

Estudo e caracterização de folhelhos oriundos da perfuração de poços de petróleo da Bacia do Araripe

Larissa Luciana de Melo ^[1], João Pedro Souza Andrade ^[2], João Pinheiro de Melo Neto ^[3], Danielly Vieira de Lucena^[4], Clarice oliveira da Rocha ^[5]

[1] larismelo@gmail.com. [2] jpsa.s.andrade@hotmail.com. [3] joaopinheiro.pjm@gmail.com. [4] danielly.lucena@ifpb.edu.br. [5] clarice.rocha@ifpb.edu.br. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba

RESUMO

A estabilidade de folhelhos ricos em argila é profundamente afetada por suas interações físicas e químicas complexas com fluidos de perfuração. Assim, estas rochas com alto teor de argila mostraram alterações significativas, tais como inchaço ou expansão, quando colocadas em contato com fluidos aquosos para a adsorção de moléculas polares de água ou íons hidratados dissolvidos no meio. Essas mudanças podem causar colapso da rocha durante a perfuração com fluidos de perfuração à base de água. Para uma melhor compreensão do comportamento de folhelhos, este trabalho objetiva analisar a reatividade de folhelhos provenientes da Bacia do Araripe, por meio da sua caracterização. Para isto, os folhelhos foram submetidos a ensaios de CTC, FRX, DRX e inchamento de Foster. Foi possível detectar que os folhelhos apresentaram significativos valores de CTC bem como FRX com composição próxima da esmectita e padrão de DRX com picos característicos da esmectita. Em relação ao inchamento de Foster, o folhelho com maior CTC (F-IP) também apresentou o maior valor de inchamento, indicando que a CTC pode ser aplicada como parâmetro indicativo da reatividade.

Palavras-chave: Formações Reativas. Caracterização. Fluidos de Perfuração Inibidos. Folhelhos.

ABSTRACT

The stability of shales rich in clay is deeply affected by its complex physical and chemical interactions with drilling fluids. Thus, these rocks with a high content of clay have shown significant changes, such as swelling or expanding, when placed in contact with aqueous fluids due to the adsorption of polar molecules of water or hydrated ions dissolved inside. These changes may cause the collapse of the rock during the drilling with water-based drilling fluids. For a better understanding of the phenomenon of interaction between the rock and the drilling fluid, this study aims to analyze reactivity of shales from the Bacia do Araripe through its characterization. In order to do so, the shales were characterized by CEC, XRF, XRD and Foster swelling. The results indicated that the shales showed significant values of CEC, FRX composition close to that of smectite, and XRD pattern with characteristic peaks of smectite. Regarding the Foster swelling, the shale that presented the highest CEC (F-IP) also presented the highest value of swelling, indicating that the CEC can be applied as an indicative parameter of the reactivity.

Keywords: Reactive formation. Characterization. Inhibited drilling fluids. Shales.

1 Introdução

O problema da instabilidade do poço com formações que contêm folhelhos tem sido uma das grandes preocupações de engenheiros petrolíferos desde o início de perfuração de poços de petróleo. Van Ort (2003) destaca que a instabilidade do poço é, de fato, um grande problema técnico na perfuração de poços de petróleo e uma das maiores fontes de perda de tempo e de custo.

Segundo Díaz-Pérez, Cortes-Monroy e Roegierr (2007), os folhelhos instáveis envolvem fenômenos químico-mecânicos, cujas forças intermoleculares são fundamentais e atuam nas superfícies das argilas. Estas forças estão em função da composição, do tipo, da quantidade e do teor de argila na rocha, as quais são responsáveis pelo comportamento do folhelho. Assim, o conhecimento destas informações obtidas por meio da sua caracterização é fundamental para explicar o seu comportamento.

Wilson e Wilson (2014) afirmam que a instabilidade do folhelho se manifesta de uma série de maneiras diferentes, o que leva por sua vez a uma variedade de diferentes problemas, como, por exemplo, o colapso do poço por meio da descamação dos folhelhos, conduzindo a poços alargados e à desintegração e dispersão dos folhelhos através do fluido de perfuração. Além destes problemas, têm-se os problemas indiretos que incluem: obstrução das linhas de fluxo de superfície, perda de circulação e dificuldades de exploração.

A reatividade de formações como folhelhos e argilas é um dos mais importantes fenômenos que ocorrem na crosta terrestre e tem sido objeto de vários estudos.

Os folhelhos são comumente encontrados durante a perfuração de poços de óleo e gás, representando mais de 75% das formações perfuradas e sendo responsáveis por mais de 90% dos problemas de instabilidade de poços de petróleo. De acordo com Amorim *et al.* (2007), o processo de interação fluido aquoso-formações reativas é o resultado de fenômenos físico-químicos e mecânicos que ocorrem durante e após a perfuração.

O sistema folhelho-fluido é diretamente influenciado pelas propriedades físico-químicas do sistema argila-água, pois as argilas possuem uma série de características que as tornam reativas quando em contato com os fluidos de perfuração base água, como a elevada área específica e a elevada expansibilidade destes minerais (KHOJDA *et al.*, 2010).

Vários estudos concluíram que a utilização de técnicas como a difração de raios X, a análise térmica diferencial e a capacidade de troca de cátions se constituíam em importantes ferramentas para explicar a reatividade de formações geológicas, tais como folhelhos e argilas (CELIK, 2010; LEITE, RAPOSO, SILVA, 2008).

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

Segundo Frydman, Puc e Fontoura (2001), o comportamento do folhelho durante a perfuração é definido por uma complexa combinação de processos mecânicos, químicos, térmicos e elétricos e o seu comportamento não pode ser compreendido se os mecanismos forem analisados separadamente.

A Bacia do Araripe ocupa parte dos estados do Piauí, de Pernambuco e do Ceará. Está situada entre os meridianos 38°30'W e 40°50'W e os paralelos 7°05'S e 7°50'S, totalizando uma área de aproximadamente 8.000 km², sendo considerada a mais extensa das bacias interiores do Nordeste do Brasil.

De acordo com Ponte e Ponte Filho, (1996), é possível identificar três estágios sucessivos na evolução tectônica da Bacia do Araripe: pré-rifte, por estiramento crustal (formações Brejo Santo e Missão Velha), sin-rifte (Formação Abaiara) e pós-rifte (Grupo Santana).

O Grupo Santana seria então formado pelas formações Rio da Batateira, Crato, Ipubi, Romualdo e Arajara (Pós-rifte). Separada por uma discordância de cunho regional, no topo da sucessão pós-rifte, encontra-se a Formação Exu, que forma o topo da chapada do Araripe (MOTTA *et al.*, 2008). Uma característica apresentada por parte dessas formações é a ocorrência de formações conhecidas como folhelhos. Estes se apresentam laminados e com textura aveludada. O folhelho é uma rocha selante muito comum de ser encontrada em campos de exploração. Sua alta porosidade e baixa permeabilidade lhe confere elevado potencial de reatividade frente aos fluidos de perfuração (DUARTE, 2004).

Hoje, em virtude da magnitude das operações de perfuração de poços de petróleo e da demanda por soluções que tornem tais operações menos onerosas, faz-se indispensável a pesquisa por novas informações que expliquem e indiquem o fenômeno de reatividade das formações perfuradas.

2 Metodologia

2.1 Materiais

A Bacia do Araripe ocupa parte dos estados do Piauí, de Pernambuco e do Ceará. Está situada entre os meridianos 38°30'W e 40°50'W e os paralelos 7°05'S e 7°50'S, totalizando uma área de aproximadamente 8.000 km², sendo considerada a mais extensa das bacias interiores do Nordeste do Brasil, apresentada na Figura 1. Ponte e Ponte Filho (1996) identificaram três estágios sucessivos na evolução tectônica da Bacia do Araripe: pré-rifte, por estiramento crustal (formações Brejo Santo e Missão Velha), sin-rifte (Formação Abaiara) e pós-rifte (Grupo Santana).

Figura 1 – Localização da Bacia do Araripe no Nordeste do Brasil e detalhe da bacia com as principais localidades da região



Fonte: Ponte e Ponte Filho (1999).

Foram estudadas três amostras de folhelhos de diversas formações da Bacia do Araripe, no estado de Pernambuco. A Tabela 1 descreve e nomeia todas as amostras estudadas e de argila reativa para fins de comparação de reatividade.

Tabela 1 – Identificação utilizada para as amostras

Nomenclatura utilizada	Estado de origem	Região de procedência
F-IP	Pernambuco	Bacia do Araripe- Ipubi
F-RO	Pernambuco	Bacia do Araripe- Formação Romualdo
F-BS	Pernambuco	Bacia do Araripe- Formação Brejo

Fonte: Elaborada pelos autores.

2.2 Métodos

A caracterização de folhelhos e argilas tem como objetivo auxiliar na previsão de instabilidades geradas pelas interações entre os fluidos de perfuração e as amostras de estudo, que podem ocorrer quando operações de perfuração de poços de petróleo atravessam esse tipo de formação. Os ensaios de caracterização e inchamento foram realizados no Laboratório de Análise de Rochas e Fluidos do IFPB – Campina Grande, no Laboratório de Perfuração e no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais, da UFCG.

2.2.1 Preparação das amostras

Para a realização dos ensaios de caracterização, se faz necessário primeiramente a preparação das amostras para análise. Para isto, as amostras de folhelhos são moídas (desintegração com auxílio de almofariz e pistilo de porcelana) e, em seguida, passam por peneiragem utilizando-se peneiras de 200 mesh (0,074 mm), devendo ter a umidade do local de onde foi extraída conservada ao máximo. Essa etapa foi realizada no Laboratório de Análise de Rochas e Fluidos do IFPB – Campus Campina Grande.

2.2.2 Capacidade de Troca de Cátions pelo método de adsorção de azul de metileno

A Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da argila foi determinada a partir do método de adsorção de azul de metileno. O princípio do ensaio consiste em introduzir quantidades crescentes de solução de azul de metileno, por doses sucessivas, até que a superfície das partículas que têm capacidade de adsorção esteja coberta. Nesse momento, passa a existir um excesso de azul de metileno na preparação, correspondendo ao ponto de viragem que marca o fim do ensaio, e que pode ser detectado pelo teste da mancha. Esse ensaio foi efetuado no Laboratório de Análise de Rochas e Fluidos do IFPB – Campus Campina Grande.

2.2.3 Área Específica

As Áreas Específicas (AE) das amostras foram determinadas por meio dos métodos de adsorção de azul de metileno, descrito em Sousa Santos (1992), realizado no Laboratório de Análise de Rochas e Fluidos do IFPB – Campus Campina Grande

2.2.4 Análise Granulométrica por difração de laser (AG)

A Análise Granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida, associado com um processo de medida óptico, através de difração de laser. Para a realização desta caracterização, as amostras de folhelhos e argila foram passadas em peneira ABNT nº200 (0,074mm), e dispersas em 250mL de água destilada em um agitador Hamilton Beach N5000 à velocidade de 17.000rpm por 10min; em seguida, essas dispersões foram colocadas em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido. O ensaio foi conduzido no Laboratório de Caracterização de Materiais do UAEMa/CCT/UFCEG.

2.2.5 Fluorescência de Raios X

A identificação dos óxidos dos minerais é um parâmetro utilizado para estimar o potencial de reatividade de rochas, e a análise química auxilia essa identificação.

A análise química das argilas por Fluorescência de Raios X (FRX) foi realizada no equipamento de FRX, modelo EDX-720 marca SHIMADZU pelo método semiquantitativo, sob atmosfera de nitrogênio,

ensaio realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do UAEMa/CCT/UFCEG. O material fornecido foi quarteado e prensado em prensa manual em forma de pastilha, com diâmetro de aproximadamente 15mm.

2.2.6 Análise Térmica Diferencial

A Análise Térmica Diferencial (ATD) determina as transformações endotérmicas e exotérmicas que aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial. As análises das amostras foram realizadas no sistema de Análise Térmica modelo RB-3000-20, operando a 12,5°C/min. A temperatura máxima utilizada na análise térmica diferencial foi de 1000°C e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do UAEMa/CCT/UFCEG.

2.2.7 Análise Termogravimétrica

A Análise Termogravimétrica (ATG) determinou a variação de massa da amostra em função da temperatura e ou tempo. As análises das amostras foram realizadas no sistema de Análise Térmica modelo RB-3000-20, disponibilizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do UAEMa/CCT/UFCEG.

2.2.8 Difração de Raios X

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

3 Resultados e discussão

As Tabelas 2 e 3 apresentam, respectivamente, os valores típicos de CTC de alguns argilominerais e os valores da CTC obtidos para as amostras listadas anteriormente na Tabela 1.

Tabela 2 – Valores característicos da CTC de argilominerais importantes

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

Fonte: Sousa Santos (1992).

Tabela 3 – Capacidade de Troca de Cátions (CTC) para as amostras estudadas

Nome da amostra	CTC (meq/ 100g)
F-IP	72
F-RO	48
F-BS	44

Fonte: Elaborada pelos autores.

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

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

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, observa-se que a amostra F-IP (72 meq/ 100g) possui maior capacidade de troca de cátions, ou seja, apresenta maior probabilidade de absorver água e consequentemente maiores taxas de expansão.

As amostras F-RO e F-BS apresentam consideráveis valores de CTC, tomando-se por base os valores obtidos por Rabe e Fontoura (2003) para CTC de folhelhos reativos, o que pode ser um indicativo de presença de argilomineral do tipo esmectita na sua composição geral; contudo, o teor deste argilomineral provavelmente se apresenta em menor quantidade do que nas amostras anteriormente citadas, com

maiores valores de CTC. Os ensaios de inchamento realizados para as amostras que indicaram valores expressivos de CTC apresentaram inchamento moderado, o que reforça a tendência de expansão apresentada por estes folhelhos.

Pode-se, assim, indicar que os folhelhos estudados correspondem a amostras que apresentam reatividade de moderada a alta, de acordo com as classificações de Sousa Santos (1992) e de Rabe e Fontoura (2003).

Nas Tabelas 4 e 5, é possível visualizar, respectivamente, os valores de área específica para argilominerais importantes, segundo classificação realizada por Sousa Santos (1992), e os resultados de área específica para as amostras estudadas.

Pode-se observar que os valores de AE das amostras apresentaram-se dentro dos valores típicos de AE de argilas montmoriloníticas sendo, portanto, aqueles que apresentam a maior probabilidade de expansão, ou seja, que indicam provavelmente maior capacidade de adsorver água e, por conseguinte, as maiores taxas de expansão.

Tabela 4 – Valores característicos da AE de argilominerais importantes [2]

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

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 5 – Área específica (AE) para as amostras estudadas

Nome da amostra	AE (m ² / g)
F-IP	561,60
F-RO	374,42
F-BS	343,39

Fonte: Elaborada pelos autores.

Na Tabela 6, estão apresentadas as curvas de distribuição granulométrica das amostras de folhelhos e argilas estudadas.

Tabela 6 – Análise granulométrica para as amostras estudadas

Nome da amostra	Diâmetro médio (µm)	Diâmetro a 10% (µm)	Diâmetro a 50% (µm)
F-IP	8,410	0,82	21,47
F-RO	4,740	0,65	12,16
F-BS	8,300	0,95	19,94

Fonte: Elaborada pelos autores.

Analisando a Tabela 6, verifica-se, para a amostra F-IP, concentração de partículas entre 0,82 e 21,47µm, sendo obtido diâmetro médio de partículas de 8,41µm. Também foi possível observar um considerável volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0µm equivalente a 26,06%.

A partir da Figura 3, amostra F-RO, verifica-se o diâmetro médio das partículas de 4,74µm, distribuição de partículas entre 0,65 e 12,16µm e elevado volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0µm equivalente a 37,17%.

Para a amostra F-BS, observa-se o tamanho médio de partículas de 8,30µm e volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0µm equivalente a 22,94%; já o intervalo de concentração de partículas variou de 0,94 a 19,94µm

De acordo com Sousa Santos (1992), as frações argilosas apresentam tamanho de partículas abaixo de 2µm; deste modo, um alto valor percentual de partícula para a faixa abaixo desse valor se apresenta como indicativo da presença de argila na composição das amostras estudadas.

Dessa forma, pode-se indicar que as amostras F-IP, F-RO e F-BS apresentam consideráveis percentuais de concentração de partículas abaixo de 2µm, indicando, assim, teores consideráveis de argila em suas composições – o resultado está de acordo com o obtido para a CTC e AE, ou seja, as amostras com maiores valores de CTC e AE também apresentaram uma considerável concentração de partículas em tamanho abaixo de 2µm.

A partir da análise da Tabela 7, verifica-se que todos os folhelhos estudados apresentam maior proporção de silicatos e aluminatos, o que provavelmente indica a existência de quartzo (SiO₂) e de argilominerais, como a caulinita, esmectita e illita em suas composições.

Tabela 7 – Análises químicas dos constituintes dos folhelhos

	Amostras	F-IP	F-RO	F-BS
Composição percentual (%)	SiO ₂	57,33	52,24	54,91
	Al ₂ O ₃	21,25	21,11	18,25
	Fe ₂ O ₃	8,71	5,21	6,82
	K ₂ O	5,61	5,44	3,71
	MgO	3,98	4,38	5,52
	TiO ₂	1,03	1,55	1,03
	MnO	0,38	0,4	0,07
	BaO	0,3	0,2	-
	SO ₃	0,21	0,64	2,73
	P ₂ O ₅	0,07	-	0,54
	CaO	-	0,56	3,09
	Na ₂ O	0,85	0,62	0,75
	Total (%)	99,657	92,35	97,42

Fonte: Elaborada pelos autores.

Segundo Celik (2010), um aspecto importante com relação à composição química é a elevada quantidade de alguns óxidos como: Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO e MgO, presentes na amostra, como, por exemplo, F-IP. Comparando-se o resultado desse somatório percentual com a mineralogia, indica-se que ele está associado à presença de argilas com ocorrência de esmectita.

Para Motta *et al.* (2008), a sílica, ou óxido de silício (SiO₂), está relacionada com os argilominerais, feldspatos e quartzo. Uma amostra que apresenta altos teores de SiO₂ e de Al₂O₃ e teores apreciáveis de MgO e CaO provavelmente indica a presença do argilomineral esmectita.

O F-IP apresenta cerca de 57% de SiO₂, o que, de acordo com o que já foi citado anteriormente, pode indicar presença de quartzo na sua composição. A presença de Al₂O₃ também se mostra significativa (21,25%). A presença de SiO₂ com o Al₂O₃ indica presença de argilominerais como a caulinita, esmectita e illita, o que pode explicar a certa reatividade que o folhelho apresenta de acordo com os resultados de CTC. O teor de 5,61 de K₂O pode ser um indicativo da presença de illita.

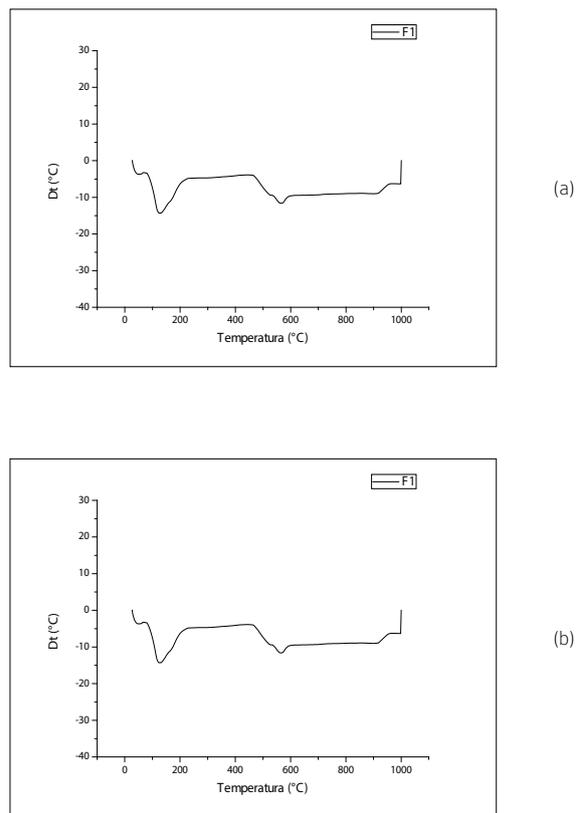
Tomando por base uma amostra de argila reativa estudada por Sousa Santos (1992) quando da descoberta das argilas de Boa Vista-PB, encontra-se a seguinte composição: 51,10% de SiO_2 , 17,30% de Al_2O_3 , 6,78% de Fe_2O_3 , e 0,55% de K_2O . Constatou-se que parte dos percentuais obtidos para a argila reativa se assemelha ao folhelho F-IP (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3), contudo, este apresenta percentual de K_2O mais evidenciado, o que pode indicar a presença mais contundente de illita em sua composição.

Ao realizar-se a análise da amostra F-RO, observam-se teores expressivos de SiO_2 (52,24%) e Al_2O_3 (22,31%) que, como já foi citado, podem ser indicativos da presença de quartzo e de argilominerais. A amostra F-BS apresenta elevado teor de SiO_2 (54,91%) e de Al_2O_3 (18,25%). A presença de Fe_2O_3 em um teor que está compreendido na faixa de 6 a 9% indica presença de illita em sua composição. Observa-se teor considerável de MgO (5,52%) que, como citado anteriormente, está correlacionado com a presença do argilomineral esmectita.

A partir do discutido em relação às amostras anteriores, pode-se detectar indicativo de presença de argilominerais, tais como illita, esmectita, além do indicativo de presença de quartzo. A presença de Fe_2O_3 e K_2O pode reforçar a presença de illita na amostra; o considerável percentual de MgO (5,52%) pode ser um indicativo da presença de carbonatos.

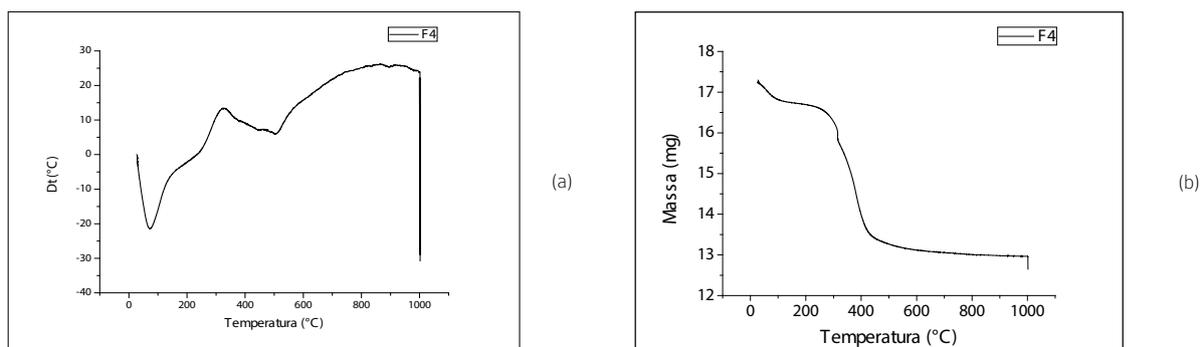
Nas Figuras 2, 3 e 4 observam-se, respectivamente, as curvas das análises termodiferenciais e termogravimétricas das amostras de folhelhos F-IP, F-RO e F-BS. Podem-se observar os resultados da análise quantitativa das curvas de termogravimetria para as amostras estudadas na Tabela 8.

Figura 2 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F-IP



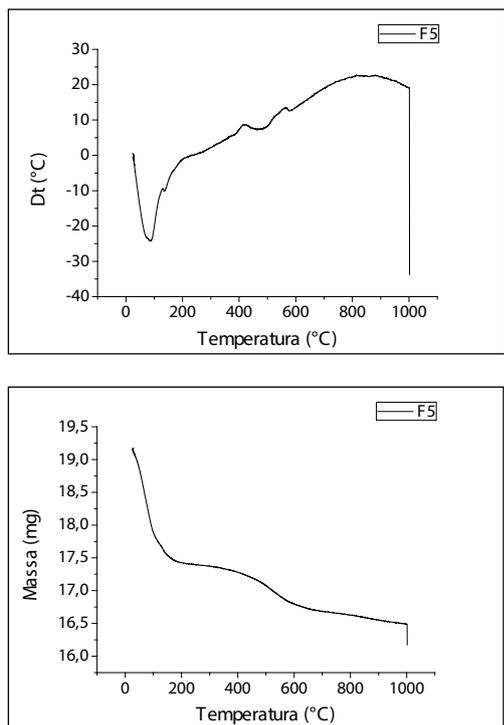
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 3 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F-RO



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 4 – Curvas de: a) análise térmica diferencial e b) análise térmica gravimétrica para a amostra de folhelho F-BS



Fonte: Elaborada pelos autores.

Analisando-se a Figura 2a observa-se pico endotérmico a 125°C, o que caracteriza, muito provavelmente, a presença de água adsorvida. Há a presença de uma banda exotérmica com pico a 520°C, que pode estar relacionada à presença de hidroxila.

Em relação ao gráfico contido na Figura 2b, observa-se uma perda total de massa de 12,11%. A primeira perda observada se deve muito provavelmente à perda de água livre e adsorvida. Observa-se, também, uma segunda inflexão, entre cerca de 450 e 650°C, que provavelmente está relacionada à perda de hidroxila.

Em relação à curva de ATD contida na Figura 3a, observa-se primeiramente um pico endotérmico à cerca de 90°C relativo à perda de água livre. Por volta de 310°C, observa-se pico exotérmico característico da combustão da matéria orgânica. A inflexão endotérmica em cerca de 500°C pode indicar a presença de hidroxila. Observa-se perda de massa total de 24,72% pelo ensaio de termogravimetria retratado na Figura 3b. A partir desta última figura, pode-se observar uma pequena inflexão relativa à perda de água, uma segunda inflexão que representa uma perda mais evidenciada, que se relaciona muito

provavelmente às perdas de massa, devido à combustão de matéria orgânica – a perda de massa total da amostra foi de 24,72%.

Em relação à Figura 4a, observa-se pico endotérmico a 100°C, relativo à água adsorvida, e um “ombro” a aproximadamente 200°C, que pode ser indicativo da presença de água coordenada aos cátions de magnésio. À cerca de 400°C referente à combustão de matéria orgânica e à banda seguinte referente à presença da hidroxila, observando-se a Figura 4b, constata-se uma perda de massa total de 15,66%. Essa perda apresentou valores próximos ao que se observa em argilas reativas. A primeira perda que representa o maior percentual de massa perdida provavelmente se refere à perda de água livre e coordenada, a segunda perda é relativa, provavelmente, à matéria orgânica e às hidroxilas.

Tabela 8 – Análise quantitativa das curvas de termogravimetria para as amostras estudadas

Nome da amostra	Perda de massa (mg)	Perda total de massa (%)
F-IP	1,58	12,11
F-RO	4,64	26,23
F-BS	3,00	15,66

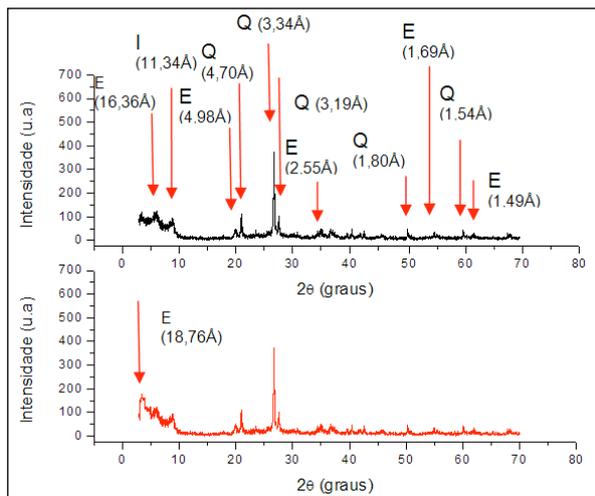
Fonte: Elaborada pelos autores.

Os difratogramas das amostras estudadas podem ser observados nas Figuras 5 a 7. Os ensaios de difração de raios X foram realizados com as amostras sem a presença e com a presença de etileno glicol. Para este último, as amostras apresentam a sigla EG após sua nomenclatura normal.

A simbologia existente nos gráficos é referente aos seguintes minerais: E - Grupo da Esmectita; I - Illita; C - Caulinita; Q - Quartzo.

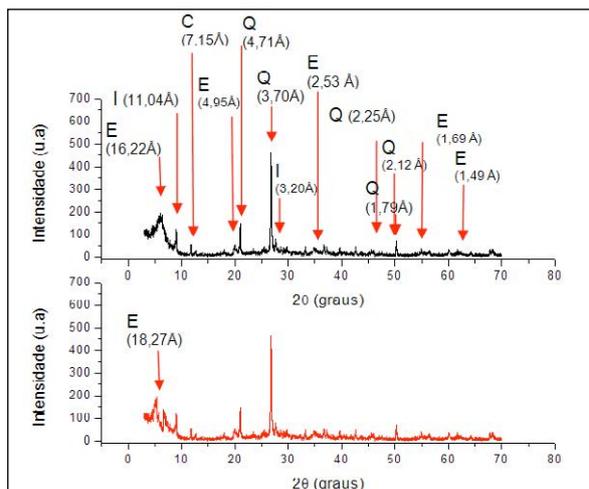
Por meio do difratograma da Figura 5 do folhelho F-IP, pode-se observar pico a 16,36 Å, com mudança para 18,76Å, quanto do tratamento com etileno glicol. Visualizam-se, também, picos a 4,98Å, 2,55Å, 1,69Å e 1,49Å referentes à esmectita; pico a 11,34Å referente, provavelmente, à presença de illita, picos a 4,70Å, 3,70Å, 3,34Å, 3,19Å, 1,80Å e 1,54 Å também são destacados e estes devem estar relacionados à presença de quartzo na amostra analisada.

Figura 5 – Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F-IP com e sem etileno glicol



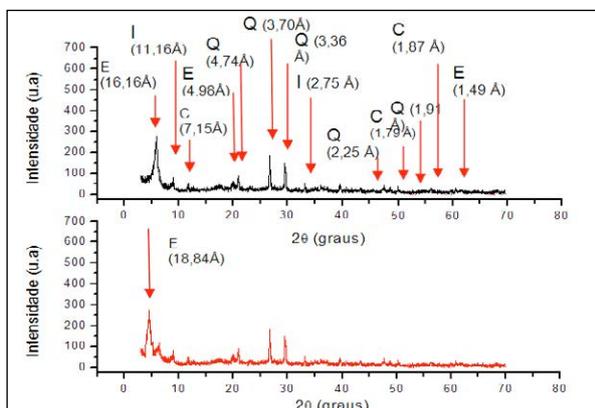
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 7 – Difratoograma de raios X para a amostra de folhelho F-BS com e sem etileno glicol



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 6 – Difratoograma de Raios X para a amostra de folhelho F-RO com e sem etileno glicol



Por meio do difratograma do folhelho F-RO, presente na Figura 6, observa-se pico a 16,16 Å, com deslocamento 18,84Å, o que caracteriza a presença de argilomineral do grupo da esmectita; picos a 11,16Å e 2,75Å característicos da presença de illita; picos a 7,15Å, 1,87Å e 1,79Å, indicando a presença de caulinita; os picos a 4,98Å e 1,49Å, confirmando a presença do grupo da esmectita; e picos a 3,70Å, 3,36Å, 2,25Å e 1,91Å referentes à presença de quartzo.

A Figura 7 apresenta o difratograma do folhelho F-BS. Podem-se observar picos que caracterizam a presença de esmectita em sua composição, como pode ser visualizado no deslocamento do pico de 16,22Å para 18,27Å, para a amostra tratada com etileno glicol. Os picos a 4,95Å, 2,53Å, 1,69Å e a 1,49Å também estão relacionados à presença de argilominerais do grupo da esmectita. Picos a 11,04Å e a 3,20Å referem-se à presença de illita. A presença do quartzo pode ser confirmada pela presença dos picos a 4,70Å, 3,70Å, 2,25Å e a 1,79Å.

Os ensaios de DRX indicaram que todos os folhelhos analisados apresentam picos característicos da presença de argilominerais do grupo da esmectita. O deslocamento do pico obtido para os ensaios realizados com etileno glicol foram observados nas amostras estudadas.

Fazendo-se uma análise conjunta dos resultados obtidos por meio dos ensaios de caracterização dos folhelhos, pode-se concluir que os folhelhos apresentam indicativos de reatividade, já que apresentaram presença de argilominerais esmectíticos em suas composições. Deste modo, tais amostras se configuram como as que provavelmente irão apresentar uma maior reatividade frente à hidratação.

4 Conclusões

Com o objetivo de estudar a reatividade de folhelhos de campos petrolíferos de diferentes regiões do Brasil por meio da sua caracterização, visando realizar uma correlação da reatividade com a estrutura que tais formações geológicas apresentam, concluiu-se que:

De acordo com a caracterização das amostras estudadas, os folhelhos que indicam presença esmectita em sua composição, de acordo com os ensaios de FRX e DRX, apresentaram reatividade de moderada a alta, de acordo com o ensaio de capacidade de troca de cátions, área específica, além de comportamentos térmico e termogravimétrico aproximados ao apresentado pelos argilominerais do grupo das esmectitas.

Para os ensaios de caracterização dos folhelhos, pode-se constatar que os folhelhos F-IP, F-RO e F-BS apresentam características que indicam a reatividade das amostras e a caracterização das amostras permitiu determinação do potencial reativo das amostras estudadas e atuou como ferramenta indispensável na avaliação do comportamento das amostras frente à hidratação, correlacionando-se perfeitamente com o ensaio de dispersibilidade realizado.

Conclui-se, assim, que a caracterização das amostras se comporta como indicador da susceptibilidade ao inchamento delas; esse indicador é confirmado pela relação estabelecida com a propriedade inibitiva, pois as amostras que apresentaram caracterização com indícios de presença de argilomineral reativo foram as que apresentaram maior sensibilidade à presença de água.

REFERÊNCIAS

AMORIM, C. L. G. *et al.* Effect of clay-water interactions on clay swelling by X-ray diffraction. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research**, v. 580, p. 768-770, 2007.

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

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

DUARTE, R. G. **Avaliação da Interação Folhelho-Fluido de Perfuração para Estudos de Estabilidade de Poços**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, 2004.

FRYDMAN, M.; PUC-RIO; DA FONTOURA, S. A. B. Modeling Aspects of Wellbore Stability in Shales. **Paper Society of Petroleum Engineers**, v. 69529, Buenos Aires, Argentina, 2001.

KHODJA, M. *et al.* Shale problems and water-based drilling fluid optimisation in the Hassi Messaoud Algerian oil field. **Applied Clay Science**, v. 49, p 383–393, 2010.

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

MOTTA, J. F. M. *et al.* **Argila plastic para ceramic branca, Rochas e Minerais industriais**, v. 9, p. 33-46, 2008.

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

PONTE, F. C.; PONTE FILHO, F. C. **Evolução Tectônica e Classificação da Bacia do Araripe**. In: BOL. 4º SIMPÓSIO SOBRE O CRETÁCEO DO BRASIL, Águas de São Pedro-SP, Rio Claro. p. 123-133, 1996.

RABE, C.; FONTOURA, S. A. B. **Efeito dos sais orgânicos nas propriedades físicoquímicas de folhelhos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS – RIO OIL AND GAS, Rio de Janeiro, 2003.

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

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

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