

AVALIAÇÃO DOS INIBIDORES NO CONTROLE DO INCHAMENTO DOS
ARGILOMINERAIS UTILIZANDO DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Milena Ferreira de Siqueira Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
NUCLEAR

Aprovada por:

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

Prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, D.Sc.

Dr. João Crisóstomo de Queiroz Neto, D .Sc.

Prof. Marcelino José dos Anjos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ-BRASIL

FEVEREIRO DE 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

OLIVEIRA, MILENA FERREIRA DE SIQUEIRA

Avaliação dos Inibidores no Controle do
Inchamento dos Argilominerais Utilizando
Difração de Raios X. [Rio de Janeiro] 2008

XV, 78 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc.,
Engenharia Nuclear, 2008)

Dissertação – Universidade Federal do Rio
de Janeiro, COPPE

- 1 . Difração de raios X
2. Argilominerais expansíveis
3. Inibidores de argila

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“A felicidade não está na ciência e sim na aquisição de ciência”

Edgard Allan Pöe

Dedico este trabalho a minha mãe, Suely Ferreira de Siqueira, e ao meu esposo, Itamar José de Lima Oliveira, pelo apoio e amor dedicado a mim durante todas as etapas desta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pois aqueles que confiam no Senhor são como o monte Sião, que não pode ser abalado, mas permanece para sempre.

À minha mãe, Suely, pela força e companheirismo em todos os momentos de minha vida.

Ao meu esposo, Itamar, pela paciência e dedicação ao longo desta jornada de crescimento e busca de novos desafios.

Ao professor Ricardo Tadeu Lopes, pela ajuda e orientação neste trabalho e apoio nos momentos difíceis.

Ao professor Marcelino José dos Anjos, por sua orientação ao longo de todas as etapas deste trabalho.

Ao Dr. João Queiroz, pela ajuda, atenção e pelo esforço em fornecer os recursos necessários à realização das pesquisas.

Aos técnicos do laboratório de DRX, do CENPES-PETROBRAS, Cláudia, Márcia e Alberto, que me receberam com muito carinho e foram fundamentais para realização deste trabalho.

A todos do CENPES-PETROBRAS que de alguma forma contribuíram para o avanço da minha pesquisa.

Ao casal de amigos Rafael e Aline que estão presentes em minha vida me apoiando e ajudando a muitos anos.

Aos amigos do LIN, em especial Carla e Liebert, pela amizade e ajuda.

Ao CNPq, CAPES e FAPERJ por ajudarem a concretizar mais uma etapa de minha vida profissional.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

AVALIAÇÃO DOS INIBIDORES NO CONTROLE DO INCHAMENTO DOS
ARGILOMINERAIS UTILIZANDO DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Milena Ferreira de Siqueira Oliveira

Fevereiro/2008

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Programa: Engenharia Nuclear

O inchamento de argilominerais é um fenômeno muito comum observado em rochas e solos sedimentares. Os argilominerais podem sofrer dois tipos de inchamento: o inchamento cristalino (aumento discreto da distância interplanar) e o inchamento osmótico (aumento elevado da distância interplanar). O inchamento osmótico é reconhecido como uma das causas de danos à formação em reservatórios de petróleo, podendo gerar problemas como a redução de permeabilidade e o bloqueio de poros nos arenitos. O objetivo deste trabalho foi quantificar a eficiência dos inibidores comerciais de argila para uma bentonita sódica e para duas argilas de formações brasileiras e também caracterizar o comportamento expansivo destas argilas em soluções de sais conhecidas como inibidores de inchamento. A difração de raios X (DRX) foi utilizada para determinar as distâncias interplanares das argilas em soluções dos inibidores. Foi obtido a partir da quantificação da distância interplanar a concentração de inibidor comercial em que ocorre inibição do inchamento osmótico e a concentração de sal na qual o argilomineral passa do inchamento cristalino para o osmótico nas soluções de cloreto de potássio, formiato de sódio e potássio analisadas. Os resultados obtidos indicaram que a difração de raios X é um método que permite avaliar o desempenho dos inibidores de argila e a estabelecer a concentração de inibidor que evita as condições de inchamento osmótico.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INHIBITOR EVALUATION IN THE CONTROL OF CLAY SWELLING USING X RAY DIFFRACTION

Milena Ferreira de Siqueira Oliveira

February/2008

Advisor: Ricardo Tadeu Lopes

Department: Engenharia Nuclear

Clay swelling is a very common phenomenon observed in sedimentary rocks and soils. Clays can be to get two types of swelling mechanisms: crystalline swelling (limited increase of d-spacing) and osmotic swelling (large increase of d-spacing). The osmotic swelling is known like formation damage concerned in hydrocarbon reservoirs. The osmotic swelling can be creating problems like permeability reduction and the blocking of pores in the sands. The aim of this work was quantify the commercial inhibitors of clay efficiency for the natural Na-bentonite and two clays from Brazilian petrolific and characterize the expansive behavior of these clays in salt solution known like swelling inhibitors. The X ray diffraction was use to determine the (001) d-spacing of clays in inhibitors solutions. From quantify of d-spacing was obtain the salt concentration where the clay change from crystalline to osmotic swelling in the solution of KCl, NaCOOH e KCOOH analyzed. These results showed that X ray diffraction is a method was permit assess the performance of clays inhibitors and establish the concentration of inhibitors that prevent conditions of osmotic swelling.

Sumário

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	7
II FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
II.1 Introdução	7
II.2 Produção de raios X	7
II.3 Espectro de raios X	8
II.4 Difração de raios X	9
II.4.1 Geometria dos cristais	11
II.4.2 Lei de Bragg	14
II.4.3 Espalhamento Coerente e Incoerente	16
II.5 MINERALOGIA DAS ARGILAS	20
II.5.1 Definição	20
II.5.2 Estrutura Cristalina dos Argilominerais	21
II.5.3 Classificação dos argilominerais	22
II.5.4 Propriedades do sistema água-argila	24
II.5.5 Interações entre água e partícula nos reservatórios de petróleo	30
CAPÍTULO III	32
III MATERIAIS E MÉTODOS	32
III.1 Descrição das amostras	32
III.1.1 Bentonita Sódica Natural (BSN)	32
III.1.2 Argila da formação Açú	32
III.1.3 Argila da formação Sergi	33

III.2 Caracterização das amostras	34
III.2.1 Mineralogia das amostras por DRX	34
III.3 Preparação das amostras	35
III.4 Inibidores avaliados	37
III.4.1 Cloreto de potássio (KCl)	37
III.4.2 Salmouras de formiato	38
III.4.3 Inibidores Comerciais	38
III.4.4 –Preparo das soluções inibidoras	38
III.5 Difratoômetro de raios X	39
III.6 Testes realizados	41
III.6.1 Teste de alinhamento do difratômetro	41
III.6.2 – Análise do inchamento dos argilominerais	42
CAPÍTULO IV	43
IV RESULTADOS	43
IV.1 Testes no difratômetro	43
IV.2 Análise da eficiência dos inibidores comerciais	45
IV.3 Análise do inchamento dos argilominerais em soluções orgânica e inorgânica	56
CAPÍTULO V	66
V CONCLUSÕES	66

APÊNDICE	69
V.1 Apêndice .1 Difratoograma das argilas de formações brasileiras	69
V.1.1 Gráficos do regime de inchamento das argilas de formações brasileiras	72
V.2 Apêndice.2 Difratoograma da argila de formação Açú	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

Lista de Figuras

Figura II.1-Representação esquemática de um tubo de raios X.....	8
Figura II.2- Espectro de distribuição em energia de raios X de um tubo de raios X com anodo de tungstênio	9
Figura II-3-Experimento de Laue.....	10
Figura II-4- Padrão de Laue em um cristal.....	10
Figura II-5 – Célula unitária em 3D	11
Figura II-6 - 14 redes Bravais.....	13
Figura II-7 – Lei de Bragg.....	15
Figura II.8 - Textura de argilas e solos	21
Figura II.9 - Unidades estruturais dos argilominerais: (A) Tetraedro de silício; (B) Folha tetraédrica.....	22
Figura II.10 -Estrutura cristalina em camada 2:1 da célula unitária da esmectita.....	23
Figura II.11- Regime de inchamento de uma montmorilonita em soluções de NaCl.....	25
Figura II.12 - Esquema dos três tipos de interação em solução aquosa de partículas defloculadas de montmorilonita.....	30
Figura II.13- Mecanismo de redução da permeabilidade causados pelos argilominerais em meio poroso: (A) migração de finos; (B) inchamento dos argilominerais; (C) migração induzida por inchamento dos argilominerais.....	31
Figura III.1 – Afloramento da formação Açú – Bacia de Potiguar- RN.....	33
Figura III.2 - Afloramento da formação Sergi– Bacia do Recôncavo – BA.....	33
Figura III.3 - Difratorômetro XRD-6000- Unidade principal e sistema de processamento de dados.....	39
Figura III.4 – Interior da unidade principal do difratômetro XRD-6000.....	41
Figura IV-1 – Pico de 2θ obtido no teste de ajuste de 2θ	43
Figura IV-2 – Pico de θ no teste de ajuste de θ	44
Figura IV-3 – Difratorograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor A.....	46

Figura IV-4 – Difratoograma da argila da formação Sergi em solução aquosa do inibidor A.....	46
Figura IV-5 – Difratoograma da argila da formação Açú em solução aquosa do inibidor A.....	47
Figura IV-6 - Difratoograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor B.....	48
Figura IV-7 - Difratoograma da argila da formação Sergi em solução aquosa do inibidor B.....	48
Figura IV-8 - Difratoograma da argila da formação Açú em solução aquosa do inibidor B.....	49
Figura IV-9 - Difratoograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor C.....	50
Figura IV-10 - Difratoograma da argila da formação Sergi em solução aquosa do inibidor C.....	50
Figura IV-11 - Difratoograma da argila da formação Açú em solução aquosa do inibidor C.....	51
Figura IV-12 - Difratoograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor D.....	52
Figura IV-13 - Difratoograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor E.....	52
Figura IV-14 - Difratoograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor F.....	53
Figura IV-15 - Difratoograma da argila padrão BSN em solução aquosa de KCl.....	56
Figura IV-16 - Difratoograma da argila padrão BSN em solução aquosa de NaCOOH.....	57
Figura IV-17 - Difratoograma da argila padrão BSN em solução aquosa de KCOOH.....	57
Figura IV-18 - Difratoograma da argila de formação Sergi em solução aquosa de KCl.....	59
Figura IV-19 - Difratoograma da argila de formação Sergi em solução aquosa de NaCOOH.....	59
Figura IV-20 - Difratoograma da argila de formação Sergi em solução aquosa de KCOOH.....	60

Figura IV-21 - Difratoograma da argila de formação Açú em solução aquosa de KCl.....	61
Figura IV-22 - Difratoograma da argila de formação Açú em solução aquosa de NaCOOH.....	62
Figura IV-23 - Difratoograma da argila de formação Açú em solução aquosa de KCOOH.....	62
Figura IV-24 – Variação da distância interplanar com a concentração de KCl na BSN.....	64
Figura IV-25 – Variação da distância interplanar com a concentração de NaCOOH na BSN.....	64
Figura IV-26 – Variação da distância interplanar com a concentração de KCOOH na BSN.....	65

Lista de Tabelas

Tabela II.1 – Sistema cristalinos e os parâmetros de rede das células unitárias.....	12
Tabela II-2 – Sistemas Cristalinos e as distâncias interplanares.....	14
Tabela II.3 – Argilominerais Lamelares	22
Tabela II-4 – Capacidade de troca catiônica dos argilominerais.....	27
Tabela III-1 – Composição semiquantitativa da mineralogia total (%relativa).....	34
Tabela III-2 – Composição dos argilominerais (% relativa) da fração < 2 µm.....	35
Tabela III-3 – Razão de massa fração fina: inibidor utilizado na confecção das pastas.....	36
Tabela IV-1 – Valores de d(001) das argilas em soluções aquosas do inibidor A.....	47
Tabela IV-2 – Valores de d(001) das argilas em soluções aquosas do inibidor B.....	49
Tabela IV-3 – Valores de d(001) das argilas em soluções aquosas do inibidor C.....	51
Tabela IV-4 – Valores de d(001) da argila padrão BSN em soluções aquosas dos inibidores D, E e F.....	54
Tabela IV-5 – Valores de d(001) da argila de formação Sergi em soluções aquosas dos inibidores D, E e F.....	54
Tabela IV-6 – Valores de d(001) da argila de formação Açú em soluções aquosas dos inibidores D, E e F.....	54
Tabela IV-7 - Concentração de inibidor comercial em que ocorre mudança no regime de inchamento.....	55
Tabela IV-8 – Valores de d(001) da argila padrão BSN em soluções de KCl, NaCOOH e KCOOH.....	58
Tabela IV-9 – Valores de d(001) da argila de formação Sergi em soluções de KCl, NaCOOH e KCOOH.....	60
Tabela IV-10 – Valores de d(001) da argila de formação Açú em soluções de KCl, NaCOOH e KCOOH.....	63
Tabela IV-11 - Concentração de sal em que ocorre mudança no regime de inchamento.....	63

Lista de Abreviaturas

BSN	Amostra de Bentonita Sódica Natural
CENPES-PETROBRAS	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
CSC	Concentração de sal crítica
CTC	Capacidade de troca catiônica
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós- Graduação e Pesquisa de Engenharia
d(001)	Distância interplanar do plano 001
DRX	Difração de Raios X
LIN	Laboratório de Instrumentação Nuclear
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

CAPÍTULO I

I INTRODUÇÃO

Os minerais argilosos representam cerca de 40% de todos os minerais presentes nos sedimentos e rochas sedimentares do nosso planeta. Por esta razão, torna-se muito importante para área de exploração, perfuração ou produção de petróleo ter um bom conhecimento de mineralogia das argilas. Esse conhecimento auxilia na compreensão dos fenômenos que ocorrem na interface argila-água [1].

Grande parte dos problemas enfrentados durante a perfuração dos poços de petróleo estão associados à instabilidade causada pela interação entre as formações argilosas e o fluido utilizado para atravessá-las. As conseqüências variam desde o desmoronamento das paredes e alargamento do poço até seu completo fechamento [2].

A maioria das formações produtoras de óleo e gás contém argilominerais que foram originalmente depositados durante a sedimentação, ou precipitados diageneticamente dos fluidos que percolam seus componentes. Esses argilominerais podem causar perda da permeabilidade por meio de diversos mecanismos [3].

A perda da permeabilidade ou condutividade hidráulica do meio poroso natural da formação petrolífera é normalmente denominada dano à formação, na indústria do petróleo [4]. Para o processo de desenvolvimento de novas tecnologias em fluidos de perfuração foi estabelecido que o controle da viscosidade e a inibição das argilas hidratáveis são fundamentais [5].

O inchamento da argila é um dos mais importantes fenômenos que ocorrem na crosta terrestre e tem sido objeto de vários estudos [6]. A expansão sofrida pela argila quando entra em contato com fluidos é uma das maiores causa de danos à formação em reservatórios de petróleo [7]. Argilas expansíveis enceram brocas, instabilizam furos, aprisionam ferramentas, reduz a produção de óleo em poços produtores e injetores e comprometem a permeabilidade da rocha reservatório.

Os problemas gerados pelo inchamento dos argilominerais tinham como solução a utilização de fluidos sintéticos ou não aquosos (NAF), pois, estes fluidos criam uma barreira ideal, controlando o fluxo de água ou íons para dentro da formação. Porém, mudanças nas legislações ambientais levaram a indústria do petróleo a reduzir a utilização de fluidos de perfuração sintéticos, apesar de seu excelente desempenho técnico. Em conseqüência, fluidos a base de água passaram a ser utilizados [8]

Uma classe de fluidos de perfuração a base de água, utilizados nas fases inicial e intermediária de perfuração dos poços (fases anteriores a fase final), tem como constituinte coloidal básico uma argila do tipo esmectita denominada bentonita, que quando exposta à água apresenta a tendência de expandir. O tratamento de remoção total ou parcial de danos à formação causada pela expansão é, normalmente, difícil e os custos são altos. Portanto, o ideal é prevenir o dano. Para isso, o processo de perfuração, completação e produção precisam ser visto como um todo e inclui, também, o pré-planejamento, a execução e o seguimento do processo [3].

O custo a nível mundial gerado pelos problemas relacionados com o inchamento das esmectitas em operações de perfuração levando a instabilidade nos poços é estimado em milhões de dólares por ano para indústria petrolífera. Por esta razão, uma grande quantidade de pesquisas vem sendo realizada para inibir o inchamento dos argilominerais. A interação dos fluidos de perfuração com as argilas expansivas presentes nas rochas perfuradas não devem causar inchamento [7].

Os fluidos de perfuração devem ter um bom desempenho para isso é necessário que possuam algumas características, tais como: estabilidade com a temperatura, boas condições hidráulicas, tolerância a contaminações, compatibilidade com os materiais e com reservatório e possibilidades de reciclagem. Os fluidos à base de água não conseguem, muitas vezes, cumprir satisfatoriamente todos esses requisitos. Uma das soluções seria o uso de formulações preparadas com fluidos baseados em salmouras de formiato (sódio, potássio e cério de ácido fórmico) que foram originalmente concebidos para minimizar as perdas de carga por atrito em poços com geometria *slim hole* (poços não convencionais caracterizado pelo uso de diâmetro reduzido) nas operações de perfuração e se mostraram compatíveis como inibidores de argilominerais [9].

Produtos químicos poliméricos catiônicos também podem ser usados para evitar a hidratação das argilas durante a perfuração. A expectativa de se encontrar argilas reativas ao longo da perfuração vai prescrever a necessidade dos produtos nas formulações dos fluidos de perfuração. Sua presença é tão valiosa que atualmente os fluidos são subdivididos em não inibidos e inibidos [4].

A avaliação, o controle e a prevenção do dano à formação são as tarefas mais importantes a serem executadas para a exploração eficiente dos reservatórios de hidrocarbonetos [10]. Modelos para verificação de danos à formação, testes de laboratório e campo, cuidadosamente planejados podem fornecer respaldo científico e estratégias para evitar ou minimizar estes danos à formação [11].

O efeito do inchamento de argilominerais em reservatórios de hidrocarbonetos vem sendo amplamente estudado. Experimentos de *coreflood* foram utilizados por Sydansk [10] e Reed [12] para caracterizar o efeito deste fenômeno na qualidade dos reservatórios. Neste método, a avaliação dos danos à formação é obtida pelo decréscimo na permeabilidade de uma amostra cilíndrica (*plug*) ou por um aumento da pressão de injeção do fluido que atravessa a amostra. Este método apresenta como desvantagens a quantidade de *plugs*, que é elevada, o alto custo dos ensaios e o longo tempo [3].

Ochi [13] utilizou experimentos de *coreflood* para avaliar o inchamento combinando variações na salinidade do fluido, com variações na taxa de fluxo do fluido pela amostra. Os resultados mostraram que o efeito hidrodinâmico pode reduzir a permeabilidade em mais de 50%.

Khalil [14] fez um estudo da capacidade de sais inorgânicos comumente empregados como inibidores de argilominerais em fluido de completação e perfuração. E sugere uma relação entre o tempo de permeação capilar e a capacidade de troca catiônica da rocha para quantificar a concentração mínima de inibidor de argila em fluidos aquosos. Onde tempo de permeação capilar é o tempo necessário para o filtrado atravessar uma dada distância ou volume de um papel filtro.

A difração de raios X é uma técnica analítica não destrutiva amplamente empregada em diversas áreas do conhecimento e uma das mais importantes ferramentas de análise de estruturas e caracterização de materiais utilizada pela indústria e por grupos de pesquisa [3]. A técnica de difração de raios X tem sido amplamente utilizada para determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos. Em argilas, o elevado teor de quartzo da amostra e sua facilidade de orientar-se resultam em picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina, prejudicando muitas vezes a identificação e caracterização das demais fases.

As características do inchamento dos argilominerais podem ser quantificadas pelo método da difração de raios X (DRX). Para muitos geólogos e engenheiros do petróleo a DRX é um método usado somente para identificação de argilominerais. Mas, com acessório apropriado para colocação da amostra (porta-amostra) a DRX pode ser facilmente usada para estudos do inchamento dos argilominerais, pois o inchamento é um resultado do aumento da distância interplanar $d(001)$ dos argilominerais. Este aumento pode ser quantificado pelo método da difração de raios X [15].

Albers *et al* [16] em seu trabalho de caracterização de argilominerais apresenta um procedimento para minimizar a presença do quartzo, facilitando a identificação das demais fases e conclui que a difração de raios X constitui de um método simples, rápido e confiável para caracterizar argilominerais.

Norrish e Raussell-Colom [17] apresentaram um estudo do mecanismo de inchamento da montmorilonita sódica através da técnica de difração de raios X. Mostrando perfis de difração de alta qualidade o que possibilitou mostrar a capacidade de diminuição do inchamento quando os argilominerais estão em contato com concentrações de sais. Os autores mostraram que as separações entre as camadas de silício e sua variação em diferentes condições de inchamento podem ser estudadas pela técnica de difração de raios X.

Theisen e Haward [18] em seu trabalho apresentaram um método de preparação de amostras de argilas, utilizando argilas a úmido e depositando uma pequena quantidade em lâminas para análise por difração de raios X. Este método foi avaliado comparando perfis de difração de amostras úmidas com os perfis obtidos por amostras em suspensões e como resultado foi possível observar uma melhora significativa na relação entre intensidade do pico e o *background* (radiação de fundo), além de permitir a visualização de picos não observados através de lâminas preparadas pelo método de argilas em suspensão. Os autores citaram como possível desvantagem do método a úmido a variabilidade na intensidade e atribuiu estas diferenças ao grau de orientação e na quantidade de material depositado na lâmina, já que este último não havia sido controlado.

Zhou *et al* [19] afirmam que utilizando a técnica de difração de raios X é possível determinar a eficiência e a melhor concentração dos inibidores de inchamento de argila, através da determinação da distância interplanar. Neste trabalho, os autores apresentam as informações na forma de diagramas de inchamento que determinam a compatibilidade entre os folhelhos (argilas laminadas ou estratificadas naturalmente) e os fluidos de perfuração. E sugerem que o efeito da temperatura e da pressão no inchamento da argila também pode ser quantificado utilizando este método.

Madsen e Vonmoods [20] observaram que o inchamento das argilas pode ser dividido em duas categorias inchamento osmótico e o inchamento cristalino e que o comportamento da argila depende do tipo de argilomineral constituinte e da quantidade deste encontrado na amostra. O inchamento cristalino é causado pela hidratação dos cátions da superfície dos argilominerais e o inchamento osmótico é o resultado da diferença entre a concentração de íons da solução empregada e a quantidade de cátions trocáveis no argilomineral.

Slade e Quirk [21] apresentam um estudo do limite do inchamento cristalino sofrido pelas esmectitas quando estão em contato com soluções de CaCl_2 , MgCl_2 e LaCl_3 e mostraram que a carga estrutural das esmectitas influencia acentuadamente na interação dos argilominerais que estão separados por uma distância interplanar menor que 10 Å. Concluindo que o inchamento da esmectita depende de sua estrutura, composição química e das propriedades dos eletrólitos. Num trabalho posterior, Slade *et al* [22] verificou a expansão das esmectitas quando estão em contato com soluções de NaCl e observou que ao reduzir a concentração do sal, há um aumento na distância interplanar.

Shang e Thompson [23] em seu trabalho mostram que o inchamento cristalino da esmectita pode ser controlado por soluções eletrolíticas variando a concentração de sal nas soluções e apresentam resultados que mostram que a quantidade de argila no porta-amostra influencia no background, pois a absorção dos raios X espalhados aumenta com o aumento na quantidade de argila e acaba por elevar a taxa sinal-ruído.

Zhang *et al* [24] mostra que a baixa concentração de eletrólitos, concentração eletrolítica e cátions intercambiáveis não afetam a relação entre inchamento e a distância interplanar para inchamento osmótico, mas altas concentrações afetam essa relação. O aumento da concentração eletrolítica ou o aumento da taxa de cátions intercambiáveis modifica os valores da distância interplanar.

Mohan *et al* [25] observaram o fenômeno de migração de finos e seu impacto na redução da permeabilidade no meio poroso. Através da técnica de difração de raios X foram analisadas as mudanças na microestrutura das esmectitas com a variação da concentração de sal e concluiu que existe uma concentração de sal crítica em que ocorrem os *microquakes*, que constituem saltos descontínuos na distância interplanar dos argilominerais e resultam na migração de finos para o meio poroso. A concentração de sal crítica que provoca a transição do inchamento cristalino para o osmótico mostrou-se dependente do tipo de cátion.

Este trabalho surgiu da necessidade da indústria petrolífera brasileira em pesquisar materiais de reservatórios nacionais, que avaliem a realidade dos poços brasileiros. Como analisar o comportamento dos argilominerais dos reservatórios nacionais e sua reatividade em inibidores de inchamento e em soluções orgânicas e inorgânicas. Foram analisados neste trabalho: seis inibidores comerciais, o sal inorgânico cloreto de potássio (KCl) e os sais orgânicos formiato de potássio (KCOOH) e sódio (NaCOOH).

O inchamento é o resultado direto do aumento da distância interplanar $d(001)$ e da expansão do volume quando os cátions trocáveis dos argilominerais são hidratados, como os argilominerais apresentam uma estrutura cristalina, pode-se então caracterizar o inchamento a partir da quantificação das distâncias interplanares utilizando para isso a técnica de difração de raios X. Desta forma, os objetivos deste trabalho foram:

1. Quantificar e qualificar o regime de inchamento das argilas analisadas.
2. Determinar a eficiência dos inibidores comerciais de argila, tornando possível à identificação da concentração de inibidor, diluído em água destilada, em que ocorre a inibição do inchamento osmótico nos argilominerais.
3. Realizar a análise do comportamento expansivo das argilas analisadas em soluções orgânica e inorgânica conhecidas pela indústria petrolífera como inibidores de inchamento.

O presente trabalho avaliou o desempenho de inibidores comerciais de argila utilizados durante as operações de perfuração em poços petrolíferos brasileiros e o inchamento dos argilominerais em soluções aquosas usando para isso a metodologia de análise de inchamento de argilominerais e preparação das amostras desenvolvida por Amorim ^[3] em seu trabalho de doutorado.

CAPÍTULO II

II FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos necessários para o entendimento da técnica de difração de raios X e das propriedades dos argilominerais, em especial o seu comportamento expansivo quando está em contato com soluções aquosas.

II.1 Introdução

A descoberta dos raios X se deu a partir de experimentos com os tubos catódicos, equipamentos utilizados em experimento no final do século XIX que consistiam em um tubo de vidro, ligado a uma bomba de vácuo onde era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos gerando uma corrente elétrica dentro do tubo.

Em 1894, o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen passou a estudar os chamados raios catódicos, nome utilizado na época para designar o fluxo de elétrons gerado no tubo. Em 1895, Roentgen começou a observar a radiação que chamaria de raios X, devido a sua natureza desconhecida. Sua descoberta espalhou-se rapidamente e a sua principal aplicação, a radiografia, passou a ser utilizada na área médica e mais tarde na indústria. Roentgen recebeu o primeiro prêmio Nobel de Física, em 1901, devido a sua descoberta [26].

II.2 Produção de raios X

Raios X é a denominação dada a radiação eletromagnética de alta energia que tem origem na eletrosfera ou no freamento de partículas carregada no campo eletromagnético do núcleo atômico ou dos elétrons [27].

Os raios X podem ser gerados artificialmente. Num tubo de raios X, que pode ser observado na figura II.1, há um filamento metálico que é aquecido por uma corrente elétrica. Uma diferença de potencial elevada é aplicada entre o filamento e uma placa metálica, chamada anodo ou alvo, colocado no centro do tubo. A partir do aquecimento o filamento emite elétrons que são acelerados, na direção do alvo. Os átomos do alvo metálico absorvem a energia dos elétrons e reemitem essa energia como raios X. Os raios X que são produzidos no alvo escapam do tubo através de uma janela, que pode ser construída de vidro ou berílio metálico.

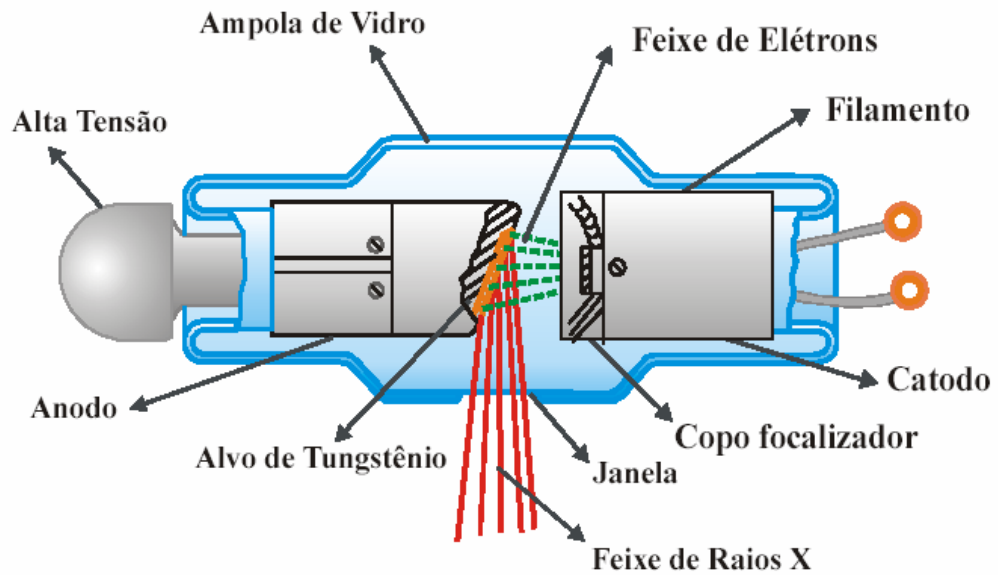


Figura II.1- Representação esquemática de um tubo de raios X[26]

II.3 Espectro de raios X

Quando partículas carregadas, principalmente elétrons, interagem com o campo elétrico de núcleos de número atômico elevado ou com a eletrosfera, elas reduzem a energia cinética, mudam de direção e emitem a diferença de energia sob a forma de ondas eletromagnéticas, denominadas raios X de freamento ou bremsstrahlung.

A energia dos raios X de freamento depende fundamentalmente da energia da partícula incidente. Esse processo de produção dos raios X depende da energia e da intensidade de interação da partícula incidente com o núcleo e de seu ângulo de saída. A energia da radiação produzida pode variar de zero a um valor máximo, sendo contínuo seu espectro em energia.

Na produção de raios X são produzidos também raios X característicos referentes ao material com o qual a radiação está interagindo. Esses raios X recebem essa denominação, pois os fótons emitidos são monoenergéticos e revelam detalhes da estrutura eletrônica do elemento químico, e assim sua energia e intensidade permite a identificação do elemento de origem.

Os raios X característicos são dependentes dos níveis de energia da eletrosfera e seu espectro de distribuição em energia, dessa forma, é discreto. O espectro em energia de raios X aparece com distribuições contínuas, referente aos raios X de freamento e picos destacado referentes aos raios X característicos, como pode ser visto na figura II.2

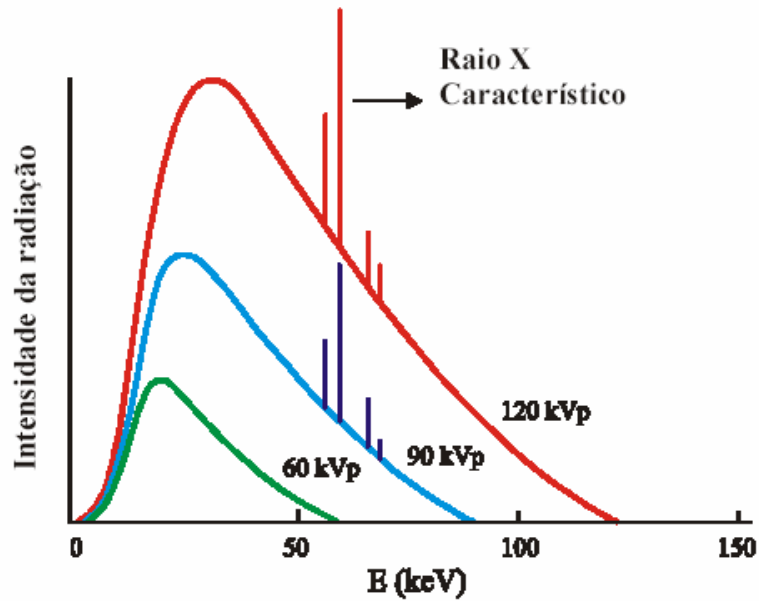


Figura II.2 - Espectro de distribuição em energia de raios X de um tubo de raios X com anodo de tungstênio [26]

II.4 Difração de raios X

Por volta de 1912, a difração de raios X em uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional foi estudada por Max von Laue. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Com base no modelo teórico de P.P. Edwald para cristais, nos experimentos de Roentgen e aplicando seus conhecimentos sobre difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios X para cristais, recebendo o prêmio Nobel de Física em 1912 [25].

Logo depois, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg formularam uma simples equação aplicada em nível atômico que prevê os ângulos onde são encontrados os picos de intensidade máxima de difração. Os Bragg receberam o Prêmio Nobel de Física em 1915 por seu trabalho na determinação das estruturas cristalinas do NaCl, do ZnS e do diamante [26].

Em 1914, Laue montou um experimento em que um feixe de raios X incidia em um cristal e como anteparo havia um filme radiográfico, como pode ser visto na figura II-3. Ao observar a radiografia Laue verificou que se formava um padrão de difração, em que os raios X aparecem como círculos de pontos luminosos ao redor do feixe central, como mostrado na figura II-4.

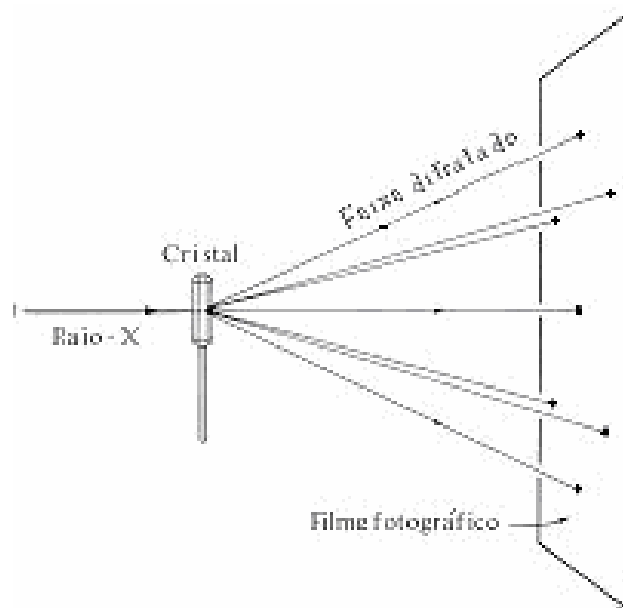


Figura II-3 - Experimento de Laue

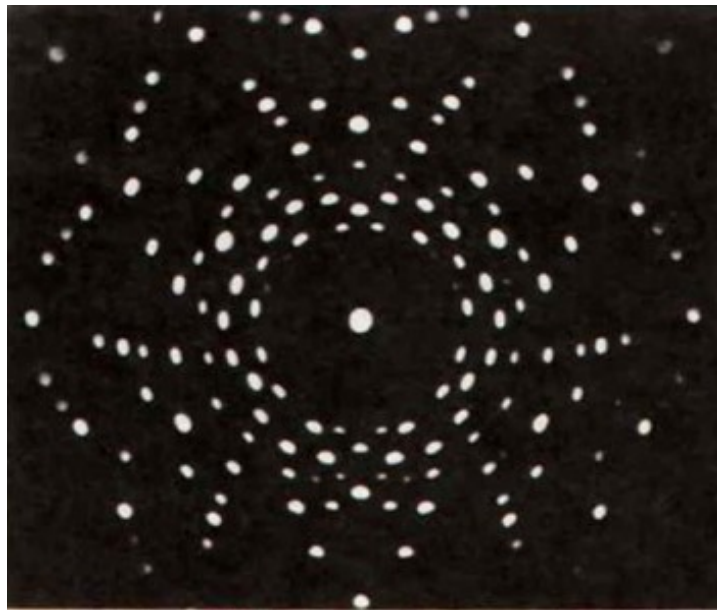


Figura II-4 - Padrão de Laue em um cristal

Através da difração foi possível provar a natureza ondulatória dos raios X. Esta técnica tornou-se útil para determinação de estruturas cristalinas e assim, o fenômeno da difração tem sido desenvolvido para estudar a estrutura de todos os estados da matéria e uma diversidade de materiais, incluindo metais, minerais e sólidos orgânicos simples.

II.4.1 Geometria dos cristais

Para compreender o processo de difração de raios X em cristais, é necessário levar em consideração alguns aspectos como: a geometria e a estrutura cristalina, sua classificação e representação [28]. Cristais podem ser definidos como arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura se repete numa forma periódica tridimensional [26]. A menor estrutura que representa um cristal é a célula unitária, figura II-5. Um cristal, portanto, é formado por diversas células unitárias arranjadas tridimensionalmente. Esse arranjo pode ser chamado de rede cristalina. O tamanho e a forma da célula unitária são descritos pelos vetores a , b e c , a partir de um vértice da célula tomado como origem e são denominados eixos cristalográficos da célula. Os parâmetros de rede definem a célula unitária, indicando o comprimento dos três eixos (a , b e c) e dos ângulos entre os vetores (α , β , e γ).

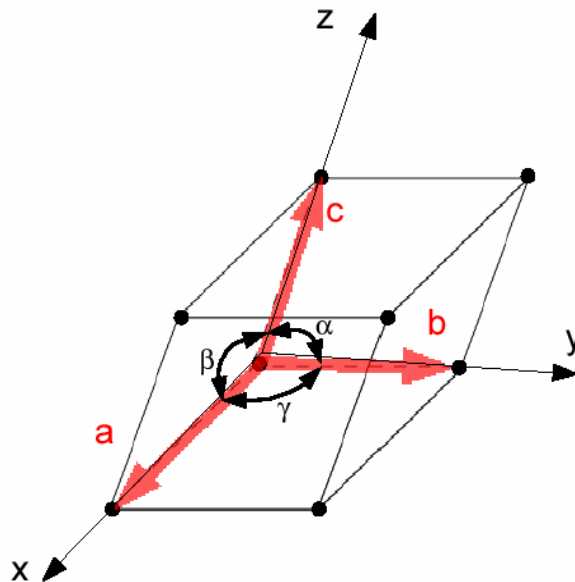


Figura II-5 – Célula unitária em 3D

Existem sete tipos de simetria das células unitárias e o que as diferenciam são os parâmetros de rede. Na tabela II-1 pode-se ver as relações entre os sete tipos de simetria e os parâmetros de rede de suas células unitárias.

Tabela II.1 – Sistema cristalinos e os parâmetros de rede das células unitárias ^[3]

SISTEMA CRISTALINO	RELAÇÕES AXIAIS	ÂNGULOS INTERAXIAIS
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a \neq b = c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Com base nesses sete sistemas é possível obter as 14 redes de Bravais. Em 1848, o cristalógrafo francês A. Bravais mostrou que na natureza só existem 14 redes cristalinas. Essas redes cristalinas especificam o arranjo periódico nos quais as unidades repetidas do cristal estão arranjadas. Estas unidades podem ser átomos isolados, grupos de átomos, moléculas, íons, etc., mas a rede de Bravais resume somente a geometria da estrutura periódica abstrata, independente do que as unidades realmente sejam. Na figura II-6 é possível observar 14 redes bravais.

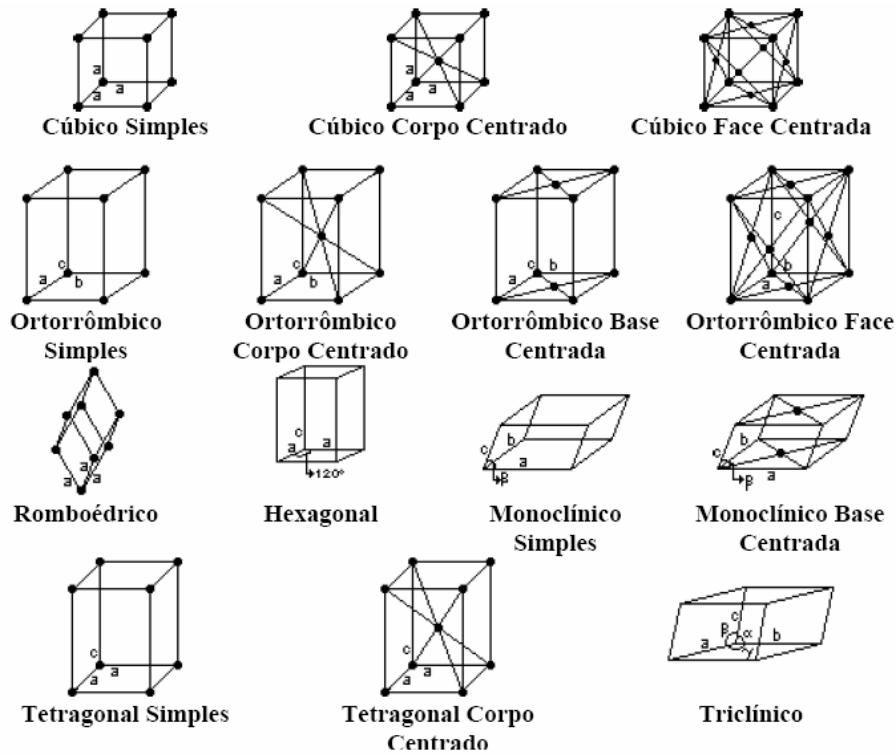


Figura II-6 - 14 redes Bravais

Para simplificar a representação de planos cristalinos utiliza-se o espaço recíproco. O espaço recíproco é a utilização de três índices, h , k e l , conhecidos como índices de Miller. Eles correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos convencionais.

Os índices de Miller de um plano arbitrário são obtidos a partir das coordenadas fracionárias u , v e w , dos pontos em que o plano intercepta os eixos cristalográficos, tomando-se o recíproco desses valores:

$$(hkl) = \left(\frac{1}{u}, \frac{1}{v}, \frac{1}{w} \right) \quad II - 1$$

A utilização dos índices de Miller para representação de planos é prática, pois dispensa expressões geométricas e necessita apenas de três números, para representar os planos. A distância entre os conjuntos de planos em uma rede é denominada distância interplanar e é função dos índices de Miller e dos parâmetros de rede. Essa relação depende do sistema cristalino. A tabela II-2 representa a relação entre a distância interplanar, os índices de Miller e os parâmetros de rede [3].

Tabela II-2 - Sistemas Cristalinos e as distâncias interplanares [3]

SISTEMA	DISTÂNCIA INTERPLANAR
CRISTALINO	
Cúbico	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
Tetragonal	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a^2}{c^2}\right)}}$
Ortorrômbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$

II.4.2 Lei de Bragg

O espalhamento e a consequente difração de raios X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. Em seu nível mais básico, há o espalhamento de raios X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente e será explicado na próxima seção.

Quando um feixe de raios X monocromático incide em um cristal, sob diferentes ângulos, provocando espalhamento, o feixe difratado pode ser medido por um detector de raios X, posicionado adequadamente, produzindo um gráfico denominado perfil de difração ou difratograma. Este gráfico relaciona a intensidade de radiação medida pelo detector com o ângulo de espalhamento 2θ , que é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado. O difratograma é único para cada tipo de cristal e é muitas vezes denominado a assinatura do material. O perfil de difração de uma mistura é a soma dos perfis de difração dos seus constituintes. Por essa razão, a difratometria é bastante aplicada na identificação de minérios, ligas metálicas, fármacos, produtos de corrosão, produtos de desgastes de peças, particulados industriais, pigmentos e etc..

Além disso, ela tem a vantagem de ser rápida e não destrutiva quando comparadas com outras técnicas de análise química [3]. Para obter o difratograma ou perfil de difração é necessário que haja interferência construtiva das ondas espalhadas. É necessário que seja obedecida à condição abaixo:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad n = 1, 2, 3... \quad \text{II-2}$$

A equação II-2 é conhecida como **Lei Bragg**. Onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente, d é a distância interplanar, θ é o ângulo de espalhamento e n é um número inteiro.

A Lei de Bragg pode ser deduzida considerando a figura II-7. Um conjunto de planos cristalinos representados por retas paralelas equidistantes que ao incidir uma frente de onda monocromática sobre este conjunto de planos fazendo um certo ângulo θ , haverá reforço na intensidade espalhada numa certa direção, se a diferença de caminho entre as ondas espalhadas pelo plano superior e inferior for um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

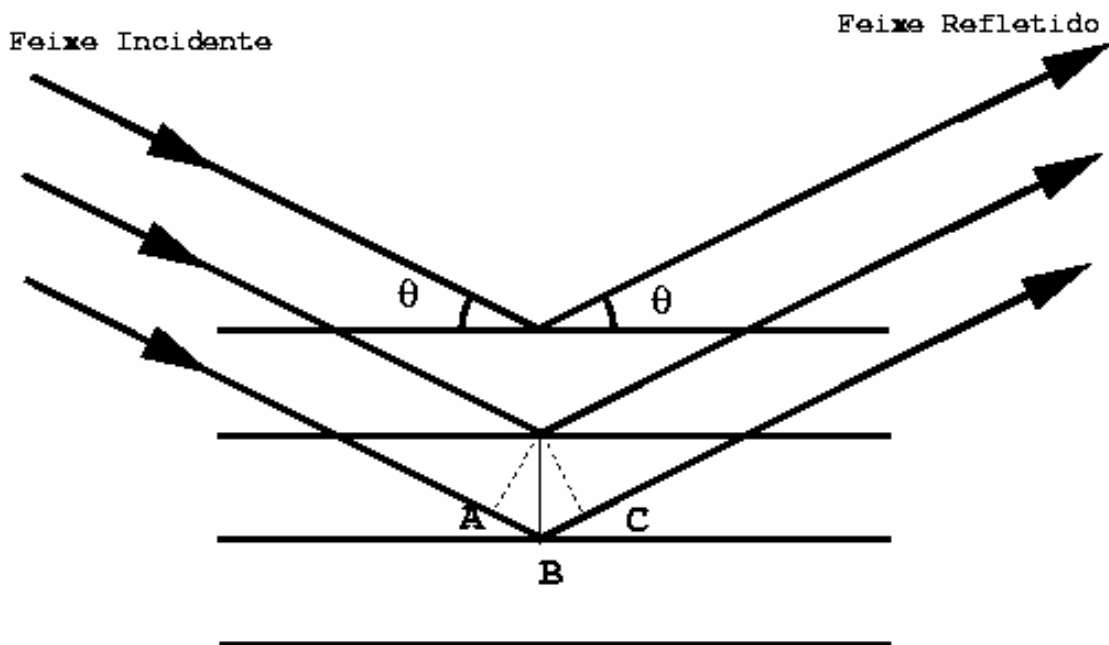


Figura II-7 – Lei de Bragg

Se incidirmos o feixe de raios X em ângulos variáveis em uma amostra com uma certa distribuição de pequenos cristalitos e colocarmos essas intensidades em função do ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada) será obtido um padrão de difração único para cada tipo de cristal. Desta maneira é possível descobrir a composição de materiais num processo conhecido como caracterização.

II.4.3 Espalhamento coerente e incoerente

O fenômeno de espalhamento é consequência da interação dos fótons de raios X que incidem em um material com os elétrons da estrutura cristalina do material. O espalhamento pode ser coerente ou incoerente [3].

No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia, é o chamado espalhamento Compton. A colisão é inelástica e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em vibração do átomo. Esta forma de espalhamento não possibilita a ocorrência de interferência construtiva entre as ondas espalhadas [3]. Embora o espalhamento Compton esteja presente na interação do feixe de raios X com a amostra, ele não contribui para formação do perfil de difração. Por esta razão essa forma de espalhamento não será descrita mais detalhadamente.

No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia que a radiação incidente, ou com uma variação muito pequena em relação a ela, porém com troca no momento linear. Trata-se de uma interação elástica que pode ocorrer com o espalhamento de fótons por elétrons livre que é denominado espalhamento Thomson e pelo espalhamento de fótons por elétrons atômicos que é chamado espalhamento Rayleigh. Essas formas de espalhamento serão apresentadas nos próximos tópicos.

II.4.3.1 Espalhamento Thomson

O espalhamento Thomson é uma simplificação do espalhamento Rayleigh, no qual a radiação eletromagnética é espalhada por um elétron em repouso, livre de qualquer campo externo e, durante o espalhamento, sujeito a ação do campo da radiação.

O campo elétrico oscilante associado ao feixe de raios X que incide sobre um elétron, obriga este elétron a oscilar em torno da sua posição de equilíbrio. Como toda partícula carregada acelerada emite radiação, o elétron submetido a um campo elétrico oscilante, emite uma onda eletromagnética, que possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente [29].

O espalhamento elástico é quanticamente, dado em função da amplitude de espalhamento A e de uma seção de choque de espalhamento elástico diferencial $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{elástico}} = |A|^2 \quad \text{II - 3}$$

A seção de choque é definida como a razão entre o número de partículas espalhadas, ou seja, desviadas do feixe incidente, num ângulo sólido (Ω) por unidade de tempo, dividido pelo número de partículas incidente pelo número de partículas incidentes atravessando uma área unitária normal a direção do feixe incidente, na unidade de tempo. Fisicamente a seção transversal representa a probabilidade de uma partícula incidente ser espalhada em um ângulo sólido.

A geometria de espalhamento é mais facilmente visualizada se analisada em função do ângulo de espalhamento θ . As amplitudes para o espalhamento Thomson, A^{Th} , são dadas em função do ângulo θ e de r_0 , raio clássico do elétron, pelas equações:

$$A_{\parallel}^{\text{Th}} = -r_0 \cos \theta \quad A_{\perp}^{\text{Th}} = -r_0 \quad \text{II - 4}$$

Para um feixe de raios X polarizado, $\cos\theta = 0$. Desta forma, $A_{//}^{Th} = 0$ e a seção de choque, torna-se:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th,\perp} = r_o^2 \quad II - 5$$

Quando o plano de espalhamento coincide com o plano de polarização, $A_{\perp}^{Th} = 0$, a equação para a seção de choque é dada por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th,//} = r_o^2 \cos^2 \theta \quad II - 6$$

Para o feixe de raios X não polarizado, qualquer orientação incidente, tem a mesma probabilidade de ocorrência. Sendo assim, a seção de choque de espalhamento é definida como sendo a metade da soma das seções de choque dada pelas equações II-5 e II-6. Portanto:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} = \frac{1}{2} r_o^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad II - 7$$

II.4.3.2 Espalhamento Rayleigh

O espalhamento coerente, também conhecido como espalhamento Rayleigh, é um processo em que os fótons com energia E_o interagem com elétrons orbitais do átomo e são espalhados elasticamente com a mesma energia E_o , sem ionizar ou excitar o átomo. A intensidade da radiação espalhada pelo átomo é determinada somando-se as amplitudes da radiação espalhada, coerentemente, por cada elétron atômico do átomo.

Quando um feixe de fótons interage com o átomo, através do espalhamento coerente, pode ocorrer interferência entre os fótons espalhados pelos elétrons situados no volume d^3r . Considerando que cada elétron do átomo interage com a radiação incidente como se fosse um elétron livre, a seção de choque do espalhamento coerente é dada em função da seção de choque do espalhamento Thomson multiplicada pelo termo de interferência ^[3]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Rayleigh} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} F^2(q) \quad II-8$$

Onde $F(q)$ é a transformada de Fourier da densidade de carga, conhecida como fator de forma do átomo, pode ser definida como:

$$F(q) = \int \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{K}\cdot\vec{r})} d\vec{r}^3 \quad q = |\vec{K}| \quad II-9$$

O fator de forma foi computado por diferentes autores utilizando modelos atômicos e foi tabelado em função da variável x , sendo $x = 20,607q$ [29].

$$A_{//}^{Th} = -r_o F(q) \cos \theta \quad A_{\perp}^{Th} = -r_o F(q) \quad II-10$$

A grandeza física necessária para se obter os difratograma é a intensidade da radiação espalhada. Esta grandeza é função da seção de choque, sendo:

$$I = \frac{I_o}{A} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \quad II-11$$

Onde: I é a intensidade do feixe de raios X espalhado numa determinada direção $d\Omega$; I_o é a intensidade do feixe de raios X incidente; A é a área do feixe incidente que atinge a amostra.

II.5 Mineralogia das argilas

II.5.1 Definição

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como *argilominerais*. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Além dos argilominerais as argilas contem, geralmente, outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais e podem conter também minerais não-cristalinos ou amorfos.

Os argilominerais são silicatos hidratados de reticulados ou rede cristalina em camadas ou de estrutura fibrosa, constituído por folhas, planos ou camadas contínuas de tetraedros (SiO_4) ordenados em forma hexagonal, condensados com folhas ou camadas octaédricas. Os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas de pequenas dimensões [30].

As argilas laminadas ou estratificadas naturalmente, são denominadas folhelhos e podem ter a mesma consistência ou textura das argilas usuais ou ser completamente adensado e duro, sendo denominado argilito. O termo argila pode ser empregado, como termo de granulometria, para designar uma faixa de dimensões de partículas na análise mecânica de rochas sedimentares e solos [3].

Uma argila de granulação muito fina, composta por minerais do grupo da montmorillonita é a bentonita, utilizada neste trabalho como argila padrão. Algumas bentonitas incham naturalmente pela absorção de água, outras não incham e outras apresentam graus intermediários de inchamento [30].

Muitas características físicas da rocha interferem em seu comportamento expansivo na presença de água, por exemplo, a textura. Textura é um termo macroscópico para a argila sólida que é consequência da distribuição granulométrica, das formas das partículas constituintes, da orientação das partículas umas em relação às outras e das forças que unem as partículas entre si. A figura II-8 mostra uma forma de descrever a textura de solos e argilas conforme são encontrados naturalmente.

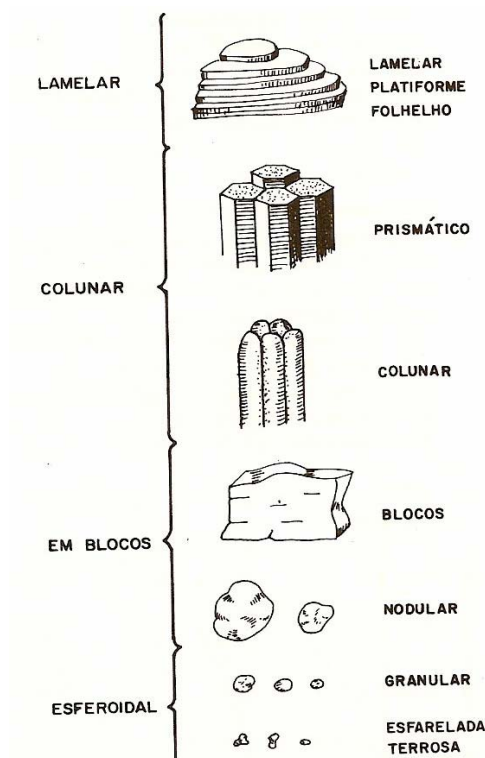


Figura II.8 - Textura de argilas e solos [30]

II.5.2 – Estrutura Cristalina dos Argilominerais

Os princípios básicos da química estrutural e da cristalocímica aplicam-se integralmente ao campo dos argilominerais. Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{+4} e Al^{+3} , ocasionalmente Fe^{+3} e Fe^{+2} , nos grupos tetraédricos e Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ti^{+4} , ocasionalmente Cr^{+3} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica.

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas e os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em folhas octaédricas. Essas folhas são usualmente chamadas tetraédricas e folhas octaédricas. As dimensões das folhas tetraédricas e octaédricas são tais que podem reajustar ou encaixar entre si para formar camadas, compostas por duas ou mais folhas, numa variedade de maneiras as quais dá origem a maioria das estruturas fundamentais dos argilominerais conhecidos. A figura II.9 mostra as estruturas dos argilominerais.

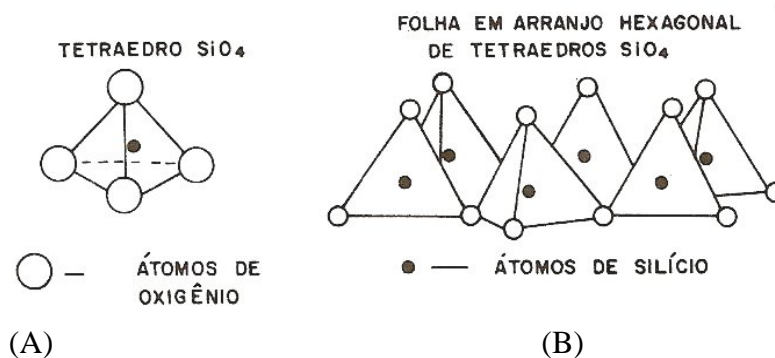


Figura II.9 - Unidades estruturais dos argilominerais: (A) Tetraedro de silício; (B) Folha tetraédrica. [30]

II.5.3 – Classificação dos argilominerais

O Comitê Internacional pour l' Étude des Argiles recomenda a seguinte subdivisão para os argilominerais cristalinos, em duas classes gerais [30]:

- 1 – Silicato cristalino com estrutura em camadas ou lamelar
- 2 - Silicatos cristalinos com estrutura fibrosa

O maior número de argilominerais tem estrutura lamelar e existem subdivisões, que são feitas em função de propriedades estruturais como: a distância interplanar; a capacidade de troca catiônica; a possibilidade de as camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, como as da água, aumentando a distância interplanar; e no tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo. Assim têm-se dentro dos argilominerais lamelares os seguintes grupos:

Tabela II.3 – Argilominerais Lamelares [4]

Grupo	Estrutura Sílica:Alumina	Troca Catiônica	Distância Interplanar (Å)	Inchamento
Caulinita	1:1	Nenhuma	7,2	Nenhum
Talco	2:2	Nenhuma	9,3	Nenhum
Esmectita	2:1	Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2}	11-15	Variável
Vermiculita	2:1	K^+ , Mg^{+2}	14-15	Variável
Ilita	2:1	K^+	10	Nenhum
Mica	2:1	K^+	10	Nenhum
Clorita	2:2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	14	Nenhum
Atapulgita	2:1	Nenhuma	12	Nenhum

Os principais tipos de argilominerais presentes em reservatórios petrolíferos são: illita, caulinita, esmectita e clorita, ou ainda combinações interestratificadas em arranjos regulares. Dentre todos os tipos apresentados, a esmectita é que apresenta a maior capacidade de inchamento, sendo responsável por grande parte dos danos em reservatórios de hidrocarbonetos encontrados na exploração de petróleo.

II.5.3.1 – Esmectita ou Montmorillonita

Os argilominerais do grupo da esmectita são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica de alumina hidratada, unidas entre si por oxigênio comum as folhas e dão origem a camadas 2:1, como está representado na figura II.10.

Quando a esmectita é colocada em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta. Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis a serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. A capacidade de troca catiônica da esmectita é, em média, 10 vezes maior que as dos demais grupos de argilominerais. As argilas constituídas por esses argilominerais geralmente possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais, apresentando grandes variações em suas propriedades físicas.

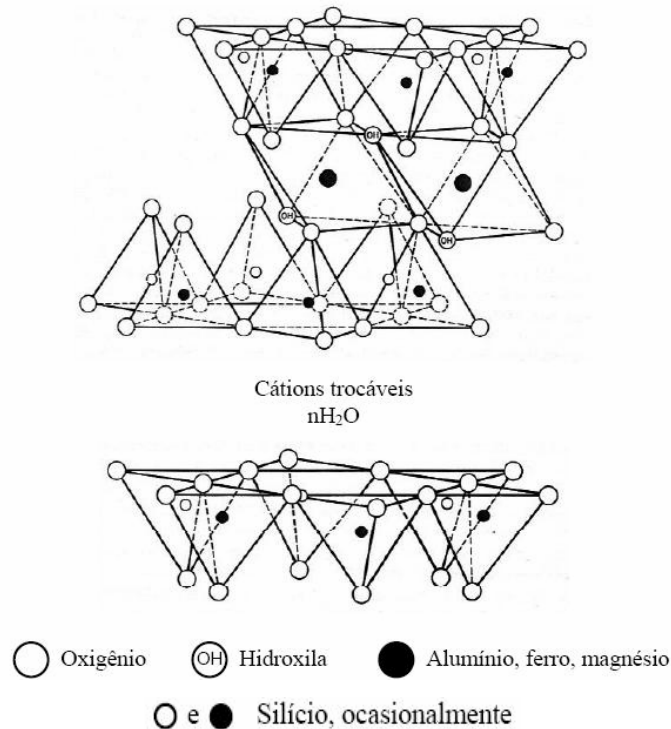


Figura II.10 -Estrutura cristalina em camada 2:1 da célula unitária da esmectita [31]

III.5.3.2 – Argilominerais interestratificados

Os argilominerais interestratificados ou camadas mistas são muito comuns em rochas sedimentares e nos solos. Os argilominerais interestratificados caracterizam-se por apresentarem, em um mesmo cristal, mais de um tipo de unidades estruturais empilhadas e articuladas entre si. Portanto esses minerais diferem dos argilominerais lamelar por não possuírem intercadas uniforme em todo o cristal e por apresentarem variações na composição química das camadas sucessivas [3].

A interestratificação dos argilominerais ocorre porque as camadas do tipo 1:1 e 2:1 formadoras dos argilominerais são geometricamente muito semelhante entre si. Sendo assim, camadas com arranjos internos diferentes podem se empilhar facilmente, originando uma grande variedade de argilominerais interestratificados.

Os argilominerais interestratificados são caracterizados pelos seguintes critérios: natureza das unidades estruturais que o compõem (caulinitas, esmectitas, vermiculitas, cloritas, ilitas, sepiolitas e paligorskita); proporção de cada unidade estrutural componente (variando de 1 a 99%) e o grau de regularidade e irregularidade na interestratificação [32].

Os minerais interestratificados de dois componentes podem ser classificados em dois grupos: os formados por unidades estruturais de grupos diferentes de argilominerais, por exemplo, ilita-esmectita e glauconita-esmectita. E aqueles formados por unidades estruturais de mesmo grupo, como por exemplo: vermiculita hidratada – vermiculita desidratada. Os interestratificados formados por variedades do mesmo grupo de argilominerais simples apresentam ocorrência mais restrita na natureza. O interestratificado ilita-esmectita é o mais abundante em solos e rochas sedimentares [35].

II.5.4 – Propriedades do sistema água-argila

Nesta seção serão abordadas as principais características e propriedades dos argilominerais, quando estes estão em contato com soluções aquosas ou atmosferas úmidas.

II.5.4.1 – Fenômeno de inchamento dos argilominerais

Os complexos interplanares dos argilominerais são formados pela introdução de materiais orgânicos e inorgânicos entre as suas camadas formadoras. A ligação química relativamente fraca entre as camadas, comparada a forte ligação iônica-covalente dentro das camadas facilita a sua formação. O mais comum dos materiais intercadas é a água que está normalmente presente entre as camadas das esmectitas e vermiculitas [33].

A presença de meio aquoso entre as camadas pode resultar num diferente tipo de complexo no qual ao invés de um espaçamento basal definido há uma contínua distribuição de distâncias interplanares. O espaçamento médio pode aumentar indefinidamente e variar linearmente com o inverso da raiz quadrada da concentração da solução e a distância entre as camadas será determinada por forças osmóticas [33]. Este fenômeno de expansão das distâncias interplanares é denominado inchamento ou expansão.

No estudo da interação entre as moléculas de água e o argilomineral, reconhecem-se dois tipos de adsorção. A primeira, as camadas se expandem de modo discreto causado pela hidratação dos cátions mutáveis, que é denominado *inchamento cristalino*. Na segunda forma, a associação de água entre as camadas estruturais pode levar a um aumento do volume do cristal, este aumento ocorre de modo contínuo e é chamado de *inchamento osmótico*.

Essas duas categorias de inchamento são separadas por um intervalo no qual nenhuma distância interplanar definida pode ser encontrada, denominada *microquake* [25]. A figura II.11 mostra o inchamento de uma montmorilonita em soluções de NaCl medidas estas obtidas por Norrish [34]. Duas importantes observações podem ser feitas a partir destes dados: a transição do inchamento osmótico para o inchamento cristalino com o aumento da concentração de solução e a descontinuidade (*microquake*) que ocorre na concentração crítica de sal.

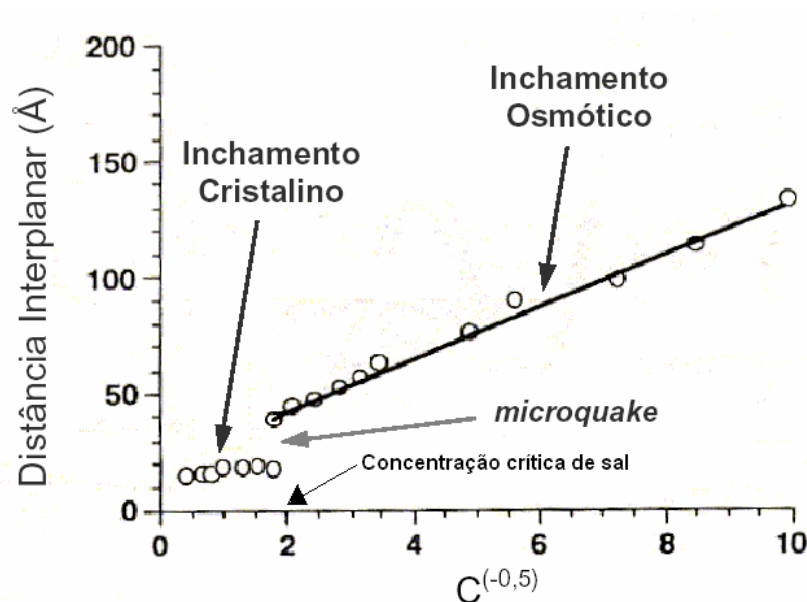


Figura II.11- Regime de inchamento de uma montmorilonita em soluções de NaCl[25]

Em soluções salinas com alta concentração de sais, as esmectitas sofrem um pequeno aumento de volume ou inchamento, de 10 Å a 20 Å. Nessas soluções as moléculas de água são adsorvidas próximas às superfícies do cristal, forçando as camadas 2:1 a se separarem de modo discreto. O inchamento cristalino é controlado pelo balanceamento entre as forças eletrostáticas de atração (forças de Coulomb e de Van der Waals) e as forças de expansão (força de repulsão). A magnitude deste inchamento depende da natureza dos cátions trocáveis e da estrutura cristalina do argilomineral expansível [3].

O inchamento osmótico ocorre, pois a concentração de cátions entre as camadas estruturais é maior que na solução [31]. As forças atuantes neste tipo de inchamento são forças osmóticas e resultam do balanceamento de forças eletrostáticas, forças de Van der Waals e pressão osmótica dos íons interplanares. O inchamento osmótico caracterizado por distâncias interplanares acima de 40 Å é o responsável pelos danos à formação nos reservatórios de hidrocarbonetos.

A distância intercamada não é constante, o padrão de difração não apresenta um pico, mas uma distribuição cobrindo uma banda razoavelmente considerável de distâncias. A transposição do inchamento cristalino para o inchamento osmótico é abrupta. A separação entre as camadas dos argilominerais normalmente aumenta linearmente com o inverso da raiz quadrada da concentração de sal [33].

Norrish [34] constatou experimentalmente em seu trabalho, que o espaçamento basal das montmorilonitas pode ultrapassar 20Å indo até 40Å. Até os 40 Å de expansão basal as camadas lamelares, de cargas elétricas iguais, são atraídas umas às outras pelas forças de Van der Waals. Acima dos 40 Å, o movimento browniano do meio vence as forças de Van der Waals, as camadas lamelares separam e se dispersam no líquido.

Na região de grandes distâncias interplanares (maiores que 40 Å), não ocorre um único espaçamento, uma distribuição estatística é observada onde é possível obter valores médios. O sistema é altamente irregular quando se refere às distâncias interplanares do argilomineral. No entanto, o paralelismo das camadas é provavelmente preservado dentro das regiões contendo um número apreciável de camadas [3].

O inchamento dos argilominerais depende, principalmente, de fenômenos osmóticos e da concentração de eletrólitos na solução. Portanto, as características de expansão não são iguais para todos os argilominerais, devido às diferenças de estrutura, composição química, concentração e tipo de cátion mutável. Como exemplo, tem-se a esmectita-Na que apresenta um elevado grau de inchamento, enquanto que a esmectita-K, Ca ou Mg tem inchamento apenas moderado [31].

III.5.4.2 – Capacidade de troca catiônica

Os argilominerais têm capacidade de troca de íons. Estes íons podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que haja modificação de sua estrutura cristalina. A capacidade de troca catiônica varia de acordo com o tipo de argilomineral [35], conforme apresentado na tabela II-4.

Tabela II-4 - Capacidade de troca catiônica dos argilominerais [30].

Argilomineral	Capacidade de troca catiônica (meq/100g)
Esmectita	80 a 150
Caulinita	3 a 15
Halosita-2H ₂ O	5 a 10
Halosita-4H ₂ O	10 a 40
Ilita ou Clorita	10 a 40
Vermiculita	100 a 150

A capacidade de troca catiônica de um argilomineral pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas resultante da substituição isomórficas na própria estrutura cristalina, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas. Nas esmectitas, a capacidade de troca de cátions é devida, principalmente, a substituições isomórficas da camada tetraédrica [30].

Os cátions podem ser agrupados de acordo com a capacidade de substituição de um cátion pelo outro, obedecendo a seguinte ordem: $H^+ > Al^{+3} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$. Esta ordem pode ser alterada dependendo da disponibilidade de cátions no momento da reação [4]. A facilidade de troca varia ainda com a concentração de íons adsorvidos pelo argilomineral, com as dimensões dos íons e sua hidratação, com a natureza do ânion e ainda outros fatores [30].

II.5.4.3 – Sistema argila + água

A natureza da água adsorvida e os fatores que influem na formação da camada de água adsorvida à superfície dos argilominerais são fatores fundamentais que determinam certas propriedades dos sistemas argila e água, como a plasticidade, a viscosidade, o poder ligante e a resistência mecânica no estado úmido [35].

Para as esmectitas e vermiculitas, a água que pode ser eliminada em baixas temperaturas pode ser classificada em duas categorias: água líquida nos poros, nas superfícies em volta das arestas das partículas dos argilominerais e intercalada entre as camadas que definem a estrutura cristalina desses filossilicatos. Essa é a água que causa o inchamento do plano (001) da montmorilonita, por causar um aumento na distância interplanar.

O primeiro tipo de água requer geralmente pouca energia para sua retirada e a secagem pouco acima da temperatura ambiente é suficiente para sua eliminação praticamente total. O segundo tipo de requer quantidades definidas de energia para eliminação total. Temperaturas da ordem de 200°C a 300°C são necessárias para remoção quase total da água intercalada entre as camadas [30].

II.5.4.4 – Cátions e ânions no sistema água + argila

Os íons adsorvidos nas superfícies dos argilominerais podem afetar de várias maneiras a água neles adsorvida. Um cátion pode agir como ligação ou ponte para manter as partículas de argilominerais unidas (estado floculado) ou limitar a distância que as separa (estado defloculado). Os cátions polivalentes têm uma tendência maior a ligar as partículas entre si (maior poder floculante) [36].

Alguns cátions adsorvidos podem se tornar hidratados. Os íons Ca^{+2} e Mg^{+2} hidratados parecem diminuir a espessura da camada de água adsorvida por sua maior carga e pequeno raio iônico, apresentando uma configuração geométrica bem definida. O íon Na^{+} , de igual raio iônico e menor carga, com uma hidratação menor, permite que a camada de água tenha maior espessura a um menor grau de orientação [30].

Os raios iônicos dos íons são de grande importância. Íons pequenos, que se podem encaixar nos vazios existentes nos agrupamentos de moléculas de água no estado líquido, tem um efeito de atração e contração sobre eles, aumentando, a tendência a formar estruturas orientadas ou quase cristalinas. Íons que não podem entrar nesses vazios estruturais da água funcionam como preventivos para formação de estruturas orientadas [36].

A forma geométrica dos íons adsorvidos é de muita importância quanto a possibilidade de adaptação destes a estrutura da camada de água adsorvida ao argilomineral, resultando em um enfraquecimento ou destruição dessa camada [37].

Para bentonita sódica a presença de íons, dissolvidos no líquido em que a argila está dispersa provoca a separação paralela ao plano basal das partículas menores, formando lamelas mais finas. Influenciam a estrutura da camada de água adsorvida e conferem carga negativa à partícula [30].

III.5.4.5- Interações entre partículas de argilominerais

Em uma partícula de esmectita as duas faces maiores, a superior recoberta por oxigênios, e a inferior, por hidroxilas, tem uma carga negativa, devido a esses grupamentos e as substituições isomórficas no reticulado cristalino. Entretanto, nas faces menores ou laterais, esse reticulado cristalino é interrompido, deixando uma deficiência de cargas negativas em virtude dos íons positivos fortemente polarizantes.

Em função da natureza e concentração dos eletrólitos do meio, as partículas dos argilominerais têm uma distribuição de cargas diferentes: as faces maiores têm cargas negativas, e as menores, carga positiva [36].

A interação entre duas partículas de argilominerais pode ocorrer por três processos diferentes: interação entre as faces maiores (face a face); interação entre a face maior e a face menor (face a aresta); e a interação entre as faces menores (aresta a aresta). A figura II.12 mostra as formas de interação das partículas [30].

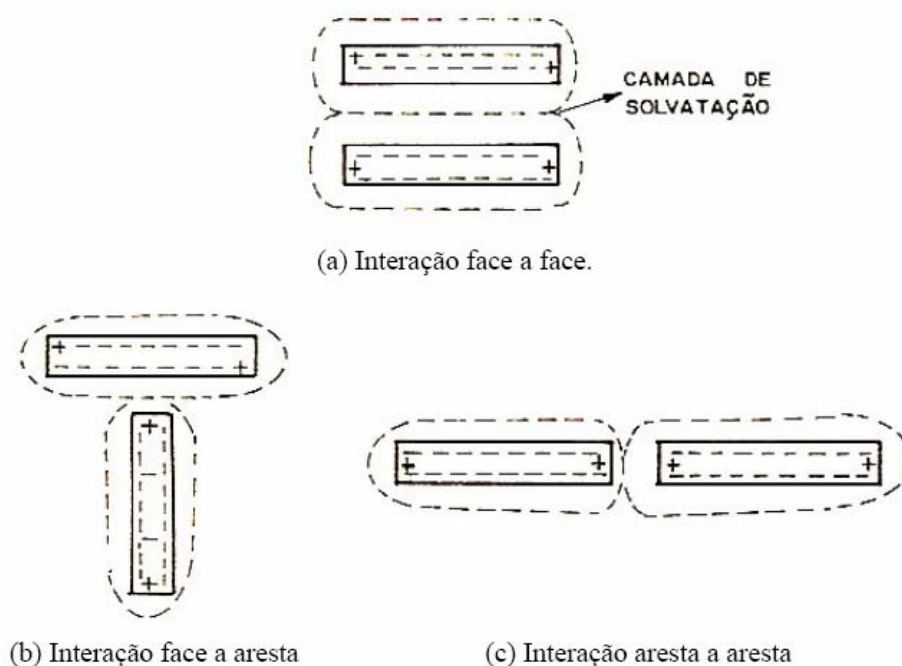


Figura II.12 - Esquema dos três tipos de interação em solução aquosa de partículas defloculadas de montmorilonita [3].

III.5.5 – Interações entre água e partícula nos reservatórios de petróleo

Nas rochas dos reservatórios há presença de minerais argilosos. Isto tem sido grande motivo para o permanente cuidado na formulação de fluidos aquosos, durante as etapas de perfuração, completção e estimulação de poços. Dentre os fenômenos decorrentes da interação de argilominerais com fluidos aquosos de baixa salinidade, o inchamento é o fenômeno que envolve maiores cuidados e custos altos para sua prevenção.

A presença dos argilominerais causa redução da permeabilidade por três maneiras diferentes: a migração de finos, o inchamento da argila e a migração de finos induzida pelo inchamento dos argilominerais. A migração de finos ocorre com argilominerais não expansíveis que tendem a se desprender da superfície das rochas e migram quando as condições coloidais são favoráveis. As partículas em migração podem ficar presas na garganta do poro das rochas, causando a redução da permeabilidade [3].

A expansão dos argilominerais em regime de inchamento osmótico provoca um alargamento das paredes do poro, reduzindo sua seção transversal e conseqüentemente o fluxo de saída de óleo do poro. A migração induzida pelo inchamento é causada pelo inchamento, mesmo que reduzido de partículas de argilominerais que provocam o desprendimento de partículas finas de outros argilominerais não expansíveis que podem tamponar o poro [3]. Os mecanismos de redução da permeabilidade estão representados na figura II.13

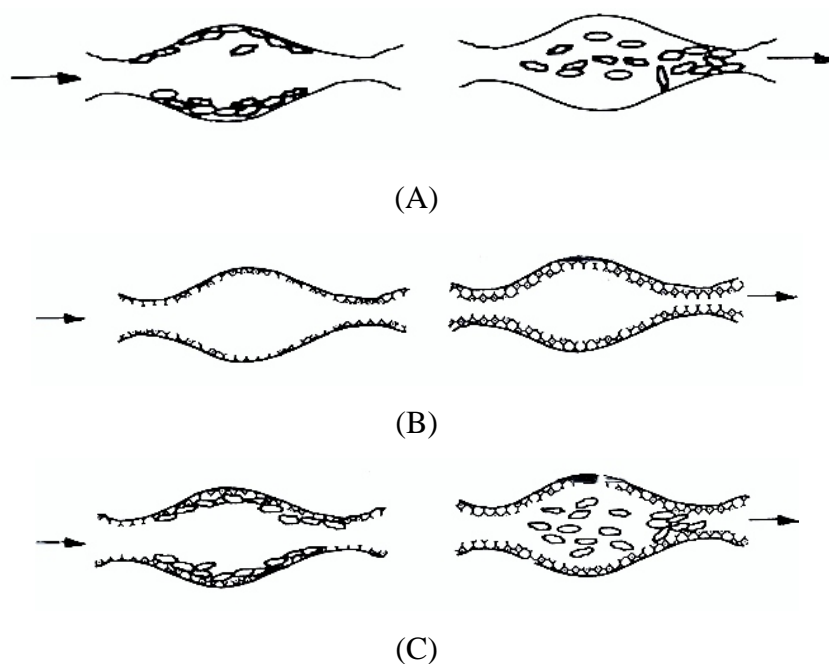


Figura II.13 – Mecanismo de redução da permeabilidade causados pelos argilominerais em meio poroso: (A) migração de finos; (B) inchamento dos argilominerais; (C) migração induzida por inchamento dos argilominerais [3].

CAPÍTULO III

III Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os procedimentos utilizados para a avaliação das soluções conhecidas como inibidores de inchamento, na argila bentonita sódica natural e em duas argilas de formações brasileiras. Serão descritos os métodos de preparação das amostras para análise de difração de raios X (DRX) e o equipamento utilizado.

III.1 Descrição das amostras

Para realizar as análises de DRX foi utilizada uma argila padrão de bentonita sódica natural e duas amostras de argilas de bacias petrolíferas do nordeste brasileiro. As argilas brasileiras foram obtidas a partir do trabalho de doutorado de Amorim [3].

III.1.1 – Bentonita Sódica Natural (BSN)

O termo bentonita se refere a qualquer material argiloso que é composto prioritariamente por esmectitas dioctaédricas. Onde se tem as bentonitas sódicas em que há predominância do íon Na^+ [37].

A elevada expansão que geralmente as bentonitas exibem em água deve-se à facilidade que estes materiais têm em adsorvê-la nos espaços existentes entre as suas várias camadas. A bentonita sódica adsorve até quatro camadas de água, o que permite atingir valores de expansão muito elevados, apresentando inchamento osmótico em água pura ou em soluções salinas de baixa concentração [37]. Neste trabalho a BSN é utilizada como argila padrão.

III.1.2 – Argila da Formação Açú

Localizada na Bacia de Potiguar, no Rio Grande do Norte, a argila expansiva da Formação Açú, foi coletada por geólogos da PETROBRAS e enviada para realização de testes. Esta amostra foi coletada no afloramento situado no km 96 da BR-304, no município de Açú, como mostrado na figura III.1.

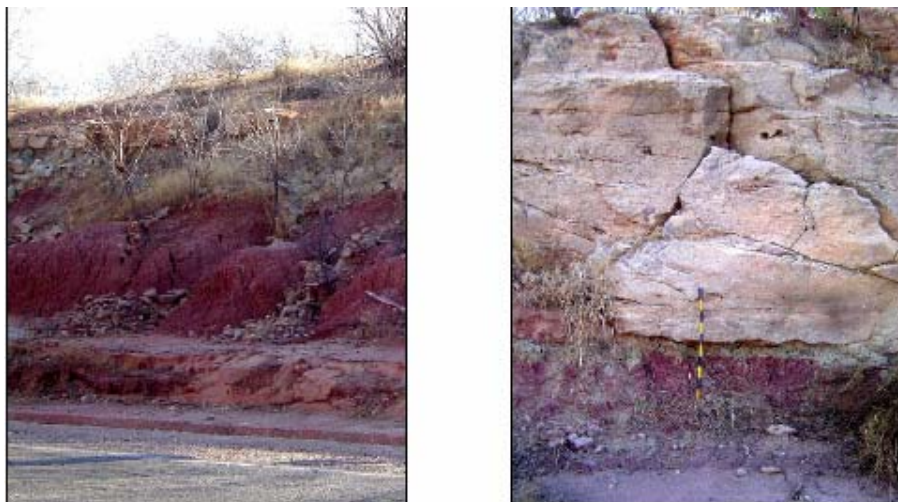


Figura III.1 – Afloramento da formação Açu – Bacia de Potiguar- RN [3]

III.1.3 – Argila da Formação Sergi

Localizada na Bacia do Recôncavo, na Bahia, a argila expansiva rica em esmectita da formação Sergi, foi coletada por geólogos da PETROBRAS. A argila da formação Sergi utilizada neste trabalho tem origem no afloramento rochoso situado nas proximidades da borda oeste da Bacia Sedimentar do Recôncavo, à margem da BR-324, km 551, como pode ser visto na figura III.2, próximo à entrada da Usina Itapitingui, no município de Amélia Rodrigues, sendo decorrente de depósito eólico.



Figura III.2 - Afloramento da formação Sergi– Bacia do Recôncavo - BA [3]

III.2 – Caracterização das amostras

As argilas nacionais foram caracterizadas por Amorim [3] em seu trabalho de doutorado através da técnica de difração de raios X. As análises realizadas serão apresentadas nos próximos tópicos.

III.2.1 – Mineralogia das amostras por DRX

Amorim em seu trabalho realizou a caracterização da mineralogia total e de argilominerais das amostras de formações brasileiras. Obtendo os resultados apresentados nas tabelas III-1 e III-2, onde a expressão “traços” é utilizada para identificar os minerais ou argilominerais com percentual menor que 5% na composição da amostra.

Tabela III-1 – Composição semiquantitativa da mineralogia total (%relativa)[3]

Identificação	BSN	Açu	Sergi
Argilominerais + Mica	-	40	-
Argilominerais	80	-	10
Quartzo	5	50	85
K-Feldspato	-	10	5
Plagoclásio	5	-	Traços
Gipsita	10	-	-
Calcita	-	-	-
Anquerita	-	-	-
Pirita	-	Traços	-
<i>Goethita</i>	-	Traços	-

Foram identificados alguns argilominerais, conforme mostrado na tabela III-2, na fração de grãos argila menores que 2 μ m.

Tabela III-2 - Composição dos argilominerais (% relativa) da fração < 2 μ m[3]

Identificação	BSN	Açu	Sergi
Caulinita	-	15	-
Clorita	-	-	-
Ilita	traços	35	-
Interestratificado ilite-smectita irregular	-	50	100
<i>Esmectita</i>	100	-	-

III.3 – Preparação das amostras para DRX

Para permitir a análise do inchamento osmótico e do inchamento cristalino é necessário que haja primeiramente a preparação das amostras. Este método é constituído por várias etapas que serão descritas nesta seção.

As argilas nacionais necessitam de um tratamento prévio com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para eliminação de matéria orgânica proveniente dos afloramentos. Este tratamento é realizado no CENPES-PETROBRAS, conforme descrito por Alves [1]. Depois de lavadas e secas as amostras estão prontas para receber o mesmo tratamento que a BSN.

Através da sedimentação úmida uma fração de tamanho menor que 2 μ m da argila é separada da amostra. Para isso, amostra é imersa em água destilada (1g de argila para 100 mL de água destilada) e misturada num agitador magnético, por aproximadamente 1 hora ou até que esteja totalmente dissolvida.

A etapa seguinte é a retirada da fração fina (fração menor que 2 μ m) por centrifugação 700 rpm por 6 minutos (centrífuga IEC CENTRA-8). A fração fina é saturada em solução de 1M de NaCl, durante 6 dias com 1 troca de solução por dia, sendo descartado o sobrenadante através da centrifugação de alta velocidade, operando com 10.000 rpm por 10 minutos (centrífuga BECKMAN, modelo J2-HC).

Para agilizar a troca catiônica, a mistura é mantida no agitador magnético durante 6 horas a uma temperatura de 35°C. A conversão dos argilominerais para a forma monocatiônica é necessária para garantir que sua superfície esteja completamente saturada com cátion Na^+ [3]. A saturação com Na^+ aumenta o teor de água adsorvida na estrutura dos argilominerais.

O espaçamento basal para esmectitas saturadas com potássio é bem menor do que das esmectitas sódicas quando estas estão em contato com água destilada, isso porque os íons de K^+ adsorvem uma menor quantidade de água o que reduz a expansão volumétrica.

Após a saturação, inicia-se a lavagem para retirada do excesso de íons de Na^+ da superfície da amostra. A fração de argila obtida da saturação é diluída em água destilada e misturada em um agitador magnético em temperatura ambiente por aproximadamente 30 minutos. A amostra é então centrifugada em alta velocidade (10.000 rpm por 10 min). Este procedimento é repetido até que todo excesso de sal seja retirado, isso ocorre em torno da quinta lavagem.

Um teste com nitrato de prata (AgNO_3), no sobrenadante a ser descartado pode ser realizado para verificar o excesso de sal. Havendo Cl^- na solução há uma precipitação do nitrato de prata e nova lavagem será necessária, quando o sobrenadante agir com o nitrato de prata e permanecer transparente a lavagem pode ser encerrada.

Após a lavagem, amostra deve então, ser colocada em placas de Petri e mantida em uma estufa a 40 °C até estar completamente seca (cerca de 48 horas). As amostras são moídas e peneiradas estando prontas para formação das pastas (argila + inibidor).

Devido às variações na composição de argilominerais das amostras de argila brasileira a proporção utilizada de argila e inibidor tiveram que ser modificadas para cada tipo de argila, a tabela III-3 apresenta as relações utilizadas. Essas razões foram escolhidas por apresentarem picos bem modelados [3].

Tabela III-3 – Razão de massa fração fina: inibidor utilizado na confecção das pastas [3]

Argila	Fração fina: Inibidor
BSN	2:5
Açu	11:5
Sergi	2:5

As pastas argila em solução aquosa do inibidor são preparadas nas proporções descritas na tabela III-3. As argilas são umedecidas pelos inibidores utilizando para isso uma pipeta (Kacil FS-500) e analisadas pelo equipamento de difração de raios X após um período de 24 horas contadas a partir do término do preparo da pasta. Este período é necessário para que se alcance o equilíbrio no processo de hidratação dos argilominerais. As amostras neste período são acondicionadas em um recipiente de isopor coberto com sílica para minimizar a perda de umidade com o meio.

III.4- Inibidores avaliados

Nesta seção encontra-se uma descrição de algumas características das soluções conhecidas como inibidores de inchamento e dos inibidores comerciais utilizados neste trabalho, assim como, a metodologia de preparação das soluções inibidoras.

III.4.1 – Cloreto de potássio (KCl)

Os cloretos são utilizados na indústria do petróleo por serem soluções eletrolíticas capazes de reduzir o fluxo hidráulico para a formação, devido à viscosidade dos seus filtrados e por estimular um fluxo de água da formação argilosa para o fluido. Este fluxo reduz a hidratação ao redor do poço.

O cloreto de potássio é o mais conhecido inibidor utilizado, sendo recomendado, de acordo com Van Oort [38], para estabilização de cascalhos e de poços, devido a sua habilidade em reduzir o inchamento nas argilas esmectíticas.

Segundo Aragão e Aragão [39], o cloreto de potássio apresenta um dos maiores potenciais de inibição, devido às características do íon potássio (K^+), como a capacidade de encaixe nas estruturas cristalográficas dos argilominerais.

III.4.2 – Salmouras de formiatos

De acordo com Howard [9], a indústria de petróleo normalmente utiliza para a etapa de perfuração e completção salmouras de formiato de sódio, potássio e cézio por apresentarem compatibilidade técnica com os fluidos do reservatório e apresentarem a vantagem de serem bons estabilizadores de argilominerais.

Em relação a outros inibidores como os cloretos, os formiatos apresentam vantagens como: cobrir uma grande gama de densidades, possuem uma baixa temperatura de cristalização, baixa toxicidade e ser biodegradável [9]. Neste trabalho foram avaliados os formiato de sódio e potássio.

III.4.3 – Inibidores Comerciais

Os inibidores comerciais são compostos químicos que impedem a hidratação dos argilominerais. Neste trabalho foram utilizados inibidores do tipo poliméricos catiônicos.

Os polímeros catiônicos têm forte atuação na inibição de argilas, pois atuam sobre a superfície negativa das placas, obtendo neutralização de maior número de cargas. Esses polímeros são de alto peso molecular e bastante reativo. Apesar dos polímeros de alto peso molecular serem conhecidos como redutores de viscosidade o polímero catiônico contribui pouco na perda de viscosidade, o que permite que seja usado em dosagens mais altas no fluido de perfuração [4].

III.4.4 – Preparo das soluções inibidoras

As soluções inibidoras utilizadas para controlar o processo de inchamento osmótico das argilas expansivas foram preparadas da seguinte forma:

1. Mistura-se 100 ml de água destilada a 1 ml de inibidor, agitando a mistura por 5 minutos à baixa agitação e temperatura ambiente
2. Ao fim da agitação a solução inibidora é colocada em um frasco de vidro tampado e acondicionado em temperatura ambiente. O frasco deve ser identificado como 1% de solução
3. Esse processo é repetido para as concentrações de 2% a 10% de inibidor

III.5 – Difratorômetro de raios X

Para avaliar o inchamento dos argilominerais foi utilizado o difratômetro Shimadzu XRD-6000. Este equipamento é formado pela unidade principal ou câmara de análise, do sistema de processamento, como pode ser visto na figura III.3, e do sistema de resfriamento do tubo de raios X.

A unidade principal é composta por uma porta deslizante para prevenir a exposição do operador aos raios X, por um painel de controle e pela chave de acionamento do equipamento na lateral do aparelho. A porta possui uma janela com vidro plumbífero e um sistema de travamento automático quando há produção de raios X. No painel de controle há duas lâmpadas que indicam se o aparelho está ligado (luz verde) e se há produção de raios X (luz amarela). Em caso de emergência o painel de controle possui um botão para desligamento do aparelho.

O sistema de processamento de dados é composto por um microcomputador, uma impressora e os programas de operação do equipamento de difração de raios X e análise dos perfis de difração.



Figura III.3: Difratorômetro XRD-6000- Unidade principal e sistema de processamento de dados.

A parte interna da unidade principal é formada por um conjunto de componentes: tubo de raios X, invólucro do tubo de raios X, goniômetro, detector de radiação, ajuste de altura do goniômetro, lâmpada fluorescente e ajuste de potência máxima. A figura III.4 mostra os principais componentes da câmara de análise do difratômetro XRD-6000.

O tubo de raios X é composto por um anodo de cobre e é resfriado por circulação de água, cuja temperatura é controlada pelo *cooler* (arrefecedor). O tubo é protegido por um invólucro, que abriga também o sistema de circulação de água e permite a aplicação da alta tensão nos seus eletrodos.

O goniômetro é formado por um conjunto de sistemas que controla os movimentos do porta-amostra e os movimentos do braço de detecção. No centro do goniômetro está localizado o suporte para encaixe do porta-amostra metálico. O porta-amostra possui uma depressão circular no seu centro, onde a amostra a ser analisada é depositada. A altura do porta-amostra pode ser ajustada através dos controles situados na parte inferior do goniômetro.

O goniômetro mede acuradamente os ângulos de incidência dos raios X sobre a amostra, assim como o ângulo e a intensidade dos raios X difratados. O goniômetro utiliza dois modos de medida: contínuo e de passo. No modo contínuo as contagens são armazenadas em cada ângulo específico através do movimento contínuo do goniômetro. No segundo método, um ângulo de grau específico (step) é enviado para operar o contador durante um tempo pré-definido. Neste trabalho foi utilizado o método contínuo de varredura ou ***continuous scanning method***.

O braço de detecção é composto por um conjunto de fendas para controlar a divergência do feixe de raios X, um cristal para direcionar o feixe difratado para o detector e uma fotomultiplicadora acoplada ao detector cintilador de NaI. A tensão de operação e a corrente máxima do equipamento XRD-6000 é de 60 kV e 80 mA, respectivamente, e a potencia não deve ultrapassar 2 kW.



Figura III.4 – Interior da unidade principal do difratômetro XRD-6000

Os padrões de difração foram obtidos utilizando fendas de divergência e espalhamento de $0,5^\circ$ (antes e depois do porta-amostra), fenda de recepção de 0,15 mm antes do cristal, filtro $K\beta$ de níquel e um feixe de raios X de 8,04 keV ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com tensão de operação de 25 kV e corrente de 40 mA. Os dados foram obtidos em taxas de $0,5^\circ$ de 2θ por minuto (passo angular igual a $0,050^\circ \pm 0,001^\circ$). Estes valores foram escolhidos com base no trabalho de doutorado de Amorim[3] em conjunto com testes realizados, variando-se os parâmetros de análise de uma amostra seca em pó de BSN.

III.6 – Testes realizados

III.6.1- Teste de alinhamento do difratômetro

Para o alinhamento do difratômetro Shimadzu XRD-6000 dois testes foram realizados: o ajuste do porta-amostra (ajuste de θ) e o ajuste do braço detector (ajuste de 2θ). Esses testes são realizados utilizando uma fenda de divergência do feixe incidente de $0,05^\circ$ para reduzir a intensidade do feixe de raios X e evitar danos ao detector e uma fenda de recepção de 0,15 mm, que limita a radiação que vai atingir o detector.

Para o ajuste do braço do detector são utilizadas as fendas de divergência e recepção e o monocromador para controlar o feixe de raios X. O teste é feito através do software de operação do equipamento.

Ao fim do ajuste entre a fonte e o detector (ajuste 2θ) deve-se iniciar o alinhamento do porta-amostra realizando o ajuste de θ . Para este ajuste a peça “jig” é colocada no lugar do porta-amostra e o teste também é realizado pelo software de operação do equipamento.

III.6.2 – Análise do inchamento dos argilominerais por DRX

Para analisar o inchamento das pastas de argilomineral + solução aquosa, primeiramente foi obtido o perfil de difração da fração fina seca das argilas. Sendo possível uma comparação entre as distâncias interplanares $d(001)$ dos argilominerais secos e em soluções aquosas. As amostras secas foram depositadas no porta-amostra e prensadas por uma lâmina de vidro para manter a superfície plana.

As amostras úmidas são colocadas no porta-amostra, procurando obter uma distribuição homogênea da pasta, sem formação de bolhas ou depressões e nivelado com o porta-amostra. O porta-amostra é colocado no goniômetro e os perfis de difração são obtidos. A partir dos perfis de difração é possível obter as distâncias interplanares e avaliar o inchamento sofrido pela amostra.

Foram analisados seis inibidores comerciais de argila utilizados em bacias petrolíferas pela PETROBRAS em concentrações de massa de 1 a 10% [3]. Estes inibidores foram identificados pelas letras do alfabeto de A a F. Foram analisados também o sal inorgânico cloreto de potássio e os sais orgânicos formiato de sódio (NaCOOH) e formiato de potássio (KCOOH), em concentrações de 0,1 a 1,0 M. Todas as soluções foram utilizadas para avaliar o inchamento das argilas padrão (BSN) e de formações brasileiras (Açu e Sergi).

CAPÍTULO IV

IV Resultados

Neste capítulo serão apresentados os testes realizados para alinhamento do difratômetro, os resultados da avaliação da eficiência dos inibidores comerciais de argila e a análise do inchamento dos argilominerais em soluções orgânicas e inorgânicas.

IV.1 – Testes no difratômetro

Para iniciar as análises dos argilominerais no equipamento de difração de raios X é necessário que primeiramente seja realizado testes de alinhamento do difratômetro. A figura IV-1 mostra o pico 2θ obtido para teste de ajuste do braço detector (ajuste 2θ) e os valores apresentados pelo software do equipamento (este teste foi feito por Amorim [3] e não houve necessidade de ser repetido). De acordo com os valores apresentados na figura o pico de 2θ está localizado em $-0,0027^\circ$. Como o módulo da posição do pico está abaixo de $0,005^\circ$ não é necessário fazer nenhum ajuste manual.

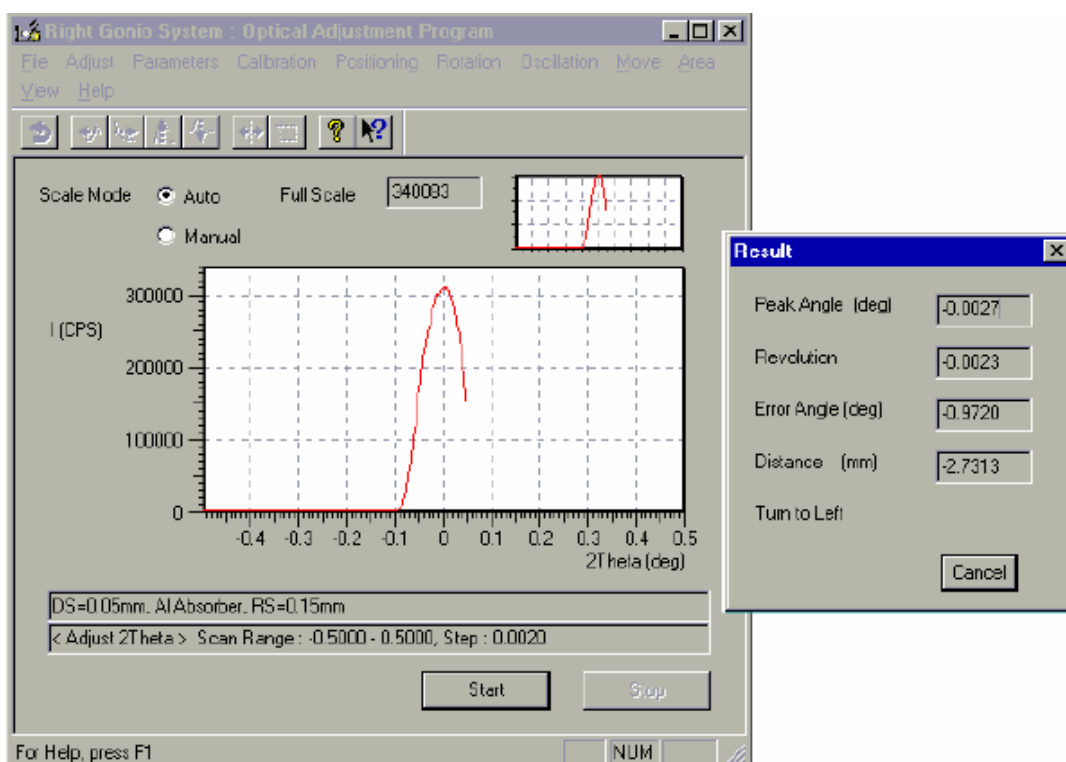


Figura IV-1 – Pico de 2θ obtido no teste de ajuste de 2θ [3]

O teste de alinhamento do porta-amostra (ajuste de θ) teve que ser refeito, para ajuste de intensidade. A figura IV-2 mostra o pico obtido neste teste, na posição de 0,0131. Para corrigir a posição de zero de θ é necessário girar o porta-amostra. Este ajuste é realizado automaticamente pelo software de operação do equipamento.

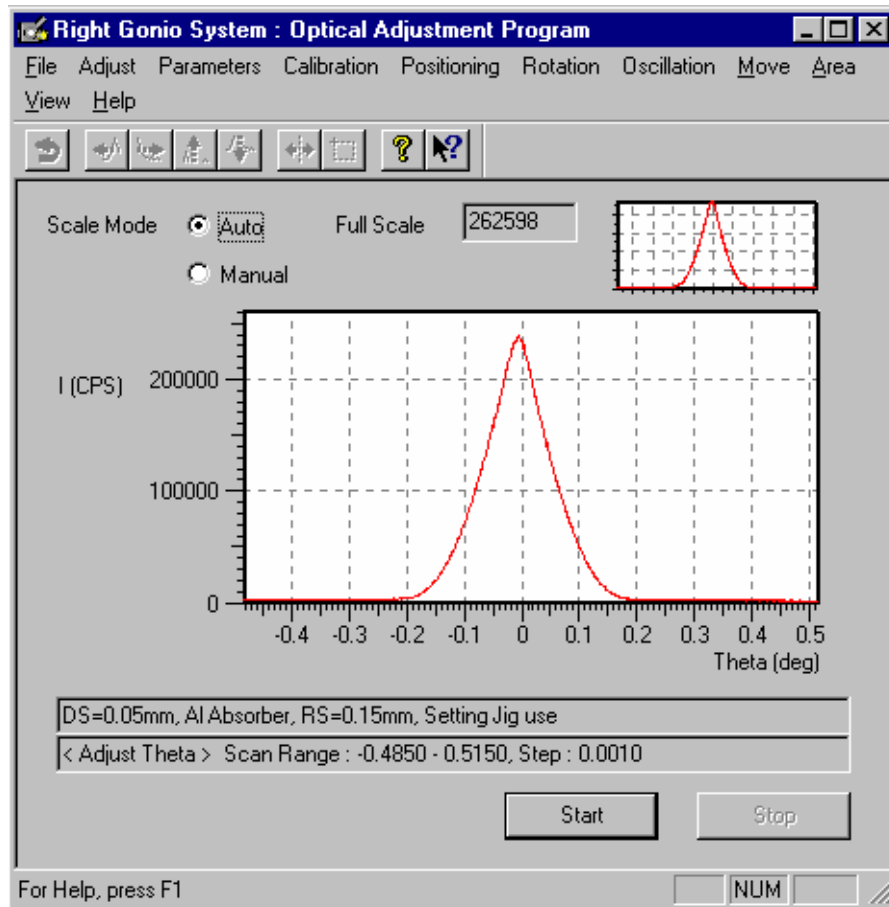


Figura IV-2 – Pico de θ no teste de ajuste de θ

IV.2 – Análise da eficiência dos inibidores comerciais

A primeira etapa deste trabalho foi à realização da análise da eficiência dos inibidores comerciais de argila. Avaliou-se o desempenho de seis inibidores poliméricos catiônicos, que são utilizados nas operações petrolíferas da PETROBRAS. Esta análise foi feita com base no trabalho de Zhou *et al* [19] onde os autores afirmam que através da DRX pode-se determinar a efetividade dos inibidores de argila e a melhor concentração de inibidor, a partir da quantificação da distância interplanar.

Para análise dos inibidores foram utilizadas as argilas descritas na seção III.1. A argila padrão BSN é constituída em 100% de esmectita, argilomineral que sofre grande expansão ao entrar em contato com soluções aquosas. A amostra da formação Sergi é composta pelo interestratificado ilita-esmectita o que torna os picos de difração mais difusos em relação aos perfis encontrados para a argila padrão BSN. A amostra da formação Açú é a que apresenta menor teor de argilomineral expansivo, sendo composta por caulinita, ilita e o interestratificado ilita-esmectita rico em ilita (tabela III.2). Por esta razão os difratogramas da amostra Açú apresentam picos de difração largos e com pouca simetria, no entanto é possível visualizar o inchamento sofrido pela amostra em baixos ângulos.

Nas figuras IV-3, IV-4 e IV-5 são apresentados os perfis de difração da argila padrão BSN e das argilas de formação Sergi e Açú, respectivamente, em soluções aquosas do inibidor A e o perfil de difração da fração fina das argilas seca. A posição do pico, em angstrom (Å), para o material seco foi de: $13,4 \pm 0,2$ para BSN, $12,4 \pm 0,2$ para Sergi e $12,1 \pm 0,2$ para Açú.

A partir das figuras IV-3 a IV-5 é possível notar que os perfis de difração apresentam picos mais simétricos para a argila padrão BSN e mais difusos para as argilas de formação Sergi e Açú, como era esperado. Pode-se observar também, que os picos de difração em baixos ângulos são mais largos. Esse fato ocorre, pois em baixos ângulos o inchamento que está sendo visualizado é o inchamento osmótico, este tipo de inchamento é caracterizado por um intervalo de distribuição de distâncias interplanares (banda de difração) e por um grande aumento nos valores da distância interplanar (001) (maior que 20 Å) [33].

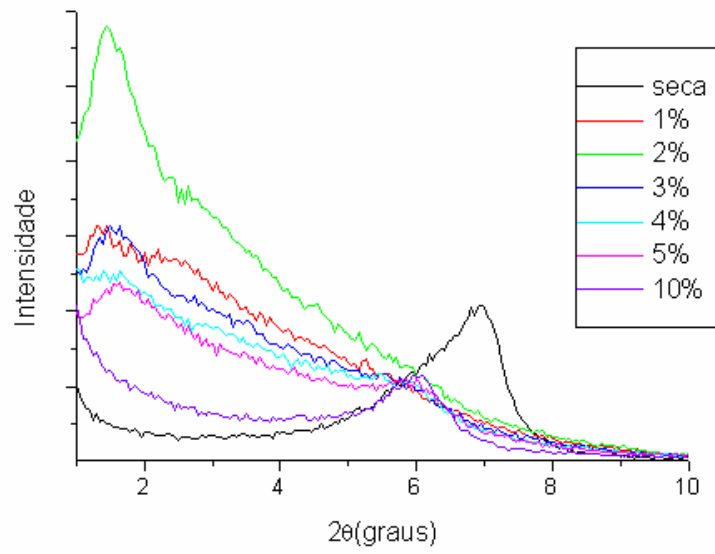


Figura IV-3 – Difratoograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor A

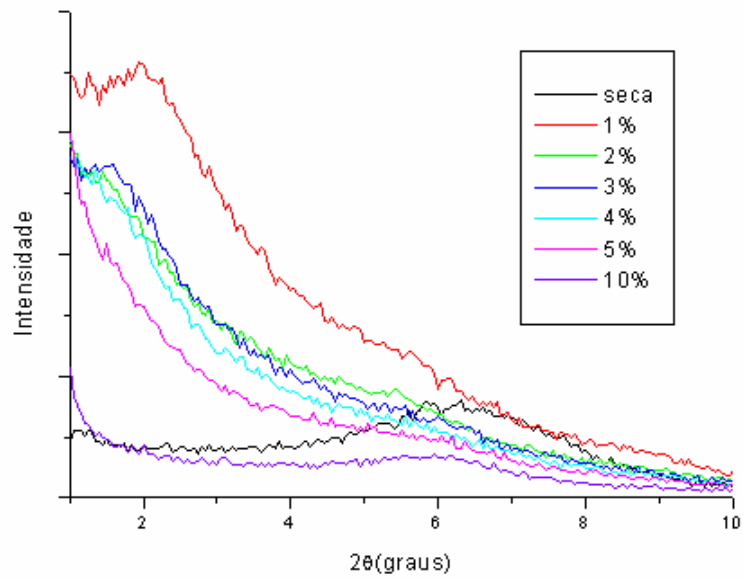


Figura IV-4 – Difratoograma da argila da formação Sergi em solução aquosa do inibidor

A

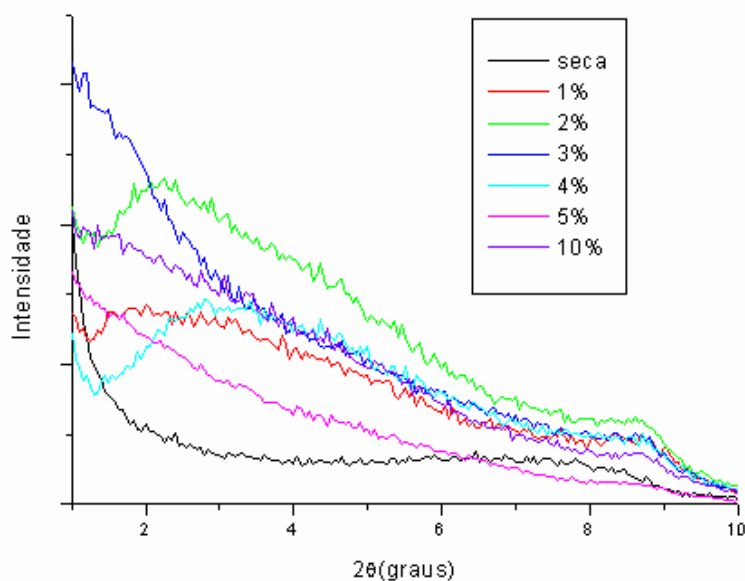


Figura IV-5 – Difratograma da argila da formação Açú em solução aquosa do inibidor A

A tabela IV-1 apresenta os valores das distâncias interplanares das argilas BSN, Sergi e Açú em soluções aquosas do inibidor A. O valor $d(001)$ foi obtido pela posição central da banda de difração e a incerteza foi calculada através do método sugerido por Klug e Alexander [40] para tratamento estatístico de dados das bandas de difração. A partir dos valores da distância interplanar pode-se quantificar a eficiência do inibidor. Considerando as figuras acima e a tabela IV-1 é possível concluir que para concentrações até 4% de inibidor todas as argilas apresentam inchamento osmótico. Devido às diferenças nas composições das amostras o controle do regime de inchamento osmótico se faz em diferentes concentrações do inibidor, em 10% para argila padrão BSN e em 5% para as argilas de formações brasileiras Sergi e Açú. Os valores em destaque na tabela representam a concentração de inibidor em que há controle do inchamento osmótico.

Tabela IV-1 - Valores de $d(001)$ das argilas em soluções aquosas do inibidor A

Concentração	BSN + Inibidor A (Å)	Sergi + Inibidor A (Å)	Açú + Inibidor A (Å)
1%	60,9 ± 4,8	40,3 ± 2,1	32,1 ± 1,5
2%	56,5 ± 4,1	33,2 ± 1,3	30,7 ± 2,8
3%	53,3 ± 3,7	31,2 ± 1,1	24,4 ± 1,7
4%	50,7 ± 3,3	27,2 ± 1,0	22,6 ± 1,5
5%	47,5 ± 2,9	14,8 ± 0,3	10,3 ± 0,6
10%	14,9 ± 0,3	14,8 ± 0,3	10,7 ± 0,2

As figuras IV-6 a IV-8 apresentam os padrões de difração das amostras utilizadas em soluções aquosas do inibidor B.

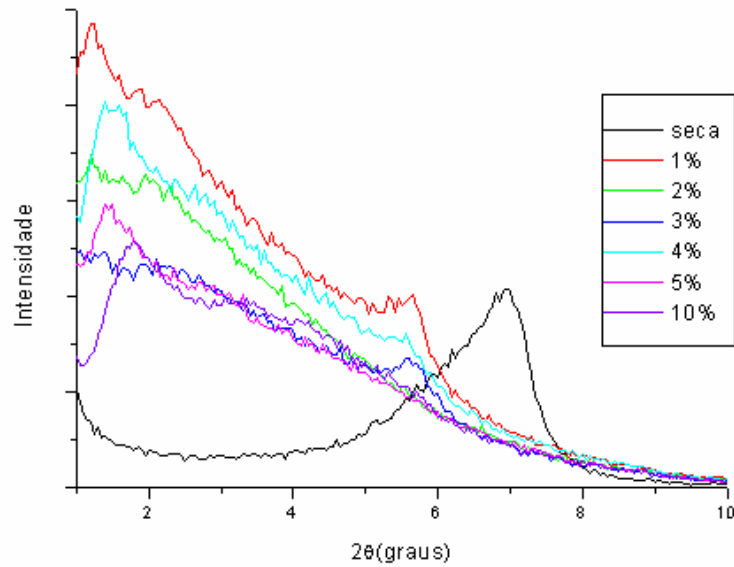


Figura IV-6 - Difratograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor B

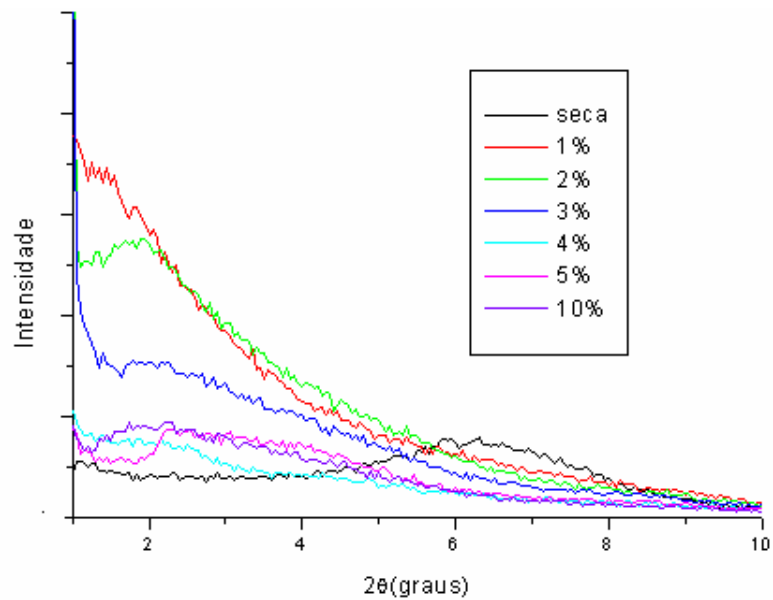


Figura IV-7 - Difratograma da argila da formação Sergi em solução aquosa do inibidor B

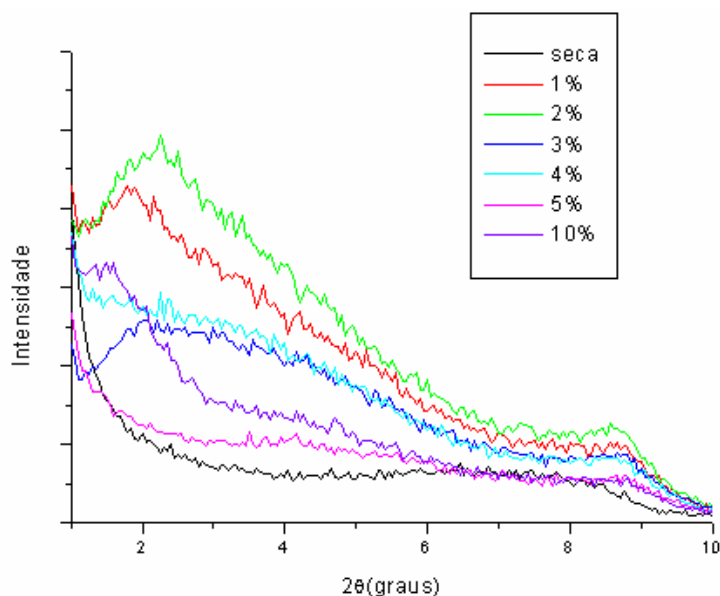


Figura IV-8 - Difratograma da argila da formação Açú em solução aquosa do inibidor B

Segundo Zhou *et al*[19], um bom inibidor de argila deve ser capaz de manter o inchamento abaixo de 20 Å. Observando os gráficos e a tabela IV-2, que mostra as distâncias interplanares obtidas para argila BSN, Sergi e Açú conclui-se que todas as concentrações apresentam regime de inchamento osmótico. O inibidor B não foi capaz de controlar o inchamento osmótico para nenhuma das concentrações empregadas. Estes percentuais de concentração foram escolhidos, pois segundo Amorim [3] o percentual de 4% de inibidor é altamente empregado nos poços de petróleo da Bacia de Campos.

Tabela IV-2 - Valores de d(001) das argilas em soluções aquosas do inibidor B

Concentração	BSN + Inibidor B (Å)	Sergi + Inibidor B (Å)	Açú + Inibidor B (Å)
1%	66,5 ± 5,8	58,1 ± 4,4	43,9 ± 2,5
2%	65,4 ± 5,5	44,6 ± 2,6	38,4 ± 1,9
3%	63,8 ± 5,3	44,1 ± 2,5	34,0 ± 1,5
4%	58,8 ± 4,5	38,0 ± 1,9	23,4 ± 0,7
5%	55,1 ± 4,0	37,6 ± 1,8	21,3 ± 0,6
10%	46,0 ± 2,9	39,2 ± 2,0	22,9 ± 0,7

De acordo com os difratogramas das figuras IV-9 a IV-11, que apresenta as amostras de argila em solução aquosa do inibidor C pode-se observar que este inibidor foi capaz de controlar o regime de inchamento osmótico das amostras analisadas, porém em concentrações bem distintas, dadas às diferenças de composição das argilas. Nestes difratogramas observar-se uma variabilidade de leituras de intensidade de pico, este fato acontece, pois a quantidade de argila no porta-amostra não foi controlada. O fato da quantidade de argila não ter sido controlada não é um agravante para a determinação da eficiência do inibidor ^[18], mas aumenta a quantidade de espalhamento atômico o que causa essas diferenças na intensidade.

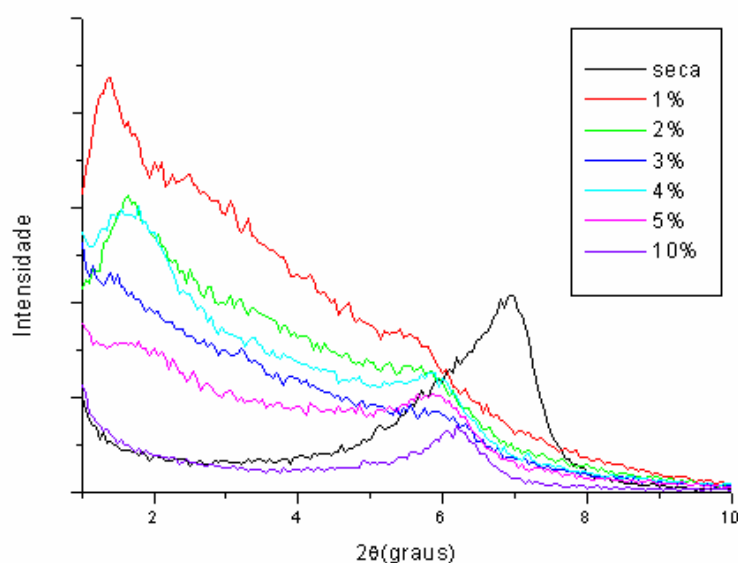


Figura IV-9 - Difratograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor C

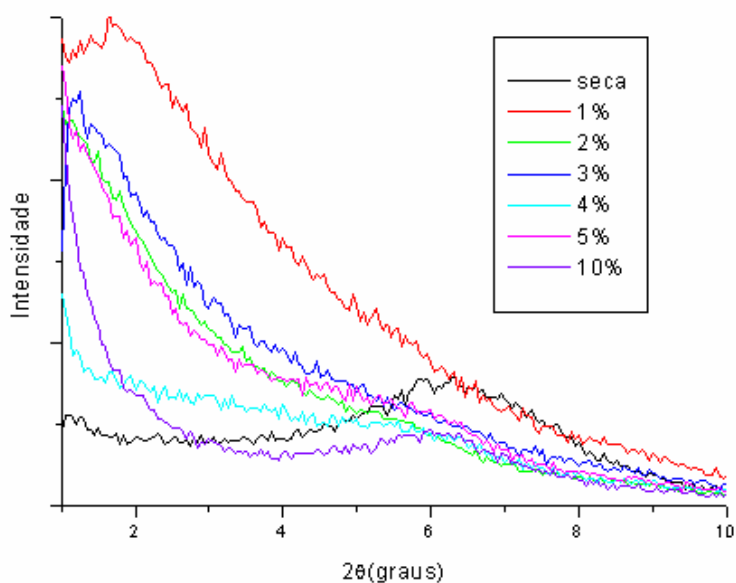


Figura IV-10 - Difratograma da argila da formação Sergi em solução aquosa do inibidor C

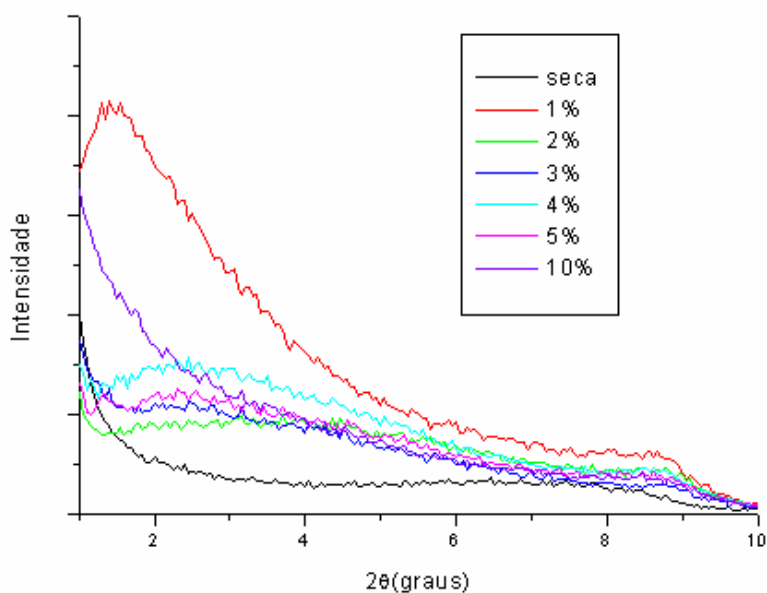


Figura IV-11 - Difratograma da argila da formação Açú em solução aquosa do inibidor C

Os valores das distâncias interplanares obtidas a partir do perfil de difração das figuras IV-9 a IV-11 estão listados na tabela IV-3. O valor em destaque na tabela é a concentração em massa de inibidor, em água destilada, capaz de controlar o inchamento osmótico das amostras.

Tabela IV-3 - Valores de d(001) das argilas em soluções aquosas do inibidor C

Concentração	BSN + Inibidor C (Å)	Sergi + Inibidor C (Å)	Açú + Inibidor C (Å)
1%	58,1 ± 4,4	49,1 ± 3,1	49,0 ± 3,1
2%	48,3 ± 3,0	15,9 ± 0,2	46,5 ± 2,8
3%	57,7 ± 4,4	16,0 ± 0,3	33,3 ± 1,4
4%	49,9 ± 3,2	14,1 ± 0,3	35,1 ± 1,7
5%	45,8 ± 2,7	15,0 ± 0,3	36,1 ± 1,7
10%	14,5 ± 0,3	14,5 ± 0,3	18,2 ± 0,4

As figuras IV- 12 a IV-14 apresentam os difratogramas da amostra de argila padrão BSN em soluções aquosas dos inibidores D, E e F respectivamente. As figuras com os difratogramas das amostras Sergi e Açú estão no Apêndice 1.

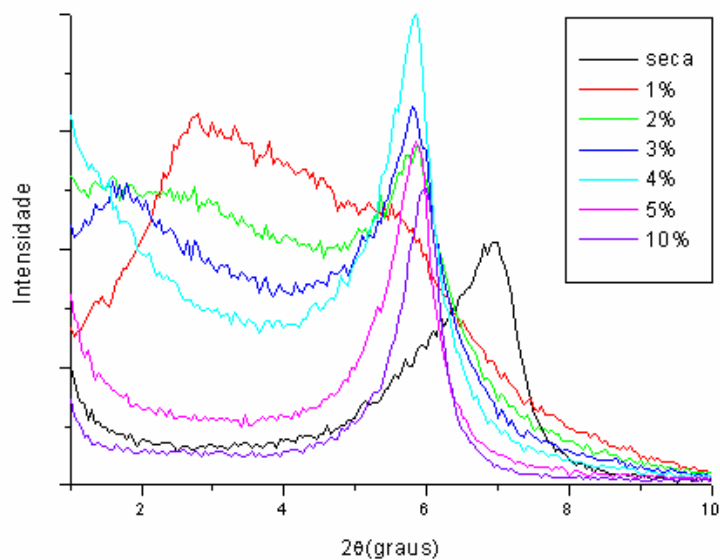


Figura IV-12 - Difratograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor D

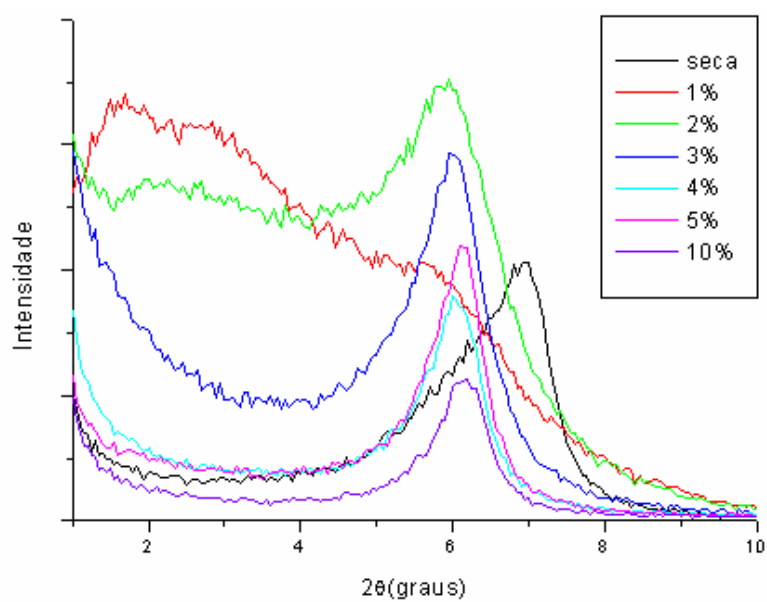


Figura IV-13 - Difratograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor E

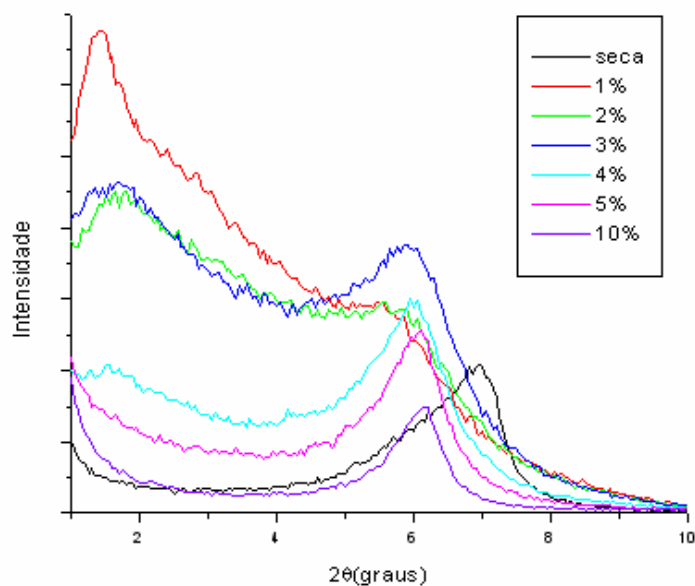


Figura IV-14 - Difratograma da argila padrão BSN em solução aquosa do inibidor F

Pode-se verificar a partir das figuras IV-12 a IV-14 a presença de duas bandas de difração para concentrações onde não houve inibição do inchamento osmótico. Norrish ^[16] e Zhou *et al* [19] observaram em seus trabalhos este comportamento dos argilominerais, apresentando regime osmótico e cristalino ao mesmo tempo. De acordo com os autores, a segunda banda de difração pode ser o resultado do inchamento cristalino sofrido pelas partículas maiores dos argilominerais.

Amorim [3] em seu trabalho insere um outro fator para explicar o aparecimento dos dois regimes de inchamento, ao mesmo tempo, de acordo com seu trabalho o aparecimento desta banda é o efeito de bordas causado por ligações interrompidas nas extremidades das partículas dos argilominerais. Os átomos se rearranjam para estabelecer o equilíbrio e ocorre à formação de outras estruturas, sendo assim as partículas sofrem inchamentos diferentes uma das outras.

Os valores das distâncias interplanares da BSN pra os inibidores D, E e F estão apresentados na tabela IV-4 e os valores em destaque são as concentrações em que ocorreu inibição do regime de inchamento osmótico.

Tabela IV-4 - Valores de d(001) da argila padrão BSN em soluções aquosas dos inibidores D, E e F

Concentração	Inibidor D (Å)	Inibidor E (Å)	Inibidor F (Å)
1%	31,5 ± 1,3	49,0 ± 3,1	58,4 ± 4,4
2%	37,2 ± 1,9	33,3 ± 1,4	49,4 ± 3,1
3%	36,7 ± 2,0	14,9 ± 0,3	47,0 ± 2,9
4%	15,4 ± 0,3	14,8 ± 0,3	14,9 ± 0,3
5%	15,3 ± 0,3	14,6 ± 0,3	14,8 ± 0,3
10%	15,0 ± 0,3	14,7 ± 0,3	14,6 ± 0,3

As tabelas IV-5 e IV-6 apresentam os valores das distâncias interplanares das argilas Sergi e Açú, respectivamente, para os inibidores D, E e F.

Tabela IV-5- Valores de d(001) da argila de formação Sergi em soluções aquosas dos inibidores D, E e F

Concentração	Inibidor D (Å)	Inibidor E (Å)	Inibidor F (Å)
1%	44,2 ± 2,3	42,0 ± 2,3	41,1 ± 2,2
2%	27,6 ± 1,8	15,8 ± 0,3	38,5 ± 1,8
3%	15,8 ± 0,3	14,9 ± 0,3	34,8 ± 1,6
4%	15,4 ± 0,3	14,8 ± 0,3	14,9 ± 5,9
5%	15,5 ± 0,3	14,7 ± 0,3	14,9 ± 0,3
10%	15,4 ± 0,3	14,4 ± 0,3	14,6 ± 0,3

Tabela IV-6 - Valores de d(001) da argila de formação Açú em soluções aquosas dos inibidores D, E e F

Concentração	Inibidor D (Å)	Inibidor E (Å)	Inibidor F (Å)
1%	42,0 ± 2,3	25,3 ± 0,8	43,5 ± 2,4
2%	36,8 ± 1,8	28,0 ± 1,1	41,0 ± 2,2
3%	31,5 ± 1,3	18,8 ± 0,9	43,0 ± 2,4
4%	30,7 ± 1,2	18,6 ± 0,4	40,4 ± 2,1
5%	31,5 ± 1,3	13,7 ± 0,2	33,3 ± 1,4
10%	19,6 ± 0,5	19,8 ± 0,5	14,7 ± 0,3

De acordo com as tabelas IV-5 e IV-6, os inibidores D, E e F foram capazes de controlar o inchamento osmótico dos argilominerais das amostras de argila de formações brasileiras Sergi e Açú. A formação da pasta 5% de concentração do inibidor E com a argila Açú apresentou um valor de distância interplanar abaixo do que era esperado. Foi então confeccionada uma nova pasta e a medida foi repetida (o difratograma obtido está representado no apêndice 2) e apresentou a mesma queda na distância interplanar. Quando a esmectita é colocada em contato com soluções úmidas os cátions trocáveis se hidratam e acarreta no aumento da distância interplanar. Esses cátions são suscetíveis a serem trocados por outros cátions por uma reação química. O inibidor tem a função de controlar este inchamento provocando essa troca catiônica por cátions não hidratáveis, para concentração de 5% do inibidor E o que se apresenta é que essa troca é feita de forma mais eficiente do que para as demais concentrações, mesmo já tendo atingido com 3% de inibidor a concentração em que há inibição do inchamento osmótico.

Todos os inibidores utilizados neste trabalho estavam dentro do prazo de validade e foram cedidos pela PETROBRAS. A tabela IV-7 faz um resumo dos resultados obtidos, apresentando as concentrações de inibidor em que ocorreu mudança do inchamento osmótico para inchamento cristalino.

Tabela IV-7 - Concentração de inibidor comercial em que ocorre mudança no regime de inchamento

Inibidor comercial	BSN	Sergi	Açú
A	10%	5%	5%
B	Não Inibiu	Não Inibiu	Não Inibiu
C	10%	2%	10%
D	4%	3%	10%
E	3%	2%	3%
F	4%	4%	10%

IV.3 - Análise do inchamento dos argilominerais em soluções orgânica e inorgânica

Nesta etapa do trabalho foi realizada a análise do inchamento dos argilominerais das argilas BSN, Sergi e Açú para solução inorgânica cloreto de potássio (KCl) e as soluções orgânica formiato de sódio (NaCOOH) e formiato de potássio (KCOOH).

A figura IV-15 apresenta os perfis de difração da argila BSN em soluções aquosas de KCl. O inchamento osmótico pode ser observado para as concentrações de 0,1 M, 0,2 M e 0,3 M. Nas concentrações de 0,2 M é possível observar a presença do regime de inchamento osmótico e inchamento cristalino. A concentração de 0,3 M é suficiente para inibir totalmente o inchamento osmótico e manter a amostra no regime de inchamento cristalino com distâncias interplanares abaixo de 17 Å. Esta inibição ocorre devido ao fato dos cátions K^+ da solução substituírem progressivamente os cátions trocáveis Na^+ e os íons K^+ adsorvem uma quantidade menor de água.

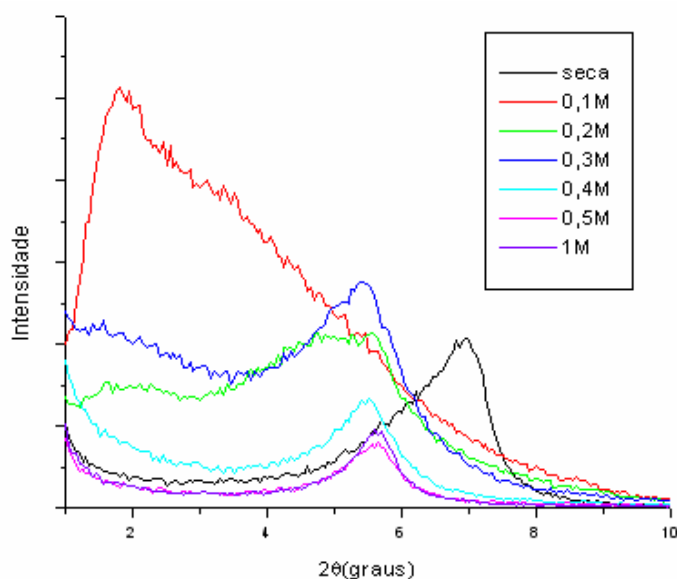


Figura IV-15 - Difratograma da argila padrão BSN em solução aquosa de KCl

As figuras IV-16 e IV-17 mostram os perfis de difração da BSN para soluções aquosas de NaCOOH e KCOOH, respectivamente.

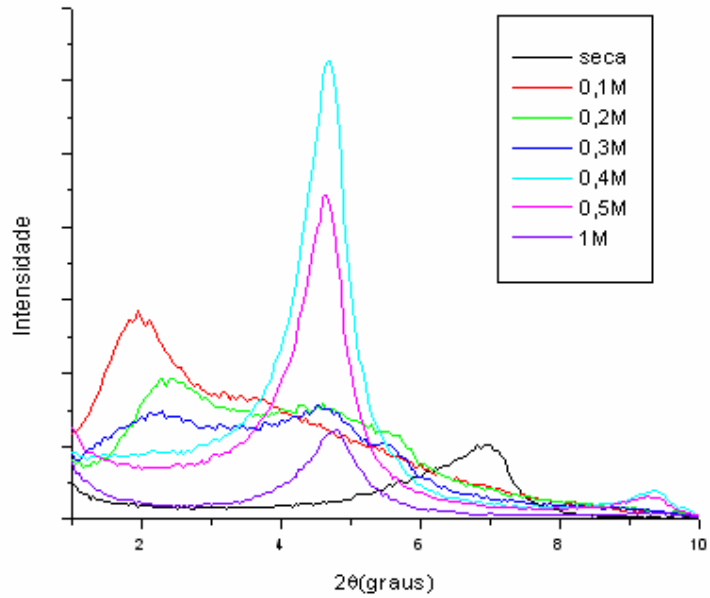


Figura IV-16 - Difratograma da argila padrão BSN em solução aquosa de NaCOOH

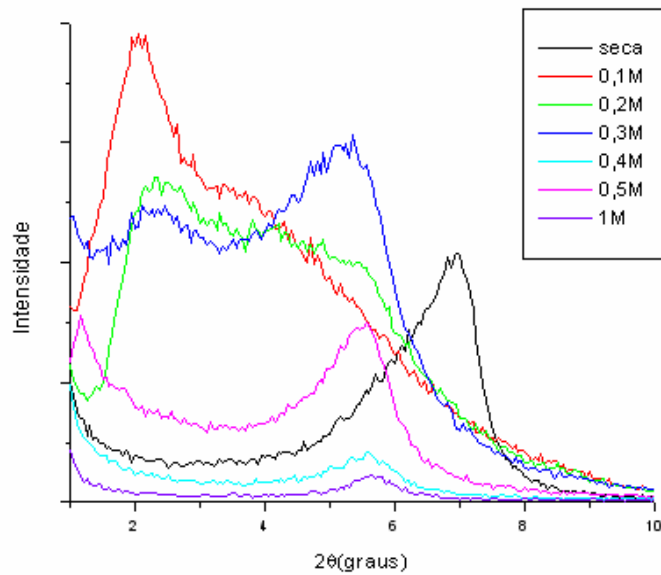


Figura IV-17 - Difratograma da argila padrão BSN em solução aquosa de KCOOH

Nas figuras IV-16 e IV-17 podem ser observados o regime de inchamento osmótico e de inchamento cristalino, os dois regimes podem ser identificados no perfil de difração. A concentração de 0,3 M para KCl, 0,4 M para NaCOOH e de 0,5 M para KCOOH é a concentração de sal a qual os argilominerais passam do regime cristalino para o regime osmótico, que é denominada concentração crítica de sal ou *critical salt concentration* (CSC). A tabela IV-7 apresenta os valores das distâncias interplanares da argila padrão BSN em soluções de KCl, NaCOOH e KCOOH, os valores em destaque nesta tabela representam a CSC.

Tabela IV-8 -Valores de d(001) da argila padrão BSN em soluções de KCl, NaCOOH e KCOOH

Concentração	KCl (Å)	NaCOOH (Å)	KCOOH (Å)
0,1 M	30,4 ± 1,2	40,9 ± 2,2	42,0 ± 2,3
0,2 M	27,2 ± 1,0	36,0 ± 1,7	36,0 ± 1,7
0,3 M	16,6 ± 0,4	33,8 ± 1,9	36,0 ± 1,7
0,4 M	16,3 ± 0,3	19,7 ± 0,5	26,1 ± 0,9
0,5 M	16,0 ± 0,3	19,3 ± 0,5	16,4 ± 0,3
1,0 M	15,9 ± 0,3	18,7 ± 0,4	15,7 ± 0,3

Como previamente explicado, a argila de formação Sergi tem a tendência de apresentar picos de difração semelhantes ao da bentonita sódica, devido à quantidade de esmectita, porém um pouco mais difuso. Observando as figuras IV-18 a IV-20 pode-se perceber que os padrões de difração se assemelham aos obtidos para BSN.

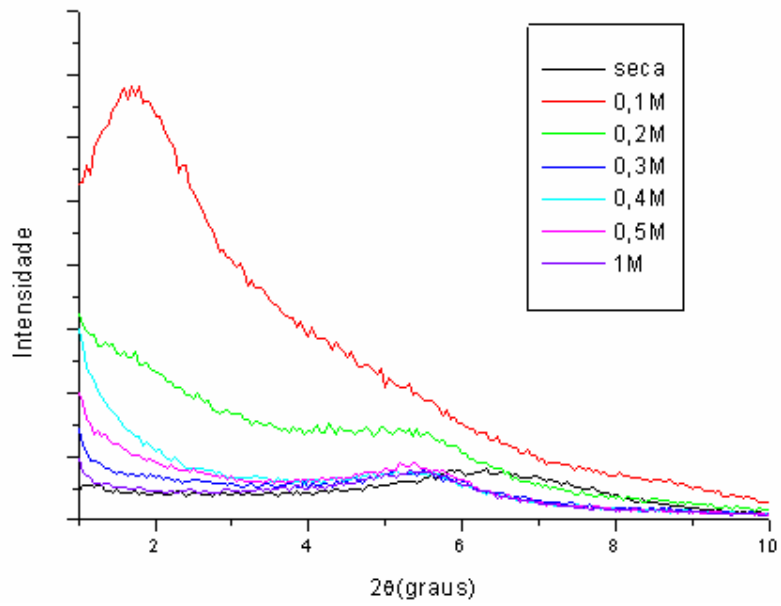


Figura IV-18 - Difratoograma da argila de formação Sergi em solução aquosa de KCl

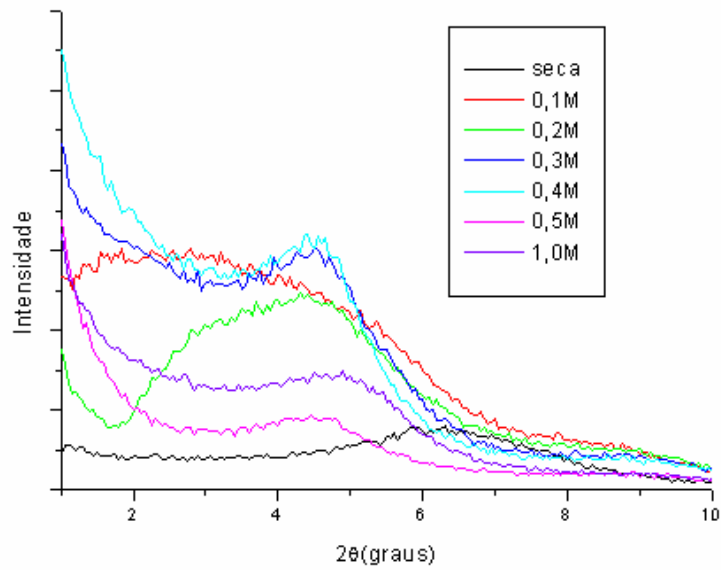


Figura IV-19 - Difratoograma da argila de formação Sergi em solução aquosa de NaCOOH

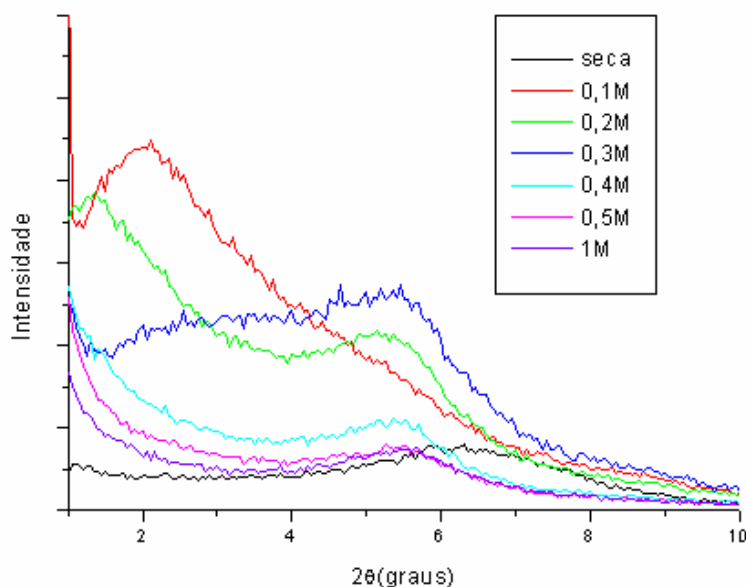


Figura IV-20 - Difratoograma da argila de formação Sergi em solução aquosa de KCOOH

A tabela IV-8 mostra os valores da distância interplanar da argila Sergi em soluções de KCl, NaCOOH e KCOOH. A partir dos dados listados na tabela em conjunto com os difratogramas pode-se observar que para argila de formação Sergi uma solução de 0,3 M das soluções é suficiente para inibir o inchamento osmótico da amostra.

Tabela IV-9 - Valores de d(001) da argila de formação Sergi em soluções de KCl, NaCOOH e KCOOH

Concentração	KCl (Å)	NaCOOH (Å)	KCOOH (Å)
0,1 M	46,2 ± 2,8	50,4 ± 3,3	42,2 ± 2,3
0,2 M	48,3 ± 3,0	36,0 ± 1,7	32,1 ± 1,3
0,3 M	16,3 ± 0,3	19,4 ± 0,5	16,6 ± 0,4
0,4 M	16,5 ± 0,4	19,6 ± 0,5	16,5 ± 0,4
0,5 M	16,4 ± 0,4	15,2 ± 0,3	16,3 ± 0,3
1,0 M	16,5 ± 0,4	18,1 ± 0,4	16,2 ± 0,3

Nas figuras IV-21 a IV-23 mostram os difratogramas obtidos da amostra Açú para KCl, NaCOOH e KCOOH, respectivamente. A argila de formação Açú é a que apresenta menor teor de inchamento, porém é possível visualizar nos difratogramas bandas de difração compatíveis com inchamento osmótico. Observando a tabela IV-9 onde constam os valores das distâncias interplanares da argila Açú em soluções de KCl, NaCOOH e KCOOH pode-se notar que todas as soluções conseguem atingir o objetivo de controlar o inchamento osmótico e que os valores obtidos estão de acordo com os encontrados para argila de formação Sergi e a argila padrão BSN, levando em consideração suas diferenças de composição.

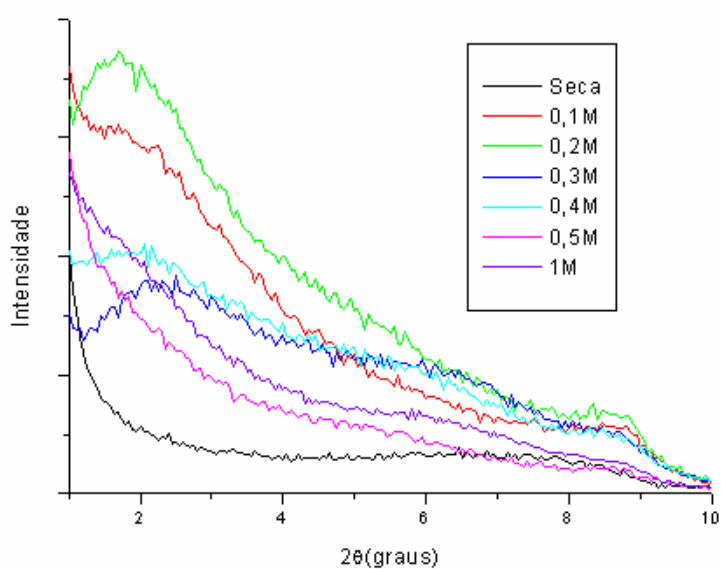


Figura IV-21 - Difratograma da argila de formação Açú em solução aquosa de KCl

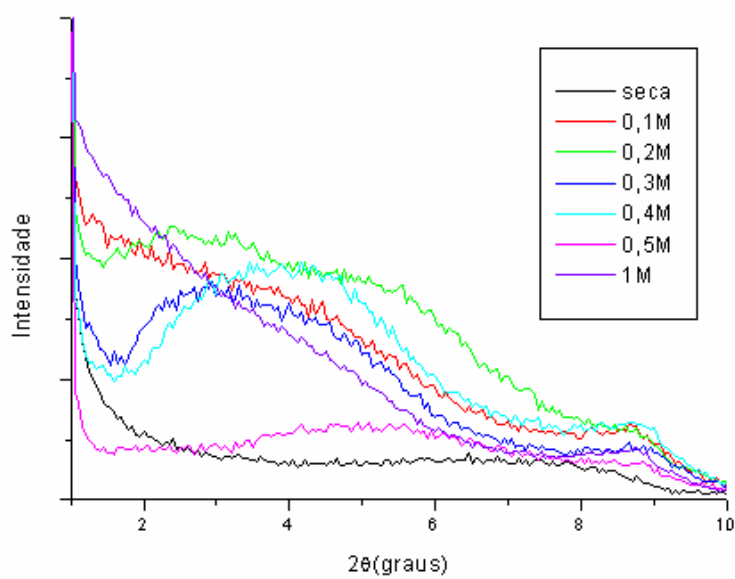


Figura IV-22 - Difratoograma da argila de formação Açú em solução aquosa de NaCOOH

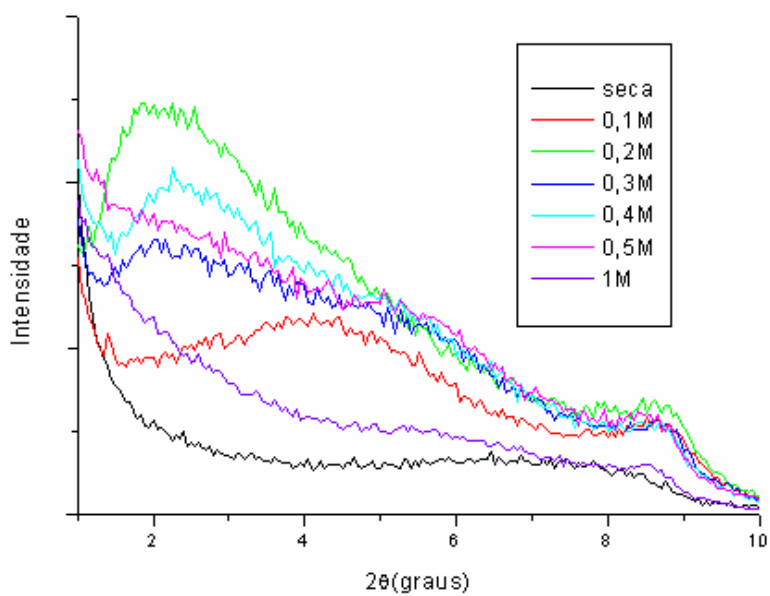


Figura IV-23 - Difratoograma da argila de formação Açú em solução aquosa de KCOOH

Tabela IV-10 - Valores de d(001) da argila de formação Açú em soluções de KCl, NaCOOH e KCOOH

Concentração	KCl (Å)	NaCOOH (Å)	KCOOH (Å)
0,1 M	38,7 ± 1,9	67,8 ± 6,0	43,1 ± 2,4
0,2 M	33,9 ± 1,5	49,4 ± 3,2	36,0 ± 1,7
0,3 M	30,1 ± 1,3	34,4 ± 1,5	35,3 ± 1,6
0,4 M	31,9 ± 1,3	21,3 ± 0,6	31,2 ± 1,3
0,5 M	15,6 ± 0,3	18,0 ± 0,4	17,1 ± 0,4
1,0 M	15,3 ± 0,3	17,3 ± 0,4	15,3 ± 0,3

A tabela IV-11 mostra os valores de concentração em que ocorreu a mudança do regime de inchamento (CSC) para cada sal e argila analisados.

Tabela IV-11 - Concentração de sal em que ocorre mudança no regime de inchamento

Sal	BSN	Sergi	Açú
KCl	0,3 M	0,3 M	0,5 M
NaCOOH	0,4 M	0,3 M	0,5 M
KCOOH	0,5 M	0,3 M	0,5 M

As figuras IV-24 a IV-26 apresentam os gráficos do regime de inchamento da argila BSN em soluções de KCl, NaCOOH e KCOOH, respectivamente. Nestes gráficos a distância interplanar, obtida a partir da tabela IV-7, é mostrada como função do inverso da raiz quadrada das concentrações utilizada nas confecções das pastas.

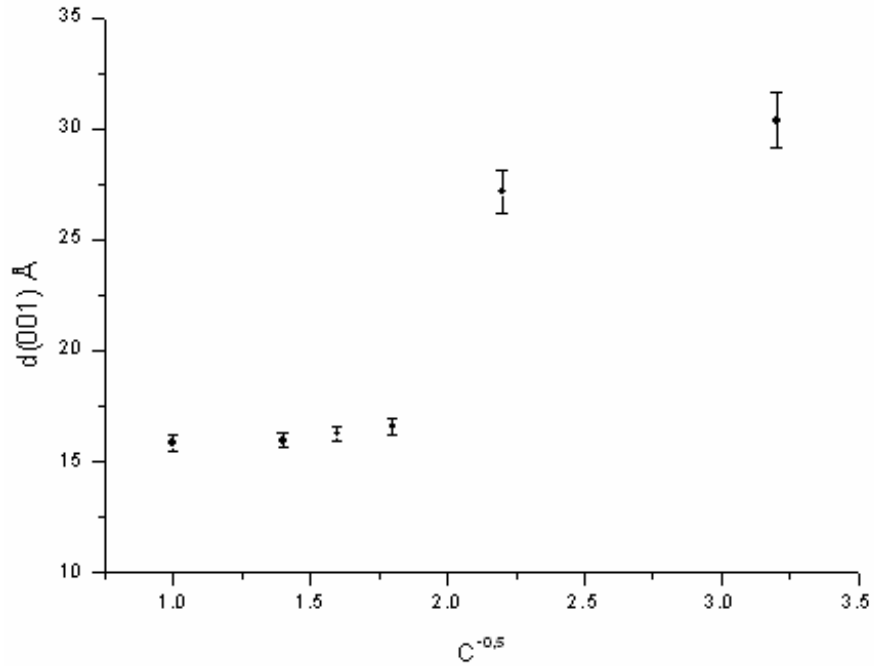


Figura IV-24 – Variação da distância interplanar com a concentração de KCl na BSN.

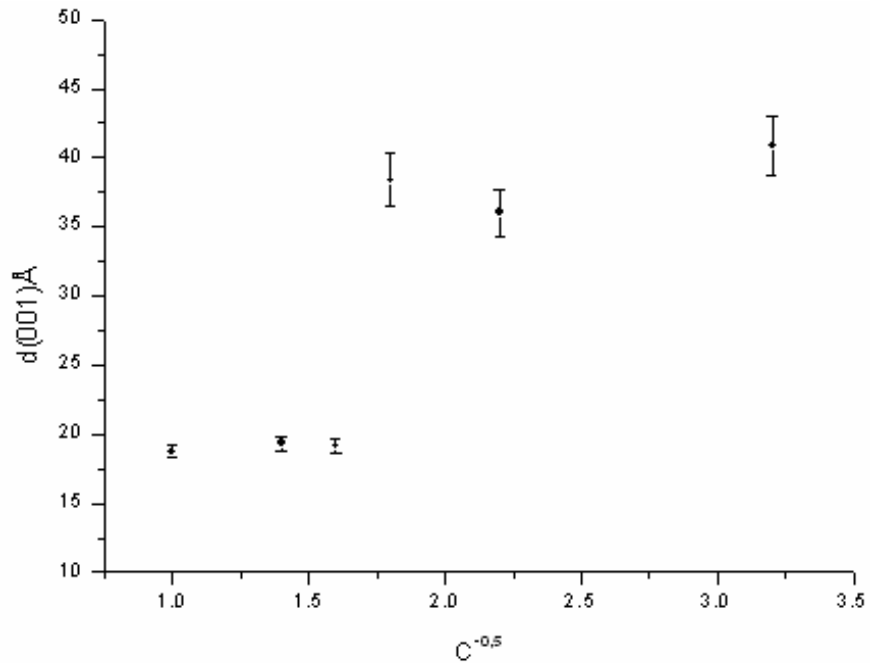


Figura IV-25 – Variação da distância interplanar com a concentração de NaCOOH na BSN

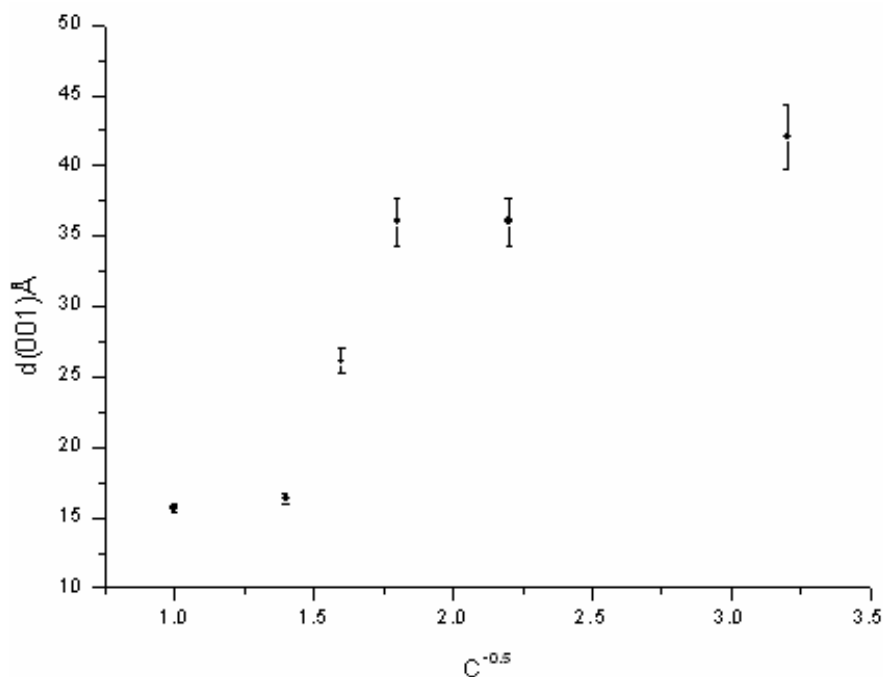


Figura IV-26 – Variação da distância interplanar com a concentração de KCOOH na BSN

Os gráficos das figuras IV-24 a IV-26 estão em concordância com o encontrado por Mohan et al ^[25]. As figuras IV-24 a IV-26 mostram que há uma passagem brusca do regime de inchamento cristalino para o regime de inchamento osmótico. Os valores da distância interplanar se mantêm muito próximos até uma determinada concentração (CSC), onde ocorre uma descontinuidade e os valores das distâncias interplanares sofrem um aumento elevado, apresentando a partir desta descontinuidade um comportamento praticamente linear com o inverso do quadrado da concentração do sal na solução.

Os gráficos incluem as incertezas das medidas obtidas através do método sugerido por Klug e Alexander [40]. A incerteza da distância interplanar aumenta para baixos ângulos e esse fato pode ser constatado observando a incerteza apresentada pelos últimos pontos dos gráficos. Matematicamente pode-se observar a tendência do aumento da incerteza para baixos ângulos diferenciando a lei de Bragg.

No apêndice 1 estão os gráficos da distância interplanar em função do inverso da raiz quadrada da concentração de KCl, NaCOOH e KCOOH, para as argilas de formação Sergi e Açú, onde os gráficos apresentaram o mesmo comportamento obtido pela argila bentonita sódica natural, como era esperado.

CAPÍTULO V

V Conclusões

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a eficiência de seis inibidores comerciais poliméricos catiônicos, do sal inorgânico cloreto de potássio e dos sais orgânicos formiato de sódio e potássio no controle do inchamento osmótico de três tipos diferentes de argilas, a argila bentonita sódica natural e as argilas de formações brasileiras Sergi e Açú utilizando para isso o método de difração de raios X a úmido.

O grupo das esmectitas saturadas com sódio, utilizada neste trabalho como argila padrão, é conhecido como o mais problemático nas operações de perfuração de poços de petróleo. As esmectitas ao expandirem causam problemas como: encrascamento de broca causado pela limpeza inadequada do poço e que influi diretamente no avanço de perfuração e na produtividade final do poço; outro problema, mais grave, seria estreitamento do poço, o que levaria ao aprisionamento da coluna de perfuração.

Os resultados obtidos experimentalmente indicaram que a difração de raios X é um método eficiente para obter a efetividade dos inibidores comerciais utilizados nas formulações dos fluidos de perfuração. Para obter a efetividade destes inibidores por essa técnica é necessário quantificar os valores da distância interplanar, pois o inchamento dos argilominerais é o resultado direto do aumento do espaçamento basal entre as camadas dos argilominerais. Um bom inibidor deve manter a distância interplanar abaixo de 20 Å. Sendo assim, os inibidores comerciais analisados mostraram-se eficiente para controlar o inchamento da bentonita sódica, assim como, os das argilas de formações brasileiras Açú e Sergi. Somente o inibidor B dos seis inibidores comerciais avaliados não foi capaz de inibir o inchamento das amostras de argila, para até 10% de concentração em massa de inibidor, diluído em água destilada.

Na avaliação dos sais orgânicos, formiato de sódio e potássio, pode-se concluir que estes sais são eficientes no controle do inchamento das amostras de argila e que é possível obter a concentração de sal em que o argilomineral passa do regime de inchamento cristalino para o regime de inchamento osmótico, ou seja, a concentração crítica de sal (CSC) das salmouras de formiato de sódio e potássio. Estes sais estão sendo utilizados na composição dos fluidos de perfuração, pois tem demonstrado um grande potencial como estabilizador de argilominerais e preenchem os requisitos técnicos necessários na seleção de fluidos de qualidade como, por exemplo, estabilização de temperatura, ser biodegradável, compatível com os materiais e com os reservatórios e reciclável.

O sal inorgânico cloreto de potássio usualmente aplicado como inibidor de argilas hidratáveis, principalmente na área petrolífera foi avaliado com o objetivo de verificar sua eficiência não somente para a argila BSN que é formada em 100% por esmectita, como também, para as argilas de formação brasileiras que possuem composições diferentes. O potássio tem grande capacidade inibidora impedindo a hidratação das esmectitas, que com a presença do íon K^+ no espaço intercamadas são transformadas em ilitas (argilas não hidratáveis). A tabela IV-7 que apresenta os resultados das distâncias interplanares obtidas para a bentonita sódica mostra que o cloreto de potássio a partir da CSC é eficiente na inibição e controle do regime de inchamento osmótico e as tabelas IV-8 e IV-9 mostram que o cloreto de potássio é eficiente sim no controle do inchamento osmótico das argilas de formações brasileiras Sergi e Açú. Sendo assim, os sais de potássio tornam-se uma alternativa eficiente e de baixo custo para composição dos fluidos de perfuração.

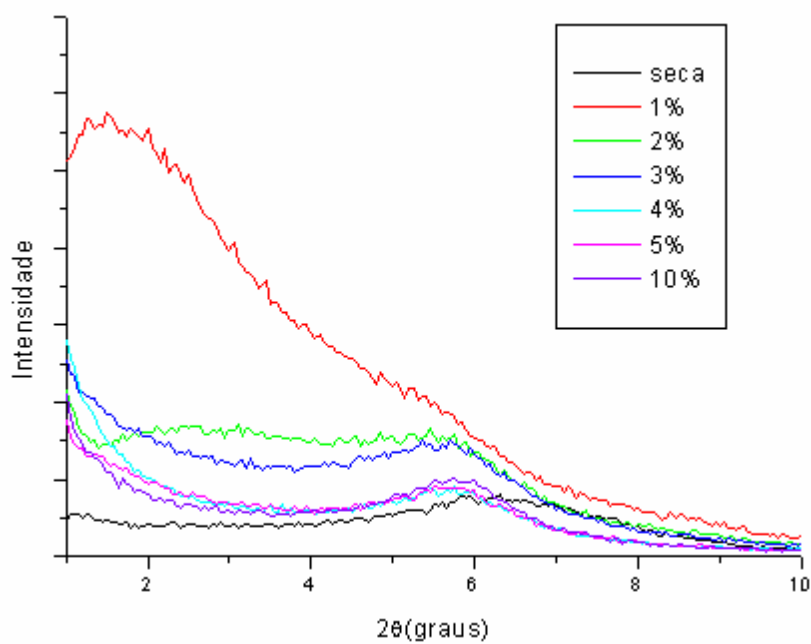
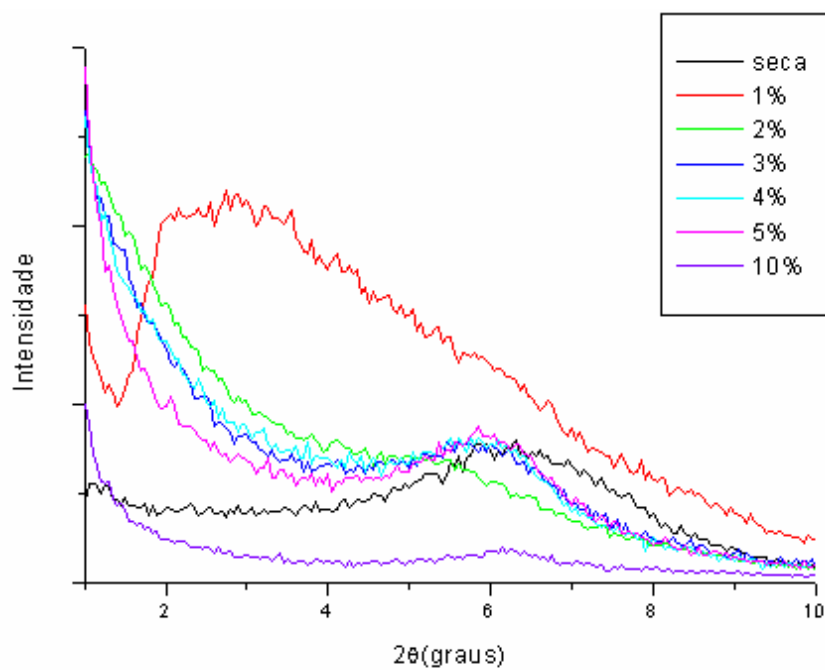
As argilas brasileiras apresentaram comportamento próximo ao da argila padrão, bentonita sódica natural, apresentando magnitudes de inchamento da mesma ordem, porém com picos mais largos e com baixa simetria, devido às diferenças de composição e quantidade de esmectita (argilomineral expansível) em cada amostra, a argila Açú é a que apresenta a menor quantidade de esmectita acarretando em difratogramas com bandas de difração bastante larga. As pastas de argila de formações confeccionadas com soluções dos sais e inibidores comerciais acima da concentração em que há a mudança do regime de inchamento resultaram em difratogramas com argilominerais em regime de inchamento cristalino, mantendo a distância interplanar inferior a 20 Å.

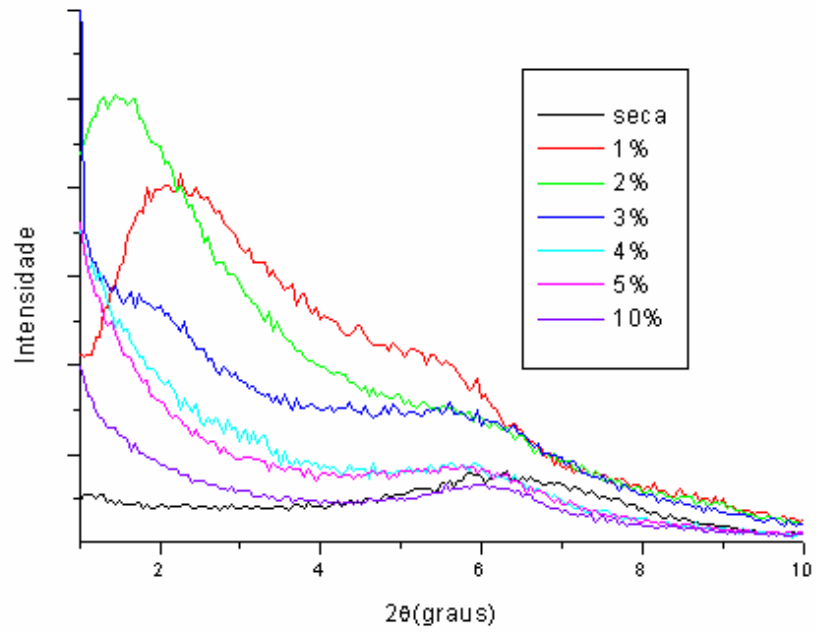
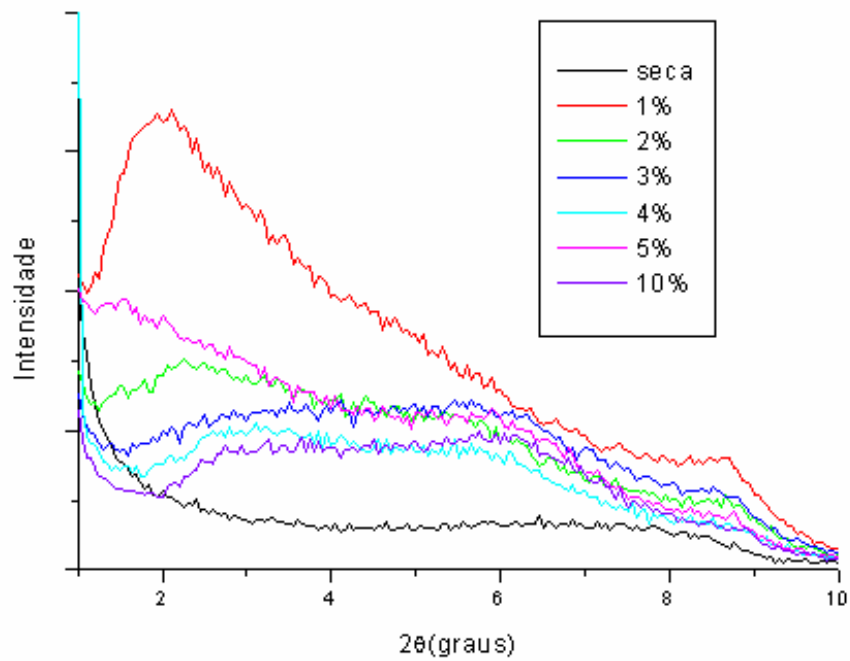
Desta forma, os estudos realizados neste trabalho mostraram que tanto os inibidores comerciais como os sais orgânico e inorgânico são capazes de controlar o inchamento dos argilominerais do grupo das esmectitas minimizando os danos à formação e evitando a redução da permeabilidade das rochas produtoras de óleo e gás. Pode-se concluir que com baixas concentrações de sal ou de produtos químicos inibidores a relação entre inchamento e distância interplanar para inchamento osmótico não é afetada. Somente concentrações mais altas afetam essa relação permitindo ao argilomineral se manter em regime de inchamento cristalino.

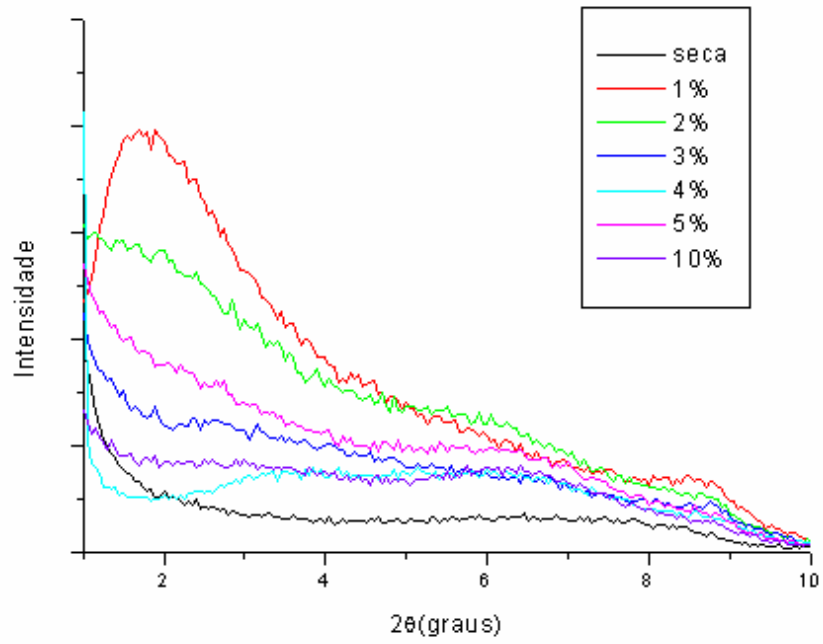
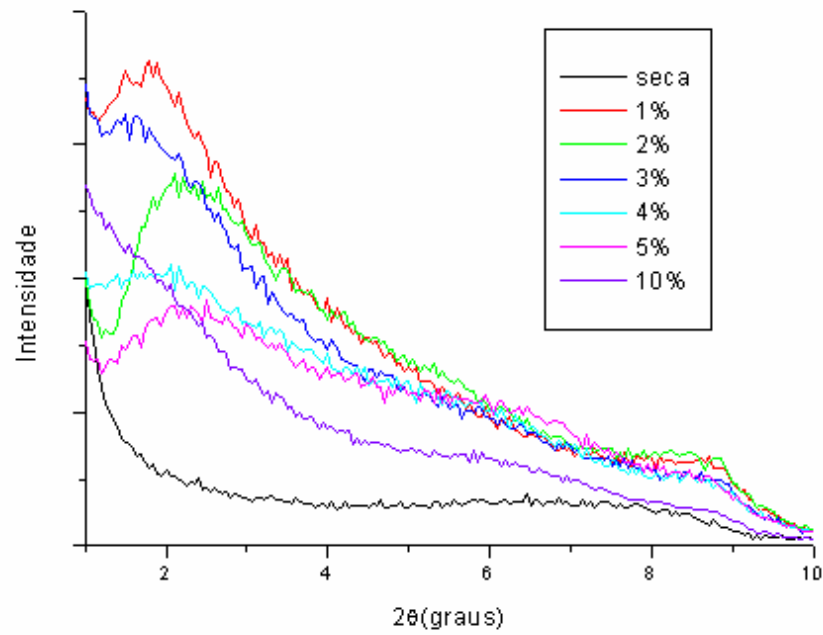
Como sugestão para continuidade dos estudos e obtenção de resultados mais precisos seria a utilização de uma câmara de DRX especial para avaliação do comportamento dos argilominerais expansivos em condições de pressão e temperatura semelhantes às encontradas nos poços brasileiros em águas profundas. Esta câmara está sendo montada em parceria entre o CENPES - PETROBRAS e Laboratório de Instrumentação Nuclear - LIN, que é vinculado ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Nuclear da COPPE-UFRJ. É recomendável também, a realização de um estudo da cinética do inchamento dos argilominerais de formações brasileiras, ao longo do tempo, para avaliar se há alguma mudança considerável no valor da distância interplanar e uma nova avaliação da argila Açú em solução aquosa com os inibidores.

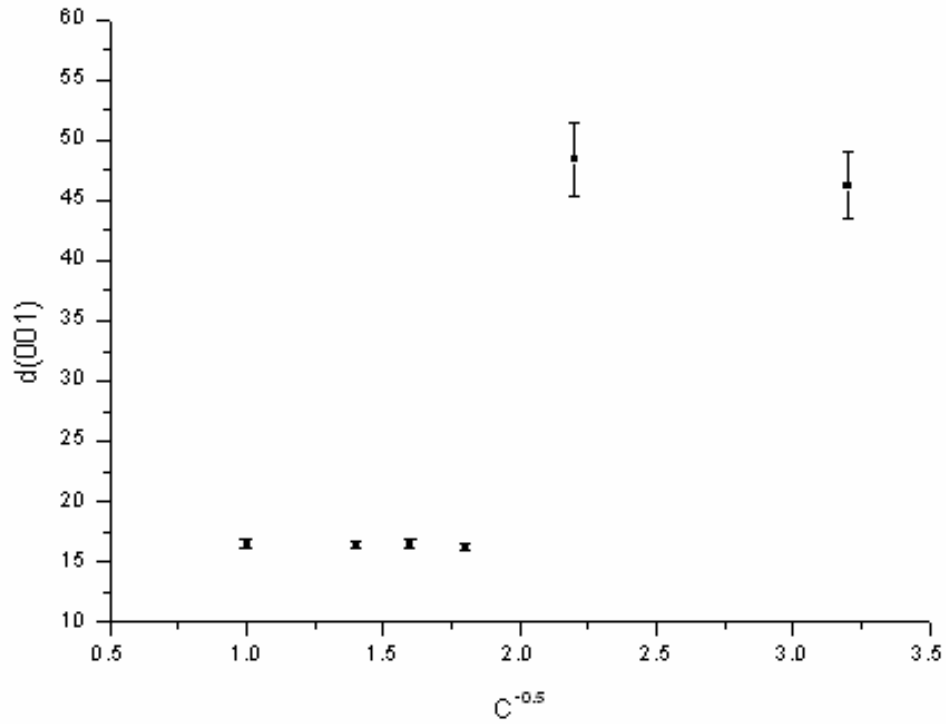
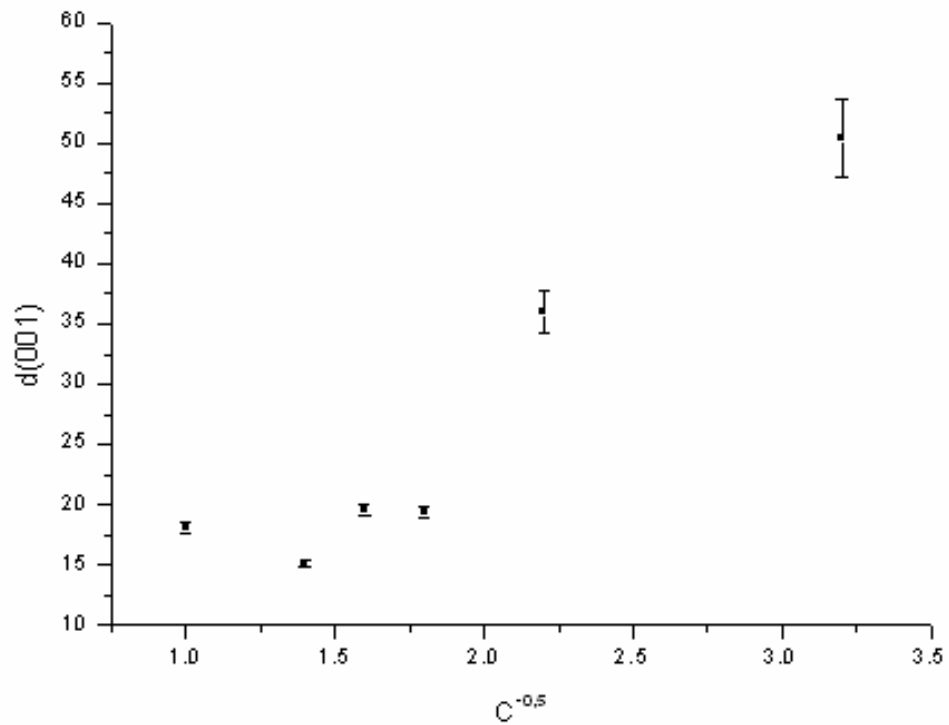
APÊNDICE

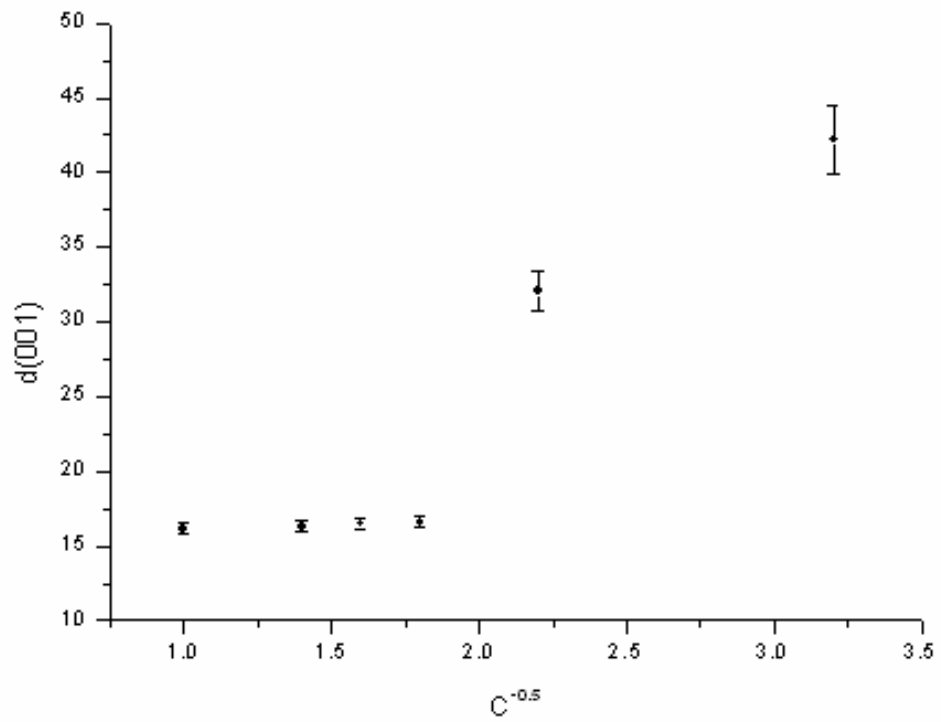
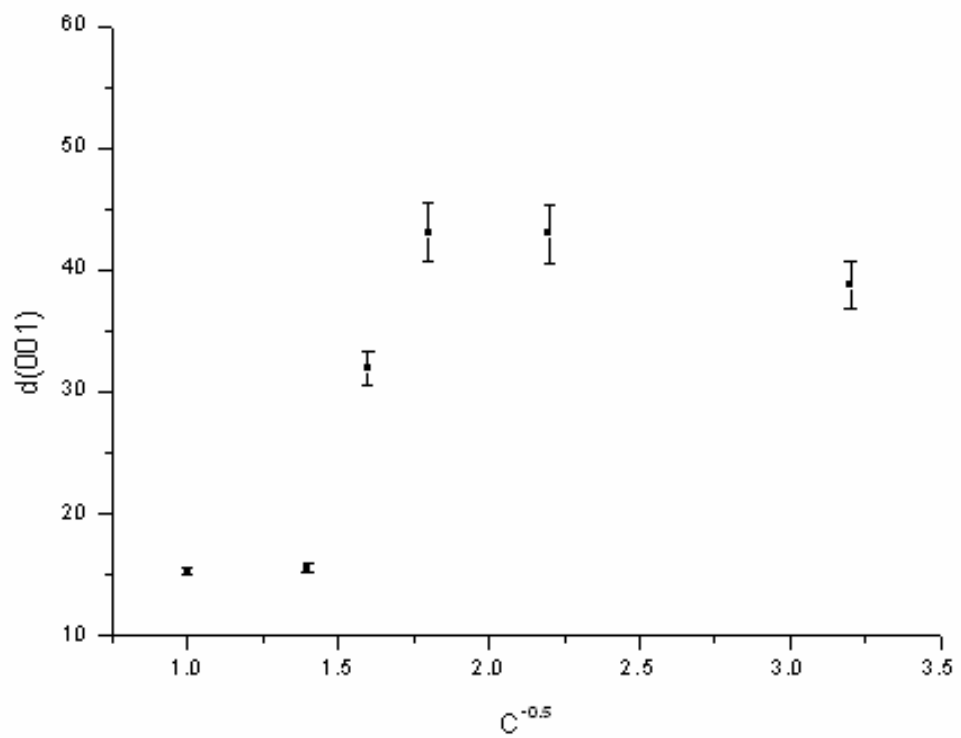
V.1 Apêndice.1 Difratomogramas das argilas de formações brasileiras

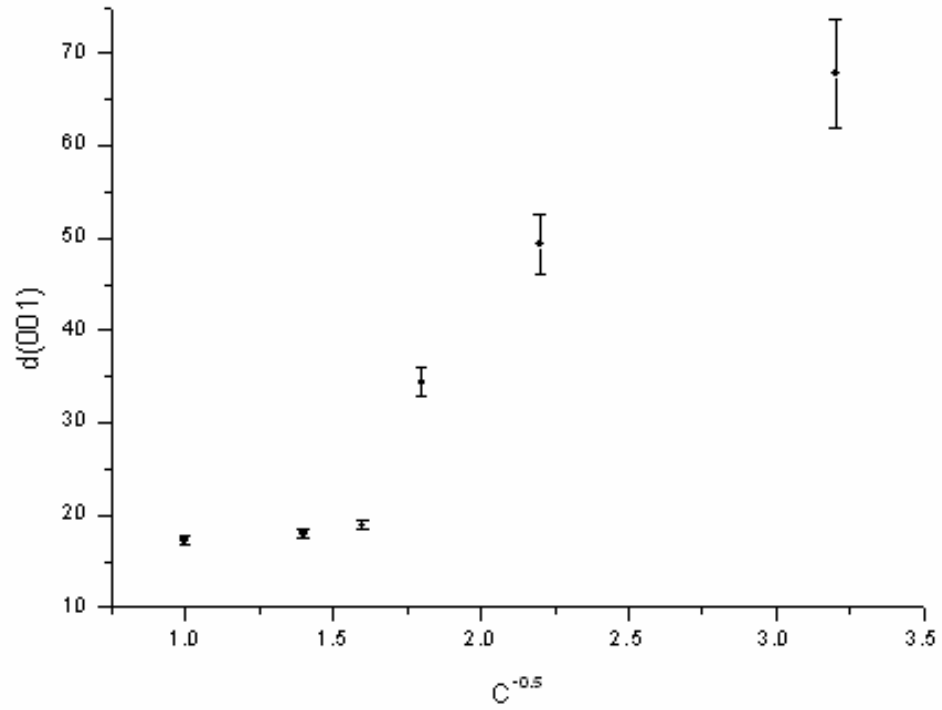
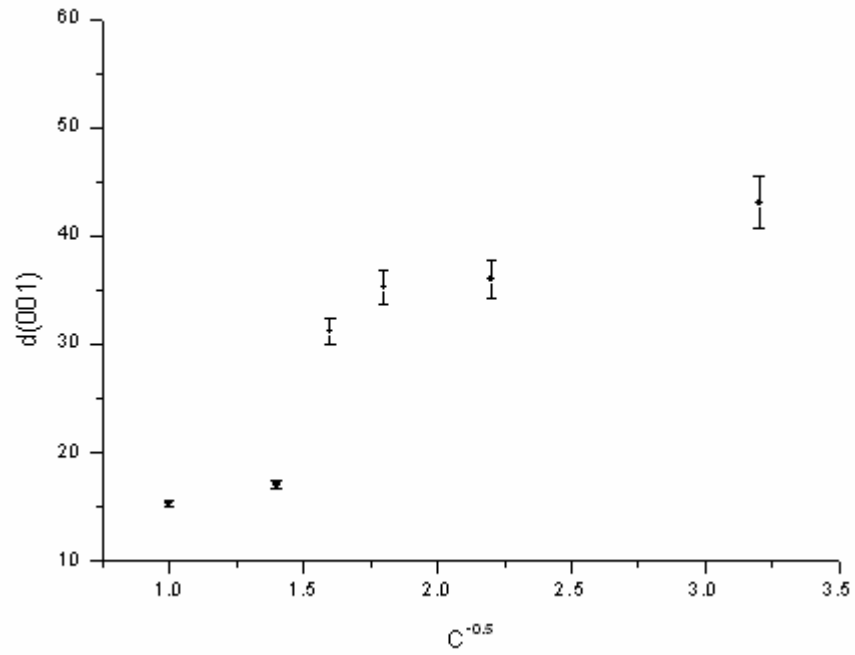
Difratograma da argila Sergi em soluções do inibidor D**Difratograma da argila Sergi em soluções do inibidor E**

Difratograma da argila Sergi em soluções do inibidor F**Difratograma da argila Açú em soluções do inibidor D**

Difratograma da argila Açú em soluções do inibidor E**Difratograma da argila Açú em soluções do inibidor F**

V.1.1 Gráficos do regime de inchamento das argilas de formações brasileiras**Variação da distância interplanar com a concentração de KCl na argila Sergi****Variação da distância interplanar com a concentração de NaCOOH na argila Sergi**

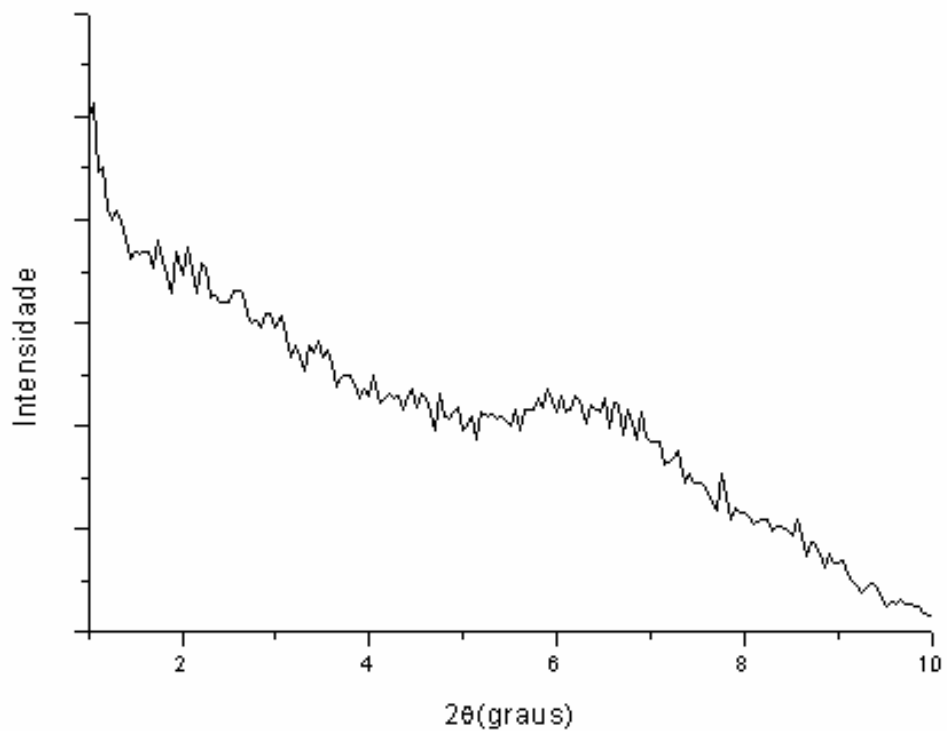
Variação da distância interplanar com a concentração de KCOOH na argila Sergi**Variação da distância interplanar com a concentração de KCl na argila Açú**

Variação da distância interplanar com a concentração de NaCOOH na argila Açú**Variação da distância interplanar com a concentração de KCOOH na argila Açú**

V.2 Apêndice 2 Difratoograma da argila de formação Açú

A argila de formação Açú apresentou para pasta 5% de inibidor E, diluído em água destilada, mais fração fina da argila uma queda brusca da distância interplanar (tabela IV-6) esta medida foi então refeita e o difratograma obtido está representado abaixo. A argila apresentou o mesmo perfil de difração com a mesma queda na distância interplanar ($13,4 \pm 0,2$).

Difratoograma da argila de formação Açú em solução aquosa de 5% do inibidor E



Referências Bibliográficas

- [1] Alves, B. D. “Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da PETROBRAS”, *Geoci*, v.1, n.2, p. 157-175, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1987.
- [2] Lomba, R. F. T.; Sá, H. M. S.; Perez, R. C. *Desenvolvimento de metodologia de testes para avaliação da interação folhelho-fluido de perfuração*, Organic Geochemistry, PETROBRAS,2000.
- [3] Amorim C. G. *Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios X*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2006.
- [4] Pereira, E. “Fluidos e Perfuração: O uso de inibidores de argila como solução de problemas de sondagem”. In: Anais Encontro Nacional de Perfuradores de Petróleo, Recife, 2001.
- [5] Yan, L.; Low, P. F.; Roth, C. B. “Swelling pressure of montmorillonite layers versus H-O-H bending frequency of the interlayer water”, *Clays and Clays Minerals* , v. 44, n. 6, p. 749-756, 1996.
- [6] Zhou, Z. J.; Gunter, W.D.; Kadatz, B.; Cameron, S. “Effect of clay swelling on reservoir quality”, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v.35, n.7, .18-23, 1996.
- [7] BoeK, E.S; Coveney, P.V.; Skipper, N.T. “Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated LI-, Na-, and K-smectites: understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor”, *J.Am.Chem.Soc.*, n.117, p.12608-12617, 1995.
- [8] Cardoso, J. J. B. *Estudo do Inchamento de Bentonitas Sódicas e Avaliação do Desempenho de Inibidores pela Difração de Raios X*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, 2005.
- [9] Howard, S. K. “Formate brines for drilling and completion: state of the art”. In: SPE Annual Technical Conference & Exhibition. Dallas, SPE, n. 30498, p. 483-496, 1995.
- [10] Sydanski, R. D. “Stabilizing clays with potassium hydroxide”. *J.Pet.Tech.*, v.36, p.1366-1374,1984.
- [11] Civan, F. *Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment, and mitigation*. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, USA, 2000.
- [12] Reed, M. G. “Water and steam injectivity retention with calcium chloride pretreatments”, *Producers Monthly*, v. 32, p. 18-19, 1968.
- [13] Ochi, J.; Vernoux, J. F. “Permeability decrease in sandstone reservoirs by fluid injection hydrodynamic and chemical effects”, *Journal of Hydrology*, n. 208, p. 237 – 248, 1998.

- [14] Khalil C. N. “Otimização do uso de cloreto de potássio em fluidos de completção”. XI Seminário de Completção, Rio Grande do Norte, Brasil, 1992.
- [15] Zhou, Z. “Construction and application of clay-swelling diagrams by use of XRD methods”, *SPE Journal*, p.306, 1995.
- [16] Albers A. P. F.; Melchiades F. G.; Machado R.; Baldo J. B.; Boschi A. O. “Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X”, *Cerâmica*, p 34-37, 2002.
- [17] Norrish, K.; Raussell-Colom, J. A. “ Low angle x-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite”, *Clays and Clay Minerals* , Proc. 10th Natl. Conf., Texas, USA, p. 123 – 149, 1963.
- [18] Theisen, A. A.; Haward, M.E. “A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-ray diffraction”, *Soil Science Society Proc.*, paper n.1398, p. 90-91, 1962.
- [19] Zhou, Z.J.; Cameron, S.; Kadatz, B.; Gunter, W.D. “Clay swelling diagrams: their applications in formation damage control”, *SPE Journal*, v.2, p. 99-106, 1997.
- [20] Madsen F. T.; Vonmoods M. M. “The swelling behaviour of Clays”, *Applied clay Science*, p. 143-156, 1989.
- [21] Slade P.G e Quirk J.P., “The limited crystalline swelling of smectites in CaCl₂, MgCl₂ and LaCl₃ solutions”, *Journal of colloidal and Interface Science*, v. 144, n. 1, 1991.
- [22] Slade P.G.; Quirk J.P., Norrish K. “Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge”, *Clays and Clays Minerals*, v.39, n.3, pp 234-238, 1991.
- [23] Shang, C.; Thompson, M. L. “Transmission X-ray diffraction technique for measuring crystalline swelling of smectites in electrolyte solutions”, *Clays and Clays Materials*, v. 43, n. 1, p. 128-130, 1995.
- [24] Zhang, F.; Low, F.P.; Roth, C.B., “Effects of monovalent, exchangeable cations and electrolytes on the relation between swelling pressure and interlayer distance in montmorillonite”, *Journal of colloidal and Interface Science*, v.173, pp.34-41, 1995.
- [25] Mohan K. K; Fogler, H. S. “Colloidally induced smectitic fine migration the existence of microquakes”, *AIChEJ.*, v. 43, n. 3, p. 565-576, 1997.
- [26] Bleicher L. e Sasaki J. M. Introdução à difração de raios X em cristais, Universidade Federal do Ceará, Ceará, Setembro 2000. Disponível em: <http://www.fisica.ufc.br/raiosX>, acesso em: outubro de 2006.

- [27] Tauata L.; Salati I. P. A.; Prinzio R. Di; Prinzio M. A. R. R. Di Radioproteção e Dosimetria: Fundamento, IRD/CNEN, Rio de Janeiro, 5^a revisão, Agosto 2003.
- [28] Cullity, B. D. e Stock, S. R *Elements of x-ray diffraction*. Third edition, Prentice Hall, Inc., USA, 2001.
- [29] Barroso, R. C. *Tomografia computadorizada seletiva usando efeitos de interferência em difração de raios X*, Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, 1997.
- [30] Santos, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. Segunda edição, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, Brasil, 1984.
- [31] Machado, J. C. V.; *Comportamento dos Argilominerais*, Curso de Mineralogia de Argilas, módulo 15, CENPES/ SEN – BA, 1986.
- [32] Bailey, S. W. “Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee”, *Clay Science*, v. 5, p.209-220, 1979.
- [33] Brindley, G. W.; Brown, G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, 1980.
- [34] Norrish, K. “The swelling of montmorillonite”, *Discussions Faraday Soc.*, v.18, p.120-134, 1954.
- [35] Grim, R. E. *Clay Mineralogy*. Second edition, McGraw-Hill Co., New York, 1968.
- [36] Neves, L. E.; “Estudo prático de argilas por difratometria de raios X”, *Boletim técnico da Petrobrás*, pp 123-135, 1968.
- [37] Lucas, F.J. F, “Propriedades e comportamento das bentonitas quando utilizadas em infraestrutura ambientais”, *Geotecnia Ambiental*, VII Congresso Nacional de Geologia, Estremoz, 2006.
- [38] Van Oort, E. “Physico-chemical stabilization of shales”. *Society of Petroleum Engineers Journal*. SPE Paper 37263. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston, pp. 523-538, 1997.
- [39] Aragão, A. F. L.; Aragão, M. C. L. “Tempo de filtração por sucção capilar: ferramenta para otimizar a concentração de eletrólitos inibidores de argilas em fluidos de perfuração”. XIII Exproper, s.1. 1989. pp. 109-123.
- [40] Klug H. P.; Alexander, L. E. *X-ray diffraction procedures*, 2nd edition, Wiley, New York, 966p., 1974.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)