo, valores entre 6 à 8 mL correspondem a um inchamento médio e para valores superiores a 8 mL, o grau de inchamento da argila é classificado como alto.

Tabela 13 - Inchamento Foster e grau de inchamento das amostras estudadas.

Inchamento Foster		
Amostras	Inchamento (mL)	Grau de Inchamento
FOL.1	2,0*	Nulo
FOL.2	2,0*	Nulo
FOL.3	2,0	Nulo
FOL.4	2,0	Nulo
FOL.5	3,0	Baixo
FOL.6	2,0	Nulo
FOL.7	5,0	Baixo
FOL.8	3,0*	Baixo
FOL.9	3,0*	Baixo
BS	22,0	Alto

* Apresentou partículas em suspensão.

Analisando a Tabela 13 com a classificação sugerida por Foster (1953), foi possível classificar as amostras de acordo com o seu inchamento. As amostras FOL.1, FOL.2, FOL.3, FOL.4 e FOL.6 apresentaram inchamento nulo, as amostras FOL.5, FOL.7, FOL.8 e FOL.9 apresentaram inchamento baixo, e por fim, a argila BS apresentou inchamento alto.

4.2.3 Determinação de Água Livre por Sucção Capilar

A Tabela 14 e Figura 52 apresentam os resultados dos ensaios de determinação do tempo de sucção para soluções contendo o inibidor citrato de potássio na concentração de 20g/ 350ml de água para as mostras de folhelhos e da argila.

Tabela 14 -Tempo de sucção capilar para os folhelhos e para a argila.

Tempo de sucção capilar (segundos)			
Amostras	Água deionizada	Solução de citrato de potássio	Solução de cloreto de potássio
FOL.1	84,7	51,5	37,4
FOL.2	64,0	56,4	30,1
FOL.3	30,9	27,6	32,2
FOL.4	33,6	25,4	20,7
FOL.5	26,8	26,6	24,7
FOL.6	23,5	29,3	17,3
FOL.7	98,0	25,8	17,4
FOL.8	58,4	31,3	23,3
FOL.9	44,0	29,0	22,7
BS	123,0	23,5	14,3

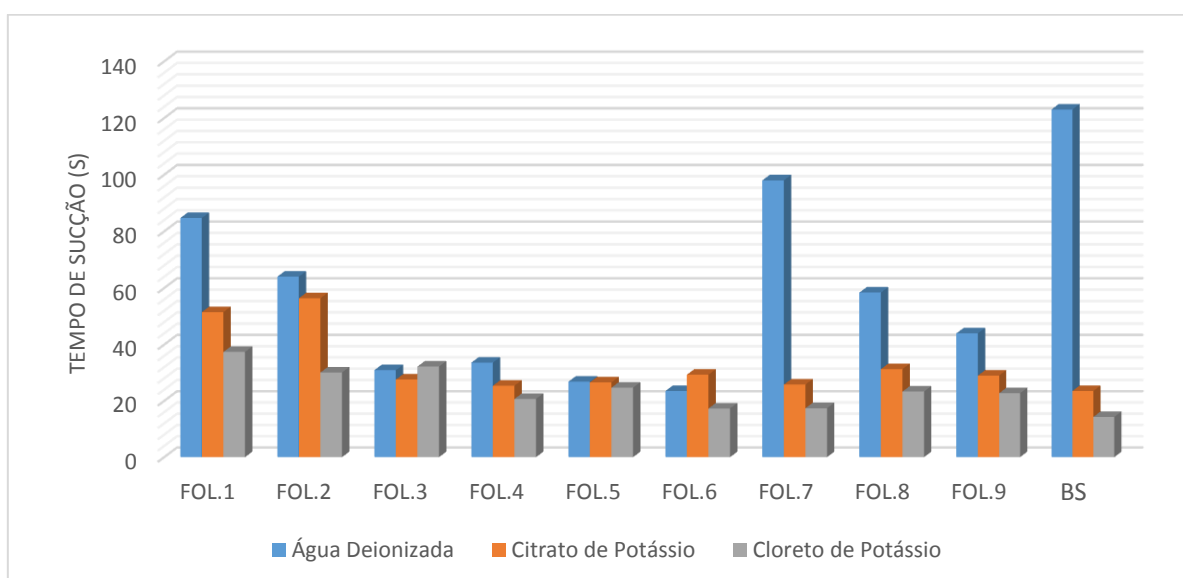


Figura 52 - Tempo de sucção capilar em relação as amostras estudadas.

Segundo Abbas et al. (2018), o tempo de sucção capilar indica uma maior reatividade do folhelho com relação ao meio aquoso no qual está sendo submetido.

Analisando a Tabela 14 e a Figura 52 é possível verificar que de modo geral, os maiores valores de CSTs foram obtidos para as amostras ensaiadas na presença de água deionizada.

A classificação frente à reatividade encontrada pelo ensaio de CST, em ordem decrescente é: FOL.7> FOL.1> FOL.2> FOL.8> FOL.9> FOL.4> FOL.3> FOL.5 > FOL.6. Este comportamento possivelmente está relacionado a presença dos argilominerais illita e esmectita. Além disto, é importante mencionar que o tipo do argilomineral não é o único fator determinante para a reatividade do folhelho, mas que a quantidade de argilominerais também contribui nesta reatividade.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 14 com os resultados obtidos no ensaio de DRX (Tabela 11), pode-se verificar que folhelho que não contém esmectita em sua composição apresentou CST maior do que amostra que contém esmectita em sua composição (84,7s (FOL.1) e 44,0s(FOL.9)). Quando comparadas outras propriedades destas amostras pode-se verificar que as amostras FOL.1 e FOL.9 apresentaram CTC próximo (23,1meq/100g e 27,8meq/100g, respectivamente) e apresentaram uma massa acumulada de 34,40% e 20,33% (respectivamente) com diâmetro inferior a 2 μ m. Ou seja, a partir destes dados infere-se que o tipo de argilomineral e a quantidade de argilominerais são fatores importantes para a reatividade dos folhelhos.

Quando as amostras foram ensaiadas na presença de soluções salinas (cloreto e potássio e citrato de potássio) foi observado que os inibidores agiram de maneira eficaz, uma vez que, houve um decréscimo no tempo de sucção capilar quando comparados as amostras ensaiadas sem inibidor e com inibidor, resultando em uma maior quantidade de água livre, e, conseqüentemente, menor a interação água-argila. Esse mesmo comportamento foi verificado por Abbas et al. (2018).

O estudo mostrou que entre as soluções testadas, o melhor controle nos valores de CST foi obtido com cloreto de potássio. As amostras FOL.1, FOL.2 e FOL.8, de acordo com o ensaio de DRX, não apresentam em sua composição argilominerais do grupo da esmectita, no entanto quando realizados os ensaios de CST estas amostras apresentaram uma certa reatividade, sendo o FOL.1 o segundo folhelho a apresentar um maior tempo de sucção capilar, quando ensaiado em água deionizada. Muito provavelmente este comportamento pode ser resultado da presença de illita, pois, segundo Nanda *et al.* (2014), folhelhos contendo illita, caulinita e clorita mostram alguma sensibilidade em relação aos valores de CST e esses valores podem ser regulados utilizando água salgada, como por exemplo KCl.

Foi observado também que o tempo de sucção para as soluções sem a presença de inibidor foi de 123s para a BS. 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, permitindo assim a fácil entrada de água nas camadas de argila promovendo a delaminação das mesmas e conseqüente afastamento de suas camadas.

4.2.4 Teste de Rolamento

O teste de rolamento também denominado de inchamento bentonítico foi realizado para as amostras de folhelhos bem como para a amostra de argila bentonítica e os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 15.

Tabela 15 - leituras a 3 rpm (L3) no viscosimétrico Fann 35A obtidas no teste de rolamento.

Amostras	Leitura a 3 rpm (L3) no viscosimétrico Fann 35A									
	<i>Massa da amostra (g)</i>									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
FOL.1	2	2	3	3	4	4	5	6	6	6
FOL.2	2	2	3	4	5	6	5	6	6	7
FOL.3	2	2	4	5	8	8	6	8	8	8
FOL.4	2	3	5	5	5	5	6	7	7	8
FOL.5	2	2	3	3	4	4	3	4	4	5
FOL.6	3	3	3	3	3	3	4	4	4	3
FOL.7	2	2	3	4	4	5	6	6	6	5
FOL.8	2	2	2	3	3	3	3	3	4	4
FOL.9	2	3	3	4	6	6	6	6	13	9
BS	7	36	74	90	194	300	300	300	300	300

A partir dos resultados obtidos verificou-se que não houve variações significativas das leituras a 3rpm mesmo com a adição de elevadas concentrações

de amostra de folhelho no meio aquoso. Este comportamento indica que as amostras não apresentaram o fenômeno de inchamento, sendo coerentes com os resultados obtidos nos ensaios de inchamento ASTM e inchamento Foster.

4.2.5 Conclusões Parciais

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

- de acordo com o teste de inchamento ASTM e inchamento Foster, as amostras de folhelhos não apresentaram o mecanismo de inchamento;
- a partir dos resultados de CST pode-se observar que as amostras apresentaram tempo de sucção capilar entre 98,0s para a amostra FOL.7 e 23,5s para a amostra FOL.6;
- o inchamento dos folhelhos não está diretamente ligado ao CST, uma vez que amostras com elevados valores de CST não apresentaram inchamento associado. E por fim;
- as amostras de folhelho não apresentaram inchamento quando ensaiadas pelo teste de rolamento.

4.3 Teste de Desintegração

4.3.1 Teste de Desintegração sem Pressão

As amostras dos folhelhos FOL.1 a FOL.9 e da argila BS foram submetidas aos testes de desintegração em três meios distintos: água deionizada, solução de citrato de potássio e fluido de perfuração inibido.

Na Tabela 16 encontram-se os valores obtidos no ensaio de desintegração para cada amostra de folhelho nos diferentes meios aquosos.

Tabela 16 - Desintegração dos folhelhos e da BS em diferentes meios.

Desintegração (%)			
Amostras	Água deionizada	Solução de citrato de potássio	Fluido de perfuração inibido
FOL.1	8,19	13,75	5,27
FOL.2	20,43	13,58	4,07
FOL.3	13,60	13,35	12,40
FOL.4	12,15	9,80	10,74
FOL.5	16,43	12,60	12,88
FOL.6	18,62	8,55	7,51
FOL.7	44,92	14,67	10,55
FOL.8	13,81	9,39	6,87
FOL.9	50,38	9,27	7,56
BS	60,70	19,08	14,83

Na Figura 53 encontram-se os valores de desintegração das amostras de folhelhos e da amostra BS.

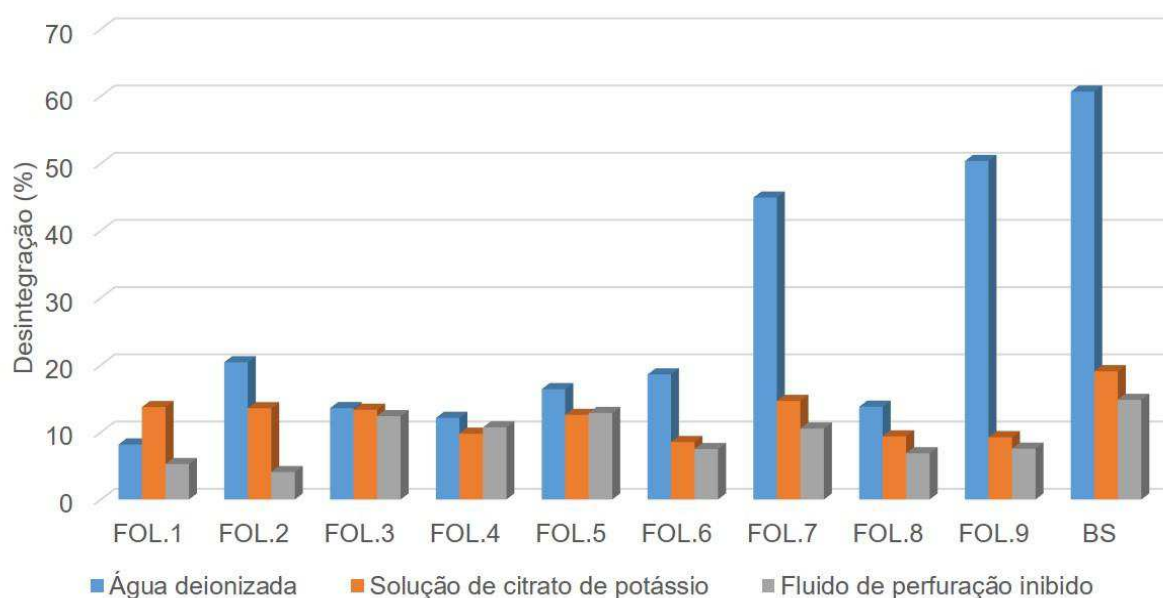


Figura 53 - Desintegração de folhelhos FOL.1 ao FOL.9 e da BS em diferentes fluidos aquosos.

De modo geral, é possível verificar que os maiores valores de desintegração foram obtidos quando as amostras foram ensaiadas na presença de água

deionizada. Este comportamento pode ser explicado devido a atividade da água, pois como a água deionizada é de baixa ou nula salinidade, a água reagirá com a formação pelo mecanismo de osmose, resultando num aumento da pressão dos poros, gerando uma diminuição da pressão de confinamento, resultando no inchamento e desintegração do folhelho.

Segundo Al-Arfaj *et al.* (2014), a atividade da água é inversamente relacionada à salinidade; aumentando a salinidade do fluido de perfuração pode se ter uma melhoria na estabilidade do poço. Correlacionando estas informações com os resultados de desintegração em solução de citrato de potássio apresentado na Tabela 16, é possível verificar que a salinidade ocasionou uma diminuição na desintegração quando comparado com a desintegração em água deionizada, com exceção para amostra FOL.1.

Na Tabela 17 estão apresentados os valores de inibição da desintegração das amostras de folhelhos para os meios aquosos utilizados.

Tabela 17 - Inibição da desintegração para os meios aquosos utilizados.

Inibição da desintegração		
Amostras	Solução de citrato de potássio (%)	Fluido de Perfuração (%)
FOL.1	67,88	35,65
FOL.2	33,52	80,07
FOL.3	1,84	8,82
FOL.4	19,34	11,60
FOL.5	23,31	21,60
FOL.6	54,08	59,66
FOL.7	67,34	76,51
FOL.8	32,00	50,25
FOL.9	81,60	84,99
BS	68,57	75,57

A análise dos dados das Tabelas 16 e 17 evidencia que as amostras FOL.4 e FOL.5 apresentaram desintegração próxima quando ensaiadas com a solução de citrato de potássio, e que, todas as outras (FOL.1, FOL.2, FOL.3, FOL.6, FOL.7, FOL.8, FOL.9 e BS) apresentaram menores e melhores valores de desintegração, resultando em uma maior recuperação de detritos de folhelhos ao final da realização

do ensaio. Sendo assim, pode-se afirmar que o fluido de perfuração utilizado apresentou maiores e melhores poderes de inibição da desintegração quando comparado com a solução de água com citrato de potássio.

Al-Arfaj *et al.* (2014) afirma que trabalhos experimentais anteriores mostraram que a salinidade acima de um valor ótimo pode ter efeitos adversos devido à possibilidade de fraturar o folhelho e, portanto, ocasionar instabilidade no poço. Isso ocorre porque a salinidade muito alta fará com que a pressão dos poros caia significativamente devido ao movimento da água de formação no poço que leva à formação de fissuras dentro dos folhelhos. No entanto, se o peso do fluido de perfuração for aumentado, ocorrerá uma estabilização mecânica da parede do poço resultando em uma redução significativa da desagregação. Sendo assim, pode-se inferir que este mesmo comportamento foi verificado neste estudo, uma vez que a desintegração com o citrato de potássio numa concentração de 20g/350mL de água deionizada desintegrou, na maioria dos casos, muito mais do que quando ensaiado em fluido inibido, que contém mais aditivos em sua formulação, resultando numa maior viscosidade, fazendo com que ocorra uma estabilização mecânica da parede da formação do poço devido o equilíbrio entre a pressão do fluido e da formação.

Correlacionando os resultados dos ensaios de desintegração em água deionizada com os dados obtidos na caracterização das amostras é possível afirmar que os FOL.1, FOL.2 e FOL.8 apresentaram mesma composição mineralógica (ilita, caulinita, calcita, quartzo e feldspato) e diferentes reatividades; a amostra FOL.2 apresenta menor CTC quando comparado com as amostras FOL.1 e FOL.8, e mesmo apresentando uma menor CTC, ou seja, uma menor reatividade, apresentou maior grau de desintegração (20,14%, 8,19% e 13,81%, respectivamente). Essas informações estão coerentes com os dados obtidos por meio dos ensaios de FRX, nos quais observou-se que quanto maior o teor de CaO, menor será a desintegração, uma vez que o óxido de cálcio está presente na rocha atuando como cimento. Os teores de CaO observados foram de 3,34% para o FOL.2, 3,98% para o FOL.8 e de 6,28% para o FOL.1.

Comparando as amostras FOL.3, FOL.4, FOL.5 e FOL.6, que apresentam a mesma composição mineralógica (esmectita, ilita, caulinita, calcita, feldspato e quartzo), foram observadas desintegrações variando de 13,6% (FOL.3) a 18,62% (FOL.6). Analisando os valores de desintegração com os resultados de CTC, AE e CST, verifica-se que as amostras que apresentaram maiores reatividades não

necessariamente apresentaram maiores valores de desintegração, ou seja, as amostras FOL.3, FOL.4, e FOL.5, de acordo com a caracterização apresentaram reatividades maiores do que a amostra FOL.6. No entanto, a amostra FOL.6 foi a que apresentou maior desintegração em água deionizada, sendo esta 36,91% maior do que a do FOL.3, 53,25% maior do que a do FOL.4 e 13,32% maior do que o FOL.5. Para essas amostras observou-se a presença de teores mais elevado de óxido de enxofre (13,71% para o FOL.4; 4,74% para FOL.6 e 1,93% para FOL.3). Além disto, verificou que as amostras que contém maiores teores de óxido de enxofre apresentaram maior desintegração. Entretanto, amostras que apresentaram CaO e SO₃ em teores elevados apresentaram comportamento diferenciado. A desintegração parece ser regida principalmente pela presença de matéria orgânica, que por sua vez reduz, inibe ou mesmo anula os efeitos cimentantes do cálcio a exemplo do folhelho FOL.4.

Estudos realizados por Koteeswaran *et al.* (2019) mostra que a presença de matéria orgânica de fato tem forte atuação na desintegração de folhelhos. Nas amostras analisadas, aquelas com maiores teores de matéria orgânica apresentaram elevados percentuais de desintegração.

De acordo com a Tabela 16 e a Figura 53, observa-se que as amostras FOL.7 e FOL.9 apresentaram maiores valores de desintegração quando ensaiadas em água deionizada. Analisando a desintegração juntamente com a caracterização realizada para cada uma destas amostras, verifica-se que ambas apresentaram a mesma composição mineralógica (esmectita, illita, calcita, feldspato e quartzo). Percebe-se também que os valores de CTC e AG para a amostra FOL.7 (41,6 meq/100g e 30,38%, respectivamente) são superiores aos obtidos para o FOL.9 (27,8 meq/100g e 20,33%, respectivamente). No entanto, a amostra FOL.9 apresentou maior desintegração. Correlacionando estas informações com a análise de FRX, verifica-se que a única diferença acentuada entre os óxidos presentes em ambas as amostras é para o CaO, cujo teor para o FOL.7 é de 5,39% e para o FOL.9 é de 2,39%. Sendo assim, pode-se inferir que muito provavelmente o teor de CaO, pode estar na forma de carbonato de cálcio (CaCO₃) agindo como cimento nas amostras e dificultando assim sua desintegração.

Na Tabela 18 encontra-se a comparação da desintegração, bem como da caracterização das amostras FOL.2 e FOL.4.

Tabela 18 - Comparação das propriedades dos folhelhos FOL.2 e FOL.4.

Propriedades das amostras	FOL.2		FOL.4
Desintegração em água (%)	20,43	>	12,15
SiO ₂ (%)	53,24	>	38,15
Al ₂ O ₃ (%)	21,09	>	14,18
CaO (%)	3,34	<	14,31
CTC (meq/100g de argila seca)	18,5	<	27,8
Massa acumulada com diâmetro inferior a 2µm (%)	31,67	>	16,37
Argilominerais	Ilita e caulinita		Esmectita, ilita e caulinita

Comparando as amostras FOL.2 e FOL.4 (Tabela 18) verifica-se que os resultados de DRX mostraram a presença do argilomineral esmectita na amostra FOL.4 e ausência para o folhelho FOL.2. Foi observado também que a amostra FOL.4 apresentou maior CTC, bem como maior AE quando comparado com o FOL.2. Logo, esperava-se que a amostra FOL.4 apresentasse uma maior desintegração, uma vez que apresentou maior reatividade. No entanto, a partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que a amostra FOL.2 apresentou uma maior desintegração do que o FOL.4 (20,43% e 12,15%, respectivamente). Este comportamento pode estar relacionado a sua composição química, uma vez que a amostra FOL.2 apresentou maiores teores de SiO₂ e de Al₂O₃ quando comparado com FOL.4. Com relação ao CaO, pode-se afirmar, de maneira geral, que as amostras que apresentaram maiores teores de CaO apresentaram menores desintegração, e este óxido é um indicativo da presença de CaCO₃, o qual é responsável pela cimentação da rocha sedimentar, resultando em uma menor desintegração. Além disto, também é importante mencionar que a amostra FOL.2 apresentou maiores teores de massa acumulada com diâmetro menor de que 2µm, sendo este resultado um indicativo de que a desintegração é regida não somente pelo tipo do argilomineral, como também pelo teor dos argilominerais presentes.

Na Figura 54 encontra-se a amostra BS para as três situações, sendo: água deionizada, solução de citrato de potássio e fluido de perfuração inibido.

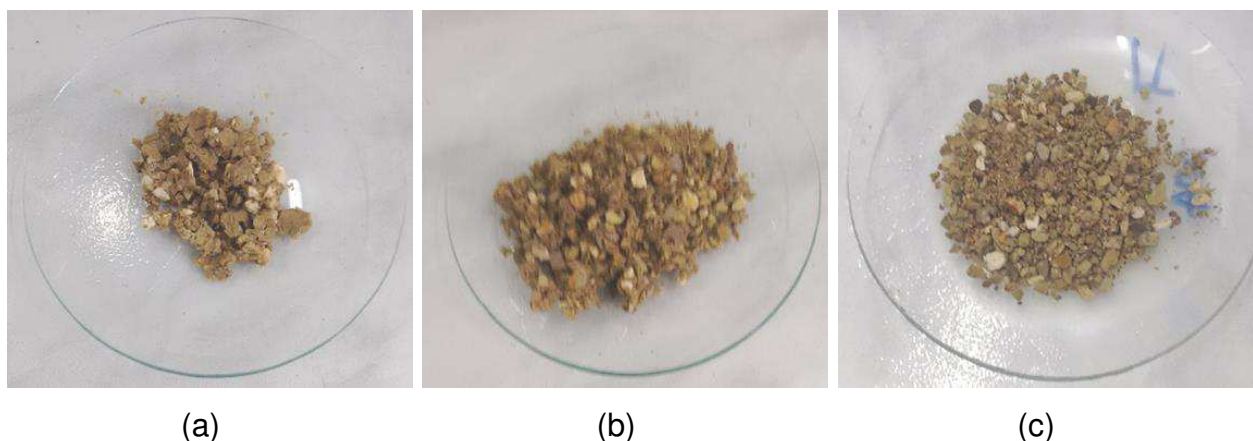


Figura 54 - Desintegração da BS em diferentes meios aquosos, sendo: (a) água deionizada, (b) solução de citrato de potássio e (c) fluido de perfuração inibido.

Analisando em conjunto a Tabela 16 com a Figura 55, pode-se verificar que a amostra BS, apresentou menor desintegração quando ensaiada na presença de fluido de perfuração inibido (Figura 54(c)). A diferença de comportamento da desintegração em solução de citrato de potássio com a desintegração com fluido inibido é uma redução na ordem de 22,30%. Muito provavelmente esta redução está relacionada com a estabilização mecânica promovida pela presença de sólidos no fluido de perfuração. Este comportamento foi mencionado anteriormente por Al-Arfaj *et al.* (2014). Como esperado, a amostra quando ensaiada na presença de água deionizada apresentou recuperação dos detritos.

4.3.2 Teste de Desintegração com Pressão

Na Tabela 19 e na Figura 55, encontram-se os valores de desintegração obtidos em diferentes sistemas aquosos a uma pressão de 100psi.

Verifica-se que de modo geral, que os folhelhos quando ensaiados na presença do fluido de perfuração inibido sob uma pressão de 100psi apresentaram menores valores de desintegração, já os maiores valores de desintegração foram obtidos quando os folhelhos foram ensaiados na presença da solução de citrato de potássio.

Tabela 19 - Desintegração dos folhelhos e da BS em diferentes fluidos sob pressão de 100psi.

Desintegração sob pressão de 100 psi (%)			
Amostras	Água deionizada	Solução de citrato de potássio (20g/350mL)	Fluido de perfuração inibido
FOL.1	7,12	29,86	2,30
FOL.2	9,54	17,58	9,97
FOL.3	13,83	19,40	13,05
FOL.4	10,82	16,57	7,30
FOL.5	12,15	34,36	12,01
FOL.6	7,85	12,15	4,89
FOL.7	10,43	14,95	12,23
FOL.8	6,69	10,05	9,00
FOL.9	10,25	9,58	11,91
BS	84,75	40,51	9,63

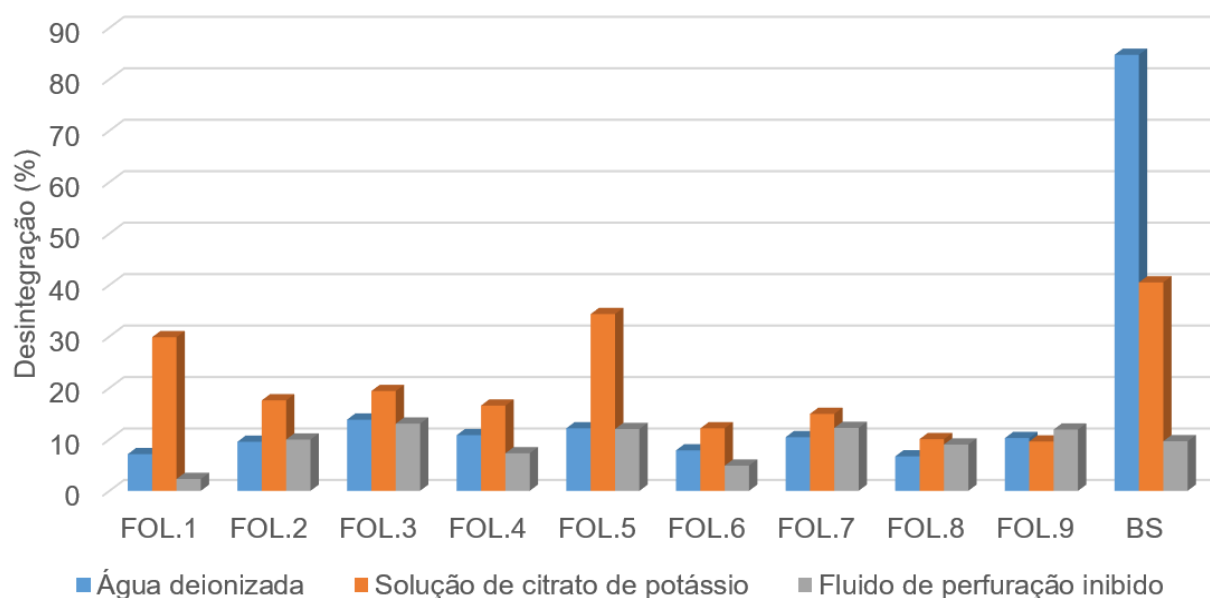


Figura 55 - Desintegração de folhelhos FOL.1 ao FOL.9 e da BS em diferentes fluidos aquosos sob pressão de 100 psi.

De acordo com Chenevert (1970), a salinidade do fluido de perfuração comparada com a do fluido dos poros é um dos fatores a ser considerado no controle da reatividade do folhelho. Para um fluido de perfuração com uma alta

atividade de água, ou seja, baixa salinidade, a água será conduzida do fluido de perfuração para a formação de folhelho, por meio do fenômeno de osmose. Como resultado, a pressão dos poros aumenta, a pressão de confinamento diminui, o folhelho começa a inchar, desestabilizar e desintegrar, pois a atividade da água é inversamente relacionada à salinidade. Aumentando a salinidade do fluido pode-se resultar numa maior estabilidade do folhelho. No entanto, como mencionado no item 4.3.1, se a salinidade do fluido utilizado for acima de um valor ótimo pode ter efeitos adversos devido à possibilidade de fraturar o folhelho e, portanto, pode causar instabilidade no poço. Isso ocorre porque a salinidade muito alta fará com que a pressão dos poros caia significativamente devido ao movimento da água de formação no poço que leva à formação de fissuras dentro da matriz do folhelho. Esse comportamento pode ser a explicação do porquê dos folhelhos quando ensaiados na presença de solução de citrato de potássio apresentarem os maiores valores de desintegração. Provavelmente, a presença da pressão potencializou o comportamento da elevada salinidade, aumentando o movimento da água contida na formação resultando em formações de fissuras levando a desintegração dos folhelhos.

Se o peso do fluido for aumentado, ocorrerá uma estabilização mecânica da parede do poço resultando numa redução da desagregação, ou seja, da desintegração da formação (Zoback, 2010). Essa afirmação de Zoback (2010) justifica o motivo pelo qual a desintegração dos folhelhos quando ensaiados na presença do fluido de perfuração inibido apresentou os melhores e menores resultados de desintegração.

Outro agente que pode estar relacionado a essa menor desintegração é a presença do carboximetilcelulose de sódio que foi utilizada como redutor de filtrado. Segundo Zhang (1999), polímeros aniônicos solúveis em água desempenham um papel importante na formulação de fluidos inibidos. O mecanismo de inibição do inchamento mineral da argila é comumente atribuída as camadas protetoras de adsorção nas partículas dos argilominerais. Polímeros como poliacrilamida parcialmente hidrolisada, celulose polianiônica, carboximetilcelulose de sódio (CMC) e polímeros sintéticos catiônicos recentemente desenvolvidos como a poliamina quaternária e catiônica poliacrilamida têm sido utilizados para este fim. Como a carboximetilcelulose apresenta uma cadeia pequena e um baixo peso molecular

possivelmente as moléculas entram na estrutura de argila inibindo a hidratação interna e externa do folhelho reativo.

Para melhor comparação entre os ensaios de desintegração com e sem pressão um gráfico contendo todas as amostras e condições de desintegração é apresentado na Figura 56.

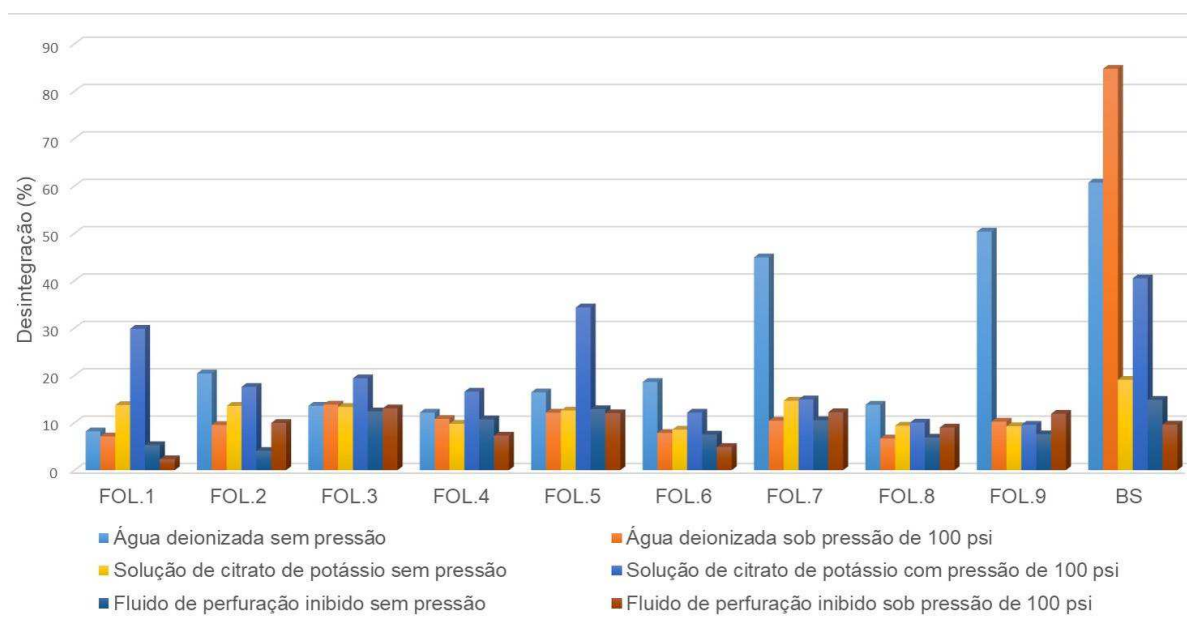


Figura 56 - Desintegração dos folhelhos com e sem pressão.

Analisando a Figura 56 com as Tabelas 16 e 19 foi possível verificar que, de maneira geral, quando as amostras de folhelhos foram ensaiadas sob uma pressão de 100 psi foram obtidos os menores valores de desintegração para as amostras ensaiadas em água deionizada. Muito provavelmente esse comportamento pode ser explicado pela equação (8) apresentada por van Oort (2003):

$$P_{\text{efetiva}} = P_{\text{fluido}} - P_{\text{poro}} - P_{\text{inchamento}} \quad (8)$$

De acordo com a equação (8) e a Figura 57, a pressão efetiva no detrito do folhelho será de compressão se a pressão do fluido for maior do que a combinação da pressão do poro com a pressão de inchamento ($P_{\text{fluido}} > (P_{\text{poro}} - P_{\text{inchamento}})$). E esta pressão será de tensão se a combinação de pressão de poro e pressão de inchamento for maior do que a pressão do fluido ($P_{\text{fluido}} < (P_{\text{poro}} - P_{\text{inchamento}})$),

ocasionando falha nos locais mais frágeis dos detritos, seguido por hidratação e dispersão do folhelho.

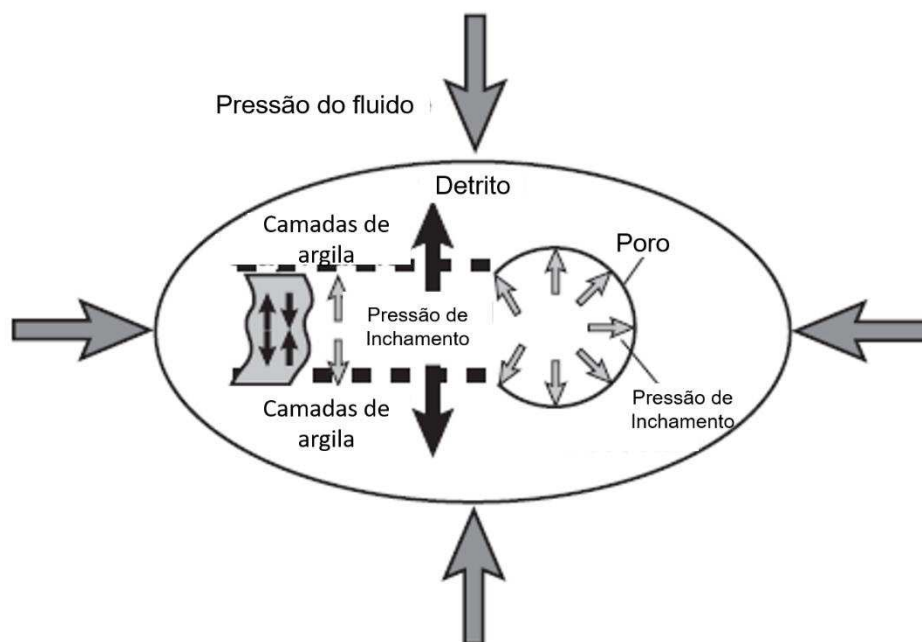


Figura 57 - Pressões atuantes no detritos dos folhelhos (van Oort, 2003).

Analisando os resultados obtidos no ensaio de desintegração apresentados na Figura 57 com as informações mencionadas por van Ort (2003), pode-se afirmar que os folhelhos estudados apresentaram um comportamento condizente com a literatura, quando utilizado uma pressão de 100 psi as taxas de recuperação foram superiores as taxas de recuperação obtidas para o ensaio sem pressão.

A maior dispersão obtida para o ensaio sem pressão pode ser explicada pela compressão que atua nos detritos contidos no espaço anular. Uma vez que, a força de compressão dos detritos é inferior a força que o fluido de perfuração exerce nos mesmos, a força de inchamento supera a força de cimentação do cascalho separando as camadas da argila, reagindo com a água contida no fluido de perfuração. Logo, o folhelho perde sua integridade, pois a água invade radicalmente para o interior do cascalho tornando-o mais dispersivo (van Oort, 2003).

O comportamento apresentado por van Oort (2007) foi encontrado apenas para a desintegração dos folhelhos na presença de água deionizada, ou seja, quando a atividade da água é bastante elevada. No caso da solução do citrato de potássio o comportamento distinto foi observado, ou seja, com o aumento da pressão do fluido ocorreu um aumento da desintegração das amostras de folhelho,

bem como da argila, como pode ser verificado na Figura 59. Já para o fluido inibido, a desintegração não seguiu um comportamento uniforme. As amostras FOL.2, FOL.3, FOL.7, FOL.8 e FOL.9 (apresentam composição mineralógicas distintas) resultaram numa maior desintegração quando ensaiadas em fluido inibido sob pressão de 100 psi, enquanto as amostras FOL.1, FOL.4, FOL.5, FOL.6 e BS apresentaram menores valores de desintegração quando comparados aos valores obtidos nos ensaios sem pressão. É importante mencionar que o comportamento da desintegração dos folhelhos não está relacionado apenas a sua composição mineralógica, uma vez que amostras que contém a presença de argilominerais similares apresentaram comportamento variados.

Segundo Asef e Farrokhrouz (2013), o inchamento e a desintegração são altamente específicos para cada tipo de argila. Logo, a eficácia dos inibidores na redução das pressões de inchamento será diferente para cada argila. Por exemplo, considerando que o potássio tem um forte impacto preventivo sobre o inchamento da montmorilonita, tem quase nenhum efeito sobre a illita e pode realmente aumentar o inchamento da caulinita. No entanto, a partir dos resultados obtidos nos ensaios de desintegração é possível afirmar que o citrato de potássio diminuiu de forma eficaz a desintegração de folhelhos que continham em sua composição a presença de illita e caulinita, e que em alguns casos, esta inibição foi superior quando comparado a inibição de folhelhos que contém a esmectita em sua composição.

4.3.3 Conclusões Parciais

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

- a desintegração de folhelhos não depende apenas do tipo e do teor de argilominerais presentes na amostra, e que a presença de carbonatos influencia diretamente na desintegração;
- os folhelhos estudados apresentaram considerável desintegração quando na presença de água deionizada, mesmo os que não apresentaram argilominerais do grupo da esmectita em sua composição mineralógica;
- a desintegração está relacionada à presença de óxido de cálcio, pois amostras com mesma composição mineralógica, divergindo apenas nos teores de óxidos apresentaram diferentes comportamentos frente a desintegração;

- a presença de óxido de enxofre favorece a desintegração;
- a desintegração dos folhelhos foi consideravelmente reduzida quando na presença do sal citrato de potássio;
- os fluidos de perfuração agiram de maneira mais eficaz na desintegração dos folhelhos devido o equilíbrio da pressão entre a formação e o fluido de perfuração, e
- a pressão de 100psi ocasionou uma redução do percentual de desintegração dos folhelhos quando ensaiados em água deionizada, bem como em fluidos de perfuração.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o objetivo de compreender os mecanismos de inchamento e de desintegração dos folhelhos das Bacias Rio do Peixe e Araripe, conclui-se que:

- o teor de fração argila e a desintegração dos folhelhos não possuem comportamento diretamente relacionado;
- as amostras de folhelhos das Bacias Rio do Peixe e Araripe podem ser consideradas, quanto ao inchamento, como formações de baixo potencial de reatividade, enquanto que a amostra de argila bentonítica sódica, apresenta alto potencial de reatividade;
- os folhelhos estudados apresentaram considerável desintegração quando na presença de água deionizada, mas tiveram sua desintegração bastante reduzida quando na presença do sal citrato de potássio, e ainda maior redução quando realizado na presença de fluido de perfuração;
- a composição química tem influência direta na desintegração dos folhelhos, uma vez que a desintegração não é regida apenas pela presença de argilominerais reativos;
- em geral, os folhelhos com maiores teores de calcita apresentaram menor grau de desintegração;
- em se tratando dos folhelhos estudados, os fenômenos de inchamento e de desintegração não podem ser considerados como concomitantes, e por fim,
- a reatividade dos folhelhos não está exclusivamente ligada a sua composição mineralógica.

De modo geral, os estudos mostraram que formações de folhelhos que não apresentaram argilominerais reativos podem ser instáveis e que a maior reatividade das formações frente a fluidos aquosos não implica, necessariamente, em maior instabilidade por desintegração. Além disso, a desintegração dos folhelhos é dependente da presença e teor do óxido de cálcio, ficando evidenciado que o aumento no teor deste óxido confere menor desintegração. Por fim, conclui-se que diferentes mecanismos não associados ao inchamento dos argilominerais podem assumir maior ou menor importância na instabilidade das formações de folhelhos perfuradas com fluidos aquosos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na sequência do presente estudo surgiram alguns questionamentos e ideias que se revelaram interessantes e que poderão vir a ser investigadas em pesquisas futuras. Abaixo são pontuadas algumas sugestões:

- Estudar quantitativamente a composição mineralógica e correlacionar a composição química e mineralógica dos folhelhos com a desintegração;
- Estudar a influência da matéria orgânica em folhelhos com elevados teores de calcita;
- Estudar as propriedades física (permeabilidade, porosidade e pressão de confinamento) e petrográfica dos folhelhos e correlacionar com a desintegração e inchamento;
- Propor uma metodologia eficiente para identificação da reatividade de folhelhos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, A. K.; FLORI, R. E.; AHMED, A. A.; ALSABA, M. Laboratory analysis to assess shale stability for the Zubair Formation, Southern Iraq. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 56, p. 315-323, 2018.
- ALAN, E. K. Geology for engineers and environmental scientists. **Prentice Hall**, v. 46, p. 257, 2006.
- 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. In: Anais do 6º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás (6º PDPETRO). Florianópolis (BRASIL), 2011.
- AL-ARFAJ, M. K. AMANULLAH, M., SULTAN, A. S., HOSSAIN, M. E., & ABDULRAHEEM, A. Chemical and mechanical aspects of wellbore stability in shale formations: a literature review. In: **Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2014.
- AMORIM, L. V. **Teoria das Argilas**. Maio de 2017. Minicurso. Engenharia de Petróleo. Universidade Federal de Campina Grande.
- ANDERSON, R. L., RATCLIFFE, I. GREENWELL, H. C. WILLIAMS, P. A. CLIFFE, S. COVENEY, P. V. Clay swelling—a challenge in the oilfield. **Earth-Science Reviews**, v. 98, n. 3-4, p. 201-216, 2010.
- API. **Petroleum and natural gas industries – Field testing of drilling fluids. Part 1: water-based fluids**, 2005.
- API. **Shale-particle disintegration test by hot rolling**. Section 23 in: API Recommended Practices 13I: Laboratory Testing of Drilling Fluids, 7th ed. 2009.
- ASEF, M. FARROKHROUZ, M. **Shale engineering: Mechanics and mechanisms**. CRC Press, 2013.
- ASUELIMEN, L. O.; ADETONA, O. O. Stability Analysis in Shale using the Mohr Coulomb Failure Criterion. **International Journal of Engineering and Technology**, v. 4, n. 4, 2014.
- ASTM, D. Standard test method for swell index of clay mineral component of geosynthetic clay liners. **D5890-11**, 2011.
- BADGER, C. W.; CUMMINGS, A. D.; WHITMORE, R. L. The disintegration of shales in water. **Journal of the Institute of Fuel**, v. 29, p. 417-423, 1956.
- BAILEY, L.; KEALL, M., AUDIBERT, A.; LECOURTIER, J. Effect of clay/polymer interactions on shale stabilization during drilling. **Langmuir**, v. 10, n. 5, p. 1544-1549, 1994.

BOL, G. M., WONG, S. W., DAVIDSON, C. J., & WOODLAND, D. C. Borehole stability in shales. **SPE Drilling & Completion**, v. 9, n. 02, p. 87-94, 1994.

BOUL, P. J., REDDY, B. R., ZHANG, J., & THAEMLITZ, C. Functionalized nanosílicas as shale inhibitors in water-based drilling fluids. **SPE Drilling & Completion**, v. 32, n. 02, p. 121-130, 2017.

CHEN, G., YAN, J., LILI, L., ZHANG, J., GU, X., & SONG, H. Preparation and performance of amine-tartaric salt as potential clay swelling inhibitor. **Applied Clay Science**, v. 138, p. 12-16, 2017.

CHENEVERT, M.; Shale Control with Balance-Activity Oil-Continuous Muds, **Journal of Petroleum Technology**, October, 1970.

CIVAN, F. Interpretation and correlations of clay swelling measurements. In: **SPE mid-continent operations symposium**. Society of Petroleum Engineers, 2000.

CAENN, R.; DARLEY, H. CH; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. Gulf professional publishing, 2011.

GRAY, G. R.; DARLEY, H.; CAENN, R. **Fluidos de perfuração e completção**. 2014.

CARDOSO, J.J.B. LOPES, R.T. QUEIROZ NETO, J. C. Estudo do inchamento de bentonitas sódicas e avaliação do desempenho de inibidores pela difração de raios x. In: International Nuclear Atlantic Conference (INAC 2005). Santos (Brasil), 2005.

COELHO, C; ROQUEIRO, N; HOTZA D. Rational mineralogical analysis of ceramics, **Materials Letters**, v. 52, p.394-398, 2002.

COELHO, A. C. V; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA, S. H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas-uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282, 2007.

DANESHFAR, R., MOGHADASI, J., BASSIR, S., KAMRANFAR, P. Shale Hydration Inhibitive Materials as a Solution for the Formation Damage: a Review. In: The Sixth International Conference on Oil, Gas, Refining & Petrochemical. Shiraz (Iran), 2018.

DÍAZ-PÉREZ A. CORTÉS-MONROY I. ROEGIERS J.C. The role of clay/water interaction in the shale characterization. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 58, p.83-98, 2007.

EMADI, H., SOLIMAN, M., HEINZE, L., MOGHADDAM, R. An experimental study of the swelling properties of unconventional shale-oil rock samples using both water-based and oil-based muds and effects of invasion on rock mechanical properties. In: SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2015

EWY, R. T., STANKOVICH, R. J. Pore pressure change due to shale-fluid interactions: Measurements under simulated wellbore conditions. In: **4th North**

American Rock Mechanics Symposium. American Rock Mechanics Association, 2000.

FAM, M. A. DUSSEAULT, M. B. Borehole stability in shales: a physico-chemical perspective. In: **SPE/ISRM Rock Mechanics in Petroleum Engineering.** Society of Petroleum Engineers, 1998

FELIX, T. F., VIDAL, E. L. F., GARCIA, R. B., COSTA, M., GIRÃO, J. H, PEREIRA, E. Desenvolvimento de fluidos de perfuração à base de água com alta capacidade de inibição e alta lubrificidade. In: 4^o Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (PDPETRO), Campinas, SP, 2007.

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**, v. 18, n. 71, p. 333, 1972.

FONTOURA, S. A. B. Lade and Modified Lade 3D Rock Strength Criteria. **Rock Mechanics and Rock Engineering**, v. 45, p. 1001-1006, 2002.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals: II—relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, v. 38, n. 11-12, p. 994-1006, 1953.

FRIEDHEIM, J., GUO, Q., YOUNG, S., & GOMEZ, S. Testing and evaluation techniques for drilling fluids-shale interaction and shale stability. In: 45th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. American Rock Mechanics Association, 2011.

GAMA, A. J. A.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; & DE BRITO, A. L. F. Avaliação da caracterização mineralógica de diversos depósitos de argilas esmectíticas do estado da Paraíba utilizando análise estatística de variância. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 1, 2015.

GASAWAY, C.; MASTALERZ, M.; KRAUSE, F. E. D.; CLARKSON, C.; DEBUHR, C. Applicability of micro-FTIR in detecting shale heterogeneity. **Journal of microscopy**, v. 265, n. 1, p. 60-72, 2017.

GAURINA-MEDJIMUREC, N.; PASIC, B. Risk Due to Wellbore Instability. In: **Transportation Systems and Engineering: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications.** IGI Global, 2015. p. 57-78.

GHOLAMI, R.; ELOCHUKWU, H.; FAKHARI, N.; SARMADIVALEH, M. A review on borehole instability in active shale formations: Interactions, mechanisms and inhibitors. **Earth-Science Reviews**, v. 177, p. 2-13, 2018.

GRIM, R. E. BRAY, R. H. BRADLEY, W. F. The mica in argillaceous sediments. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, v. 22, n. 7, p. 813-829, 1937.

HAMDJ, N.; SRASRA, E. Acid-base properties of organosmectite in aqueous suspension. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 1-6, 2014.

HAWKES, Christopher D. et al. Wellbore instability in shales: a review of fundamental principles and GRI-funded research. **GRI Final Report**, v. 99, n. 0025.3, p. A2-A4, 2000.

HU, Z.; GAO, M.; LUO, Z.; YE, Y.; LIU, Y.; LU, L. Wettability of compound organobentonites with ultra-low swelling modified by a series of bis-quaternary ammonium salts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 441, p. 685-694, 2014.

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

KOTEESWARAN, S.; HABIBPOUR, M.; PUCKETTE, J.; PASHIN, J. C.; CLARK, P. E. Characterization of shale–fluid interaction through a series of immersion tests and rheological studies. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 8, n. 4, p. 1273-1286, 2018.

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

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

LUCENA, D. V. SOUTO, C. M. R. A. Hidratação DE FORMAÇÕES REATIVAS DE REGIÕES PETROLÍFERAS: UMA BREVE REVISÃO. Revista Eletrônica de Petróleo e Gás, v. 4, p. 23-32, 2016a.

LUCENA, D. V.; Lira, H. L. Amorim, L. V. Análise da capacidade inibitiva de fluidos de perfuração aditivados. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 13, n. 2, p. 166, 2016b.

LUCENA, D. V.; SOUTO, C. M. R. A. Análise da influência de modificadores reológicos em fluidos poliméricos. Revista Eletrônica de Petróleo e Gás, v. 1, p. 12, 2017.

MA, Z.; GAMAGE, R. P.; RATHNAWEERA, T.; KONG, L. Review of application of molecular dynamic simulations in geological high-level radioactive waste disposal. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 436-449, 2019.

MACHADO, M. C. P.; LANGBEHN, J. T.; OLIVEIRA, C. M.; ELYSEU, F.; CARGNIN, M.; De Noni Jr, A.; FRIZON, T. E. A.; PETERSON, M. Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização. **Cerâmica**, v.64, n.370, pp.207-213. 2018.

MADSEN, F. T.; MÜLLER-VONMOOS, M. The swelling behaviour of clays. **Applied Clay Science**, v. 4, n. 2, p. 143-156, 1989.

MAGALHÃES, J. Fluidos de perfuração: economia e alto desempenho. System Mud. Fluidos de Perfuração. 2011.

MELÉNDEZ, V. M. A. **Avaliação experimental dos parâmetros de transporte em folhelhos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro- Rio de Janeiro.

NICCHIO, M. A., NOGUEIRA, F. C., BALSAMO, F., SOUZA, J. A., CARVALHO, B. R., & BEZERRA, F. H. Development of cataclastic foliation in deformation bands in feldspar-rich conglomerates of the Rio do Peixe Basin, NE Brazil. **Journal of Structural Geology**, v. 107, p. 132-141, 2018.

MODY, F. K. TARE, U. A. TAN, C. P. DRUMMOND, C. J. & WU, B. Development of novel membrane efficient water-based drilling fluids through fundamental understanding of osmotic membrane generation in shales. In: **SPE annual technical conference and exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2002.

MOHAN, K. K.; FOGLER, H. S. Colloidally induced smectitic fines migration: existence of microquakes. **AIChE journal**, v. 43, n. 3, p. 565-576, 1997.

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

NANDA, J.; PATIL, A.; WAIKAR, J. Evaluation of Reactive Clay in Indian Shale. **Halliburt. Technol. Offshore World. Featur. Clay Anal**, p. 1-3, 2014

NASCIMENTO, R.C.A.; VIEIRA, T.M.; AMORIM, L.V., LIRA, H.L. Avaliação da eficiência de inibidores de argilas expansivas para uso em fluidos de perfuração. **Cerâmica**, v. 4.2, p. 12-19, 2009.

NICHOLS, G. **Sedimentology and stratigraphy**. John Wiley & Sons, 2009.

NORRISH, K. The swelling of montmorillonite. **Discussions of the Faraday society**, v. 18, p. 120-134, 1954.

O'BRIEN, D. E., CHENEVERT, M. E. Stabilizing sensitive shales with inhibited, potassium-based drilling fluids. **Journal of Petroleum Technology**, v. 25, n. 09, p. 1.089-1.100, 1973.

OLIVEIRA, H. A. D.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; SANTOS, E. D. J.; MACEDO, Z. S. Avaliação do potencial de argilas de Sergipe e Alagoas na produção de agregados para uso em concreto (Potential assessment of Sergipe and Alagoas clays in aggregates production for use in concrete). **Cerâmica**, v. 63, p. 318-328, 2017.

OLIVEIRA, Y. L.; LINHARES JÚNIOR, Z.; ANCELMO, L.; SOARES, R. A. L. Estudo da Reutilização de Resíduos de Telha Cerâmica (Chamote) em Formulação de Massa para Blocos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 21, n. 2, p. 45-50, 2016.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., & VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PATEL, A., STAMATAKIS, E., YOUNG, S., FRIEDHEIM, J., **Advances in inhibitive water based drilling fluids- Can they replace Oil based muds?**, SPE/ International Symposium on Oilfield Chemistry, Texas, Nº 28960, 1995.

PATEL, A. Design and Development of Quaternary Amine Compounds: Shale Inhibition With Improved Environmental Profile. In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. 2009.

PEREZ, R. C. **Caracterização e reatividade de folhelhos**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro- Rio de Janeiro.

PHAM, H.; NGUYEN, Q. P. Effect of silica nanoparticles on clay swelling and aqueous stability of nanoparticle dispersions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 1, p. 2137, 2014.

PIMENTEL, P. M.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MELO, D. M. A.; ANJOS, M. J.; MELO, M. A. F.; GONZÁLEZ, G. Characterization of retorted shale for use in heavy metal removal. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 375-378, 2010.

RUEDRICH, J., BARTELTSEN, T., DOHRMANN, R., & SIEGESMUND, S. Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. **Environmental Earth Sciences**, v. 63, n. 7-8, p. 1545-1564, 2011.

STEPHENS, M., GOMEZ-NAVA, S., CHURAN, M., Laboratory methods to assess shale reactivity with drilling fluids. In: American Association of Drilling Engineers. National Technical Conference (AADE 2009-NTCE-11-04). Louisiana (USA), 2009.

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. In: Rio Oil and Gas Expo & Conference (16º Rio oil & Gas). Rio de Janeiro (RJ), 2012.

SILVA, R. R.; CARVALHO, I. S. B.; ROCHA, S. D. F. Transformações químicas e mineralógicas em mistura de rocha potássica e calcário submetida a processo térmico visando a liberação do potássio contido. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 15, n. 4, p. 369, 2018.

SOUZA SANTOS, P. SANTOS, H. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. vol. 1. São Paulo: Saraiva, 1992.

SUGUIO, K. **Geologia sedimentar**. Edgard Blücher, 2003.

SUN, Y.; BAI, F.; LIU, B., LIU; Y., GUO, M.; GUO, W.; WANG, Q.; LÜ, X.; YANG, K F.; YANG, Y. Characterization of the oil shale products derived via topochemical reaction method. **Fuel**, v. 115, p. 338-346, 2014.

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

VAN OORT, E. On the physical and chemical stability of shales. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 38, n. 3-4, p. 213-235, 2003.

VAN OORT, E., PASTUREL, C., BRYLA, J., DITLEVSEN, F. Improved wellbore stability in tor/ekofisk wells through shale-fluid compatibility optimization. In: **SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2017.

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. In: 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (PDPETRO). Campinas (SP) 2007.

WILSON, J. M., WILSON. L. Clay mineralogy and shale instability: an alternative conceptual analysis. **Clay Minerals**, v. 49, p.127-145, 2014.

WILSON, M. J.; WILSON, L.; SHALDYBIN, M. V. The importance of illitic minerals in shale instability and in unconventional hydrocarbon reservoirs. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 454, n. 1, p. 253-269, 2017.

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

YOU, L.; KANG, Y.; CHEN, Z.; CHEN, Q.; YANG, B. Wellbore instability in shale gas wells drilled by oil-based fluids. **International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences**, v.72, p. 294–299, 2014.

ZHANG, L. M. Inhibitive properties of amphoteric, water-soluble cellulosic polymers on bentonite swelling. **Colloid and Polymer Science**, v. 277, n. 2-3, p. 282-284, 1999.

ZHANG, Q.; JIA, W.; FAN, X.; LIANG, Y.; YANG, Y. A review of the shale wellbore stability mechanism based on mechanical–chemical coupling theories. **Petroleum**, v. 1, n. 2, p. 91-96, 2015.

ZHAO, H.; GE, L., PETRY, T. M.; SUN, Y. Z. Effects of chemical stabilizers on an expansive clay. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 18, n. 4, p. 1009-1017, 2014.

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, n. 2, p. 510-515, 2011.

ZHONG, H.; QIU, Z.; ZHANG, D.; TANG, Z.; HUANG, W.; WANG, W. Inhibiting shale hydration and dispersion with amine-terminated polyamidoamine dendrimers. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 28, p. 52-60, 2016a.

ZHONG, H.Y.; QIU, Z.S.; TANG, Z.C.; ZHANG X.; XU, J.G.; HUANG, W.A. Study of 4, 4'-ethylenebis-cyclohexanamine as a high temperature-resistant shale inhibitor. **Journal of Materials Science**, v. 51, p. 1-13, 2016b.

ZHOU, Z.; GUNTER, W. D.; KADATZ, B.; CAMERON, S. Effect of clay swelling on reservoir quality. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 35, n. 07, 1996.

ZOBACK, M. D. **Reservoir geomechanics**. Cambridge University Press, 2010.