

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Avaliação do comportamento de argila ativada na presença de
água destilada, soluções salinas e inibidores de hidratação catiônicos

Emanuella Layne Ferreira Vidal

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, janeiro de 2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

EMANUELLA LAYNE FERREIRA VIDAL

Avaliação do comportamento de argila ativada na presença de água destilada,
soluções salinas e inibidores de hidratação catiônicos.

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, em cumprimento às exigências para
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Rosangela de Carvalho Balaban

Natal - RN

2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Vital, Emanuella Layne Ferreira.

Avaliação do comportamento de argila ativada na presença de água destilada, soluções salinas e inibidores de hidratação catiônicos / Emanuella Layne Ferreira Vital. Natal, RN, 2009.

95 f.

Orientadora: Rosângela de Carvalho Balaban.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Fluido – Perfuração - Dissertação. 2. Inibidor de hidratação de argilas - Dissertação. 3. Argila – Interação – Água - Dissertação. I. Balaban, Rosângela de Carvalho. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 66.096.5

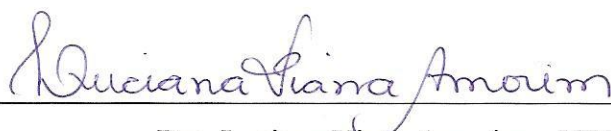
EMANUELLA LAYNE FERREIRA VIDAL

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE ARGILA ATIVADA NA PRESENÇA DE
ÁGUA DESTILADA, SOLUÇÕES SALINAS E INIBIDORES DE HIDRATAÇÃO
CATIÔNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 14 de janeiro de 2009.

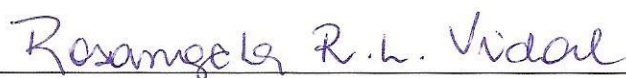
Comissão Examinadora:



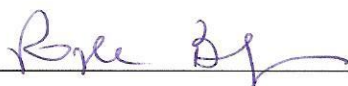
Dra. Luciana Viana Amorim – UFCG



Dra. Marta Costa – UFRN



Dra. Rosângela Regia Lima Vidal – UFRN



Dra. Rosângela de Carvalho Balaban – UFRN (orientadora)

DEDICATÓRIA

*Ao meu esposo Leonardo Mafra e à minha mãe
Maria José.*

AGRADECIMENTOS

A **DEUS**, sobre todas as coisas, por me dar coragem a cada amanhecer, por me ajudar a superar os muitos obstáculos que surgiram durante essa árdua jornada. Pela sabedoria para escrever as linhas que aqui estão contidas.

A minha amada mãe, **MARIA JOSÉ FERREIRA VIDAL**, pelas gotas de suor e lágrimas que derramou, para que eu pudesse ter um futuro melhor, a minha eterna gratidão.

Ao meu esposo, **LEONARDO MAFRA BEZERRIL**, pelo incentivo, e por me mostrar que eu posso ir cada vez mais longe, só basta querer.

A minha orientadora **ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN** por ter confiado em mim, pelo incentivo e atenção, dando-me suporte para concluir esse trabalho.

A minha irmã em Cristo, **TELMA LÚCIA PITANGA SANTOS** e seu esposo **NILTON SANTOS**, por me ensinarem, através de seus exemplos de vida, que tudo podemos naquele que nos fortalece. Pelas palavras de afeto, carinho e atenção cedidas a minha pessoa, dedico esta conquista.

Aos meus grandes colegas de trabalho **BRUNO** e **MAURÍCIO** pelo apoio e ajuda na execução dos testes e interpretação dos dados. E a todos os meus amigos e colegas do **LAPET**, em especial a **Alexsandra**, **Rosangela Vidal**, **Jeanne**, **Ana Maria**, **Fabio**, **Marta Costa**, **Ítalo**, **Bruna**, **Oldemar**, **Jaciara**, **Ruza Gabriela**, pela amizade e por me ajudarem nas atividades desenvolvida neste trabalho e nas dificuldades pessoais, a eles dedico todo meu carinho.

A todos os meus colegas de pós-graduação da **UFRN** que me acolheram tão calorosamente no decorrer desses dois anos.

À **PETROBRAS S.A.** e a **CAPES** por propiciar os recursos e as condições necessárias à realização deste trabalho.

RESUMO

O inchamento das argilas, quando em contato com o fluido de perfuração, tem sido um dos maiores vilões na perfuração de poços de petróleo. Aproximadamente 50 % das argilas que constituem um folhelho se expandem facilmente na presença de moléculas de água. Na perfuração de camadas geológicas contendo folhelhos hidratáveis, quando é viável a utilização de fluidos à base de água, há a necessidade de utilização de inibidores de inchamento de argilas. Estes inibidores evitam que os sólidos perfurados incorporem-se ao fluido, e impedem o inchamento e o desmoronamento das paredes dos poços. Esta dissertação teve como objetivo realizar um estudo sobre o comportamento sinérgico de inibidores de hidratação de argila quando associados aos sais de NaCl e KCl. Foram analisadas três amostras de inibidores de inchamento de argila comerciais, INIB A, INIB B e INIB C. Cada inibidor foi caracterizado quanto ao teor de cloreto e de matéria ativa. Para avaliação da interação água-argila na presença dos diversos fluidos, amostras de argila ativada foram submetidas a testes de capilaridade no CST (*Capillary Suction Timer*) e de inchamento no LSM (*Linear Swell Meter*). Para melhor interpretação dos resultados, foi empregada análise estatística experimental (DOE), por metodologia de resposta de superfície (RSM), através do programa MODDE 7.0TM da Umetrics, em que se levou em consideração o tipo, a concentração dos inibidores de inchamento e o tempo de contato com a argila. A análise dos resultados comprovou as diferenças de eficiência entre os inibidores empregados e que misturas dos inibidores com sais são mais eficientes que os produtos individualmente. Entretanto, para operações de campo, outros parâmetros devem ser levados em consideração, tais como custo, exigências dos órgãos ambientais e tempo de atuação do produto.

Palavras-chaves: Fluido de perfuração. Inibidor de hidratação de argilas. Interação argila-água.

ABSTRACT

The clay swelling is today one of the major problems during the well drilling. Nearly 50% of clays that constitute shale expand easily in the presence of water molecules. During the drilling of a geological formation containing swelling clays, when is feasible the use of water –base fluids, it is necessary to apply clay inhibitors. This avoids the incorporation of the cutting to the drilling fluid which is responsible for the wall swelling and crumbling. The aim of this work was to evaluate the synergistic behavior that occurs when swelling clay inhibitors are associated to NaCl and KCl salts. Three swelling clay inhibitors samples, INIB A, INIB B and INIB C, were analyzed. Each inhibitor was characterized by the amount of chlorides and active matter content. For the water-clay interaction evaluation in the presence of various fluids, it was used the Capillary Suction Timer (CST, Fann) and Linear Swell Meter (LSM 2000, Fann). For better interpretation of results, a Design of Experiments (DOE, Umetrics MODDE 7.0™) through Result Surface Methodology (RSM) was employed, taking into account the type, the swelling inhibitors concentration and the contact time with the clay. The results showed different efficiencies among the inhibitors employed, and the salt-inhibitors mixtures were more efficient than those products alone. However, for field operation, other parameters should be taking into account, as operational cost, environmental requests and time of application for each product.

Keywords: Drilling fluid. Swelling clay inhibitors. Water-clay interaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação geométrica da estrutura da montmorillonita (LUZ; et. al, 2004).....	19
Figura 2 - Arranjo tetraédrico de silício e oxigênio (OLPHEN, 1963).....	21
Figura 3 - Folha de silicato (OLPHEN, 1963)	21
Figura 4 - Arranjo octaédrico de Al ou Mg com O ou OH (OLPHEN, 1963)	22
Figura 5 - Arranjo octaédrico de Al ou Mg com O e OH (OLPHEN, 1963)	22
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura cristalina das esmectitas. Figura adaptada (CHAGAS, 2005)	23
Figura 7 - Representação esquemática da distribuição de cargas na superfície de uma partícula de argila (GROUNDWATER & ENVIRONMENTAL ENGINEERIN, 2008)	24
Figura 8 - Representação esquemática da folha de silicato tetraédrica (a) e da folha central octaédrica(b) (AMORIM, 2003)	24
Figura 9 - Representação esquemática de uma argila hidratada. Figura adaptada (CHAGAS, 2005)	26
Figura 10 - Representação morfológica de uma partícula coloidal de esmectita (montmorillonita). Figura adaptada (CHAGAS, 2005)	26
Figura 11 - Estrutura química de um sal de amônio quaternário, Brometo de tetraetilamônio (SOLOMONS, 1996)	28
Figura 12 - Esquema de funcionamento do CST	42
Figura 13 - Compactador hidráulico	43
Figura 14 - Linear Swell Meter modelo 2000-FANN	44
Figura 15 - Fluxograma das etapas experimentais empregada para caracterização dos inibidores e da amostra de argila, e os métodos utilizados na avaliação da interação fluido – argila	46
Figura 16 - Resultados experimentais <i>versus</i> resultados numéricos para concentração de 5lb/bbl dos inibidores na presença de KCl	55
Figura 17 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor A, à 5 lb/bbl	57

Figura 18 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor B, à 5 lb/bbl	58
Figura 19 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl na presença do Inibidor C à 5 lb/bbl	59
Figura 20 - Resultados experimentais <i>versus</i> resultados numéricos para concentração de 7lb/bbl dos inibidores, na presença de KCl	61
Figura 21 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor A, à 7 lb/bbl	62
Figura 22 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor B, à 7 lb/bbl	63
Figura 23 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor C, à 7 lb/bbl	64
Figura 24 - Resultados experimentais <i>versus</i> resultados numéricos para a concentração de 9lb/bbl dos inibidores na presença de KCl	66
Figura 25 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor A, à 9 lb/bbl	67
Figura 26 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor B, à 9 lb/bbl	68
Figura 27 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do inibidor C, à 9 lb/bbl	69
Figura 28 - Resultados experimentais <i>versus</i> resultados numéricos para concentração de 5 lb/bbl dos inibidores na presença de NaCl	72
Figura 29 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor A, à 5 lb/bbl	73

Figura 30 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor B, à 5 lb/bbl	74
Figura 31 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor C, à 5 lb/bbl	75
Figura 32 - Resultados experimentais <i>versus</i> resultados numéricos para concentração de 7 lb/bbl dos inibidores na presença de NaCl	77
Figura 33 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor A, à 7 lb/bbl	78
Figura 34 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor B, à 7 lb/bbl	79
Figura 35 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor C, à 7 lb/bbl	80
Figura 36 - Resultados experimentais <i>versus</i> resultados numéricos para concentração de 9 lb/bbl dos inibidores na presença de NaCl	82
Figura 37 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor A, à 9 lb/bbl	83
Figura 38 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor B, à 9 lb/bbl	84
Figura 39 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor C, à 9 lb/bbl	85
Figura 40 - Porcentagem de inchamento linear dos corpos de prova de argila ativada em função do tempo de contato, na presença de água destilada, inibidor B de hidratação de argila, KCl, e fluido de perfuração	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações dos fluidos de perfuração utilizadas nos testes de <i>Linear Swell Meter</i>	45
Tabela 2 - Características dos inibidores quanto à cor, pH e condutividade iônica	47
Tabela 3 - Limites de concentração de cloreto admitidos para estabilizadores de inchamento de argila comerciais e os teores obtidos para os inibidores estudados	48
Tabela 4 - Teor de matéria ativa dos inibidores de inchamento de argila catiônicos	48
Tabela 5 - Viscosidade dos inibidores à 25°C e 7s ⁻¹	49
Tabela 6 - Requisitos necessários para a aceitação de argilas ativadas como agentes viscosificantes e propriedades da argila utilizada (bentonita)	50
Tabela 7 - Tempo de sucção da água em contato com argila e na presença de KCl e NaCl	51
Tabela 8 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 5lb/bbl na presença de KCl	53
Tabela 9 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) à concentração de 5 lb/bbl dos inibidores na presença de KCl	54
Tabela 10 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 7lb/bbl, na presença de KCl	59
Tabela 11 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) para a concentração de 7 lb/bbl dos inibidores, na presença de KCl	60
Tabela 12 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 9lb/bbl, na presença de KCl	64
Tabela 13 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) para a concentração de 9 lb/bbl dos inibidores na presença de KCl	75
Tabela 14 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 5lb/bbl, na presença de NaCl	70
Tabela 15 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) para concentração de inibidor 5 lb/bbl, na presença de NaCl	71
Tabela 16 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 7lb/bbl, na presença de NaCl	75
Tabela 17 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) à concentração de 7 lb/bbl	

dos inibidores na presença de NaCl	76
Tabela 18 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 9 lb/bbl na presença de NaCl	80
Tabela 19 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) à concentração de 9 lb/bbl dos inibidores na presença de NaCl	81
Tabela 20 - Propriedades reológicas, volume de filtrado, pH, MBT e salinidade dos fluidos de perfuração preparados a partir da Tabela 1.....	86

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
42 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 ARGILOMINERAIS	17
2.1.1 Tipos	17
2.1.1.1 Montmorillonita	18
2.2 HIDRATAÇÃO DE ARGILAS	25
2.2.1 Influência dos cátions na hidratação de argila	26
2.3 SAIS DE ANÔNIO QUARTENÁRIO	27
2.4 INIBIDORES DE INCHAMENTO DE ARGILA	29
2.5 FLUIDO DE PERFURAÇÃO	30
2.5.1 Classificação dos fluidos de perfuração	30
2.5.2 Fluido à base de água	31
2.5.3 Os aditivos de fluido de perfuração	32
2.6 INTERAÇÃO FOLHELHO-FLUIDO DE PERFURAÇÃO	34
2.7 ANÁLISE FATORIAL POR RSM	35
3 PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	37
3.2 EQUIPAMENTOS	38
3.3 MÉTODOS	39
3.3.1 Purificação dos inibidores de inchamento de argilas	39
3.3.2 Caracterização dos inibidores de inchamento de argilas	39
3.3.2.1 Teor de cloretos	39
3.3.2.2 Teor de matéria ativa	40
3.3.2.3 Viscosidade	40
3.3.3 Caracterização da argila ativada	40
3.3.3.1 Determinação da viscosidade aparente e plástica, limite de escoamento, filtrado e pH	41
3.3.3.2 Determinação do teor de umidade	41
3.3.4 Avaliação da interação fluido-argila	41

3.3.4.1 Determinação de água livre nas amostras de argila por sucção capilar	41
3.3.4.2 Medidas de taxa de inchamento linear de corpos de prova de argila ativada	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS INIBIDORES DE HIDRATAÇÃO DE ARGILA CATIÔNICOS	47
4.1.1 Determinação do teor de íons cloreto	47
4.1.2 Determinação do teor de matéria ativa	48
4.1.3 Viscosimetria	48
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ATIVADA	49
4.3 AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO FLUIDO – ARGILA	50
4.3.1 Determinação de água livre na presença de KCl e NaCl	50
4.3.2 Determinação de água livre na presença de KCl e os inibidores de hidratação.....	52
4.3.3 Determinação de água livre na presença de NaCl e os inibidores de hidratação .	69
4.3.4 Propriedades dos fluidos de perfuração	86
4.3.5 Taxa de inchamento linear	87
5 CONCLUSÕES	90
REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

Durante a perfuração de poços de petróleo é comum a detecção de camadas constituídas por minerais argilosos de alto grau de hidratação, organizados em pacotes laminares. Quando em contato com a água, os pacotes de argilas se separam à medida que a água penetra no espaço basal. Formações argilosas contendo esmectita são sensíveis à presença de água. Muitas destas formações contêm vários tipos e quantidades diferentes de argilas. Quanto maior a quantidades de esmectita, maior a reatividade na presença de água, devido às ligações intercristalinas relativamente fracas, que permitem a entrada de água ou de outras substâncias polares, o que resulta no acréscimo da distância interplanar ou basal. Este fenômeno é conhecido por expansão ou inchamento (AMORIM, 2006).

A capacidade de argilitos e folhelhos perfurados pela sondagem em absorver água doce do fluido de perfuração é um fator de fundamental importância na segurança, eficiência e qualidade nos processos de perfuração de poços de petróleo (PEREIRA; et al, 2007). Dessa forma, a estabilidade de poços de petróleo vem sendo estudada considerando os aspectos mecânicos e químicos da rocha, principalmente, com relação às interações fluido-folhelho (CORRÊA; et. al, 2004).

O inchamento das partículas de folhelho, quando em contato com fluido aquoso, tem sido considerado o principal vilão no aprisionamento de ferramentas, devido à adsorção de moléculas de água ou íons hidratados solubilizados no meio. Em geral, o teor de argilas hidratáveis no folhelho é superior a 50 %. Como estes argilominerais possuem diferente capacidade de hidratação, a capacidade de certo folhelho adsorver água é função do tipo e quantidade dos argilominerais que o constitui.

Poucas são as rochas sedimentares completamente desprovidas de argilominerais. Os argilominerais presentes nas rochas geradoras de petróleo e em reservatórios, bem como grande parte das rochas selantes (capeadoras), possuem suas propriedades características. Informações sobre o tipo, os teores relativos, a gênese e a maneira como

esses minerais ocorrem nessas rochas são de fundamental importância na exploração de poços de petróleo (ALVES, 1987).

A estabilidade das paredes de um poço é muitas vezes função da interação rocha-fluido. Na perfuração de camadas geológicas contendo folhelhos hidratáveis, quando é viável a utilização de fluidos à base de água (preferenciais devido ao baixo custo e por serem ambientalmente mais apropriados que os sintéticos), há a necessidade da utilização de inibidores de inchamento de argilas, a fim de evitar a incorporação dos sólidos perfurados ao fluido, o inchamento e desmoronamento das paredes dos poços. Por possuírem diâmetros menores que o da água, alojam-se no espaço basal, fixando-se na superfície das folhas de silicato impedindo a entrada de água (MACHADO; OLIVEIRA, 1987; RETZ; et. al, 1991). Chamam-se inibidores de inchamento os compostos químicos capazes de reduzir, de forma eficaz, a hidratação das argilas (SERRA, 2003).

É muito importante diferenciar os produtos químicos destinados a minimizar a hidratação daqueles destinados a promover a estabilidade da argila. Os primeiros referem-se aos inibidores, que apenas impedem que substâncias polares penetrem entre o espaço basal, enquanto que o segundo tem a capacidade de impedir tanto o inchamento da argila como a migração dos finos. Em ambos os processos, o mecanismo de atuação é a fixação da fração catiônica (da estrutura do produto) na superfície negativa da argila, liberando o cátion trocável presente na estrutura da argila (MELLO, 2001).

Os aditivos químicos mais utilizados para inibir a hidratação da argila são de natureza inorgânica, cátions monovalentes, tais como K^+ , Na^+ , e bivalentes, como Ca^{2+} . E para a estabilidade de argilas são utilizados os sais de amônio quaternário. Por se tratarem de produtos caros, os sais de amônio quaternário são geralmente empregados associados aos sais de potássio (KCl) e sódio (NaCl) (VIDAL, 2007). Os cátions desses sais possuem diâmetro menor que o da água e tendem a ficar entre as camadas de argila, evitando, assim, a hidratação da mesma (FARIAS; et al, 2006).

A invasão de fluidos indesejáveis provoca grandes problemas à formação, como o desmoronamento de formações hidratáveis, avaliações equivocadas da formação que está

sendo perfurada, redução do diâmetro do poço e aprisionamento da coluna de perfuração, que contribui fortemente para o processo de prisão diferencial (FARIAS; et al, 2006).

O objetivo principal desta dissertação se constituiu em avaliar o real potencial de inibição de hidratação de argila ativada por estabilizadores comerciais, denominados inibidores de argila, associados aos sais NaCl e KCl. Tendo por objetivos específicos, caracterizar os inibidores de hidratação de argila, determinar a eficiência dos mesmos na inibição de amostras de argila através do método de CST (*capillary suction timer*), e selecionar o inibidor e o sal que apresentassem melhor desempenho quando associados estabelecendo as melhores concentrações para serem utilizadas na confecção de um fluido de perfuração.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ARGILOMINERAIS

Para uma melhor compreensão acerca de argilominerais, é necessário apresentar inicialmente algumas definições fundamentais.

Mineral é um elemento ou composto químico inorgânico que é normalmente cristalino e que se formou como resultado de um processo geológico. Um mineral tem composição química e propriedades cristalográficas bem definidas. Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes. A maioria dos argilominerais é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de 2 μm . Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm; essa faixa recebe o nome de nanométrica. Os termos argila e argilomineral referem-se a materiais encontrados na natureza (COELHO; SANTOS, 2007).

2.1.1 Tipos

Os principais tipos de argilominerais são: ilitas, caolinitas, atapulgitas, cloritas e esmectitas. Os dois primeiros são constituídos por partículas em forma de placas, e não há formação de malha e nenhuma molécula de água pode penetrar, ou seja, não se expandem na presença de água ou substâncias polares. A energia coesiva existente entre suas camadas tem origem, principalmente, em forças eletrostáticas, reforçadas, contudo, por forças atrativas de van der Waals e pontes de hidrogênio. As atapulgitas são constituídas por agulhas pontiagudas que, quando são vigorosamente misturadas com água, se separam

individualmente, tendo suas propriedades reológicas alteradas por interferências mecânicas, em vez de interações eletrostáticas entre as partículas. As cloritas possuem cargas positivas sobre uma camada, que são equilibradas por cargas negativas de outra camada, o que impede a penetração de moléculas de água. A capacidade de hidratação é a principal propriedade das esmectitas, que as diferenciam dos demais argilominerais. As camadas que constituem as esmectitas estão distribuídas de tal forma que todas possibilitam a penetração de moléculas de água ou troca iônica (LUCKHAM; ROSSI, 1999). A montmorillonita é o argilomineral mais conhecido do grupo das esmectitas, devido a sua alta capacidade de sofrer hidratação (OLPHEN, 1963).

2.1.1.1 Montmorillonita

A estrutura das esmectitas é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica que se sobrepõem a uma folha octaédrica em que o cátion coordenado é normalmente o Al^{+3} ou o Mg^{+2} . Os cristais de montmorillonita são de dimensões muito reduzidas (dimensão média 0,15 μm), tem espessura muito mais fina que a da illita e caulinita e limites muito irregulares. Entre as camadas estruturais existem moléculas de água, com arranjos orientados e regulares, coordenados a cátions trocáveis, que podem dar lugar a certas moléculas orgânicas. A ligação entre camadas é devido a forças de van der Waals. Por todas estas características, as esmectitas em geral têm propriedades de absorção e adsorção que as tornam valiosas para certos usos industriais. A montmorillonita, assim como os outros minerais argilosos expansivos, tem carga elétrica situada no intervalo de 0,6 – 0,25 por unidade estrutural. Nestas circunstâncias, podem entrar certos íons e moléculas polares nos espaços intercalares, modificando o parâmetro estrutural. Normalmente, água, etilenoglicol e glicerol são utilizados para promoverem essa modificação, permitindo a identificação desses minerais (FABRIS, 2006).

A composição química e fórmula da cela unitária da montmorillonita “teórica” ou extremo da série é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+}_{0,67}$, onde M^{+} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa, devido à substituição

isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^+ , que balanceia a carga negativa, é chamado cátion trocável, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. A Figura 1 mostra o arranjo geométrico dos átomos que constituem uma montmorillonita (COELHO; SANTOS, 2007).

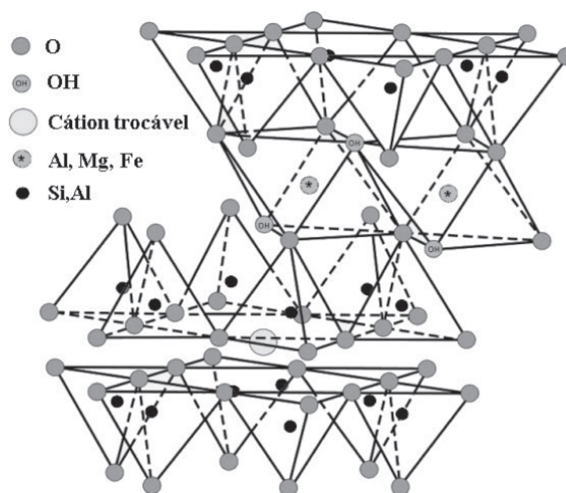


Figura 1 -Representação geométrica da estrutura da montmorillonita (LUZ; et. al, 2004)

Estas argilas aumentam várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade e encontram-se principalmente nas formas sódica e cálcica (AMORIM; et al, 2005). Em geral, caracterizam-se por apresentar: (1) partículas muito finas; (2) elevada carga superficial; (3) alta capacidade de troca catiônica; (4) elevada área superficial e (5) inchamento (afastamento das camadas) quando em presença de água.

As Bentonitas (um tipo de argila constituída essencialmente de minerais do grupo das esmectitas) podem apresentar maior ou menor capacidade de inchamento. Essa propriedade depende de muitos fatores, tais como: natureza do cátion interplanar, carga lamelar, natureza dos sítios geradores de carga, interstratificação e presença de contaminantes (sais solúveis, substâncias orgânicas, etc.) (LUZ; et. al, 2004).

As argilas bentoníticas estão incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial, possuindo um largo campo de aplicação (AMORIM; et al, 2005).

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais, dos não-argilominerais e as distribuições granulométricas das suas partículas, teor de eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos, e características texturais da argila (BARBOSA; et. al, 2006).

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, estes minerais diferem dos argilominerais simples por não possuírem material intercamadas uniforme em todo o cristal e por apresentarem variações na composição química das camadas sucessivas (AMORIM, 2007).

Os argilominerais geralmente possuem uma estrutura cristalina complexa, pois além da interestificação de diversas esmectitas e outros filossilicatos, costumam ocorrer substituições isomórficas na rede, provocando uma grande variação na sua composição química (PORTO; BULHÕES, 2008).

Os principais elementos de formação dos argilominerais são distribuídos em arranjos bidimensionais de tetraedro de silício e oxigênio (silicato) e arranjos bidimensionais de alumínio ou octaedro de magnésio, oxigênio e hidroxila, podendo ser sobrepostos de diferentes maneiras. As folhas de silicato são constituídas por um átomo de silício e quatro átomos de oxigênio. Os átomos de oxigênio estão localizados nos quatro cantos de um tetraedro regular com o átomo de silício no centro (Figura 2), três dos átomos de oxigênio do tetraedro são compartilhados com outros três vizinhos, formando, assim, uma folha de silicato (**Figura 3**) (OLPHEN, 1963).

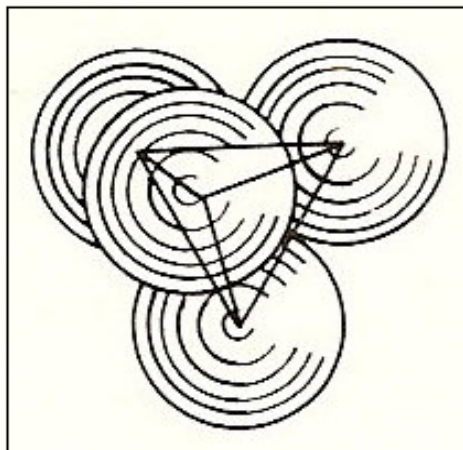


Figura 2 - Arranjo tetraédrico de silício e oxigênio (OLPHEN, 1963)

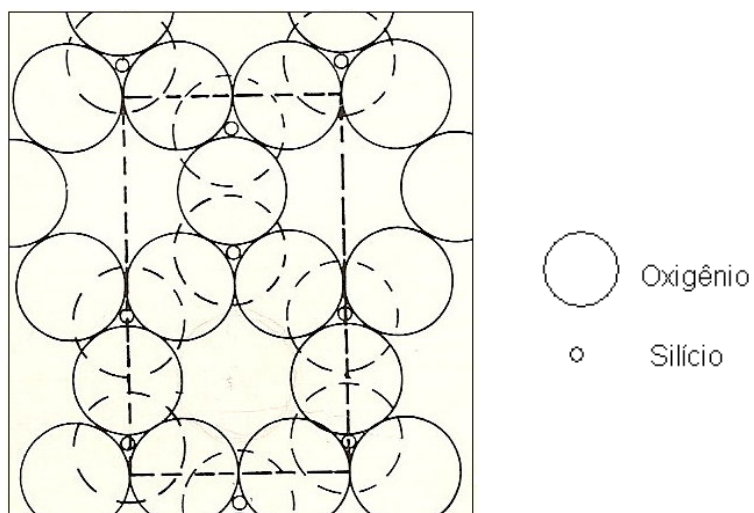


Figura 3 - Folha de silicato (OLPHEN, 1963)

Nos arranjos bidimensionais de Al-, Mg-O-OH, os átomos de alumínio e magnésio são coordenados a seis átomos de oxigênio ou grupos de hidroxilas que ficam localizados em torno do átomo de Al ou Mg, com centros sobre os seis vértices de um octaedro (**Figuras 4 e 5**) (OLPHEN, 1963).

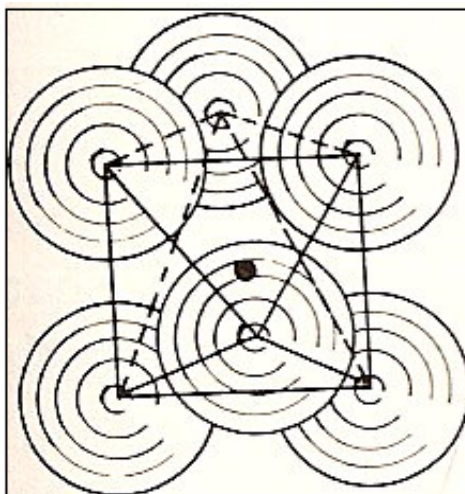


Figura 4 - Arranjo octaédrico de Al ou Mg com O ou OH (OLPHEN, 1963)

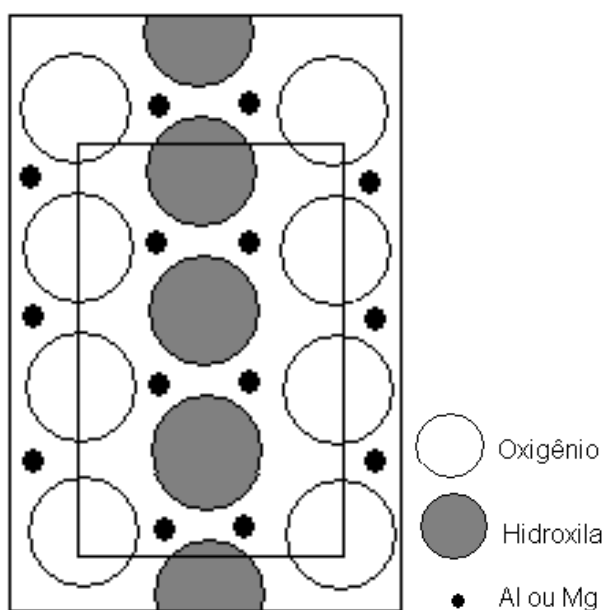


Figura 5 - Arranjo octaédrico de Al ou Mg com O e OH (OLPHEN, 1963)

As folhas de silicato são empilhadas face-face formando uma malha de cristal. A distância entre o plano de uma camada e o plano de outra camada próxima é denominada espaço basal (**Figura 6**). Os átomos que constituem uma unidade de camada são unidos por ligações covalentes, o que proporciona estabilidade à estrutura. Por sua vez, as camadas são unidas por forças secundárias de van der Waals (LUCKHAM; ROSSI, 1999).



Figura 6 - Representação esquemática da estrutura cristalina das esmectitas. Figura adaptada (CHAGAS, 2005)

As esmectitas são filossilicatos, ou silicatos em folhas, e suas características são:

- Unidade estrutural tipo 2:1, ou seja, duas folhas tetraédricas de silicato e uma folha octaédrica de alumina hidratada, intercaladas;
- Carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária;
- Apresentam inchamento (afastamento das camadas) quando em presença de água.

A estrutura dos filossilicatos é composta por dois tipos de unidades estruturais: uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina ligados pelas faces laterais. As folhas de tetraedros de camadas adjacentes mantêm átomos de oxigênio em posições opostas, enfraquecendo a ligação entre as camadas. Existe ainda na superfície das camadas um potencial repulsivo devido à carga gerada pelas substituições isomórficas (PORTO; BULHÕES, 2008).

Os argilominerais possuem íons fixados nas superfícies planares, ou seja, entre as camadas e retículos cristalinos, e apresentam cargas negativas em suas superfícies internas (**Figura 7**). A montmorillonita é constituída por duas folhas tetraédricas de silicato e uma folha central octaédrica, unidas entre si por átomos de oxigênio (**Figuras 8a e 8b**). Os cátions Si^{4+} das folhas tetraédricas podem ser substituídos por cátions trivalentes, tais como Al^{3+} e Fe^{3+} , ou cátions divalentes, como Mg^{2+} e Fe^{2+} , podem substituir o Al^{3+} das folhas octaédricas. Dessa forma, ocorrendo deficiência de cátions, forma-se sobre a superfície da argila um potencial negativo que possibilita a adsorção de cátions nos

espaços interlaminares. As cargas negativas são balanceadas por cátions intercalados entre os espaços laminares, denominados de cátions trocáveis (AMORIM, 2003; PEREIRA, 2007).

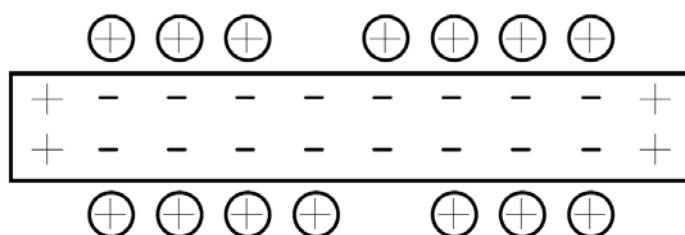


Figura 7 - Representação esquemática da distribuição de cargas na superfície de uma partícula de argila (GROUNDWATER & ENVIRONMENTAL ENGINEERIN, 2008)

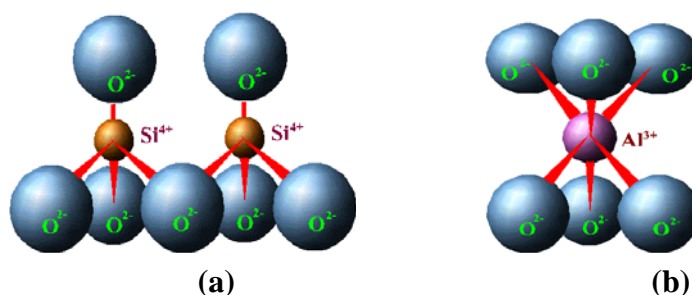


Figura 8 - Representação esquemática da folha de silicato tetraédrica (a) e da folha central octaédrica (b) (AMORIM, 2003)

A capacidade de troca catiônica é definida como o excesso de contra-íons na zona adjacente à superfície carregada de partículas coloidais. Ela depende das condições ambientais e dos argilominerais, devido a alguns fatores como: desequilíbrio iônico gerado por substituições isomórficas; ligações químicas partidas dos íons superficiais do cristal; substituição iônica das hidroxilas, que tendem a reter cátions em suas superfícies (FONTOURA; et. al, 2008).

A capacidade de troca catiônica surge em função do elevado potencial que as argilas possuem em reagir na presença de cátions. Os cátions trocáveis são agrupados de

acordo com a facilidade de troca, que dependerá do tipo de argila e a energia com que cada cátion reage. Em função do argilomineral e da capacidade de trocar íons, esses cátions são agrupados em ordem decrescente de facilidade de troca da seguinte forma: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e H_3O^+ . Os cátions trocáveis ficam distribuídos nas arestas laterais do argilomineral. No caso da esmectita, ficam afixados no plano basal (RABE, 2003).

2.2 HIDRATAÇÃO DE ARGILAS

As argilas são organizadas em pacotes laminares e possuem um alto grau de hidratação. Quando entram em contato com a água, os pacotes de argilas se separam à medida que a água penetra no espaço basal (**Figura 9**). Formações argilosas contendo esmectita são especialmente sensíveis à presença de água. Muitas destas formações contêm vários tipos e diferentes quantidades de argilas. Quanto maior a presença de esmectita, maior a reatividade na presença de água. A capacidade de argilitos e folhelhos perfurados pela sondagem em absorver água doce do fluido de perfuração é um fator de fundamental importância na segurança, eficiência e qualidade nos processos de perfuração de poços de petróleo (PEREIRA; et al 2007).

Quando as argilas entram em contato com a água presente nos fluidos à base de água, ocorre o fenômeno de hidratação dos argilominerais, mesmo quando as amostras se encontram saturadas. As moléculas se orientam em relação aos íons que circundam as partículas. Os íons se afastam das partículas, ficando circundados por moléculas de água. No caso das esmectitas, são criadas duas camadas de moléculas de água no espaçamento interplanabasal, o que eleva a distância basal de 10 Å para 14 Å (RABE, 2003).

As partículas de esmectitas possuem um caráter bipolar, com cargas negativas localizadas no plano de maior dimensão (face) e cargas positivas na região de menor dimensão (aresta), como mostra a **Figura 10**.

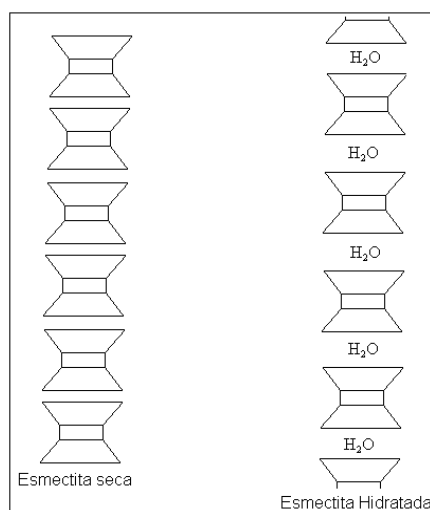


Figura 9- Representação esquemática de uma argila hidratada. Figura adaptada (CHAGAS, 2005)

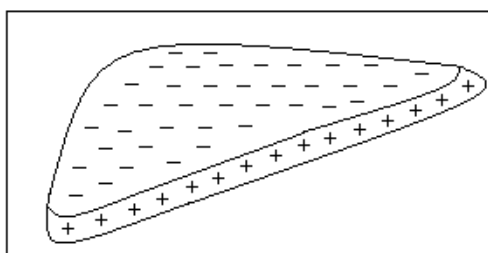


Figura 10 - Representação morfológica de uma partícula coloidal de esmectita (montmorillonita).
Figura adaptada (CHAGAS, 2005)

2.2.1 Influência dos cátions na hidratação de argilas

Como foi mencionado anteriormente, uma das principais características das argilas é a capacidade de absorver quantidades consideráveis de água que provocam o inchamento das partículas. A água absorvida penetra entre as lâminas do mineral argiloso, aumentando a distância entre duas folhas adjacentes (STEFAN, 1956).

Uma forma de prevenir a hidratação de argilas é a adição de produtos químicos denominados inibidores de hidratação de argilas. Existem muitos tipos de inibidores de hidratação, podendo ser inorgânicos ou orgânicos. O mecanismo de atuação dos inibidores

orgânicos consiste, basicamente, na fixação de sua fração catiônica na superfície negativa das partículas de argila (CARDOSO, 2005).

Os cátions presentes no fluido de perfuração podem influenciar das seguintes maneiras na hidratação (RABE, 2003):

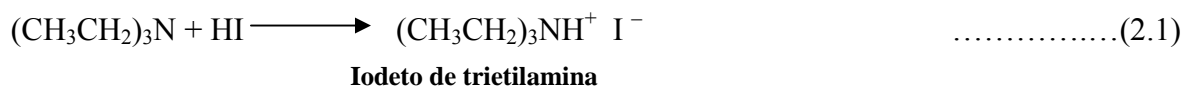
- a) Agir como ligação ou ponte para manter as partículas dos argilominerais unidas ou para limitar a distância que as separam, floculação e defloculação, respectivamente;
- b) Alguns cátions podem vir a se tornar hidratados, como por exemplo: o Ca^{2+} , Mg^{2+} e o Na^+ . Os íons cálcio e magnésio hidratados geram a diminuição da espessura da camada de água adsorvida por sua maior carga e pequeno raio iônico, dando-lhe uma configuração geométrica bem definida. O íon sódio, por possuir uma carga menor, permite que a camada de água tenha maior espessura e um menor grau de orientação;
- c) A forma geométrica dos íons adsorvidos é de grande importância quanto à possibilidade de adaptação destes à estrutura da camada de água adsorvida. Caso esta adaptação não ocorra, pode-se gerar um enfraquecimento ou destruição da estrutura.

A dimensão dos íons é de grande importância para o sistema água-argila, pois influencia diretamente na facilidade deles de se encaixarem dentro dos vazios existentes nos agrupamentos de moléculas de água no estado líquido, modificando-lhes a tendência de formar estruturas orientadas (AMORIM, 2007).

2.3 SAIS DE AMÔNIO QUATERNÁRIO

As aminas são bases relativamente fracas, porém mais básicas que a água. Quando as aminas primárias, secundárias ou terciárias atuam como base e reagem com ácidos, formam compostos chamados **sais de amônio**. Em um sal de amônio, o átomo de

nitrogênio com carga positiva está ligado a, pelo menos, um átomo de hidrogênio (Equação 2.1) (SOLOMONS, 1996).



Quando o átomo de nitrogênio central do composto tiver carga positiva, mas não estiver unido a átomo de hidrogênio, o composto é chamado de **sal de amônio quaternário (Figura 11)** (SOLOMONS, 1996). Os cátions quaternários de amônio são íons poliatômicos carregados positivamente e com a estrutura NR_4^+ , sendo R qualquer radical alquila. Ao contrário do próprio íon amônio NH_4^+ e dos cátions amônio primário, secundário e terciário, os cátions quaternários de amônio ficam carregados eletricamente permanentemente, qualquer que seja o pH do meio. Os cátions quaternários de amônio são sintetizados através da alquilação completa da amônia ou outras aminas (WIKIPÉDIA, 2008).

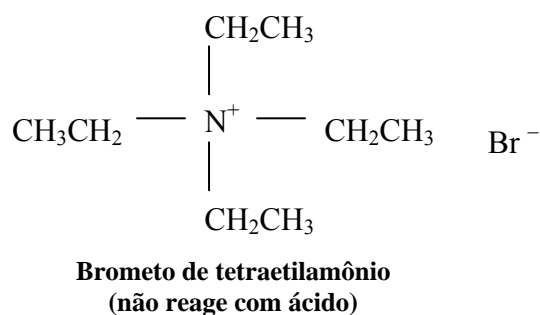


Figura 11 - Estrutura química de um sal de amônio quaternário, brometo de tetraetilamônio (SOLOMONS, 1996)

No cátion amônio (NH_4^+), os hidrogênios podem ser substituídos total ou parcialmente por grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, que são os compostos quaternários de amônio. Esses cátions podem substituir o sódio de *Esmectitas* ou bentonitas sódicas, produzindo compostos estáveis (COELHO; SANTOS, 2007).

Muitos sais de amônio quaternário são utilizados na organofilização de minerais argilosos. Tais sais proporcionam melhorias nas propriedades do argilomineral, como maior estabilidade térmica, entre outras (BARBOSA; et al, 2006).

2.4 INIBIDORES DE INCHAMENTO DE ARGILA

Existe uma diferença entre produtos químicos destinados a prevenir ou minimizar o processo de hidratação das argilas do reservatório (inibidores de inchamento de argilas) e aqueles destinados a promover a estabilidade da argila, ou seja, aqueles com a capacidade de impedir tanto o inchamento da argila como a migração dos finos. Em ambos os processos, o mecanismo de atuação é a fixação da fração catiônica (da estrutura do produto) na superfície negativa da argila, liberando o cátion trocável presente na estrutura da argila (MELLO, 2001).

Na inibição de inchamento de hidratação das argilas, os aditivos mais comumente empregados são os de natureza inorgânica e de cátions monovalentes, tais como KCl e NaCl, e bivalentes, como CaCl₂. E para a estabilização de argilas, são utilizados sais de amônio quaternário. Muitos inibidores catiônicos são adicionados a fluidos de perfuração. Estes sais são considerados de elevado custo pela indústria do petróleo para serem empregados em fluidos de perfuração, por isso, são geralmente associados aos sais de sódio, NaCl, e de potássio, KCl, que são mais baratos (VIDAL, 2007). Os cátions desses sais possuem diâmetros menores que o da água e tendem a ficar entre as camadas de argila, evitando assim a hidratação da mesma.

A quantidade de cátions trocáveis entre a argila e o meio aquoso é uma característica específica de cada argilomineral. A capacidade de troca catiônica (CTC) é que determina a concentração ótima de um determinado aditivo químico utilizado em processos de inibição de hidratação e estabilização de argilas (MELLO, 2001).

A comissão de Normas Técnicas da PETROBRAS, subcomissão SC-01 (Produtos Químicos e Sistemas de Fluidos para Exploração e Produção de Petróleo), fixou as características exigidas para a qualificação e aceitação de estabilizadores de argila através da Norma PETROBRAS N-1952b (1997).

2.5 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os fluidos de perfuração, de uma maneira geral, são sistemas multifásicos que podem conter água, material orgânico, sais dissolvidos e sólidos em suspensão nas mais diversas proporções. Esses fluidos são indispensáveis durante as atividades de perfuração de um poço, pois desempenham uma série de funções essenciais (DRILLING, 1997), tais como: (i) resfriar e lubrificar a broca e a coluna de perfuração para evitar o desgaste; (ii) auxiliar a suspensão do cascalho gerado durante a perfuração; (iii) controlar as pressões das formações perfuradas; (iv) exercer pressão sobre as paredes do poço para estabilizá-lo, evitando o desmoronamento e (v) formar um reboco que sele os poros e outras aberturas nas formações exposta pela broca. Para satisfazer essas exigências, o fluido de perfuração deve apresentar propriedades físico-químicas que possam ser cuidadosamente controladas, para se ajustarem a uma grande variedade de condições em subsuperfície (SERRA, 2003).

2.5.1 Classificação dos fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração classificam-se de acordo com o componente principal que constitui a fase contínua. Esse componente pode ser: água, óleo ou gás. Quando o componente principal da fase contínua é água, é dito que ele é à base de água, e quando é óleo, o fluido é à base de óleo. Os fluidos à base de gás incluem aqueles em que o gás é a fase contínua (gás seco), e aqueles em que o gás é a fase descontínua, como em espumas e espumas compactas. A presença de ambos os líquidos (óleo e água) juntos resulta em uma emulsão, formada através de agitação e da presença de um emulsificante adequado. A

natureza química do agente emulsificante determina se o óleo está emulsionado na água (emulsão direta) ou se a água está emulsionada no óleo (emulsão inversa) (SERRA, 2003).

Com o estudo e a definição do cenário da formação a ser perfurada, o fluido é devidamente projetado visando atender os diferentes tipos de rocha que serão cortados, levando também em consideração o fator econômico (SANTOS, 2005).

2.5.2 Fluido à base de água

Os fluidos de perfuração à base de água comumente utilizados em operações de perfuração de poços de petróleo são (SANTOS, 2005):

Fluido convencional: Preparado com água doce e argila ativada, e pH ajustado para a faixa de 9 a 11. Geralmente, esse fluido é empregado durante a perfuração inicial do poço ou em fases onde não ocorra retorno para superfície. É aplicado em forma de tampão viscoso, com o objetivo de remover o cascalho. Pode ser usado também em outras situações, como: sustentação para tampões de cimento; como fluido de sustentação de cascalho em manobras curtas; e espaçador na substituição de fluidos.

Fluido convencional com obturantes: É um fluido convencional que possui em sua formulação um agente obturante com o objetivo de selar as formações porosas impedindo que o fluido invada a formação, evitando, assim, perdas de fluidos para a formação. Um exemplo de obturante é calcário fino, que em alguns casos é utilizado como adensante.

Fluido salgado tratado com amido: Preparado a partir de uma dispersão de argila, com salinidade adequada para promover uma inibição química apropriada à formação e com volume de filtrado controlado pelo uso de amido. Usualmente utilizado na descida de revestimento.

Fluido de cal: São fluidos em que a inibição química é promovida pelos íons Ca^{2+} fornecidos pela cal hidratada. Ocorre uma troca de cátions Na^+ da argila perfurada por Ca^{2+} presente no fluido, dessa forma, permite que grandes quantidades de argila se agreguem ao fluido sem que ocorram alterações em suas propriedades reológicas.

Fluidos poliméricos: Com a proibição do uso de fluidos à base de óleo diesel, novos sistemas de maior poder de inibição tiveram que ser estudados e desenvolvidos, dentre eles se encontram os fluidos poliméricos, que associados a sais de potássio e sódio, têm proporcionado maior inibição química e melhor lubrificidade que todos os sistemas à base de água.

O fluido de perfuração à base de água, quando é conveniente, é preferencialmente utilizado devido ao seu baixo custo em comparação aos demais (DUARTE, 2004).

2.5.3 Os aditivos de fluidos de perfuração

Os aditivos são substâncias químicas que, quando adicionadas ao fluido, conferem a ele propriedades especiais, requeridas durante as atividades de perfuração. Esses aditivos podem desempenhar uma série de funções no fluido de perfuração. Atualmente, encontra-se disponível no mercado uma variedade de aditivos, que possuem diferentes funções, em decorrência da multiplicidade de situações encontradas durante a perfuração de poços (WORLD OIL, 2002).

Os principais aditivos de fluidos de perfuração encontram-se a seguir (SERRA, 2003):

- **Tensoativos**: Têm a finalidade de diminuir a tensão interfacial entre a fase contínua e os demais aditivos;

- **Emulsificantes:** Têm a função de criar uma mistura aparentemente homogênea entre dois fluidos imiscíveis. Podem ser catiônicos, aniônicos ou não aniônicos;
- **Floculantes:** Promovem o agrupamento das partículas suspensas, aumentando a viscosidade do fluido;
- **Dispersantes:** Evitam a aglutinação de partículas de argila da formação no fluido;
- **Lubrificantes:** São adicionados para facilitar a penetração da broca e coluna na formação, evitando o desgaste prematuro das mesmas e diminuindo torques e atritos durante a perfuração;
- **Inibidores de argila:** No caso do fluido ser à base de água, são utilizados para evitar que as argilas sejam hidratadas e provoquem prisão de ferramentas, ou que se incorporem ao fluido aumentando sua viscosidade, demandando tratamentos por diluição;
- **Redutores de filtrado:** São utilizados para evitar que o fluido invada a formação e venha a danificar a jazida, entre outros problemas;
- **Controladores de pH:** Controlam o grau de acidez ou alcalinidade do fluido;
- **Bactericidas:** Evitam a rápida degradação dos aditivos do fluido, permitindo, assim, que o mesmo seja reutilizado em outras perfurações;
- **Viscosificantes:** Aumentam a viscosidade para proporcionar melhor limpeza do poço e suspensão dos cascalhos e
- **Adensantes:** Doam peso ao fluido para controlar a pressão no interior do poço e estabilizar as paredes do mesmo.

2.6 INTERAÇÃO FOLHELHO-FLUIDO DE PERFURAÇÃO

Durante a perfuração de poços de petróleo, o fluido mantém contato contínuo com as camadas dos folhelhos presentes nas paredes do poço, com os cascalhos perfurados e a broca de perfuração. A interação físico-química existente entre os folhelhos e os fluidos de perfuração ainda não é completamente entendida, mas seus problemas são creditados, em grande parte, a esta interação. Para evitar ou reduzir esta interação, têm sido desenvolvidos novos fluidos, impelidos, principalmente, por legislações ambientais que exigem que estes fluidos sejam biodegradáveis (RABE; FONTOURA, 2003).

A redução de permeabilidade do meio poroso provocada pela presença de argilominerais pode ser explicada por três mecanismos diferentes: (a) migração de finos, (b) inchamento da argila e (c) 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 migrar quando as condições coloidais são favoráveis. As partículas em migração podem ficar presas nas gargantas dos poros das rochas, causando a redução da permeabilidade. O inchamento dos argilominerais, causado por condições favoráveis a trocas iônicas, 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 intumescimento, mesmo que reduzido, de partículas de argilominerais que provocam o desprendimento de partículas finas de outros argilominerais não expansíveis que podem tamponar o poro (AMORIM, 2007).

Há algum tempo, vem se estudando a estabilidade de poços de petróleo considerando os aspectos mecânicos da rocha e químico, sendo este último relacionado às interações fluido-folhelho (CORRÊA; et. al, 2004). O inchamento das partículas de folhelho quando em contato com fluido aquoso tem sido considerado o principal vilão no aprisionamento de ferramentas, devido à adsorção de moléculas de água ou íons hidratados solubilizados no meio. Em geral, o teor de argilas hidratáveis no folhelho é superior a 50 %. Como estes argilominerais possuem diferentes energias de hidratação, a capacidade de certo folhelho adsorver água é função do tipo e quantidade de argilominerais que o

constitui. Os cascalhos cortados pela broca podem dispersar-se e incorporar-se facilmente ao fluido de perfuração, alterando rapidamente suas propriedades reológicas. A estabilidade das paredes do poço é função da interação rocha-fluido. Como relatado anteriormente, existem aditivos químicos capazes de minimizar essas interações. Esses aditivos alojam-se no espaço basal, fixando-se na superfície das folhas de silicato, impedindo a entrada de moléculas de água (MACHADO; OLIVEIRA, 1987; RETZ; et. al, 1991).

Raras são as rochas sedimentares totalmente desprovidas de argilominerais. Os argilominerais presente nas rochas geradoras de petróleo, nas rochas reservatório, bem como na maioria das rochas selantes (capeadoras) de reservatórios de óleo, proporcionam muitas das suas propriedades características. Informações sobre o tipo, os teores relativos, a gênese e a forma com que esses minerais ocorrem nessas rochas são de fundamental importância na exploração de poços de petróleo (ALVES, 1987).

Dentre as argilas comumente encontradas em reservatórios petrolíferos, a esmectita é a que apresenta maior tendência de inchamento quando em contato com fluidos aquosos. A expansão volumétrica das partículas de argilas no interior dos poros da rocha provoca uma drástica redução nas propriedades permo-porosas do reservatório e, conseqüentemente, na queda da produção e/ou injetividade do poço (KHALIL, 1992).

2.7 ANÁLISE FATORIAL POR RSM

A análise fatorial por RSM (*Response Surface Methodology*) é uma técnica estatística de grande utilidade na investigação e otimização de trabalhos complexos, que permite a avaliação dos múltiplos parâmetros independentes, ou combinados entre si, na resposta final do processo. Sua principal vantagem é o número reduzido de experimentos necessários para permitir resultados aceitáveis estatisticamente (BORGES, 2007).

O sistema MODDE 7.0™ utiliza análise fatorial por RSM na combinação estratégica entre as várias variáveis envolvidas em um processo, através do método dos mínimos quadrados, também conhecido na literatura como MLR (*Multiple Linear Regression*), para o caso de múltiplos fatores. Um modelo quadrático pode gerar uma superfície tridimensional, representando a resposta em função das variáveis independentes. O modelo polinomial das curvas da função desejada, em função das variáveis independentes, pode ser representado como:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^5 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^5 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^5 \beta_{ij} X_i X_j \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

Onde:

Y = função desejada

X_i (i=1 a 5) = variáveis independentes

β₀ = coeficiente linear

β_i = coeficientes para o modelo de primeira ordem

β_{ii} = coeficientes quadráticos para as i-ésimas variáveis

β_{ij} = coeficientes para as interações das variáveis i e j

3 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão abordados os materiais utilizados e a metodologia empregada no desenvolvimento deste trabalho. Os métodos normalizados serão apenas citados por se tratarem de documentos internos da PETROBRAS, enquanto que os demais serão descritos.

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Foram selecionados três inibidores de inchamento de argilas catiônicas, que serão identificados ao longo da dissertação pelas siglas INIB A, INIB B e INIB C. Por se tratarem de produtos comerciais, informações quanto ao fabricante e composição química serão mantidas em sigilo. Todos os inibidores se apresentaram na forma líquida, e foram submetidos a testes para determinação do teor de cloreto e de matéria ativa.

Foi utilizada uma amostra de bentonita comercial da POLOANGEL no estudo da hidratação. A amostra foi inicialmente submetida a análise para fins de controle de qualidade.

Os demais aditivos foram: cloreto de sódio (NaCl) P.A., cloreto de potássio (KCl) P.A., ambos utilizados associados aos inibidores no estudo da inibição dos corpos de prova de argila, e cloreto de cálcio (CaCl₂) P.A, utilizado no preparo dos corpos de prova para manter a mesma umidade relativa para todas corpos reconstituídos a partir da amostra de argila comercial, seguindo as recomendações descritas no manual do equipamento.

Na purificação dos inibidores, foram utilizadas membranas Millipore de tamanho de poro 0,45 µm.

No preparo dos fluidos de perfuração foram empregados os seguintes produtos: Goma Xantana, Óxido de magnésio, Carboximetilcelulose (CMC ADS Tipo I),

Hidróxipropilamido (HP-Amido), Calcita, Carbosan (Triazina) e inibidor de inchamento de argilas. Todos esses produtos foram cedidos gentilmente pela PETROBRAS.

3.2 EQUIPAMENTOS

Foram utilizados os equipamentos listados abaixo:

- Balança analítica eletrônica – METTLER – DQ/UFRN;
- Estufa OLIDEF CZ – DQ/UFRN;
- Liofilizador *ThermoSavant Modulyo D* – DQ/UFRN;
- Medidor de pH digital B474 da Micronal – DQ/UFRN;
- Bomba de alto vácuo Edwards – DQ/UFRN;
- Agitador magnético IKA – DQ/UFRN;
- Condutivímetro MC 226 da METTLER TOLEDO – DQ/UFRN;
- *Capillary Suction Timer*, modelo 44.000, da FANN – DQ/UFRN;
- *Linear Swell Meter*, modelo 2000, da FANN – DQ/UFRN;
- Compactador hidráulico para o *Linear Swell Meter* da FANN – DQ/UFRN;
- Reômetro *Rheostress* RS 150 da Raake – DQ/UFRN;
- Agitador *Hamilton Beach* da Fann - DQ/UFRN;
- Viscosímetro rotativo, Modelo 35 A, com combinação R1-B1 e mola de torção F1 da Fann - DQ/UFRN;
- Filtro API, Serie 300 da Fann - DQ/UFRN.

3.3 MÉTODOS

Os inibidores de hidratação foram inicialmente analisados pelo método químico descrito na norma PETROBRAS N-1938 [19--?], para a determinação do teor de cloretos. As características exigidas para qualificação e aceitação de estabilizadores de argila catiônicos, dadas pela norma PETROBRAS N-1952b (1997), também foram levadas em consideração.

3.3.1 Purificação dos inibidores de inchamento de argilas

As amostras dos inibidores utilizados neste trabalho foram purificadas antes de serem submetidas à análise química para determinação do teor de cloreto. Inicialmente, cerca de 100 gramas foram transferidos para um balão de fundo redondo e liofilizados em Liofilizador *Thermo Savant Modulyo D*. Em seguida, o produto obtido, aproximadamente 40 g, foi dissolvido em água destilada e a solução resultante foi filtrada em membranas Millipore de tamanho de poro 0,45 μm , e novamente liofilizada.

3.3.2 Caracterização dos inibidores de inchamento de argilas

3.3.2.1 Teor de cloretos

O teor de cloretos presente nos inibidores foi determinado a partir de titulação volumétrica, como descrito no método de análise química PETROBRAS N-1938 [19--?]. Para determinação do teor de cloretos totais, foi inicialmente adicionado 1 g do inibidor em 100 mL de água. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 25 mL dessa solução e completada novamente para 100 mL. Adicionou-se o indicador cromato de potássio

(K₂CrO₄), e titulou-se com nitrato de prata (AgNO₃). Na determinação do teor de cloreto de amônio, foi adicionado 1 g do inibidor em 100 mL de água e 5 mL de hidróxido de sódio (NaOH), e a solução foi submetida a aquecimento por 30 min. À solução fria adicionou-se o indicador metilorange e titulou-se com ácido clorídrico (HCl).

3.3.2.2 Teor de matéria ativa

Foi transferido 1 g de cada inibidor para um balão de fundo redondo e imerso em nitrogênio líquido. Em seguida, o produto foi liofilizado em *Liofilizador Thermo Savant Modulyo D*. A cada 24 h, o produto era retirado do balão e pesado. Esse processo foi repetido até se alcançar peso constante. Subtraída a massa final da inicial, obteve-se o teor de matéria ativa.

3.3.2.3 Viscosidade

A viscosidade das soluções aquosas de cada inibidor (sem purificação), foi medida à 25 °C, na faixa de taxa de cisalhamento 0,1 a 100 s⁻¹, utilizando sensor do tipo cilindros coaxiais DG41, em Reômetro *Rheostress RS 150* da Raake, acoplado a um banho termostaticado.

3.3.3 Caracterização da argila ativada

Os ensaios para caracterização da argila foram executados de acordo com os procedimentos descritos na norma PETROBRAS N-2605 (1998).

3.3.3.1 Determinação da viscosidade aparente e plástica, limite de escoamento, filtrado e pH

Foram transferidos 24,3 g da argila para um recipiente contendo 500 mL de água destilada. Em seguida, a mistura foi submetida à agitação no agitador Hamilton Beach da Fann, em velocidade alta, por 20 min. Deixou-se o sistema repousar por 24 horas e, novamente, agitou-se por 5 min. Após determinados os parâmetros reológicos em viscosímetro Fann 35A e o pH no medidor de pH digital B474 da Micronal, realizou-se a filtração a 100 psi, por 30 min, em filtro prensa API da Fann.

3.3.3.2 Determinação do teor de umidade

Foram transferidos 10 g da argila para um recipiente de porcelana. Em seguida, a amostra foi submetida à secagem, em estufa a 105 °C, até se alcançar peso constante.

3.3.4 Avaliação da interação fluido – argila

3.3.4.1 Determinação de água livre nas amostras de argila por sucção capilar

O *Capillary Suction Timer*, modelo 44.000 da FANN, é um equipamento que mede o tempo que uma determinada quantidade de água livre leva para percorrer uma placa de celulose utilizando eletrodos de detecção. Esse método é mais utilizado para indicar a permeabilidade do reboco formado por fluido de perfuração à base de água, e a quantidade de água livre quando em presença de argila ativada. Quanto menor o tempo de sucção, maior a quantidade de água livre, e, conseqüentemente, menor a interação água-argila. A vantagem da sua utilização é a simplicidade da operação (CHAGAS. E. F., 2005). A

medida é feita colocando-se 5 mL de um fluido dentro de um cilindro em contato com o papel de filtro de espessura especificada. Os eletrodos são posicionados a 0,5 e 1 cm da borda do cilindro e conectados a um *timer*, permitindo a medição do tempo requerido para o filtrado fluir rapidamente por 0,5 cm (**Figura 12**).

Foram preparadas soluções aquosas de NaCl, KCl, inibidores, inibidores/NaCl e inibidores/KCl, e submetidas aos testes de CST. As concentrações de inibidores foram 0, 5, 7 e 9,0 lb/bbl, e as concentrações de NaCl e KCl foram 0, 20 e 40 lb/bbl, na presença de 10 lb/bbl de argila ativada. As medidas de tempo de sucção foram realizadas no tempo de contato de 0, 24 e 48 h.

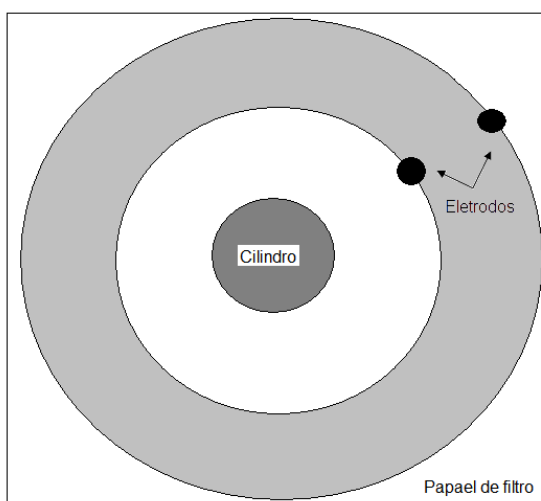


Figura 12 - Esquema de funcionamento do CST

3.3.4.2. Medidas de taxa de inchamento linear de corpos de prova de argila ativada

Foram preparados corpos de prova de argila ativada de acordo com o procedimento descrito no manual do equipamento. Para confecção de cada pastilha, foram pesados 20 g de argila ativada, que foram colocadas em um cilindro compactador e submetidas a uma pressão de 10.000 psi por 1 h e 30 min. Para a compactação, foi utilizado o compactador hidráulico do *Linear Swell Meter*, da FANN. Em seguida, as pastilhas foram colocadas em

um dessecador contendo uma solução saturada de cloreto de cálcio por 24 h, para garantir uma umidade relativa de 5 %. Após esse tempo, as pastilhas foram pesadas e medidas suas alturas. Na **Figura 13** o compactador hidráulico utilizado na confecção das pastilhas de argila.



Figura 13 - Compactador hidráulico

O equipamento utilizado para medir a taxa de inchamento foi o *Linear Swell Meter*, modelo 2000, 4 canais, da FANN (**Figura 14**). Os corpos de prova foram imersos em água destilada, soluções de sal/inibidor e seis formulações diferentes de fluidos de perfuração aquosos (**Tabela 1**).

Os testes de LSM foram realizados apenas para o inibidor B a 7 lb/bbl associado ao KCl, pois somente as combinações de maior poder de inibição, selecionadas a partir dos testes de CST, levando em consideração o menor tempo de sucção para um maior tempo de envelhecimento, foram analisadas no LSM.

As formulações dos fluidos de perfuração foram preparadas em agitador do tipo Hamilton Beach da Fann, de acordo com a ordem de adição da Tabela 1, e utilizando o inibidor de hidratação associado ao sal de melhor desempenho nos testes CST. Nas formulações de 1 a 6, temos apenas soluções combinadas do sal (KCl) e do inibidor de

inchamento B, e das formulações de 7 a 12 temos os fluidos de perfuração não-inibidos e inibidos, a partir das mesmas combinações de sal e inibidor utilizados nas formulações, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 (**Tabela 1**).

Após o preparados dos fluidos, foram realizadas leituras reológicas em viscosímetro rotativo Fann, modelo 35 A, com combinação R1-B1 e mola de torção F1. Durante a leitura das propriedades reológicas, a temperatura das amostras foi mantida a 135 °F, por intermédio de um copo térmico da Fann.

Os volumes de filtrado dos fluidos foram medidos a temperatura ambiente e 100 psi de pressão, utilizando-se um filtro API, Serie 300 da Fann. Após a filtração foram determinados a salinidade, o pH e o MBT (teste de azul de metileno).

Através de um *software*, a taxa de inchamento linear das pastilhas de argila ativada foi medida na presença dos diferentes fluidos.



Figura 14 - *Linear Swell Meter* modelo 2000-FANN

Tabela 1 - Formulações utilizadas nos testes de *Linear Swell Meter*

Aditivo	Unidade	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Água	BBL	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Goma Xantana	LB/BBL	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Óxido de Magnésio	LB/BBL	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
CMC ADS tipo I	LB/BBL	-	-	-	-	-	-	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
HP-AMIDO	LB/BBL	-	-	-	-	-	-	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
KCl	LB/BBL	-	20,0	40,0	-	20,0	40,0	-	20,0	40,0	-	20,0	40,0
Inibidor B	LB/BBL	-	-	-	7,0	7,0	7,0	-	-	-	7,0	7,0	7,0
Calcita	LB/BBL	-	-	-	-	-	-	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Carbosan (Triazina)	LB/BBL	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Na **Figura 15**, está apresentado um fluxograma das etapas experimentais utilizadas para caracterização, tanto dos inibidores de inchamento quanto da amostra de argila ativada, e os métodos empregados na avaliação da interação fluido - argila.

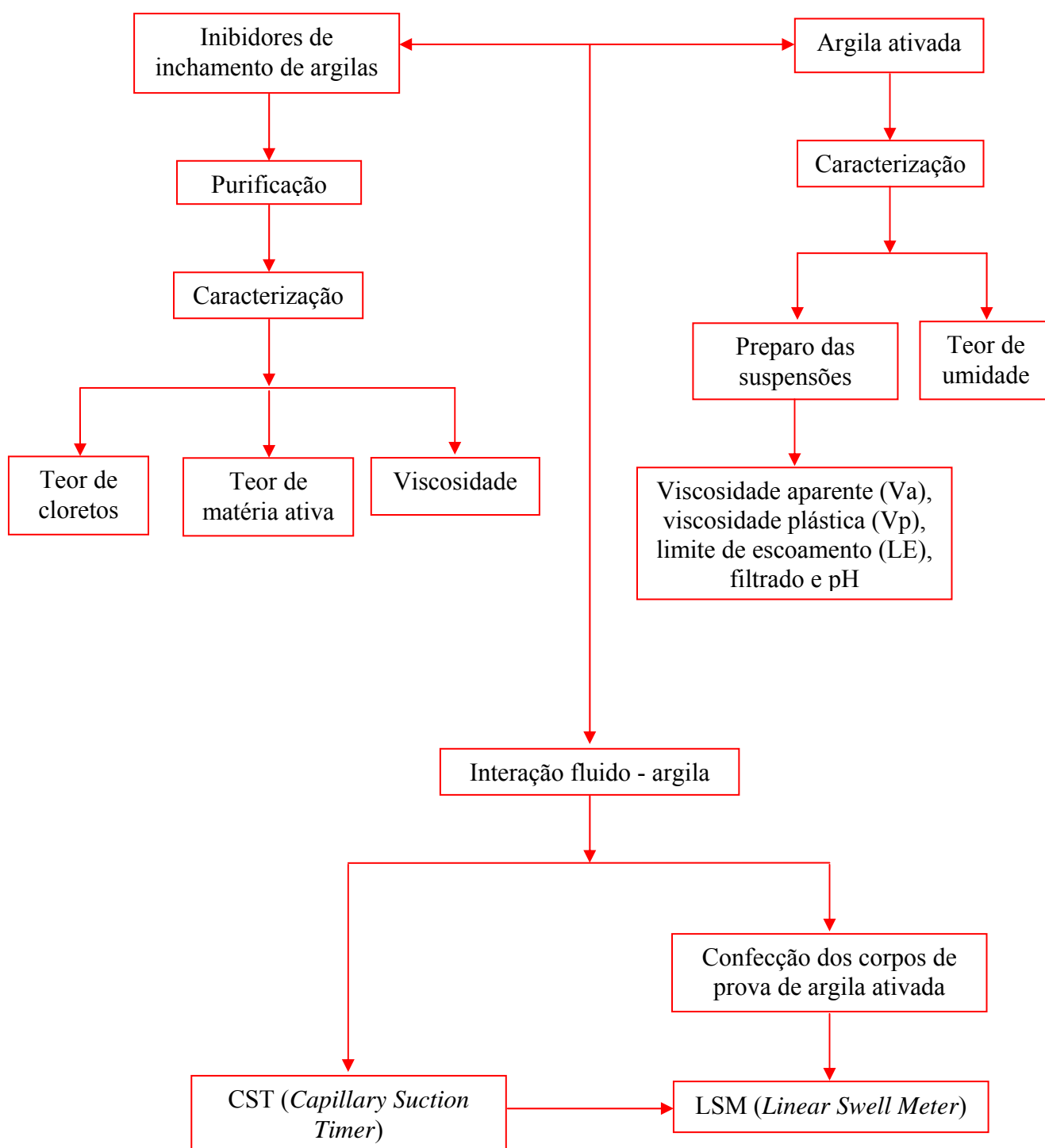


Figura 15 - Fluxograma das etapas experimentais empregadas para caracterização dos inibidores e da amostra de argila, e os métodos utilizados na avaliação da interação fluido – argila

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS INIBIDORES CATIÔNICOS DE HIDRATAÇÃO DE ARGILA

Todas as amostras de inibidores analisadas apresentaram forte odor, pH levemente alcalino, média condutividade e, em geral, pouca coloração (**Tabela 2**).

Tabela 2 - Características dos inibidores quanto à cor, pH e condutividade iônica

Produto	INIB A	INIB B	INIB C
Cor	Azul	Incolor	Incolor
pH	7,25	8,92	8,34
Condutividade, mS/cm	43,1	35,5	66,4

4.1.1. Determinação do teor de íons cloreto

A determinação do teor de cloreto foi realizada levando em consideração os procedimentos descritos no método PETROBRAS N-1938 [19--?]. Na **Tabela 3** são apresentados os requisitos necessários para a aceitação de estabilizadores de argila, segundo a norma N-1952 (PETROBRAS, assim como os teores de cloreto obtidos para os inibidores analisados.

A **Tabela 3** mostra que todos os inibidores estudados apresentaram valores de cloreto menores que os estipulados na norma PETROBRAS N-1952 (1997). O alto teor de cloreto presente em fluidos de perfuração tem sido bastante contestado pelos órgãos ambientais, devido ao grande impacto que o mesmo provoca ao meio ambiente. Uma redução nesses teores sem implicar em prejuízos quanto à eficiência dos inibidores é, dessa forma, recomendável.

Tabela 3 - Limites de concentração de cloreto admitidos para estabilizadores de inchamento de argila comerciais e os teores obtidos para os inibidores estudados

	Limites estabelecidos pela norma				
	PETROBRAS N-1952 (1997)		INIB A	INIB B	INIB C
	Mínimo	Máximo			
% Cl ⁻ (m/m) total	42	51	33	30	23
% Cl ⁻ (m/m), na forma NH ₄ Cl	7	9	0	0	0

4.1.2 Determinação do teor de matéria ativa

Nas fichas técnicas das amostras dos inibidores de inchamento de argilas analisados, foram apresentados valores de teor de matéria ativa variando entre 40 e 50 %. Na **Tabela 4** encontram-se os valores da porcentagem de matéria ativa determinados para cada inibidor. Pode-se observar que todos os produtos apresentaram resultados próximos daqueles indicados pelo fabricante.

Tabela 4 - Teor de matéria ativa dos inibidores de inchamento de argila catiônicos

	INIB A	INIB B	INIB C
Teor de matéria ativa (% m/m)			
Indicado pelo fabricante	40-50	40-50	40-50
Determinado experimentalmente	43	48	45

4.1.3 Viscosimetria

A **Tabela 5** apresenta os dados de viscosidade aparente obtidos para os inibidores estudados. Pode-se observar que o inibidor C apresentou viscosidade bem menor que os

demais inibidores. Enquanto que os inibidores A e B apresentaram valores de viscosidades bem próximos. É possível que essa variação na viscosidade esteja relacionada à massa molar dos inibidores.

Tabela 5 -Viscosidade aparente dos inibidores à 25° C e 7 s⁻¹

Inibidor	INIB A	INIB B	INIB C
Concentração (%m/m)	43	48	45
Viscosidade (mPa.s)	6,9	7,3	4,0

A massa molar é um fator de extrema importância na atuação de estabilizadores de argila. A distribuição da molécula no espaço basal é que determinará a estabilidade no processo de inibição. Não foi possível determinar a massa molar dos inibidores. Entretanto, levando-se em consideração a concentração de matéria ativa, que não mudou significativamente entre os inibidores, pode-se inferir que as diferenças nas viscosidades sejam devido à massa molar dos produtos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ATIVADA

Na **Tabela 6** estão indicados os requisitos necessários para a aceitação de argilas ativadas como viscosificante, segundo norma PETROBRAS N-2604 (1998), e as propriedades da argila utilizada nos testes de inibição determinadas nesta dissertação.

Tabela 6 - Requisitos necessários para a aceitação de argilas ativadas como agentes viscosificantes e propriedades da argila utilizada (bentonita)

Propriedade	Limites estabelecidos pela N-2604		
	PETROBRAS		Bentonita
	Mínimo	Máximo	
Viscosidade Aparente, cP	15,0	-	10
Viscosidade Plástica, cP	-	-	5
Limite de Escoamento, N/m ²	-	1,5 x Visc. plástica	5
Umidade, %	-	4	12,3
pH	-	-	9,69
Filtrado API, mL	-	14	16,1

A **Tabela 6** mostra que os valores de viscosidade aparente e de filtrado da dispersão aquosa da argila empregada neste estudo não estão de acordo com os valores estipulados pela norma PETROBRAS N-2604 (1998). O baixo valor de viscosidade aparente, de relação direta com seu inchamento, depende de seu caráter sódico e do teor de argilominerais de montmorillonita. Quanto menor o grau de substituição por grupos sódicos, menor será a retenção de água, e conseqüentemente, menor a viscosidade aparente. É possível que a “não conformidade” da argila esteja relacionada com o baixo teor sódico da amostra de argila comercial empregada neste trabalho. Entretanto, esse resultado não chega a interferir significativamente no estudo, uma vez que a bentonita aqui utilizada não terá a função de viscosificante, mas será utilizada apenas na confecção de corpos de prova para o estudo de inibição de inchamento.

4.3 AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO FLUIDO – ARGILA

4.3.1 Determinação de água livre na presença de KCl e NaCl

A determinação de água livre foi realizada na presença de água destilada, solução aquosa de cloreto de potássio (KCl), de cloreto de sódio (NaCl) e dos inibidores INIB A,

INIB B e INIB C. Serão apresentados os resultados em separado para cada produto e, por fim, uma comparação entre os melhores resultados para uma mesma situação.

Na **Tabela 7** são mostrados os tempos de sucção determinados experimentalmente para a argila na presença apenas de água, KCl e NaCl, para os tempos de contato de 0 e 24 h. Esses ensaios foram denominados “brancos”.

Quando se utilizou água destilada como fluido, o tempo de sucção foi de 530 s para o ensaio a “zero” hora, ou seja, quando o tempo de sucção foi medido logo que iniciado o contato entre a argila e o fluido, e de 750 s para o tempo de contato de 24 h. Pode-se observar que a absorção de água aumenta com tempo de contato argila-fluido.

Tabela 7 - Tempo de sucção da água em contato com argila e na presença de KCl e NaCl

Tempo de Sucção, s	Tempo de Contato, h	
	0	24
Água destilada	530	750
NaCl (20 lb/bbl)	283,3	343,6
KCl (20 lb/bbl)	73,9	93,5
NaCl (40 lb/bbl)	228,4	233,6
KCl (40 lb/bbl)	64	56

Quanto maior o tempo de sucção, que representa o tempo necessário para a água atingir o segundo sensor do CST, menor é a quantidade de água livre, o que indica que maior quantidade de água encontra-se retida entre as placas de argila e maior é o grau de hidratação da argila. O tempo de sucção medido para a argila em contato apenas com a água destilada foi bem maior que para os casos em que havia os sais KCl e NaCl em solução. E para as mesmas concentrações de sal, o KCl apresentou maior poder de inibição. Esse efeito pode ser explicado pelo raio atômico do potássio, que é maior que o do sódio. Em solução, considerando a hidratação dos íons, o sódio apresenta um raio efetivo maior, decorrente do filme de água formado ao seu redor. Com isso, ocorre uma menor força de atração entre o sódio e as placas de argila, permitindo que maior número de moléculas de água penetre entre as placas da argila (STEFAN, 1956).

4.3.2 Determinação de água livre na presença de KCl e os inibidores de hidratação

Neste caso, para melhor interpretação dos resultados de CST, foi empregada análise estatística experimental (DOE), por metodologia de resposta de superfície (RSM), através do programa MODDE 7.0TM da Umetrics.

O sistema MODDE 7.0TM foi utilizado na combinação estratégica entre as variáveis Concentração de KCl (KCl), Tempo (TEMP), Inibidores (INIB A, INIB B, INIB C), através do método dos mínimos quadrados. Esta combinação de variáveis foi arquitetada de acordo com um modelo fatorial completo (*D-Optimal*) com 21 experimentos e 3 pontos centrais, totalizando 24 ensaios.

O modelo quadrático completo inclui as variáveis independentes e suas interações, fornecendo os seus respectivos coeficientes. Para o caso em questão, a Equação 2.2 pode ser reescrita como:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 KCl + \beta_2 INIB(INIB) + \beta_3 INIB(INIB) + \beta_4 INIB(INIB) + \beta_5 TEMP + \beta_1 KCl * KCl + \beta_5 TEMP * TEMP + \beta_2 KCl * INIB(INIB) + \beta_3 KCl * INIB(INIB) + \beta_4 KCl * INIB(INIB) + \beta_2 INIB(INIB) * TEMP + \beta_3 INIB(INIB) * TEMP + \beta_4 INIB(INIB) * TEMP \quad \dots(4.1)$$

Onde:

$$Y = \text{água livre}$$

A **Tabela 8** apresenta os fatores e seus limites investigados por este modelo fatorial para concentração de 5 lb/bbl dos inibidores.

Tabela 8 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 5 lb/bbl, na presença de KCl

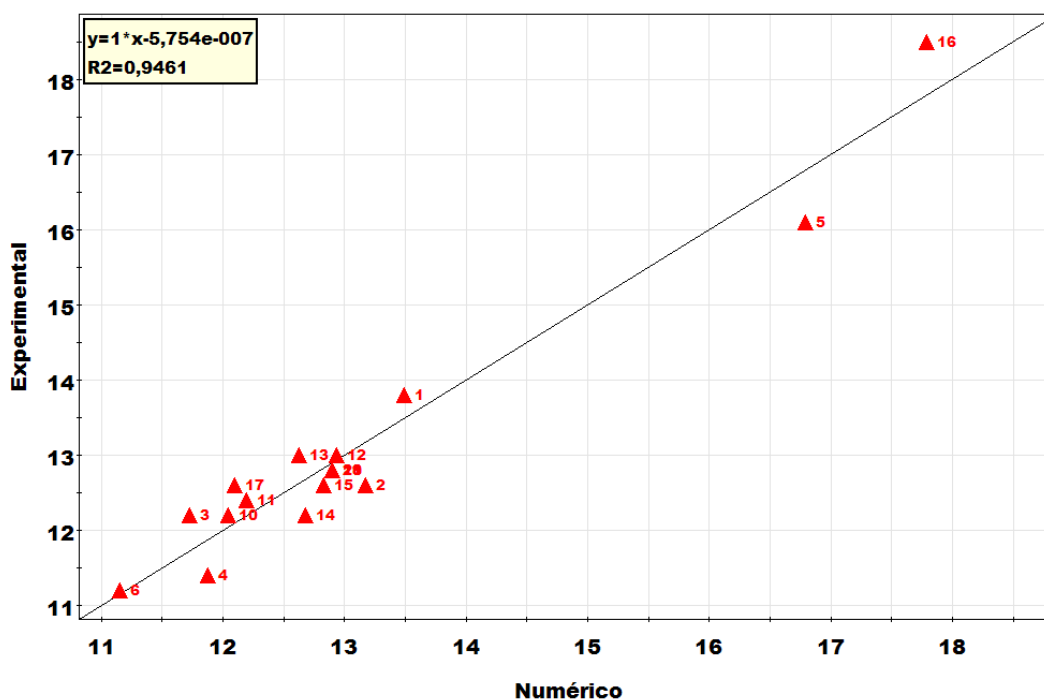
FATORES	UNIDADES	VALORES	ESCALA MLR
Concentração de KCl	lb/bbl	0; 20; 30; 40	Ortogonal
Inibidores INIB A, INIB B, INIB C	lb/bbl	5	Qualitativo
Tempo	h	0; 24; 48	Ortogonal

Em seguida, o sistema gerou uma matriz de experimentos para os fatores investigados, na qual os resultados de água livre foram incluídos após os ensaios em laboratório.

Tabela 9 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) à concentração de 5 lb/bbl dos inibidores, na presença de KCl

Nº Exp	Nome Exp	Ordem de execução	Incl/Excl	SOL-KCl	INIBIDOR	TEMPO	AGUA LIVRE
1	N1	7	Incl	0	INIB A	0	13,8
2	N2	18	Incl	40	INIB A	0	12,6
3	N3	11	Incl	0	INIB B	0	12,2
4	N4	14	Incl	20	INIB B	0	11,2
5	N5	12	Incl	40	INIB B	0	11,4
6	N6	20	Incl	0	INIB C	0	16,1
7	N7	13	Excl	40	INIB C	0	12,7
8	N8	1	Excl	20	INIB A	24	15,3
9	N9	10	Incl	0	INIB B	24	12,2
10	N10	5	Incl	40	INIB B	24	12,4
11	N11	3	Excl	20	INIB C	24	11,9
12	N12	21	Incl	0	INIB A	48	13
13	N13	4	Incl	40	INIB A	48	13
14	N14	15	Incl	0	INIB B	48	12,2
15	N15	16	Incl	20	INIB B	48	12,6
16	N16	2	Incl	40	INIB B	48	12,6
17	N17	9	Incl	0	INIB C	48	18,5
18	N18	19	Incl	40	INIB C	48	12,8
19	N19	17	Incl	40	INIB C	48	12,8
20	N20	8	Incl	40	INIB C	48	12,8
21	N21	6	Incl	40	INIB C	48	12,8

A **Figura 16** apresenta a comparação entre os resultados experimentais e os resultados numéricos. Os resultados numéricos se situaram bem próximos aos resultados experimentais para as soluções à concentração de 5 lb/bbl de inibidor, na presença de KCl. Os pontos da curva ficaram próximos à reta de 45°. Isto significa que o modelo representa bem as relações entre os parâmetros investigados.



*os pontos 7, 8 e 11 foram excluídos por terem ficado muito afastados da reta.

Figura 16 -. Resultados experimentais *versus* resultados numéricos para concentração de 5 lb/bbl dos inibidores, na presença de KCl

Em geral, o resultado do teste de CST é apresentado sob a forma de gráfico de tempo de sucção *versus* concentração. Neste trabalho, os resultados foram plotados em gráficos tridimensionais de tempo de sucção *versus* concentração de sal *versus* tempo de envelhecimento, utilizando análise fatorial por RSM (*Response Surface Methodology*).

A região do gráfico preenchida pela cor vermelha é onde são encontrados os menores tempos de sucção. Em um intervalo de tempo de contato e de concentração de sal, pode-se ter um mesmo valor de tempo de sucção, desde que esteja dentro da cor estabelecida para esse valor. Ou seja, na **Figura 17**, tem-se um tempo de sucção de 12,11 s para um intervalo de tempo de contato variando de 25 a 50 horas e de concentração de sal de 10 a 25 lb/bbl (cor vermelha).

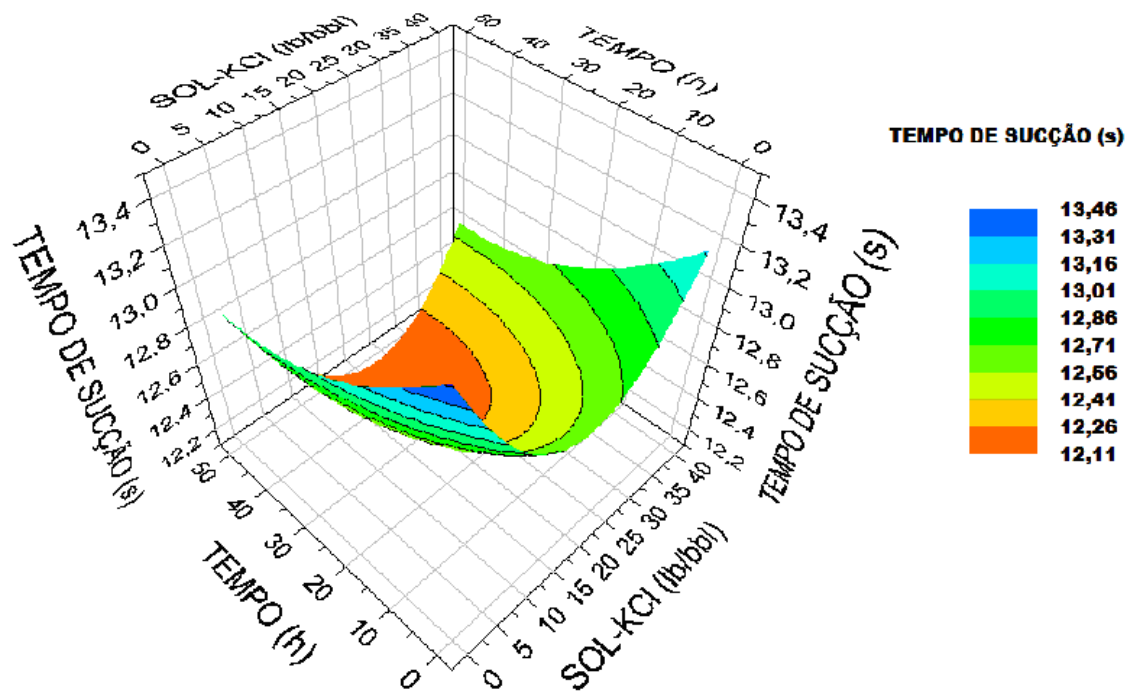
Como se pode observar nas **Figuras 17, 18 e 19**, o inibidor INIB B apresentou o menor tempo de sucção para menores tempos de contato entre a argila e a solução salina, o que indica maior quantidade de água livre, enquanto o INIB A apresentou comportamento

contrário. Para uma mesma concentração de sal (KCl), a quantidade de água livre aumentou com o aumento do tempo de contato para INIB B, e diminuiu para INIB A, mas os valores de tempo de sucção para ambos no tempo máximo de contato e concentração máxima do sal foram bem próximos.

O INIB A, na concentração de 5 lb/bbl (**Figura 17**), apresentou máxima eficiência na presença de 15-30 lb/bbl de KCl, não ocorrendo nessa faixa de concentração variação significativa do tempo de sucção com o aumento do tempo de contato. Já o INIB B (**Figura 18**) apresentou máxima eficiência na presença de 6-30 lb/bbl de KCl, aumentando o tempo de sucção com o aumento do tempo de contato, mas o maior valor do tempo de sucção para o INIB B foi igual ao menor promovido pelo INIB A.

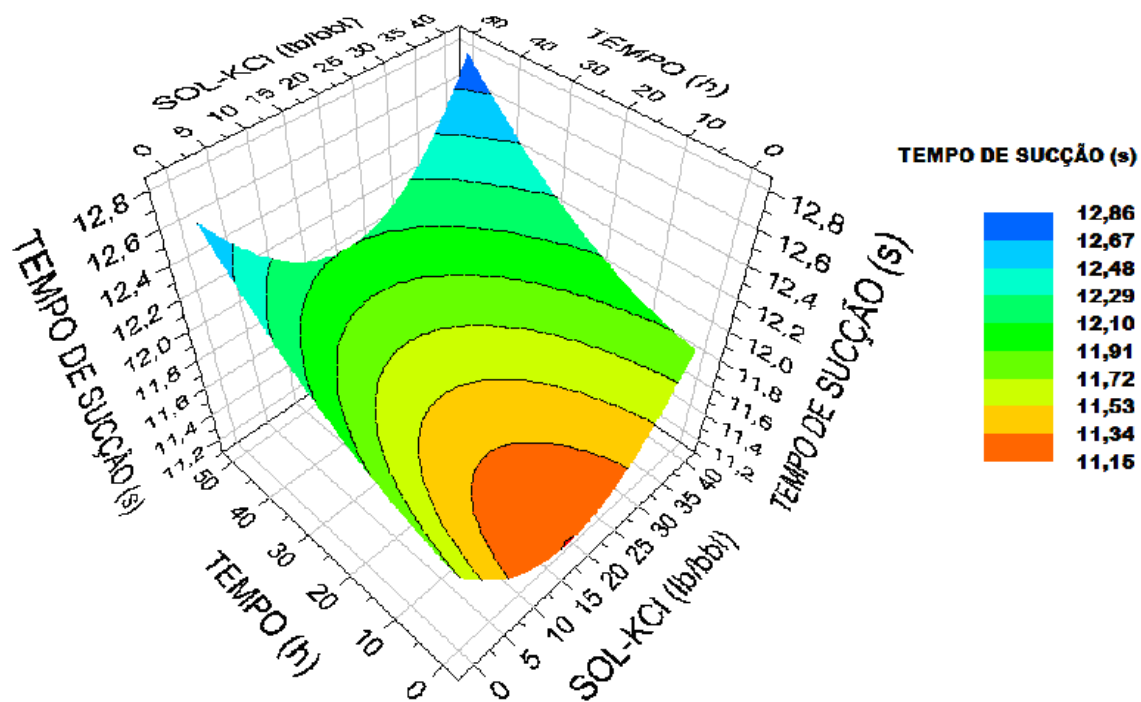
No caso do INIB C, na concentração de 5 lb/bbl, para se obter menores tempos de sucção (maiores quantidades de água livre) foi necessário aumentar ao máximo a concentração de KCl, apresentando sua máxima eficiência na concentração de 40 lb/bbl de sal e tempo de contato inferior a 40 h. O menor tempo de sucção para o INIB C foi próximo ao maior tempo de sucção na presença do INIB B, na mesma concentração de inibidor. É possível que esse comportamento esteja relacionado à massa molar dos inibidores. O INIB C, por apresentar menor viscosidade (menor massa molar) (**Tabela 5**), requer uma maior concentração de KCl, para se obter uma maior inibição da argila.

Na concentração de 5 lb/bbl e na presença de KCl, o INIB C foi o que apresentou menor poder de inibição de hidratação da argila, mas mostrou-se bastante eficiente quando comparado às soluções aquosas de KCl (**Tabela 7**).



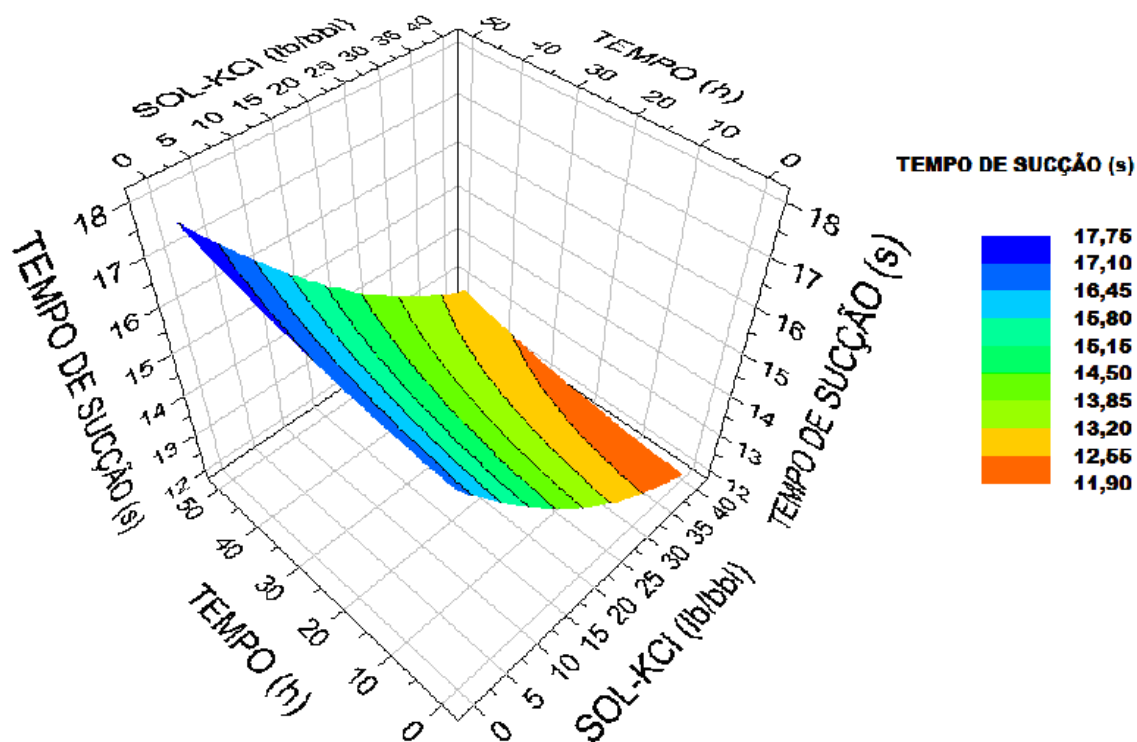
5 lb/bbl do Inibidor A

Figura 17 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor A, à 5 lb/bbl



5 lb/bbl do Inibidor B

Figura 18 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor B, à 5 lb/bbl



5 lb/bbl do Inibidor C

Figura 19 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor C, à 5 lb/bbl

Nas **Tabelas 10 e 11** são apresentados os fatores e seus limites investigados pelo modelo fatorial para concentração de 7 lb/bbl dos inibidores na presença de KCl, e a matriz de experimentos correspondente, respectivamente.

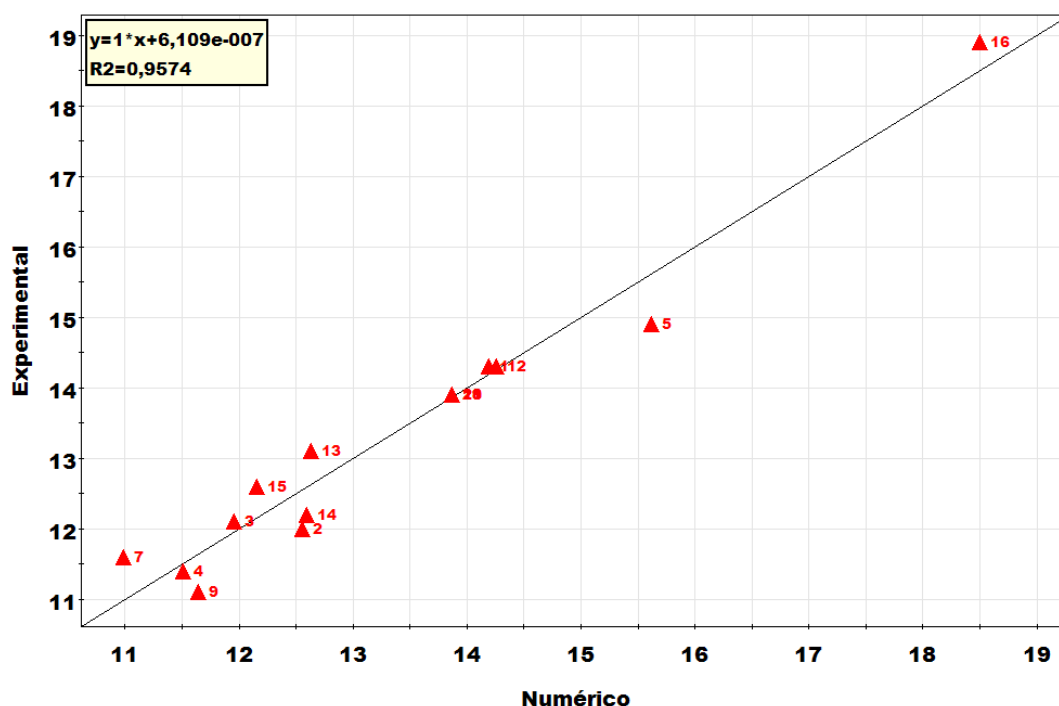
Tabela 10 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 7 lb/bbl, na presença de KCl

FATORES	UNIDADES	VALORES	ESCALA MLR
Concentração de KCl	lb/bbl	0; 20; 30; 40	Ortogonal
Inibidores INIB A, INIB B, INIB C	lb/bbl	7	Qualitativo
Tempo	h	0; 24; 48	Ortogonal

Tabela 11 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) para a concentração de 7 lb/bbl dos inibidores, na presença de KCl

Nº Exp	Nome Exp	Ordem de execução	Incl/Excl	SOL-KCl	INIBIDORES	TEMPO	TEMPO DE SUCCÃO
1	N1	9	Incl	0	INIB A	0	14,3
2	N2	7	Incl	40	INIB A	0	12
3	N3	19	Incl	0	INIB B	0	12,1
4	N4	8	Incl	40	INIB B	0	11,4
5	N5	14	Incl	0	INIB C	0	14,9
6	N6	21	Excl	20	INIB B	0	11,2
7	N7	12	Incl	40	INIB C	0	11,6
8	N8	6	Excl	20	INIB A	24	12,9
9	N9	3	Incl	20	INIB C	24	11,1
10	N10	2	Excl	0	INIB B	24	11,3
11	N11	10	Excl	40	INIB B	24	12,1
12	N12	17	Incl	0	INIB A	48	14,3
13	N13	18	Incl	40	INIB A	48	13,1
14	N14	4	Incl	0	INIB B	48	12,2
15	N15	13	Incl	40	INIB B	48	12,6
16	N16	15	Incl	0	INIB C	48	18,9
17	N17	20	Excl	20	IINB B	48	11,4
18	N18	5	Incl	40	INIB C	48	13,9
19	N19	1	Incl	40	INIB C	48	13,9
20	N20	16	Incl	40	INIB C	48	13,9
21	N21	11	Incl	40	INIB C	48	13,9

Semelhante a **Figura 16**, os resultados numéricos se situaram bem próximos aos resultados experimentais, como se pode observar na **Figura 20**. Os pontos da curva ficaram próximos à reta de 45°, indicando que o modelo representa bem as relações entre os parâmetros investigados.



*os pontos 6, 8, 10, 11 e 17 foram excluídos por terem ficado muito afastados da reta.

Figura 20 -. Resultados experimentais *versus* resultados numéricos para concentração de 7 lb/bbl dos inibidores, na presença de KCl

Nas **Figuras 21, 22 e 23**, pode-se observar que, com o aumento da concentração, os INIB A e INIB B apresentaram comportamentos similares para uma mesma concentração de KCl, e que ambos apresentaram diminuição no tempo de sucção até o tempo de contato de 35 horas, apresentando menores valores de tempo de sucção que os observados para concentração de inibidor de 5 lb/bbl. Por sua vez, o INIB C aumentou o tempo de sucção à medida que o tempo de contato foi aumentado, mesmo para altas concentrações de KCl, e apresentou maiores tempos de sucção que os observados na concentração 5 lb/bbl. A interpretação dos resultados apresentados acima deve ser feita com certa cautela, observando-se, também, o fator de correlação da regressão linear.

As amostras de argila, na presença dos diferentes inibidores, apresentaram menores tempos de sucção, maior inibição, que quando na presença apenas de KCl (**Tabela 7**), sendo o INIB B ligeiramente mais eficiente que os demais. Este efeito pode estar relacionado tanto à maior massa molar quanto a maior concentração de matéria ativa do Inibidor B (**Tabela 4**).

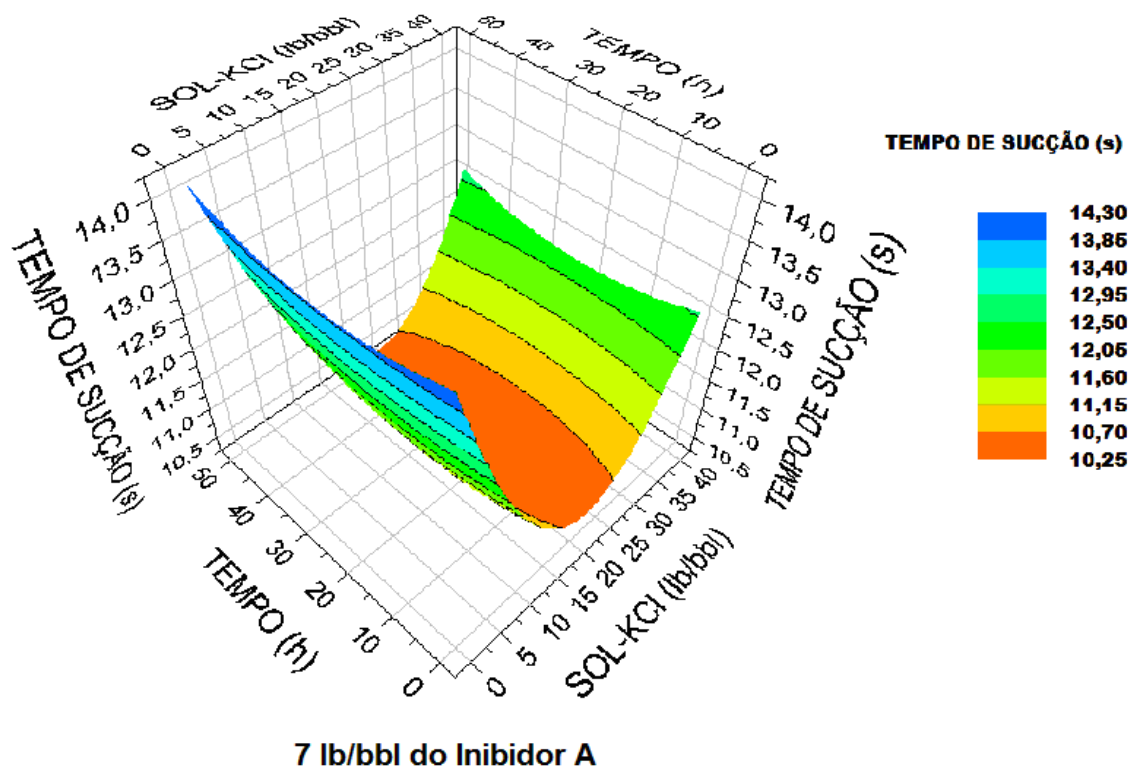
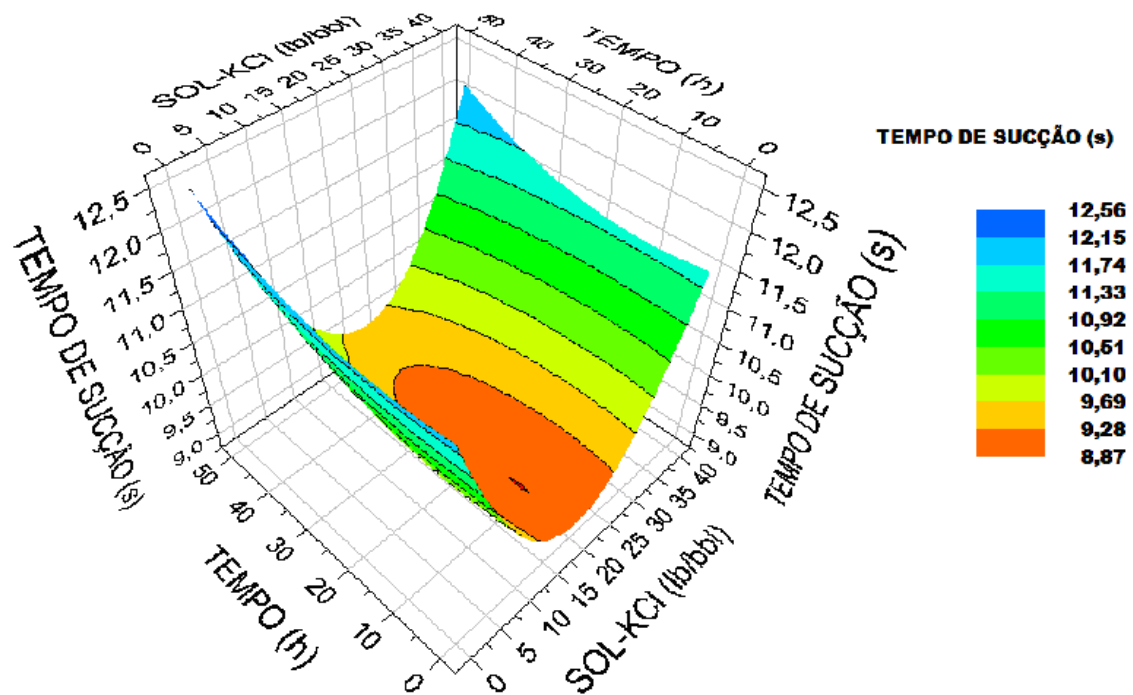


Figura 21 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor A, à 7 lb/bbl



7 lb/bbl do Inibidor B

Figura 22 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor B, à 7 lb/bbl

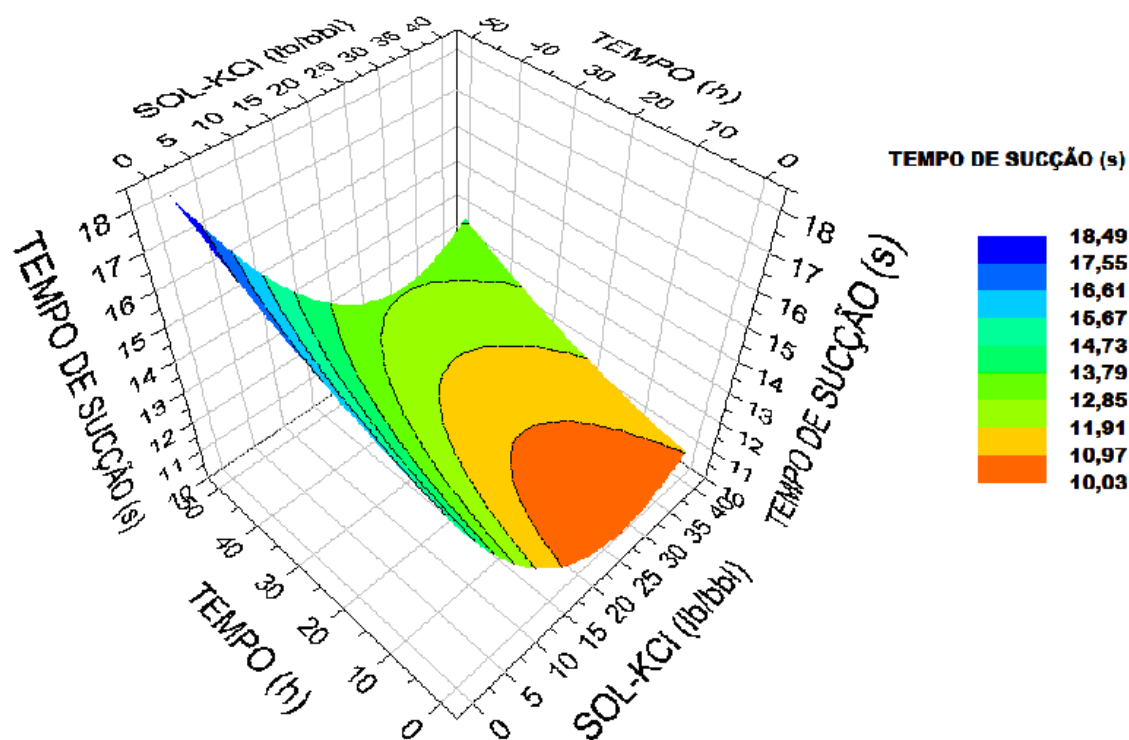


Figura 23 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor C, à 7 lb/bbl

Na **Tabela 12** estão apresentados os fatores e seus limites investigados no modelo fatorial para concentração de 9 lb/bbl dos inibidores na presença de KCl. E na **Tabela 13** é mostrada a matriz dos experimentos.

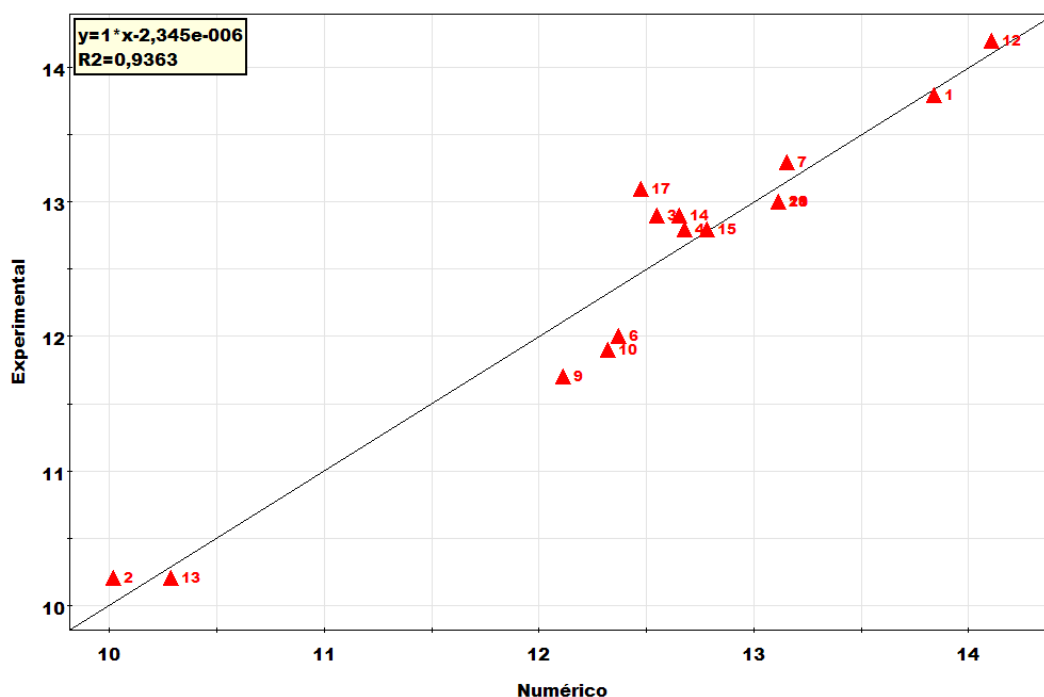
Tabela 12 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 9lb/bbl, na presença de KCl

FATORES	UNIDADES	VALORES	ESCALA MLR
Concentração de KCl	lb/bbl	0; 20; 30; 40	Ortogonal
Inibidores INIB A, INIB B, INIB C	lb/bbl	9	Qualitativo
Tempo	h	0; 24; 48	Ortogonal

Tabela 13 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) para a concentração de 9 lb/bbl dos inibidores, na presença de KCl

Nº Expo	Nome Exp	Ordem de execução	Incl/Excl	SOL-KCl	INIBIDORES	TEMPO	TEMPO DE SUCCÃO
1	N1	9	Incl	0	INIB A	0	13,8
2	N2	7	Incl	40	INIB A	0	10,2
3	N3	19	Incl	0	INIB B	0	12,9
4	N4	8	Incl	40	INIB B	0	12,8
5	N5	14	Excl	0	INIB C	0	15,5
6	N6	21	Incl	20	INIB B	0	12
7	N7	12	Incl	40	INIB C	0	13,3
8	N8	6	Excl	20	INIB A	24	12,8
9	N9	3	Incl	20	INIB C	24	11,7
10	N10	2	Incl	0	INIB B	24	11,9
11	N11	10	Excl	40	INIB B	24	14,3
12	N12	17	Incl	0	INIB A	48	14,2
13	N13	18	Incl	40	INIB A	48	10,2
14	N14	4	Incl	0	INIB B	48	12,9
15	N15	13	Incl	40	INIB B	48	12,8
16	N16	15	Excl	0	INIB C	48	18,9
17	N17	20	Incl	20	INIB B	48	13,1
18	N18	5	Incl	40	INIB C	48	13
19	N19	1	Incl	40	INIB C	48	13
20	N20	16	Incl	40	INIB C	48	13
21	N21	11	Incl	40	INIB C	48	13

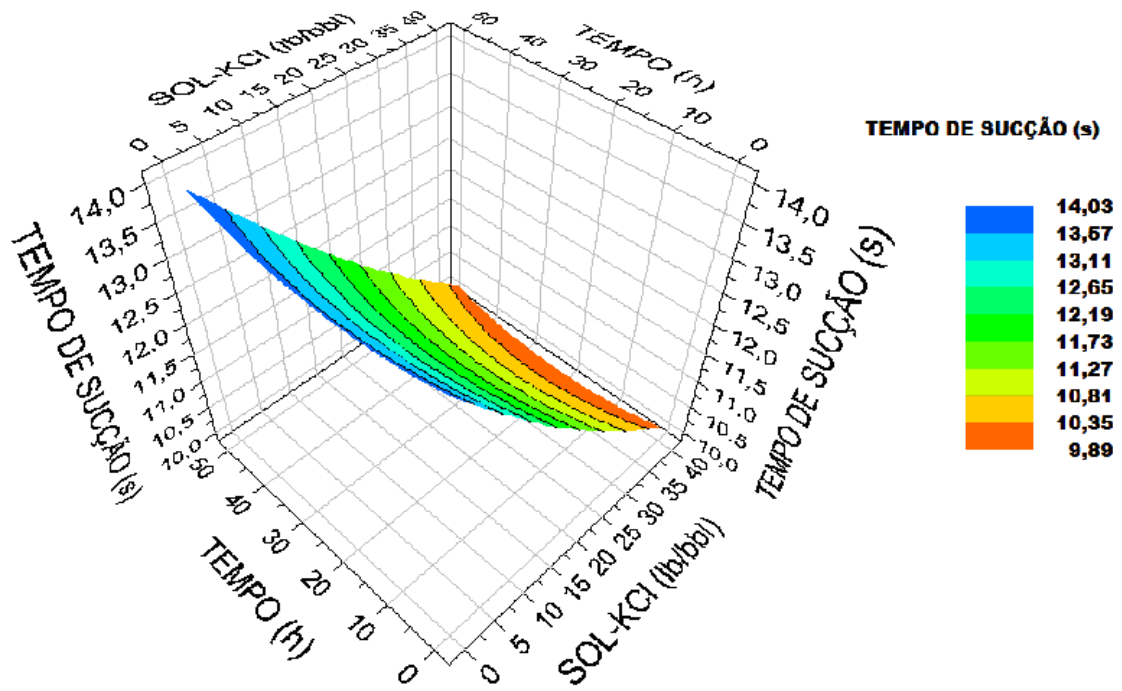
Mais uma vez, a **Figura 24** apresentou semelhança às **Figuras 16 e 20**, os resultados numéricos se situaram bem próximos aos resultados experimentais. Os pontos da curva ficaram próximos à reta de 45°, indicando que o modelo representa bem as relações entre os parâmetros investigados.



*os pontos 5, 8, 11 e 16 ficaram excluídos por terem ficado muito afastados da reta.

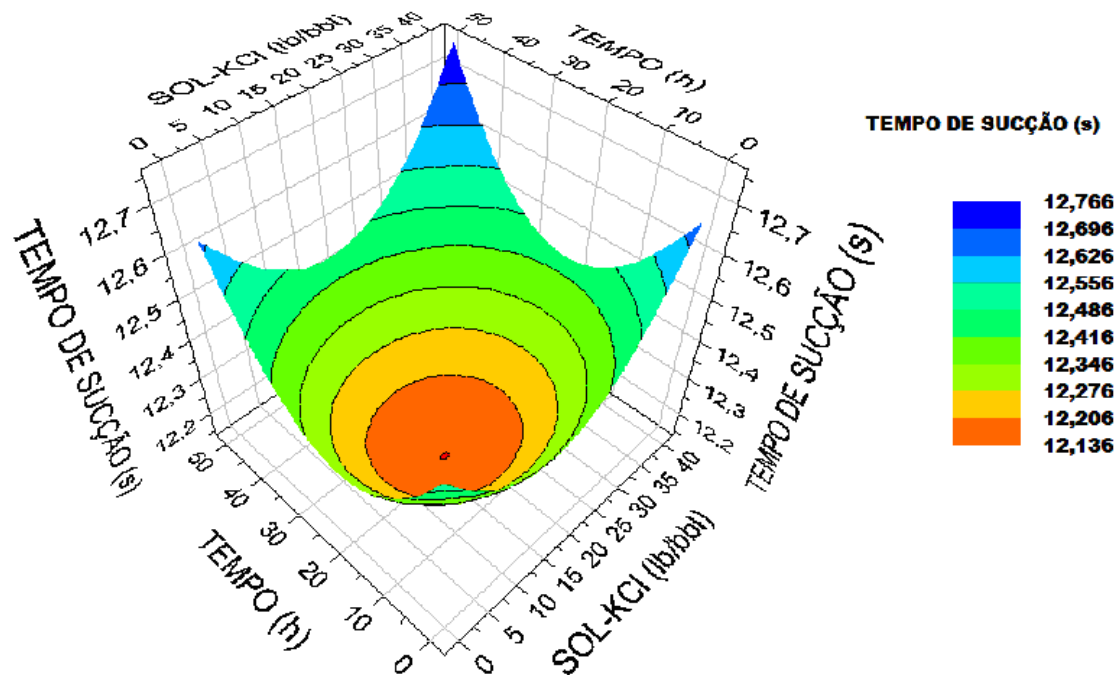
Figura 24 - Resultados experimentais *versus* resultados numéricos para a concentração de 9lb/bbl dos inibidores, na presença de KCl

As **Figuras 25 a 27** mostram que os inibidores apresentaram comportamentos distintos. Na **Figura 25** foi observado que o tempo de sucção foi independente do tempo de contato para o INIB A na concentração de 9 lb/bbl, e que o mesmo sofreu diminuição à medida que a concentração de KCl aumentou. Para o INIB C, na concentração de 9 lb/bbl, o tempo de sucção foi praticamente independente do tempo de contato (**Figura 27**), mas, diferentemente do INIB A, ocorreu um aumento no tempo de sucção à medida que a concentração de KCl aumentou. O INIB B apresentou menores tempos de sucção a menores concentração de KCl, até um tempo de contato de 30 h (**Figura 26**), passando a aumentar à medida que a concentração de KCl aumentou. É possível que a inversão de comportamento ao longo do tempo de contato observada em alguns casos esteja relacionada com o processo de dessorção do inibidor da superfície da argila após a saturação da superfície do substrato.



9 lb/bbl do Inibidor A

Figura 25 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor A, à 9 lb/bbl



9 lb/bbl do Inibidor B

Figura 26 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do Inibidor B, à 9 lb/bbl

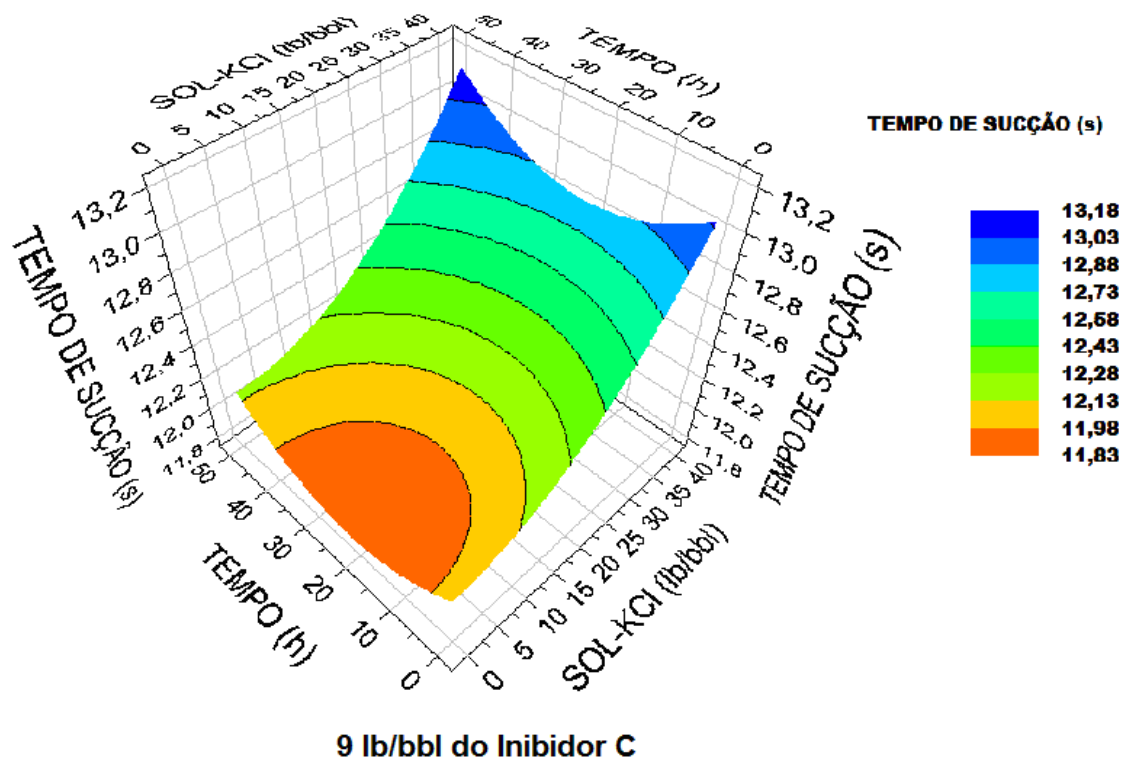


Figura 27 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de KCl, na presença do inibidor C, à 9 lb/bbl

4.3.3 Determinação de água livre na presença de NaCl e os inibidores de hidratação

O modelo polinomial das curvas da função tempo de sucção, em função das variáveis independentes para as soluções com NaCl foi o mesmo utilizado para as soluções com KCl (Equação 2.2). Entretanto, para este caso, a equação pode ser descrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 Y = & \beta_0 + \beta_1 NaCl + \beta_2 INIB(INIB) + \beta_3 INIB(INIB) + \beta_4 INIB(INIB) + \beta_5 TEMP + \beta_6 NaCl * NaCl + \\
 & \beta_7 TEMP * TEMP + \beta_8 NaCl * INIB(INIB) + \beta_9 NaCl * INIB(INIB) + \beta_{10} NaCl * INIB(INIB) + \dots (4.3) \\
 & \beta_{11} INIB(INIB) * TEMP + \beta_{12} INIB(INIB) * TEMP + \beta_{13} INIB(INIB) * TEMP
 \end{aligned}$$

Na **Tabela 14** são apresentados os fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para as soluções de NaCl e concentração 5 lb/bbl dos inibidores. Na **Tabela 15** é mostrada a matriz de experimento para essa mesma concentração de inibidor.

Tabela 14 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 5 lb/bbl, na presença de NaCl

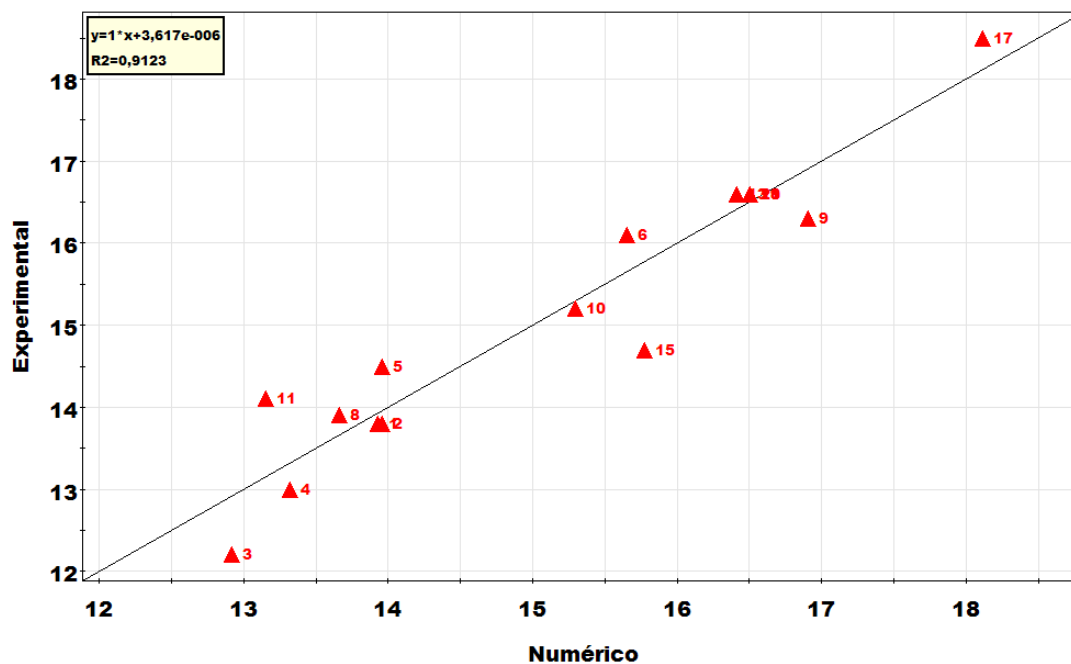
FATORES	UNIDADES	VALORES	ESCALA MLR
Concentração de NaCl	lb/bbl	0; 20; 30; 40	Ortogonal
Inibidores INIB1, INIB2, INIB3	lb/bbl	5	Qualitativo
Tempo	h	0; 24; 48	Ortogonal

Tabela 15 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) para concentração de inibidor 5 lb/bbl, na presença de NaCl

Nº Exp	Nome Exp	Ordem de execução	Incl/Excl	SOL-NaCl	INIBIDOR	TEMPO	TEMPO DE SUCCÃO
1	N1	9	Incl	0	IA	0	13,8
2	N2	10	Incl	40	IA	0	13,8
3	N3	2	Incl	0	IB	0	12,2
4	N4	14	Incl	20	IC	0	13
5	N5	5	Incl	40	IB	0	14,5
6	N6	3	Incl	0	IC	0	16,1
7	N7	17	Excl	40	IC	0	18,4
8	N8	19	Incl	20	IA	24	13,9
9	N9	18	Incl	0	IC	24	16,3
10	N10	16	Incl	40	IC	24	15,2
11	N11	4	Incl	20	IB	24	14,1
12	N12	7	Excl	0	IA	48	13
13	N13	12	Incl	40	IA	48	16,6
14	N14	13	Excl	0	IB	48	11,2
15	N15	20	Incl	20	IC	48	14,7
16	N16	15	Excl	40	IB	48	13,9
17	N17	6	Incl	0	IC	48	18,5
18	N18	8	Incl	40	IC	48	16,6
19	N19	1	Incl	40	IC	48	16,6
20	N20	11	Incl	40	IC	48	16,6
21	N21	21	Incl	40	IC	48	16,6

O fator de correlação, 0,9123 (**Figura 28**) foi um pouco menor que o encontrado para o experimento com KCl, 0,9461 (**Figura 16**) de forma que uma comparação entre esses resultados deve ser feita com cautela. Entretanto, os valores experimentais permaneceram bem próximos aos numéricos. Os pontos da curva ficaram próximos à reta de 45°, indicando, mais uma vez, que o modelo representa bem as relações entre os parâmetros investigados.

Tempo de sucção: sol NaCl e inibidores a 5 lb/ bbl



*os pontos 7, 12, 14 e 16 foram excluídos por terem ficado muito afastados da reta.

Figura 28 - Resultados experimentais *versus* resultados numéricos para concentração de 5 lb/bbl dos inibidores, na presença de NaCl

Todos os inibidores apresentaram comportamentos similares na concentração de 5 lb/bbl, como mostram as **Figuras 29, 30 e 31**. Para as diferentes situações, as amostras de argila apresentaram tempos de sucção consideravelmente maiores que na presença de KCl e a mesma concentração de inibidor. Os inibidores mostraram-se bastante eficientes quando associados ao sal, levando-se em consideração o desempenho do NaCl puro (**Tabela 7**).

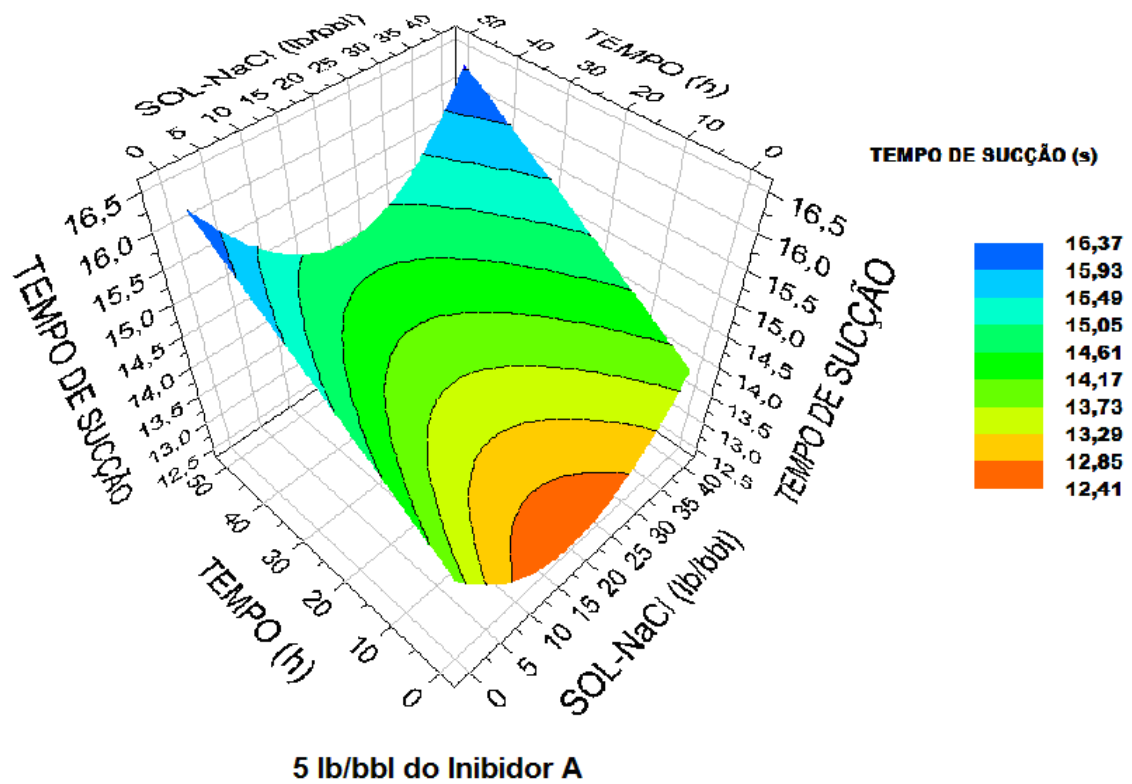


Figura 29 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor A, à 5 lb/bbl

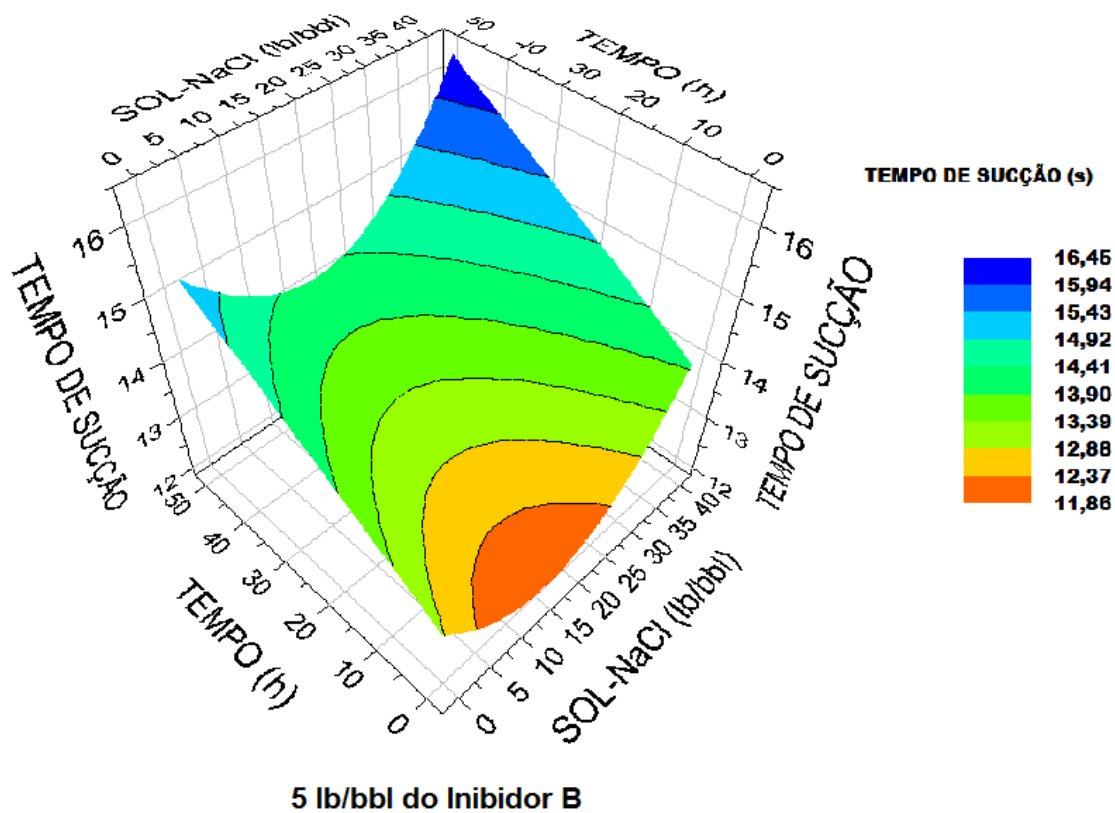
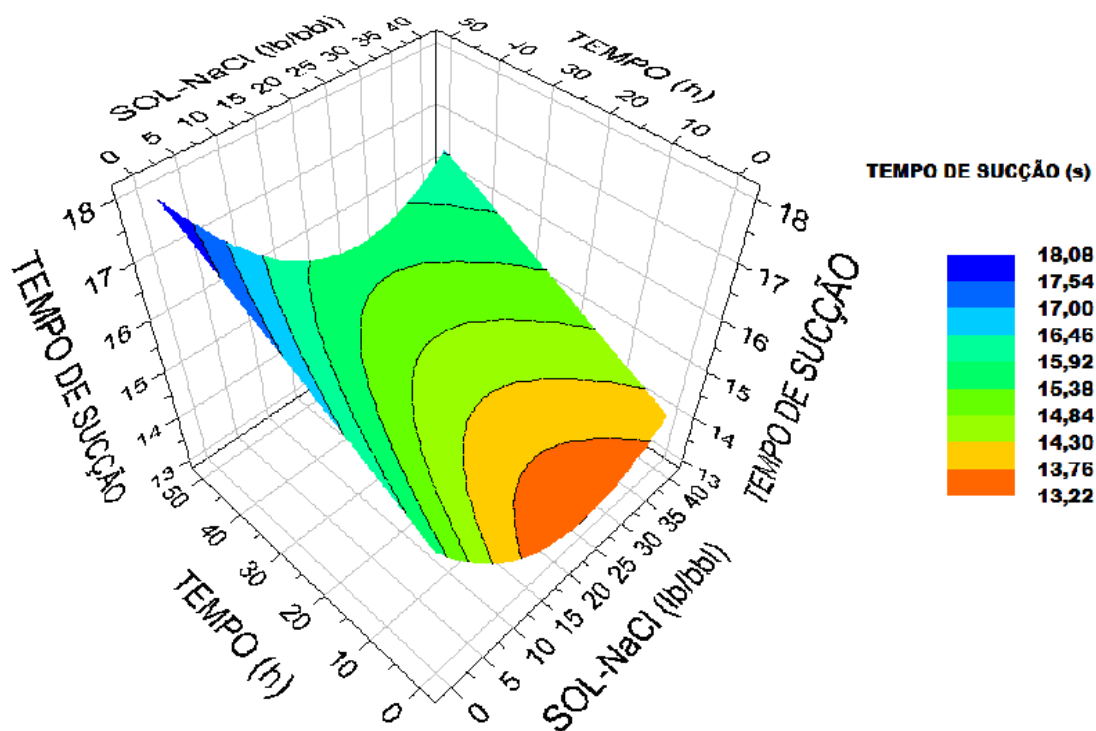


Figura 30 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl na presença do inibidor B, à 5 lb/bbl



5 lb/bbl do Inibidor C

Figura 31 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor C, à 5 lb/bbl

A **Tabela 16** apresenta os fatores e seus limites no modelo fatorial para as soluções de NaCl com 7 lb/bbl de inibidor, e a **Tabela 17** mostra a matriz de experimentos dessas soluções.

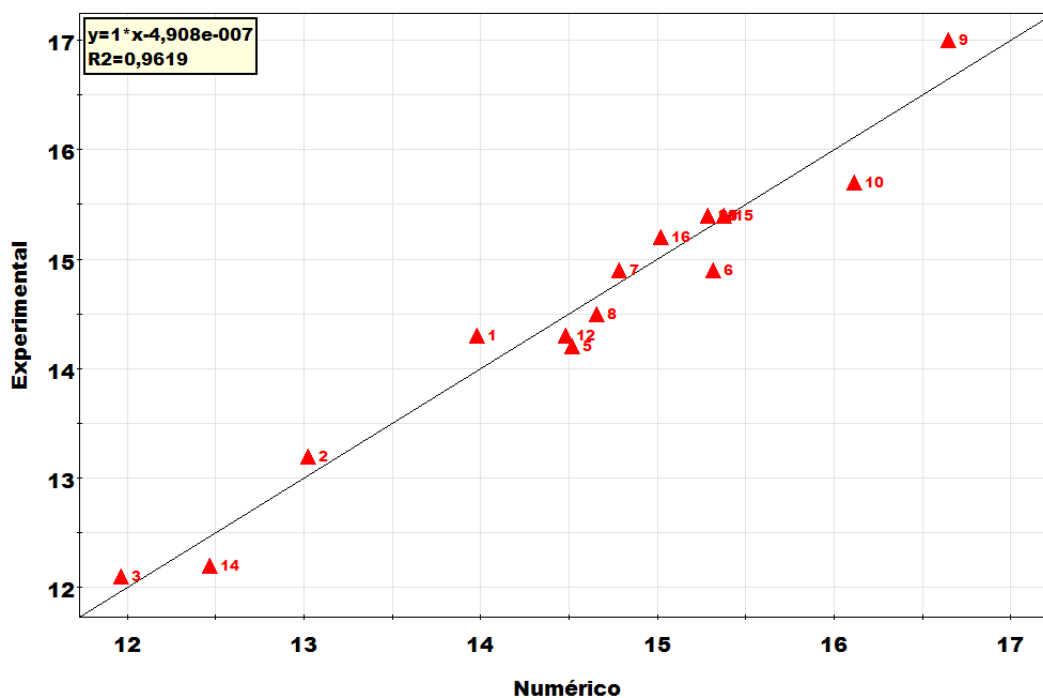
Tabela 16 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 7 lb/bbl, na presença de NaCl

FATORES	UNIDADES	VALORES	ESCALA MLR
Concentração de NaCl	lb/bbl	0; 20; 30; 40	Ortogonal
Inibidores INIB1, INIB2, INIB3	lb/bbl	7	Qualitativo
Tempo	horas	0; 24; 48	Ortogonal

Tabela 17 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) à concentração de 7 lb/bbl dos inibidores, na presença de NaCl

Nº Exp	Nome Exp	Ordem de execução	Incl/Excl	SOL-NaCl	INIBIDOR	TEMPO	TEMPO DE SUCCÃO
1	N1	9	Incl	0	INIB A	0	14,3
2	N2	10	Incl	40	IINB A	0	13,2
3	N3	2	Incl	0	INIB B	0	12,1
4	N4	14	Excl	20	INIB C	0	13,6
5	N5	5	Incl	40	INIB B	0	14,2
6	N6	3	Incl	0	INIB C	0	14,9
7	N7	17	Incl	40	INIB C	0	14,9
8	N8	19	Incl	20	INIB A	24	14,5
9	N9	18	Incl	0	INIB C	24	17
10	N10	16	Incl	40	INIB C	24	15,7
11	N11	4	Excl	20	INIB B	24	16
12	N12	7	Incl	0	INIB A	48	14,3
13	N13	12	Excl	40	INIB A	48	15,7
14	N14	13	Incl	0	INIB B	48	12,2
15	N15	20	Incl	20	INIB C	48	15,4
16	N16	15	Incl	40	INIB B	48	15,2
17	N17	6	Excl	0	INIB C	48	18,9
18	N18	8	Incl	40	INIB C	48	15,4
19	N19	1	Incl	40	INIB C	48	15,4
20	N20	11	Incl	40	INIB C	48	15,4
21	N21	21	Incl	40	INIB C	48	15,4

Para a concentração de 7 lb/bbl de inibidor, na presença de NaCl, o fator de correlação foi de 0,9619 (**Figura 32**). Os valores numéricos foram bem próximos dos valores experimentais, e os pontos da curva ficaram próximos a reta de 45°, indicando que o modelo fatorial representa bem as relações entre os parâmetros investigados.



*os pontos 4, 11, 13 e 17 foram excluídos por terem ficado muito afastados da reta.

Figura 32 - Resultados experimentais *versus* resultados numéricos para concentração de 7 lb/bbl dos inibidores, na presença de NaCl

Na **Figura 33**, pode-se observar que para a obtenção de tempos de sucção menores na presença do INIB A e solução de NaCl, é necessário aumentar ao máximo a concentração de NaCl, e que à medida que o tempo de contato aumenta, o tempo de sucção aumenta, independente da concentração de NaCl. O INIB C, em situações similares (**Figura 35**), apresentou comportamento idêntico ao inibidor A.

Na **Figura 34** é mostrado o comportamento das amostras de argila na presença do inibidor B na concentração de 7 lb/bbl e solução de NaCl. O INIB B apresentou comportamento contrário aos INIB A e INIB C. Os menores valores de tempo de sucção obtidos na presença do INIB B ocorreram à concentração mínima de NaCl e menores tempos de contato, enquanto que para os INIB A e INIB C, esses valores foram obtidos na concentração máxima de NaCl e menores tempos de contato. Para um mesmo tempo de contato e mesma concentração de NaCl, se obteve menor tempo de sucção para o INIB B. Este comportamento pode estar relacionado a ação mais efetiva do INIB B, devido, provavelmente, a maior massa molar e maior concentração de matéria ativa. Quanto às

diferenças em estrutura química dos inibidores, nada se pode afirmar, já que poucas informações são fornecidas pelos fabricantes.

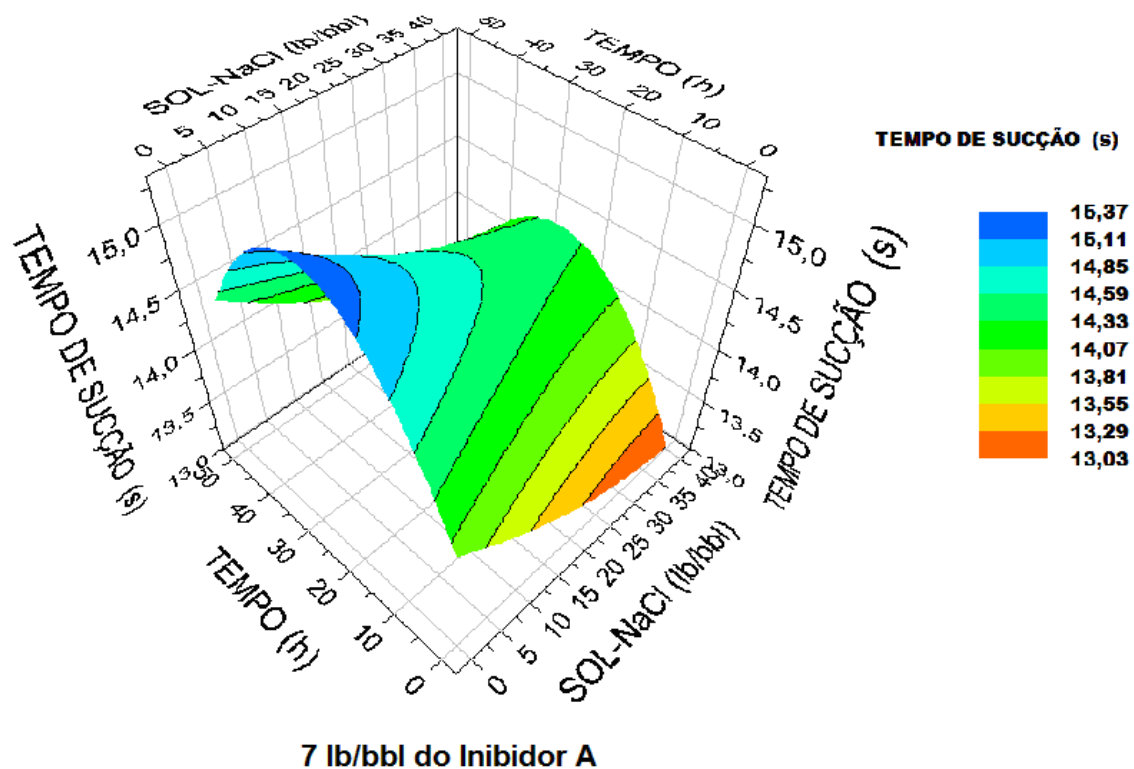
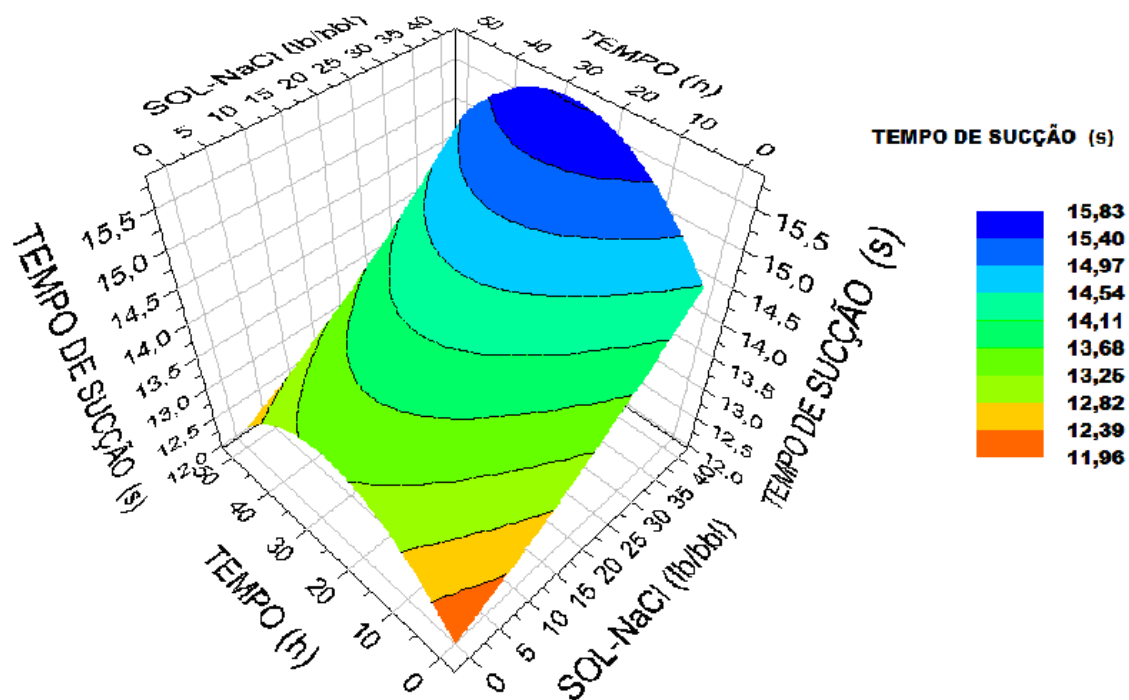


Figura 33 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor A, à 7 lb/bbl



7 lb/bbl do Inibidor B

Figura 34 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor B, à 7 lb/bbl

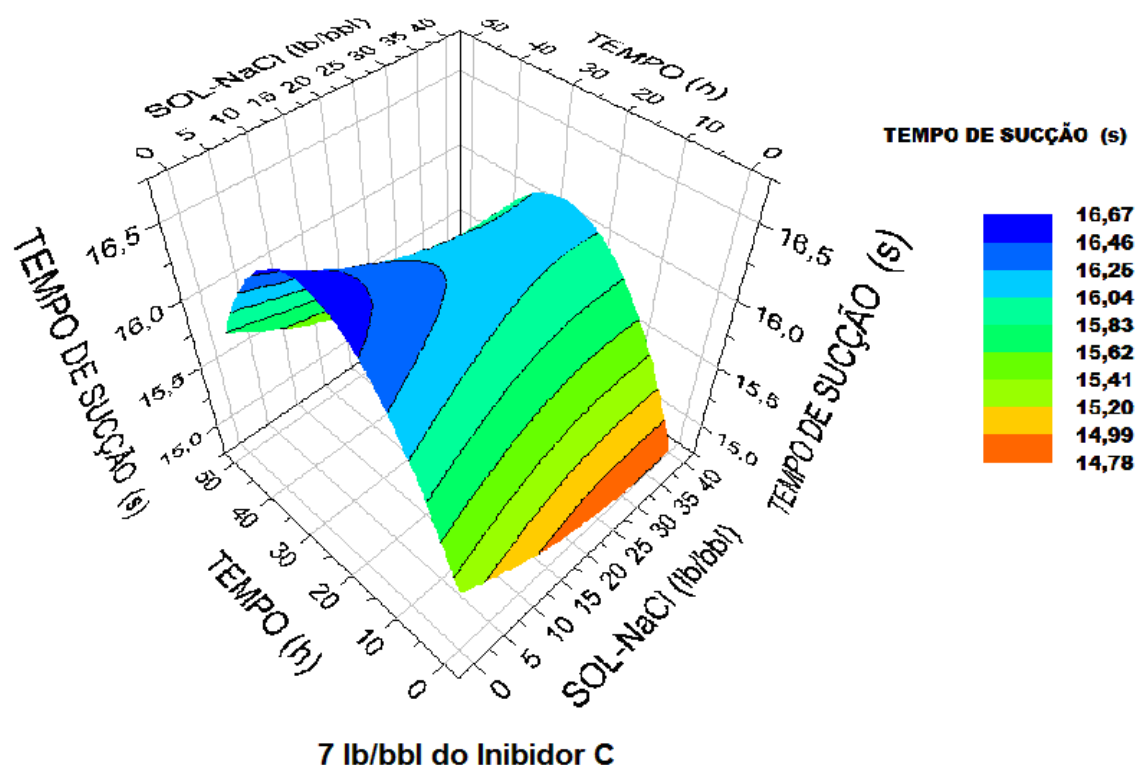


Figura 35 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl, na presença do inibidor C, à 7 lb/bbl

A **Tabela 18** apresenta os fatores e seus limites no modelo fatorial para as soluções de NaCl com 9 lb/bbl de inibidor, e a **Tabela 19** mostra a matriz de experimentos dessas soluções.

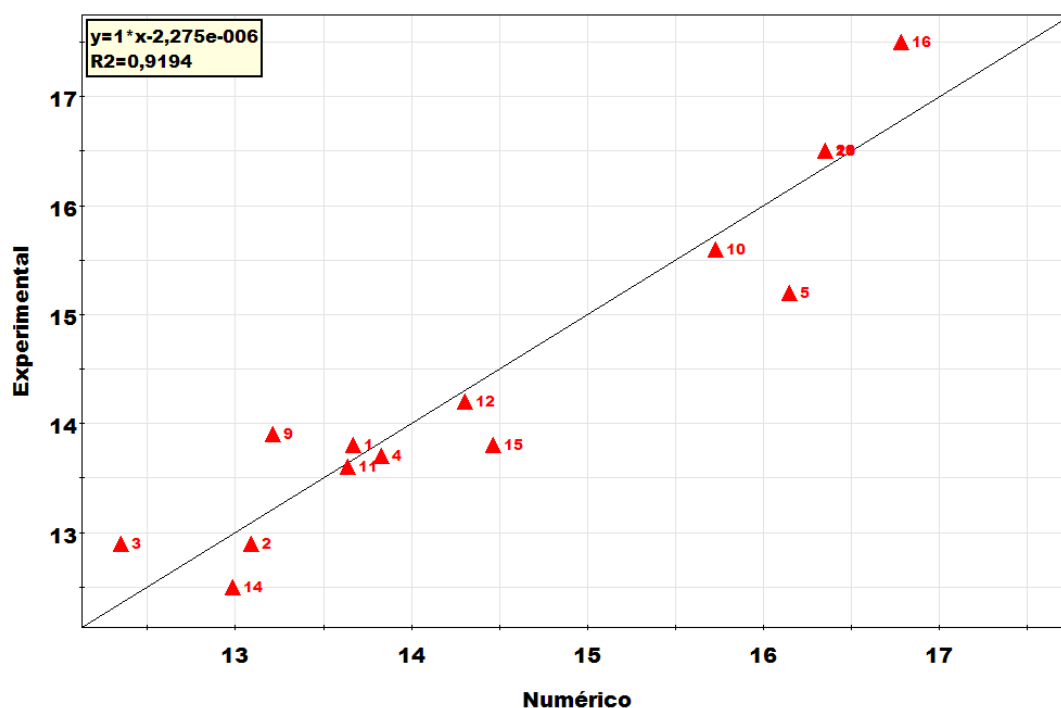
Tabela 18 - Fatores analisados e seus limites no modelo fatorial para a concentração de inibidor igual a 9 lb/bbl, na presença de NaCl

FATORES	UNIDADES	VALORES	ESCALA MLR
Concentração de KCl	lb/bbl	0; 20; 30; 40	Ortogonal
Inibidores INIB1, INIB2, INIB3	lb/bbl	9 (lb/bbl)	Qualitativo
Tempo	h	0; 24; 48	Ortogonal

Tabela 19 - Matriz de experimentos (Tabela de trabalho) à concentração de 9 lb/bbl dos inibidores, na presença de NaCl

Nº Exp	Nome Exp	Ordem de execução	Incl/Excl	SOL-NaCl	INIBIDOR	TEMPO	TEMPO DE SUCCÃO
1	N1	9	Incl	0	INIB A	0	13,8
2	N2	10	Incl	40	INIB A	0	12,9
3	N3	2	Incl	0	INIB B	0	12,9
4	N4	14	Incl	20	INIB C	0	13,7
5	N5	5	Incl	40	INIB B	0	15,2
6	N6	3	Excl	0	INIB C	0	15,5
7	N7	17	Excl	40	INIB C	0	16,9
8	N8	19	Excl	20	INIB A	24	14,8
9	N9	18	Incl	0	INIB C	24	13,9
10	N10	16	Incl	40	INIB C	24	15,6
11	N11	4	Incl	20	INIB B	24	13,6
12	N12	7	Incl	0	INIB A	48	14,2
13	N13	12	Excl	40	INIB A	48	16,1
14	N14	13	Incl	0	INIB B	48	12,5
15	N15	20	Incl	20	INIB C	48	13,8
16	N16	15	Incl	40	INIB B	48	17,5
17	N17	6	Excl	0	INIB C	48	18,9
18	N18	8	Incl	40	INIB C	48	16,5
19	N19	1	Incl	40	INIB C	48	16,5
20	N20	11	Incl	40	INIB C	48	16,5
21	N21	21	Incl	40	INIB C	48	16,5

O fator de correlação entre as curvas obtidas a partir dos valores numéricos e experimentais para as soluções de NaCl na presença de 9 lb/bbl do inibidor foi menor que para as soluções salinas na presença de 7 lb/bbl do inibidor, sendo respectivamente, 0,9194 e 0,9619. Mas ainda permaneceu próximo de um, ou seja, os valores numéricos e experimentais permaneceram próximos, o que indica que o modelo aplicado para a análise dos resultados continuou representando as relações entre os parâmetros estudados (**Figura 36**).



*os pontos 6, 7, 8, 13 e 17 foram excluídos por terem ficado muito afastados da reta.

Figura 36 - Resultados experimentais *versus* resultados numéricos para concentração de 9 lb/bbl dos inibidores na presença de NaCl

Para o tempo de contato de até 30 horas, as amostras de argila na presença do INIB A, à concentração de 9 lb/bbl e solução de NaCl (**Figura 37**), apresentaram melhores tempos de sucção, quando comparadas às mesmas amostras na presença dos inibidores INIB B e INIB C e da solução de NaCl (**Figuras 38 e 39**). O INIB A apresentou maior poder de inibição mesmo em concentrações baixas de NaCl, enquanto que os inibidores INIB B e INIB C apresentaram maiores tempos de sucção em situações similares as que o INIB A foi submetido. Entretanto, deve-se considerar que as diferenças entre os tempos mínimos de sucção foram muito pequenas (INIB A: 12,65s, INIB B: 12,28s e INIB C: 13,13s).

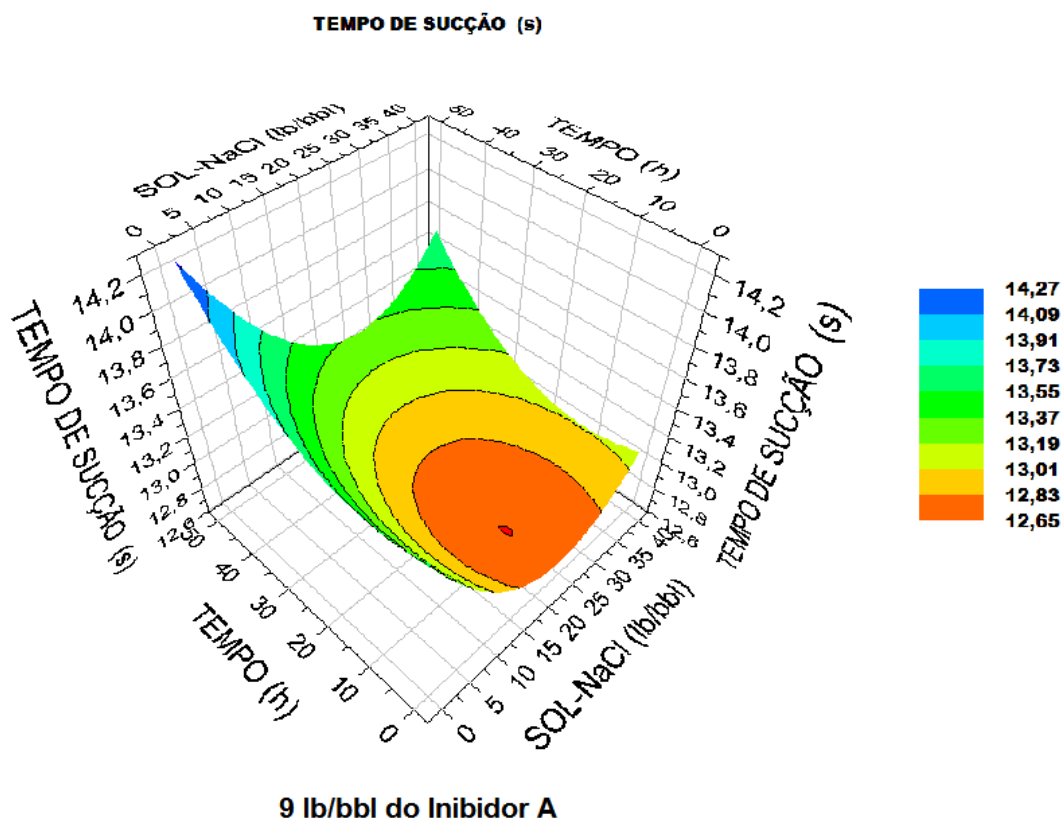


Figura 37 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl na presença do inibidor A, à 9 lb/bbl

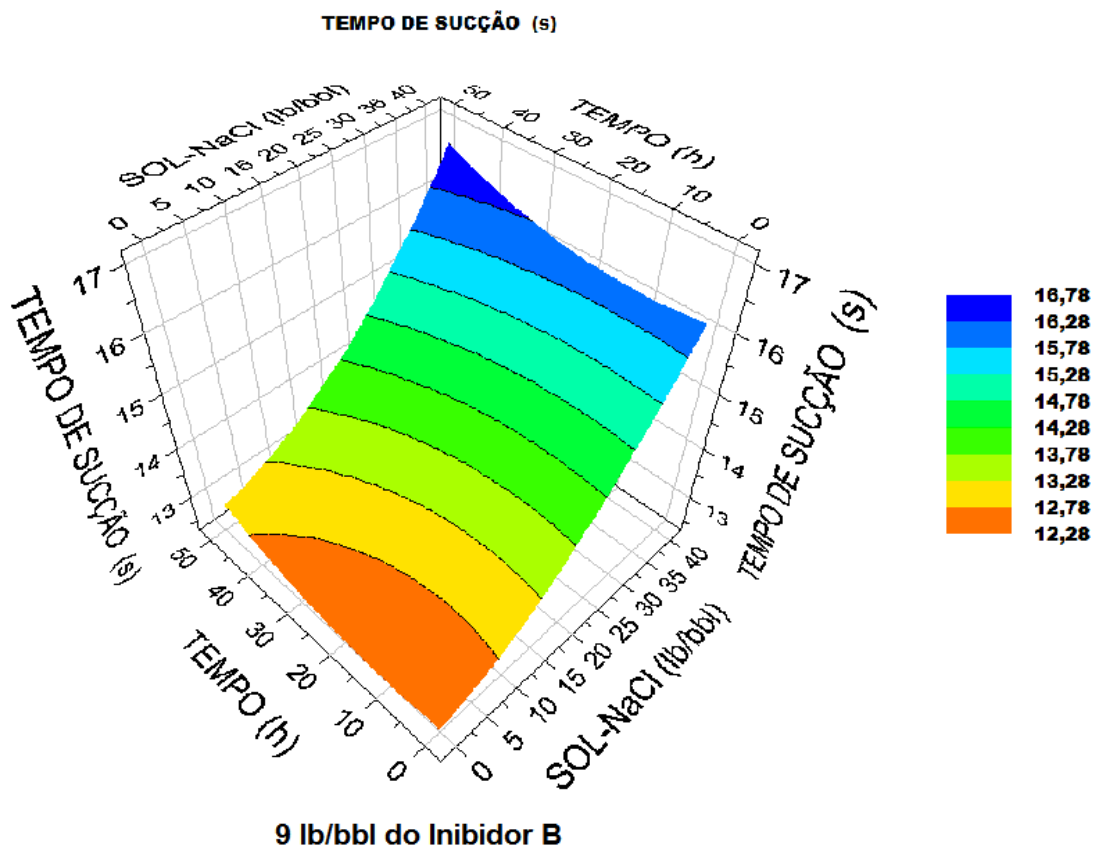


Figura 38 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl na presença do inibidor B, à 9 lb/bbl

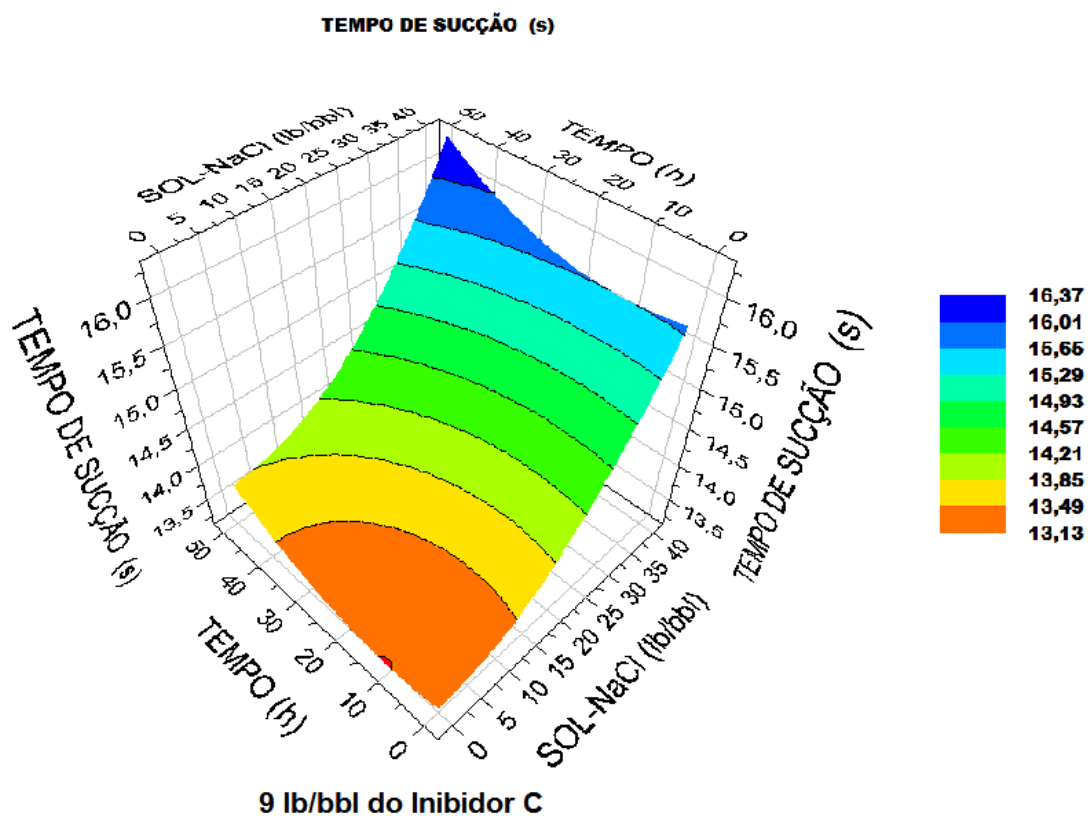


Figura 39 - Superfície de resposta do tempo de sucção em função do tempo de contato das amostras de argila com soluções aquosas de NaCl na presença do inibidor C, à 9 lb/bbl

4.3.4 Propriedades dos fluidos de perfuração

Na **Tabela 20** são apresentados os resultados das propriedades reológicas, volume de filtrado, pH, MBT (teor de sólidos ativos) e salinidade dos fluidos de perfuração preparados a partir das formulações apresentadas na **Tabela 1**.

É muito importante que a adição de produtos químicos ao fluido de perfuração, com o intuito de inibir a hidratação da formação argilosa, não modifique as propriedades reológicas do mesmo, para que não venha interferir no desempenho da execução de outras funções triviais, tais como o carregamento dos cascalhos, entre outras.

Pode-se observar na **Tabela 20** que a adição do KCl e do Inibidor de hidratação B, (Formulações 8, 9, 10, 11, 12) não alteraram significativamente as demais propriedades do fluido base (Formulação 7). E que a concentração de sólidos ativos presentes nos fluidos inicialmente, determinada pelo teste de azul de metileno (MBT), foi a mesma para todos os fluidos.

Tabela 20 - Propriedades reológicas, volume de filtrado, pH, MBT e salinidade dos fluidos de perfuração preparados a partir da Tabela 1

	Formulação	Formulação	Formulação	Formulação	Formulação	Formulação
Propriedade	7	8	9	10	11	12
Va (cP)	15,5	15,5	15,5	15,5	14	17
Vp (cP)	9	9	9	9	8	9
LE (lbf/100ft ²)	13	13	12	13	12	16
Gi/Gf (lbf/100ft ²)	4/5	5/6	4/5	5/5	4/4	5/5
Salinidade (ppm)	-	57.918	109.631	-	55.850	109.631
pH	10,5	10,16	10,15	10,56	10,47	10,22
MBT (lb/bbl)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Filtrado (mL)	6,9	6,1	5,8	8,2	6,4	5,9

4.3.5 Taxa de inchamento linear

A **Figura 40** mostra as curvas obtidas a partir de medidas de porcentagem de inchamento linear dos corpos de prova de argila ativada em função do tempo de contato com água destilada, água destilada/inibidor B, água destilada/KCl, água destilada/inibidor B/KCl e os fluidos de perfuração, cuja composição foi apresentada na **Tabela 1**.

Pode-se observar que, para um tempo de contato de aproximadamente 24 horas, foram alcançados valores constantes de porcentagem de inchamento para a maioria das formulações analisadas, exceto para as amostras em contato com água destilada, água destilada/Inibidor B e fluido de perfuração de Formulação 7, que também apresentaram as maiores porcentagens de inchamento linear ao final do período de 24 h.

O inibidor B, na concentração de 7 lb/bbl e na presença de 20 lb/bbl de KCl, não contribuiu significativamente para redução da hidratação (Curva 5), os corpos de prova apresentaram mesmo percentual de inchamento linear que na presença de água destilada/20 lb/bbl KCl (Curva 2).

Para a concentração de KCl de 40 lb/bbl (Curva 3), o grau de inibição foi maior do que aquele obtido para as formulações 2 e 5. Combinando a concentração máxima de KCl com o inibidor B à 7 lb/bbl, como observado nas análises por CST, obtivemos menores teores de inchamento (Curva 6).

Quando foi utilizado o KCl associado ao inibidor B nas formulações dos fluidos de perfuração, não foi observada diferença significativa entre o fluido fabricado apenas com KCl na concentração de 40 lb/bbl (Curva 9), e o fabricado com o inibidor B e 40 lb/bbl de KCl (Curva 12). Este fluido apresentou uma porcentagem de inchamento ligeiramente maior que as formulações 9 e 11.

O percentual de inchamento linear para os corpos de prova na presença da Formulação 9 (fluido de perfuração/KCl 40 lb/bbl) foi praticamente o mesmo que na

presença da Formulação 11 (fluido de perfuração/inibidor B/ KCl 20lb/bbl). Levando-se em consideração a relação custo/benefício, a princípio, seria recomendável o uso de um fluido inibido apenas com KCl. Entretanto, devido às exigências dos órgãos ambientais, que estabelecem um teor máximo de cloreto para descarte tanto do fluido de perfuração quanto dos cascalhos perfurados, o uso da Formulação 11 seria apropriado, já que reduz à metade o teor de cloretos.

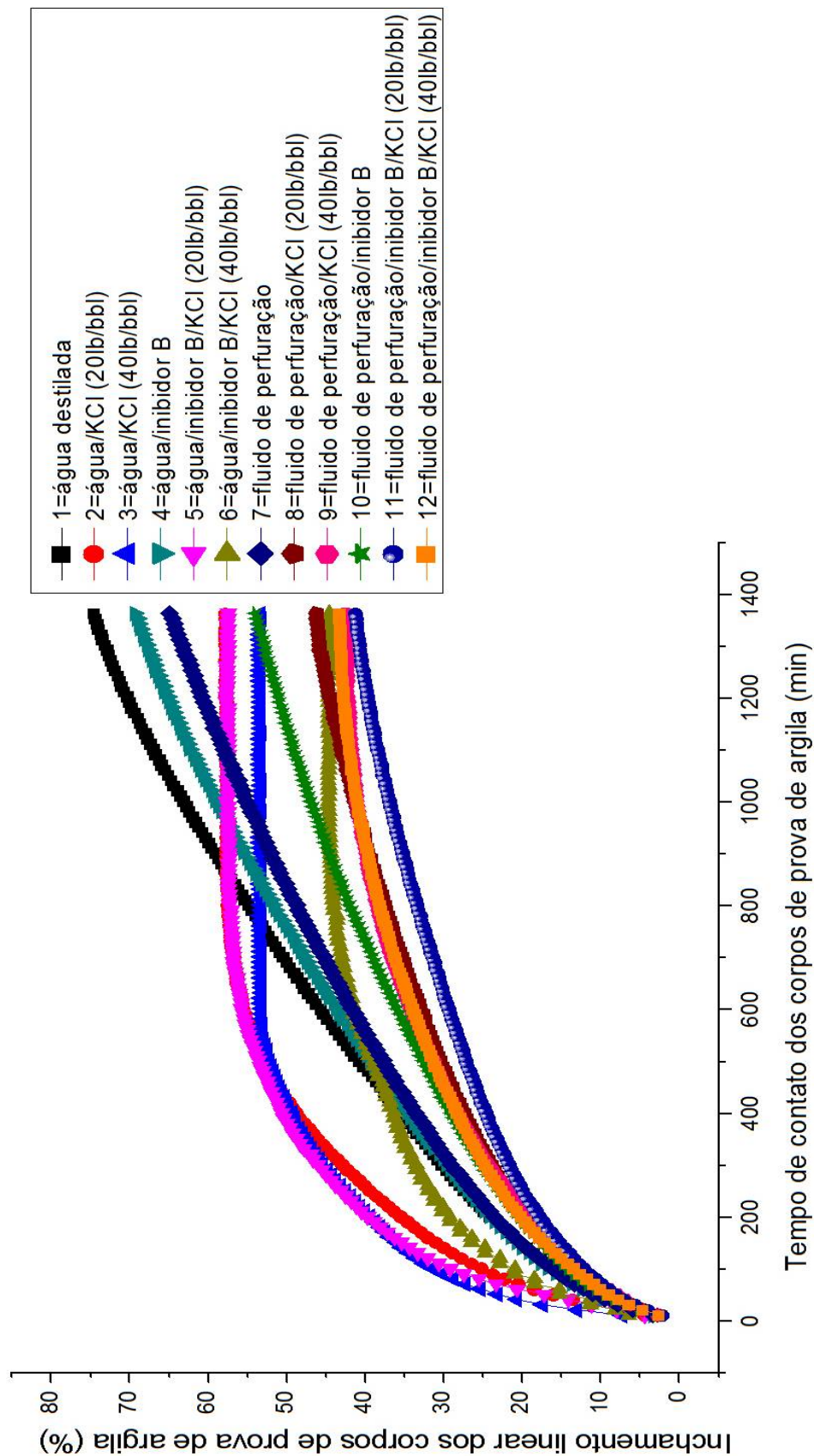


Figura 40. - Porcentagem de inchamento linear dos corpos de prova de argila ativada em função do tempo de contato, na presença de água destilada, inibidor B de hidratação de argila, KCl, e fluidos de perfuração

5 CONCLUSÕES

- ❖ Todos os inibidores de hidratação de argila estudados apresentaram teor total de cloretos abaixo dos valores aceitáveis pela norma PETROBRAS N-1952 (1997). A utilização desses inibidores associados aos sais NaCl e KCl poderá minimizar o teor de cloretos no meio ambiente decorrente do uso de fluidos de perfuração aquosos quimicamente inibidos.
- ❖ Em todas as análises por CST (*Capillary Suction Timer*), as amostras de argila na presença dos inibidores e sais inorgânicos (NaCl, KCl) apresentaram um menor tempo de sucção que na presença apenas dos sais inorgânicos, o que indica maior eficiência na inibição.
- ❖ Os inibidores associados ao cloreto de potássio apresentaram menor retenção de água na argila do que aqueles associados ao cloreto de sódio, o que pode ser explicado pelo menor raio atômico do sódio, que favorece a sua hidratação e formação de um raio efetivo maior, permitindo maior penetração da água entre as placas de argila.
- ❖ Os melhores resultados de inibição foram obtidos para os fluidos contendo inibidor B a 7 lb/bbl e KCl. As soluções com essa combinação apresentaram maior quantidade de água livre, ou seja, maior inibição.
- ❖ A adição de KCl e do Inibidor de hidratação B a uma formulação básica de fluido de perfuração não alterou significativamente as demais propriedades do fluido. Esse é um dado bastante relevante, visto que a adição de produtos químicos ao fluido de perfuração, com o intuito de inibir a hidratação da formação argilosa, não deve prejudicar o seu desempenho na execução de outras funções triviais, tais como o carreamento dos cascalhos e outras.
- ❖ A análise estatística permitiu encontrar soluções otimizadas a partir de um número relativamente reduzido de ensaios de laboratório, e possibilitou visualizar o resultados obtidos frente as diversas variáveis envolvidas.

- ❖ Os inibidores apresentaram desempenho significativamente melhor quando associados aos sais KCl e NaCl.

- ❖ A Formulação 11 (Fluido de Perfuração/Inibidor B/KCl 20 lb/bbl) apresentou menor porcentagem de inchamento da argila dentre as formulações estudadas, podendo se constituir em uma boa solução para o campo.

REFERÊNCIAS

ALVES, D. B. **Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para a análise difratométrica de argilominerais no centro de pesquisa da PETROBRAS.** B. Geoci, Rio de Janeiro: PETROBRAS, 1987. p.157-175.

AMORIM, C. L. G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raio-X.** 2007. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências em engenharia nuclear) - Universidade Federal Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ,. 2007.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FÁRIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v.11, 2006. p.30-40.

_____.; _____.; _____.; _____.; PEREIRA, E. **Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: efeito de aditivos poliméricos nas propriedades reológicas.** Cerâmica, v.51, 2005. p.128-138.

_____. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso NE perfuração de poços de petróleo.** 2003. 326 f.Tese (Doutorado em engenharia de processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB,. 2003.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v.52, 2006. p.264-268.

_____.; _____.; MELO, T. J. Efeito de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade. **REMAP**, v.1, 2006. p.50-57.

BORGES, M. R. **Síntese enzimática de ésteres de açúcar: Surfactantes e polímeros como novos materiais ambientalmente seguros.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 183p. 2007.

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

CHAGAS, E. F. **Estudo das propriedades de uma mistura polimérica à base de Quitosana e Poli(Acrilamida-co-metacrilato de 3,5,5-trimetilhexano) para aplicação em restauração de poços de petróleo.** 2005. 99 f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN. 2005.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, 2007. p.146-152.

_____.; _____. Argilas Especiais: Argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, 2007. p.1282-1294.

CORRÊA, C. C.; NASCIMENTO, R. S. V.; MARQUES de SÁ, C. H. Estudo das interações químicas e mecânicas entre rocha-fluido de perfuração que contribuem para a instabilidade dos poços de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...** Salvador: ANP, 2005. 7p.

DRILLING, **The manual of methods, applications and management, Australian Drilling Industry Training Committee Limited**. 4. ed. Flórida: Lewis Publishers, 1997.

DUARTE, R. G. **Avaliação da interação folhelho-fluido de perfuração para estudos de estabilidade de poços**. 2004. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pontifícia Universidade Católica - RIO, Rio de Janeiro/RJ, 122p. 2004.

FABRIS, I. L. **Processamento químico de minério talco-silicato de magnésio visando redução dos compostos de ferro**. 2006. 76 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química -Universidade Federal de Santa Catarina), Florianópolis/SC, 2006.

FÁRIAS, K. V.; AMORIM, H. C.; PEREIRA, E. Estudo da reologia e espessura do reboco de fluidos de perfuração: Influência de dispersantes e umectantes aniônicos. São Paulo: **Cerâmica** v. 52, 2006. p.307-314.

FONTOURA, S.A.B; RABE, C.; PEREZ, R.C.; LOMBA, R.F.T. **Caracterização de folhelhos para fins de perfuração**. Disponível em: < http://www.gtep.civ.puc-rio.br/img_banco/artigos/Caracterizacao_Fontoura_2002.pdf>. Acesso em: 17 Jul 2008.

GROUNDWATER & Environmental Engineering. **The Characteristics of Clay**. Disponível em: <http://misclab.umeoce.maine.edu/boss/classes/SMS_618_2003/Characteristics_of_Clay.pdf>. Acesso em: 17 Jul 2008.

OLPHEN, H. van. **An Introduction to Clay Colloid Chemistry**. New York, London: INTERSCIENCE PUBLI-SHERS, 1963. p. 60-82.

KHALIL, C. N. Otimização do uso de cloreto de potássio em fluidos de completção. In: SEMINÁRIO DE COMPLETAÇÃO. PETRÓLEO BRASILEIRO –PETROBRAS, Natal, 1992. **Anais...** Natal: PETROBRAS, 1992.7p.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. **The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions**. Advances in Colloid and interface Science, n. 82, 1999. p.43-92.

LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M., OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I. B. Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras. Comunicação técnica elaborada para o CETEM. In: _____. **Insumos minerais para a perfuração de poços de petróleo**. Rio de Janeiro/RJ: CETEM 2004. Cap. 2, p.22-45.

MACHADO, J. C. V.; OLIVEIRA, M. M. **Concentração ótima de cloreto de potássio para reduzir a capacidade de hidratação das formações argilosas**. PETROBRAS: Rio de Janeiro, 1987. 20p. (Mesa-redonda sobre fluidos de perfuração, documento interno PETROBRAS)

MELLO, L. A. M. **Determinação da composição química de estabilizadores de argilas comerciais**. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento PETROBRAS-CEMPES: Rio de Janeiro/RJ: PETROBRAS-CEMPES, 2001. 34p.

PEREIRA, E. **O Uso de Inibidores de Argilas como Solução de Problemas em Sondagens**. Disponível em: <http://www.systemmud.com.br/index.php?PG=literatura&sub=literatura_home&artigo=lit_006>. Acesso em: 30 dez. 2007.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA DIAZ, F. R. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas: Comparação no uso de dois métodos**. REMAP, v. 2, 2007. p.01-08.

PETROBRAS. **Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo**. PETROBRAS, Especificação N-2604, 1998. (Documento interno Petrobras).

PETROBRAS. **Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo**. PETROBRAS, Método N-2605, 1998. (Documento interno Petrobras).

PETROBRAS. **Estabilizador de Argila: Polímero de Sal de Amônio Quaternário**. PETROBRAS, Especificação N-1952, 1997. (Documento interno Petrobras).

PORTO, J.P.P. **Caracterização cristalográfica preliminares de bentonitas brasileiras**. Disponível em:< http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Joao.Pdf>. Acesso em: 17 Jul 2008.

PORTO, J. P. P.; BULHÔES, I. **Caracterização cristaloquímica preliminar de bentonitas brasileiras**. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Joao.pdf>. Acesso em: 30 dez 2007.

RABE, C.; FONTOURA, S. A. B. Efeito dos sais orgânicos nas propriedades físico-químicas de folhelhos. In: Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás – Rio Oil and gas. Rio de Janeiro, 2, 2003. **Anais...** Rio de Janeiro: ANP, 2003. 6p.

_____. **Estudo experimental da interação folhelho-fluido através de ensaios de imersão**. 2003. **f**. Tese (Doutorado em engenharia civil – Pontifícia Universidade Católica – RIO). Rio de Janeiro/RJ, 2003.

RETZ, R. H.; FRIEDHEIM, J; LEE, L. J; WELCH, O. O. **An environmentally acceptable and Field-practical, cationic polymer mud system**. Society of Petroleum Engineers, SPE 23064, 1991. p. 325-336.

SANTOS, N.R. **Fluidos aquosos**. Apostilha de fundamentos de fluido. Curso Básico de Perfuração - Universidade Federal do Rio grande do Norte. Laboratório de pesquisa em petróleo e gás natural - LAPET, Natal/RN, 2005. 28p.

SERRA, A.C.S. **A influência de aditivos de lama de perfuração sobre as propriedades geoquímicas de óleos**. 123 Tese (Doutorado em Ciências em engenharia civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2003.

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

T.W. GRAHAM SOLOMONS. **Química Orgânica 2**. 6.ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1996.

WIKIPÉDIA. **Sal quaternário de amônio**. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Sal_quatern%C3%A1rio_de_am%C3%B4nio>. Acesso em: 18 dez 2008.

WORLD OIL. Exploration, Drilling and Production, Classification of drilling fluids. **Gulf Publishing Company**, v.223, n. 6, 2002. 285p.

WORLD OIL, **Exploration, Drilling and Production, Classification of drilling fluids**, Gulf Publishing Company, v.223, n. 6, 2002.

VIDAL, E. L. F. **Relatório de estágio**. Natal/RN, 2007. 27p. (Documento interno da PETROBRAS)

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](#)