

ESTUDO DO INCHAMENTO DE BENTONITAS SÓDICAS E AVALIAÇÃO DO
DESEMPENHO DE INIBIDORES PELA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

José Jorge Brum Cardoso

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

Aprovada por:

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

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

Prof. Regina Cély Rodrigues Barroso Silva, D. Sc.

Prof. Joaquim Teixeira de Assis, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2005

CARDOSO, JOSÉ JORGE BRUM

Estudo do Inchamento de Bentonitas
Sódicas e Avaliação do Desempenho de
Inibidores pela Difração de Raios X [Rio de
Janeiro] 2005

XI, 116 pg. 29,7 cm (COPPE\UFRJ,
M.Sc., Engenharia Nuclear, 2005)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Difração de Raios X
2. Inchamento de Argilas
3. Inibidores

I. COPPE\UFRJ II. Título (Série)

*“O homem, uma pequena espécie animal presunçosa,
A quem, por felicidade, o tempo está medido. A vida terrestre: um episódio,
Uma exceção sem conseqüência e sem importância para o caráter
Global da Terra. A própria Terra, como os outros astros, um hiato entre dois nada.*

“Friedrich Wilhelm Nietzsche”

*Aos meus pais **José Jorge e Maria de Fátima***

*À minha irmã **Ana Lúcia***

*À minha namorada **Marcela***

AGRADECIMENTOS

A Deus, o grande arquiteto do universo.

Ao orientador professor Ricardo Tadeu Lopes pela atenção e paciência nas horas certas e incertas.

Ao amigo João C. Queiroz que, sempre paciente, muito tem me ajudado.

A todos os meus familiares: tios, primos; meus avós. E aos familiares de minha namorada.

À tia Adelina Serpa Arruda e Tio Luiz Alves Arruda por TUDO.

Aos meus amigos Rodrigo Fernandes Nascimento, Eduardo da Costa Marques, Daniel Pimenta de Menezes, George Lomeu Dias, Walter Luiz Almeida de Castro, Clério Carneiro Junior, Fábio Martins, Catarine Leitão, Felipe Silva Pinheiro e Walter Luis Almeida de Castro.

Aos amigos e funcionários do Laboratório de Instrumentação Nuclear.

Aos amigos e funcionário do CENPES/PETROBRAS:

Ao CNPQ e a FAPERJ por ajudarem a construir alguns dos meus maiores sonhos.

Novamente aos meus pais, José Jorge Teixeira Cardoso e Maria de Fátima Brum Cardoso, à minha irmã, Ana Lúcia brum Cardoso e à minha namorada, Marcela Ramalho Rodrigues de Oliveira.

“O juízo aplaude a vitória do conhecimento sobre a vontade”.

Arthur Schopenhauer

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

ESTUDO DO INCHAMENTO DE BENTONITAS SÓDICAS E AVALIAÇÃO DO
DESEMPENHO DE INIBIDORES PELA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

José Jorge Brum Cardoso

Abril/2005

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Programa: Engenharia Nuclear

A difração de raios X é um método de análise não-destrutiva utilizado originalmente para analisar estruturas cristalinas no início do século XX. Permite uma quantificação precisa dos espaçamentos entre planos cristalinos através da medida da intensidade espalhada em relação aos ângulos que indicam as direções de espalhamento e interferência sofridas pelos raios X incidentes. Argilominerais são formados essencialmente por combinações de camadas de alumina e sílica e quando em contato com fluidos salinos podem apresentar o fenômeno do inchamento de argilas. As argilas do grupo esmectita desenvolvem os maiores inchamentos, acarretando os principais danos de formação nos reservatórios de hidrocarbonetos. Variações da distância interplanar são analisadas em termos da capacidade de penetração de água na estrutura e, quando a distância entre os planos cristalinos aumenta é dito ocorrer o inchamento de argilas.

Este trabalho analisa e quantifica o inchamento de argilas utilizadas em poços de petróleo, e que regularmente são postas em contato com diversos tipos de fluidos usando a técnica de difração de raios X. Além disso, apresentam-se as circunstâncias para a ocorrência de inchamentos e, também, visa-se determinar a concentração ótima de uso dos inibidores de inchamento para minimizar os gastos com a exploração de poços de petróleo.

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

STUDY OF THE SWELLING OF MONTMORILLONITE AND PERFORMANCE
VALUATION OF INHIBITORS BY X-RAY DIFFRACTION

José Jorge Brum Cardoso

April/2005

Advisor: Ricardo Tadeu Lopes

Department: Nuclear Engineering

X-ray diffraction is a non-destructive method of analysis originally used for determining crystalline structures in the beginning of twentieth century. It allows a precise determination of the interplanar distances of crystalline materials through scattering and interference that undergoes the original incident beam of x-ray. Clay minerals are made up essentially by lots of kinds of crystalline materials and when they are put in contact with porous water they swell, which means that their interplanar distance increases. This work analyses and quantifies the swelling of clays put in direct contact with water in petroleum drilling, through the diffraction of X-rays technique. It also shows in which circumstances the swelling of clays takes place and how to find out the optimum inhibitors concentration to minimize costs in the petroleum drilling and exploration.

ÍNDICE

	Páginas
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	
<hr style="border-top: 3px double #000;"/>	
Introdução	01
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
<hr style="border-top: 3px double #000;"/>	
Revisão Bibliográfica	06
CAPÍTULO III – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	
<hr style="border-top: 3px double #000;"/>	
III.1 – Introdução	10
III.1.1 – Origem dos Raios X	11
III.1.2 – Espectro Contínuo	11
III.1.3 – Espectro Característico	13
III.1.4 – Interação dos Raios X com a Matéria	15
III.1.5 – Monocromatização de Raios X	18
III.1.6 – Difração de Raios X	20
III.2 – Noções de Cristalografia	24
III.3 – Rede Recíproca e Índices de Miller	27
III.4 – Interpretação da Lei de Bragg em Termos da Rede Recíproca	29
III.5 – Métodos de Difração	30
III.6 – Noções Sobre Mineralogia de Argilas	32
III.6.1 – Definição	32
III.6.2 – Estrutura dos Argilominerais	32
III.6.3 – Classificação dos Argilominerais	33

III.6.4 – Esmectita	35
III.6.5 – Ocorrência	36
III.6.6 – Carga Elétrica	36
III.6.7 – Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	38
III.6.8 – Inchamento de Argilas	39
III.6.8.1 – Inchamento Cristalino	39
III.6.8.2 – Inchamento Osmótico	41
III.6.9 – Estabilizadores e Inibidores de Inchamento	43
III.6.10 – Determinação da Distância d através da Difração de Raios X	43

CAPÍTULO IV – EQUIPAMENTO

IV.1 – Difratorômetro XRD-6000	46
IV.1.1 – Unidade Principal	46
IV.1.1.1 – Parte Externa da Unidade Principal	46
IV.1.1.2 – Parte Interna da Unidade Principal	47
IV.1.1.3 – Goniômetro	49
IV.1.2 – Sistema de Processamento de Dados e Refrigerador (<i>Cooler</i>)	50
IV.2 – Funcionamento do Sistema Óptico do Goniômetro	51
IV.2.1 – Métodos de Medida do Goniômetro	51
IV.2.2 – Princípios de Funcionamento do Detector de Cintilação	52
IV.2.3 – Eletrônica de Detecção do XRD-6000	55
IV.2.4 – Configuração do XRD-6000	56
IV.2.5 – Especificações do XRD-6000	57
IV.3 – Tipo de Argila para Análise no XRD-6000	57
IV.4 -- Tipo de Produtos Utilizados nos Fluidos	57
IV.5 – Método de Análise com o Equipamento	58

CAPÍTULO V – METODOLOGIA

V.1 – Preparação de Amostras de Argila	59
V.1.1 – Primeiro Método de Preparação	59
V.1.2 – Segundo Método de Preparação	60
V.2 – Preparação dos Fluidos	64
V.3 – Preparação das Pastas para Análise	66
V.4 – Condições de Uso do XRD-6000	67
V.5 – Ensaio	68
V.5.1 – Ensaio com a Amostra Preparada pelo Primeiro Método	68
V.5.1.1 – Experimentos de Calibração do XRD-6000	68
V.5.1.2 – Experimentos de Determinação da Razão Argila / Fluido	70
V.5.1.3 – Experimentos com a Argila Seca	70
V.5.1.4 – Experimentos com Salmouras de NaCl e KCl	70
V.5.2 – Ensaio com a Amostra Preparada pelo Segundo Método	70
V.5.2.1 – Experimentos com a Argila Seca	70
V.5.2.2 – Experimentos Relação Fluido / Argila	71
V.5.2.3 – Determinação da CCS dos Inibidores Inorgânicos	71
V.5.2.4 – Experimentos com Dois Inibidores Inorgânicos	71
V.5.2.5 – Experimentos com Inibidores Orgânicos	72

CAPÍTULO VI – RESULTADOS E ANÁLISES

VI.1 – Calibração do Equipamento	73
VI.1.1 – Variação da Intensidade com a Tensão Aplicada ao Tubo	73
VI.1.2 – Variação da Intensidade com a Corrente Aplicada ao Tubo	74
VI.1.3 – Variação da Intensidade com a Velocidade do Detector	75
VI.1.4 – Variação da Intensidade com o Passo do Detector	76
VI.1.5 – Variação da Intensidade com o Tempo de Aquisição	77

VI.1.6 – Determinação do Perfil em torno de Zero Grau	79
VI.2.1 – Determinação da Razão Argila / Fluido	80
VI.2.2 – Variação da Distância d_{001} pelo Primeiro Método de Preparação	82
VI.2.2.1 – Salmoura de NaCl	82
VI.2.2.2 – Salmoura de KCl	84
VI.2.2.3 – Bentonita Sódica Seca - 1º Método e 2º Método de Preparo	86
VI.3 – Determinação da CCS pelo Segundo Método de Preparação	87
VI.3.1 – Determinação da Concentração Crítica de NaCl	87
VI.3.2 – Determinação da Concentração Crítica de KCl	89
VI.3.3 – Determinação da Concentração Crítica de NH_4Cl	91
VI.3.4 – Determinação da Concentração Crítica de CaCl_2	93
VI.3.5 – Quantidade de Fluido Disponível e o Inchamento Osmótico	95
VI.3.6 – Quantidade de Fluido Disponível e o Inchamento Cristalino	97
VI.3.7 – Determinação da Relação entre KCl, NH_4Cl, CaCl_2 com NaCl	99
VI.3.1.8 – Determinação da Eficiência de Inibidores – Inibidor I	106
VI.3.1.9 – Determinação da Eficiência de Inibidores – Inibidor II	108

CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

VII.1 – Conclusões	110
VII.2 – Recomendações	112

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas	113
-----------------------------------	------------

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Na perfuração de poços de petróleo, a lama¹ de perfuração exerce diversos papéis, como lubrificar a broca, transportar até a superfície os detritos de perfuração, manter a pressão para evitar desmoronamentos, entre outros. O principal componente da lama ou fluido de perfuração é a argila (SANTOS-1989).

Quando o fluido de perfuração interage com os constituintes da parede do poço – entre eles diversos tipos de argilominerais – podem ocorrer *Danos de Formação*. Dano de formação é um termo genérico que se refere à diminuição de permeabilidade em poços de petróleo por vários processos adversos. Danos de formação podem ser causados por interações físico-químicas, químicas, biológicas, hidrodinâmicas e térmicas entre outras (CIVAN-2000).

Todos esses inconvenientes tinham como solução a utilização de fluidos base-óleo, já que estes fluidos criam uma barreira ideal, controlando assim, o fluxo de água ou íons para dentro da formação. Porém, em função de alterações nas legislações de diversos países, a utilização de fluidos base-óleo tem sofrido severas restrições (STAMATAKIS et al-1995). Desta forma, a tendência de se utilizarem fluidos base-água tem aumentado, apesar dos elevados fluxos de água e íons para dentro das formações que são permitidas por este tipo de fluido (RABE-2003).

Argilas são constituídas de um modo geral por um número restrito de minerais conhecidos como *argilominerais*. Os principais argilominerais presentes nos reservatórios de hidrocarbonetos são a *ilita*, *caolinita*, *clorita* e *esmectita* (PIMENTA-1995). Os fluidos de perfuração a base água tem como constituinte coloidal básico uma argila do tipo esmectita² (MACHADO – 1986).

Do grupo das esmectitas ou montmorilonitas, destaca-se a espécie montmorilonita, que é composta por duas camadas tetraédricas de silicatos com uma camada octaédrica de alumina intercalada entre estas duas (GRIM-1968). A principal característica apresentada

¹ O termo correto a ser empregado é *fluido* e não *lama*, porém *lama* é muito usado no Brasil.

² O grupo esmectita também é largamente conhecido como *montmorilonita*.

por essa espécie é a capacidade de inchamento, que é a penetração de moléculas de água na estrutura cristalina, fazendo com que a distância entre as camadas na estrutura aumente até a completa dissociação.

No inchamento de argilas duas categorias são observadas. A primeira categoria – o inchamento cristalino – é causado pela hidratação dos cátions intercambiáveis da argila seca. A segunda categoria – o inchamento osmótico – resulta da grande diferença nas concentrações iônicas entre a superfície da argila e o fluido (MADSEN E VONMOOS – 1989).

O inchamento osmótico é reconhecido há algum tempo como um dos principais causadores de danos de formação em reservatórios de hidrocarbonetos, e foi proposto um diagrama de danos de formação que possibilitava a rápida análise da combinação dos diversos fluidos salinos, que quando postos em contato com a argila implicariam em um dos dois tipos de inchamento, o osmótico ou cristalino (ZHOU et al – 1996a).

Em contrapartida aos danos num reservatório de petróleo, o inchamento de argilas foi sugerido como um método de redução de permeabilidade para controle e isolamento em depósitos usados para contenção de lixo nuclear (MOHAN-1996).

Alguns produtos passaram a ser usados para controlar o inchamento - principalmente o osmótico, que é o grande causador de danos - de argilas. A técnica de difração de raios X também é capaz de revelar se um certo tipo de inibidor apresenta bons resultados ou não quando posto em contato juntamente com o fluido salino ou mesmo água pura. (ZHOU et al – 1996b).

A característica do fluido salino em contato com a argila determina que tipo de inchamento deve ocorrer de acordo com a concentração usada de sal. Amostras monocatiônicas e soluções com mais de um eletrólito foram usadas e verificou-se uma predominância em cada tipo de inchamento para cada amostra. Para o CaCl_2 , por exemplo, predominava o cristalino, em contra partida do NaCl , que predominava o osmótico (ZHOU et al – 1996a).

O efeito do inchamento de argilas na qualidade do reservatório de hidrocarbonetos tem sido caracterizado por diversos tipos de análises, entre elas:

- *Capillary suction timer (CST)*, ou tempo de permeação capilar, que mede o tempo necessário para o filtrado atravessar uma dada distância ou volume de um papel filtro (WILKOX et al - 1984);
- Difração de raios X que mede a distância interplanar das camadas do argilomineral através das reflexões do feixe incidente no material analisado.

Entre as principais vantagens da técnica de difração de raios X, destacam-se a necessidade de uma pequena quantidade de amostra, a precisão obtida com os resultados e o tempo total de análise é baixo.

Um outro tipo de análise usa o controle relativo da pressão de vapor de água. Porém, esse método não é tão preciso quanto a determinação por difração de raios X e apresenta desvantagens pela dificuldade progressiva quando do aumento da pressão do vapor (SLADE et al -1991). Em contrapartida, a difração de raios X usa um equipamento controlado por um computador e que permite medidas rápidas, com poucas amostras e extremamente precisas.

Diversos tipos de produtos já foram usados com a finalidade de inibir o inchamento de argilas. É incorreto afirmar que um certo tipo de inibidor será 100% efetivo na tarefa de inibir o inchamento (EVANS E ALI – 1997). Dentre os inibidores mais comumente usados encontram-se os inorgânicos monovalentes, bivalentes e polivalentes, e os polímeros catiônicos orgânicos (KHALIL–1992).

Neste trabalho será apresentado um estudo do inchamento da bentonita de wyoming, cujo argilomineral predominante é do grupo esmectita. O método empregado compreende a determinação da concentração crítica de sal (CCS), ou em inglês *critical salt concentration (CSC)*, que é o valor no qual o inchamento osmótico é inibido e a argila passa a apresentar somente o inchamento cristalino, ainda que a concentração do produto seja aumentada. Foram usados dois métodos de preparo das amostras:

- Um primeiro método, onde nenhum procedimento é realizado na amostra original de argila;
- Um segundo método, onde um tratamento de separação granulométrica e saturação monocatiônica são feitos com a amostra original.

Este estudo está dividido em algumas etapas, como mostradas abaixo:

- Determinar as possíveis vantagens e desvantagens dessas duas formas de preparo;
- Encontrar a solução crítica de sal, onde o inchamento fica limitado ao tipo cristalino, variando-se as concentrações de sais usados nos fluidos em contato com a argila;
- Quantificar, através da difração de raios X, o espaçamento interplanar que caracteriza a argila não inchada, com inchamento cristalino e com inchamento osmótico;
- Utilizar alguns produtos conhecidos como inibidores e compará-los de forma a verificar sua eficácia de atuação contra o inchamento osmótico.

Foram analisados, além dos sais inorgânicos monovalentes NaCl, KCl, NH₄Cl, CaCl₂, os produtos orgânicos *Inibidor I* e *Inibidor II* a fim de avaliar suas qualidades de inibidores.

Sendo assim, no capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica com alguns dos temas utilizados para confecção desta tese, tais como: estudos de rochas encontradas em reservatórios, propriedades dos fluidos de perfuração, interação rocha-fluido e ligações químicas.

No capítulo III deste trabalho são apresentados os fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento do trabalho. São apresentadas a produção de raios X, a difração de raios X, noções sobre cristalografia, noções sobre reticulado recíproco e a teoria dos inchamentos cristalino e osmótico, bem como a atuação dos inibidores.

No capítulo IV são apresentados os materiais usados neste trabalho, como o equipamento XRD-6000 e o tipo de argila usada neste estudo. Sobre o equipamento são apresentados os diversos componentes e suas funções, especificação de uso e especificações técnicas gerais. Com respeito à argila, será apresentado o tipo de argila, bem como sua origem e característica.

No capítulo V são apresentadas as metodologias de preparo das amostras. São duas formas distintas, onde em uma delas é feito um procedimento de separação granulométrica e saturação monocatiônica com o cátion determinado. São apresentadas nesse capítulo todas as etapas para os preparos, bem como os equipamentos utilizados.

No capítulo VI são apresentados os resultados obtidos. São analisados os métodos de preparação de amostras; são observadas as diversas características do inchamento de argilas, como e sob quais circunstâncias estes acontecem e quais tipos predominam em cada situação.

No capítulo VII são apresentadas as conclusões em função dos resultados apresentados no capítulo VI. Neste capítulo são reunidas as análises de todos os dados obtidos com as diversas situações controladas impostas à argila, bem como uma análise geral do trabalho e as perspectivas futuras no tema estudado.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica contendo informações relativas ao trabalho e algumas teorias envolvidas nos ensaios, tais como: estudos de rochas encontradas em reservatórios, propriedades dos fluidos de perfuração, interação rocha-fluido e ligações químicas.

Raras são as rochas sedimentares totalmente desprovidas de argilominerais. Presentes nas rochas geradoras de petróleo, nas rochas reservatório, bem como na maioria das rochas selantes de reservatórios de óleo, os argilominerais condicionam muitas de suas propriedades características (ALVES-1987).

Folhelhos são rochas sedimentares compostas de argilominerais e traços de areia. Os argilominerais mais comumente encontrados nos folhelhos são a *ilita*, a *esmectita*, a *caolinita* e a *clorita*. A reatividade geológica dos folhelhos depende da porcentagem de argilominerais presentes (FAM E DUSSEAULT-1998).

Lama de perfuração é a mistura de diferentes componentes tais como, argilas, sais, água, polímeros, surfactantes entre outros (FAM E DUSSEAULT-1998). Cada componente é adicionado com uma determinada função, seja ela lubrificar e esfriar a broca, ou vedar as paredes do poço, manter a pressão, não ser corrosiva, entre outras funções (SANTOS - 1989).

A seleção dos fluidos de perfuração para minimizar e manter a estabilidade da lama é um problema complexo. Geralmente a escolha é feita baseada em experiências adquiridas em outras situações de dano (WILCOX et al - 1984).

Também durante a estimulação de poços, substâncias tais como salmouras e surfactantes alteram as condições de equilíbrio locais. Como resultado, constituintes sensíveis a presença de água, como a argila, incham e multiplicam seu tamanho original (CIVAN E KNAPP- 1987).

Apesar de inúmeros estudos experimentais, existe um consenso de que ainda não existe qualquer modelo analítico para interpretação e correlação das medidas de inchamento de argilas de reservatórios que possa servir de base teórica para predições de

comportamento de dano em determinados tipos de argilominerais encontrados nos diversos tipos de reservatórios (CIVAN-1999).

Alguns estudos já foram feitos para uma melhor compreensão do efeito de inchamento dos diversos tipos de argilominerais presentes nos folhelhos dos reservatórios. Entre eles está o de NORRISH e RAUSSEL-COLOM (1963), que mostrou que, qualitativamente, o inchamento de vermiculitas pode ser relacionado ao das esmectitas no que diz respeito às fases de inchamento: ambas apresentam um primeiro estágio cristalino e em seguida um acréscimo na distância entre as camadas constituintes.

O inchamento de argilas altera as unidades estruturais das argilas de modo que até as ligações químicas sofrem com esses efeitos. A força atrativa, que mantém unidas as camadas, decresce a uma taxa menor, com respeito à distância, do que a esperada para as forças de Van der Waals (NORRISH-1954).

Outros estudos realizados com esmectitas revelaram pistas sobre suas razões. BARSHAD (1949) mostrou que a forma como as moléculas de água ocupam os espaços entre as camadas é capaz de alterar o valor final do inchamento. DAVIDTZ E LOW (1970) mostraram que algumas diferenças encontradas no livre inchamento de montmorilonitas, mudanças na repulsão da dupla camada ou da atração de Van der Waals deveriam ser eliminadas como possíveis causas. Foi proposto que tais variações no inchamento livre das montmorilonitas poderiam estar ligadas ao fato de que a superfície das argilas atua como um modelo para a estrutura da água adjacente e que, quando a configuração da superfície muda, a estrutura da água se altera de acordo. Isto causa uma mudança da energia livre da água e, então, no inchamento da argila.

Quando se estuda o inchamento de argilas usando-se soluções iônicas coloidais, SMALLEY (1994) mostrou que, de acordo com a teoria de *Derjaguin e Landau*, e *Verwey e Overbeek* (DLVO), o potencial termodinâmico que descreve a interação coulombiana entre as partículas carregadas é a *repulsão pura*. A estabilidade coloidal é então atribuída às forças de *Van der Waals*.

A repulsão devido ao inchamento, ou *pressão osmótica*, faz com que a separação entre camadas de silicatos, após a expansão, se torne maior ou menor, mas mesmo assim, as camadas permanecem aproximadamente paralelas o que possibilita o estudo por difração de raios X (NORRISH E RAUSSEL-COLOM - 1962).

Na formação das estruturas cristalinas, diversos tipos de ligações químicas ocorrem de acordo com as propriedades do sistema. Entre elas, as principais encontradas são: ligações iônicas, covalentes e ligações de dipolos flutuantes ou Van der Waals.

As forças de Van der Waals ou *dipolos flutuantes* como também são conhecidas, estão relacionadas com as distâncias entre dois átomos em que as nuvens eletrônicas se repelem mais do que os núcleos, em razão da maior proximidade das nuvens, fazendo com que haja distorções nas nuvens de cada átomo o que implica em momentos de dipolo elétrico. E em grande número o conjunto de momentos de dipolo pode levar a forças atrativas dentro de um dado conjunto (RODRIGUES – 2004).

Outro tipo de ligação que atua na formação da estrutura dos argilominerais é a *ligação covalente*. Ligações covalente podem ocorrer quando átomos vizinhos compartilham elétrons. Para isto ocorrer, basta que cada um tenha um orbital semi-preenchido. Desta forma, as ligações covalentes podem ocorrer entre átomos de diferentes elementos químicos, como também do mesmo elemento (BRADY E HUMISTON-1986).

As ligações iônicas ocorrem quando elétrons de valência são transferidos entre átomos, formando um cátion e um ânion. Esses íons de cargas opostas atraem-se mutuamente através do potencial eletrostático, ou potencial coulombiano (RODRIGUES – 2004).

O preparo das amostras para análises em variados métodos também sofreu muitas modificações através dos anos. As amostras de um modo geral eram submetidas a simples separações granulométricas, de forma a evitar a incidência de material que não era pertencente aos tipos de argilominerais estudados para não haver comprometimento dos resultados. Porém, com o avanço dos estudos de inchamento de argilas usando-se soluções salinas intensificou-se a busca por um novo tratamento que pudesse gerar resultados mais compatíveis com situações de poço reais. A separação granulométrica continuou a ser feita, e, também, uma saturação monoiônica surgiu como uma nova forma de criar condições controladas em laboratório para estudo deste problema (ZHOU et al – 1994).

Alguns estudos não levaram em conta a variação da concentração dos sais usados nos fluidos, mas sim, fixaram um dado valor nos moldes do uso comum nos poços (EVANS E ALI – 1997), o que impossibilitava uma melhor compreensão dos efeitos dos fluidos salinos nos danos observados. O custo de um fluido é proporcional a quantidade e

aos tipos de aditivos adicionados na lama (COELHO-1998). De acordo com YAMAMOTO et al (2004) as quantidades mínimas devem ser encontradas para evitar o desbalanceamento no reservatório de petróleo evitando, assim, perdas não só por conta dos danos de formação, mas também devido ao desperdício dos produtos.

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo são apresentados todos os fundamentos teóricos necessários à aplicação da técnica de difração de raios X para quantificação do fenômeno de inchamento de argilas, desde a compreensão do problema até a análise dos resultados experimentais.

III.1 INTRODUÇÃO

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen. Somente em 1912 a exata natureza dos raios X foi estabelecida. A favor de sua natureza ondulatória conta a difração de raios X por cristais descoberta no mesmo ano por Von Laue (CULLITY,1956).

Sabe-se hoje em dia que raios X são radiações eletromagnéticas (figura III.1) e apresentam características tanto de ondas como de partículas. Os raios X possuem algumas propriedades, tais como (RIBEIRO,2002):

- Capacidade de ionizar e excitar átomos;
- Podem induzir alterações biológicas em tecidos e;
- Afetam emulsões fotográficas.

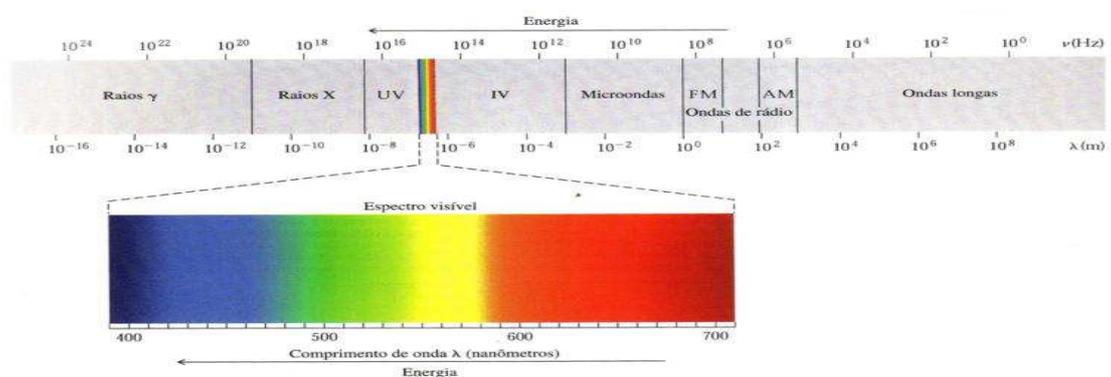


Figura III.1 – Espectro eletromagnético (KOTZ,1999)

III. 1.1 ORIGEM DOS RAIOS X

Raios X são produzidos quando qualquer partícula carregada com suficiente energia é rapidamente desacelerada. Elétrons são geralmente usados com esse propósito e a radiação é produzida dentro de um tubo de raios X que contém uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos. A alta tensão aplicada entre estes eletrodos, dezenas de milhares de volts, faz com que os elétrons colidam com o alvo, ou anodo, em altíssima velocidade. Raios X são produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direções (figura III.2).

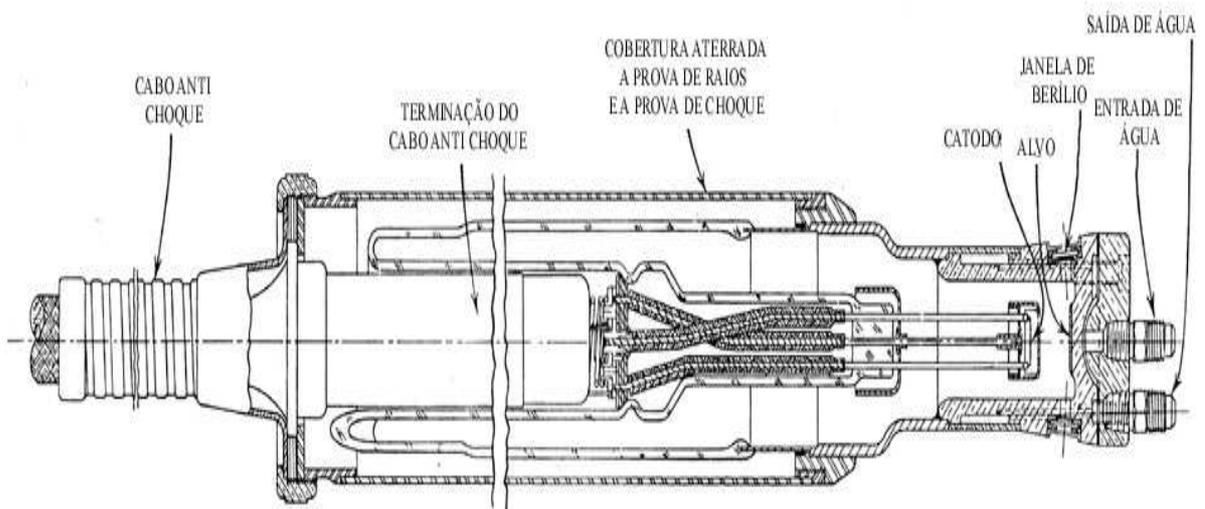


Figura III.2 – Tubo de raios X (KLUG E ALEXANDER,1974)

III.1.2 ESPECTRO CONTÍNUO

Quando raios X provenientes de um tubo de raios X são analisados, verifica-se a presença de uma grande variedade de comprimentos de onda, que são dependentes da tensão aplicada ao tubo (figura III.3).

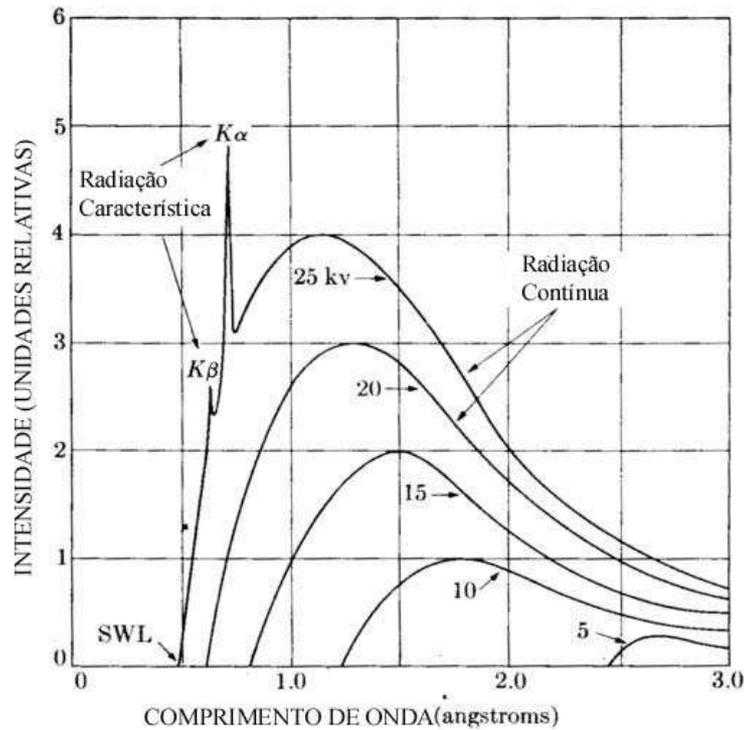


Figura III.3 – Espectro de um tubo de raios X com alvo de molibdênio (CULLITY,1956)

A intensidade é zero até um certo comprimento de onda, denominado *short-wavelength limit* (λ_{swl}), e cresce rapidamente até um valor máximo e então decresce assintoticamente para comprimentos de onda maiores. Quando a tensão aplicada é aumentada, a intensidade de todos os comprimentos de onda aumenta, e tanto o λ_{swl} como a posição do máximo tendem a se deslocar para menores comprimentos de onda. As curvas correspondendo a tensões de 20kV ou menos (figura III.3) são ditas heterocromáticas, contínuas, ou radiação branca.

O comprimento de onda mínimo - ou λ_{swl} - está de acordo com as predições da mecânica quântica. O espectro contínuo resulta da desaceleração dos elétrons de alta energia pelos campos elétricos dos átomos do material-alvo (radiação de frenamento ou *bremstrahlung*). Cada sucessivo decréscimo da energia do elétron, ΔE , resulta num fóton de raio X de frequência ν , de acordo com a relação:

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{III.1})$$

Embora remota, existe a probabilidade de um elétron com energia cinética máxima perder toda a sua energia numa única colisão com o alvo. Quando isto acontece, a energia do fóton é igual à energia cinética total do elétron antes da colisão. A energia cinética máxima do elétron é:

$$E = Ve, \quad (\text{III.2})$$

onde V é tensão aplicada e e é a carga do elétron. A frequência do fóton de raio X é:

$$E = Ve = h\nu, \quad (\text{III.3})$$

e, ainda

$$\nu = c/\lambda, \quad (\text{III.4})$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda mínimo (λ_{swl}),

$$\lambda_{swl} = hc/Ve. \quad (\text{III.5})$$

III.1.3 ESPECTRO CARACTERÍSTICO

Quando a tensão num tubo de raios X ultrapassa um determinado valor crítico, característico do metal do alvo, picos de máximo aparecem em certos comprimentos de onda superpostos ao espectro contínuo, formando o *espectro característico*. Esta denominação evidencia o fato de que os comprimentos de onda dos feixes são característicos do material do alvo e, apesar das intensidades desses feixes variarem com a tensão e a corrente aplicadas, esses comprimentos de onda específicos não mudam.

As linhas características podem ser vistas na parte superior da curva da figura III.3. A *tensão crítica de excitação*, isto é, a tensão necessária para excitar a radiação característica, é 20,01kV para o molibdênio. As linhas características não aparecem nas demais curvas da figura senão para tensões maiores. Quando do aumento da tensão, apenas suas intensidades são afetadas, ao passo que as posições dos picos não sofrem quaisquer alterações.

A intensidade de uma linha característica depende tanto da corrente I como da tensão no tubo que excede à tensão crítica V_k para aquela linha. Para a linha k , por exemplo, a intensidade é dada por:

$$I_k = BI(V-V_k)^n, \quad (\text{III.6})$$

onde B é uma constante de proporcionalidade e n é uma constante com valor próximo a 1,5.

Enquanto o espectro contínuo é oriundo da rápida desaceleração dos elétrons pelo alvo, a origem do espectro característico está nos átomos do próprio alvo. A figura III.4 ilustra uma representação simplificada de um átomo consistindo de um núcleo central envolvido por diversas camadas de elétrons. Se um dos elétrons possuir suficiente energia cinética, ele poderá arrancar um dos elétrons da camada K, deixando o átomo excitado num nível de alta energia. Imediatamente um elétron de uma camada mais externa tenderá a preencher essa vacância, emitindo assim uma certa quantidade de energia durante esse processo. A frequência do fóton emitido é dada pela equação III.7:

$$\nu = (E_i - E_f)/h. \quad (\text{III.7})$$

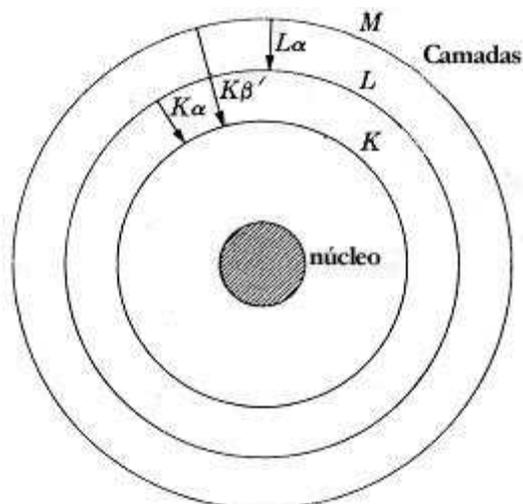


Figura III.4 – Modelo atômico (CULLITY,1956)

A vacância na camada K pode ser preenchida por um elétron de qualquer outra camada, originando desta forma a *série de linhas K*; K_{α} e K_{β} , por exemplo, são resultados do preenchimento da vacância na camada K por elétrons das camadas L e M , respectivamente (figura III.4).

III.1.4 INTERAÇÃO DOS RAIOS X COM A MATÉRIA

Quando raios X encontram com qualquer tipo de matéria são em parte transmitidos e em parte absorvidos.

Os experimentos mostram que quando um feixe monoenergético incide sobre um objeto de espessura x cm, as intensidades incidente I_0 e transmitida I são:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{III.8})$$

μ é chamado de coeficiente de *atenuação linear total* e é dependente da substância considerada, sua densidade e do comprimento de onda dos raios X.

A equação III.8 pode ser escrita em termos do *coeficiente de absorção de massa*, já que μ é proporcional a densidade ρ e a expressão μ / ρ é constante para o material e independente do seu estado físico (sólido, líquido ou gasoso).

$$I = I_0 e^{-(\mu/\rho) \rho x} \quad (\text{III.9})$$

A forma como o coeficiente de atenuação varia com o comprimento de onda revela pistas sobre as interações entre raios X e átomos. A figura III.5 mostra essa relação entre coeficiente de atenuação e comprimento de onda para o níquel.

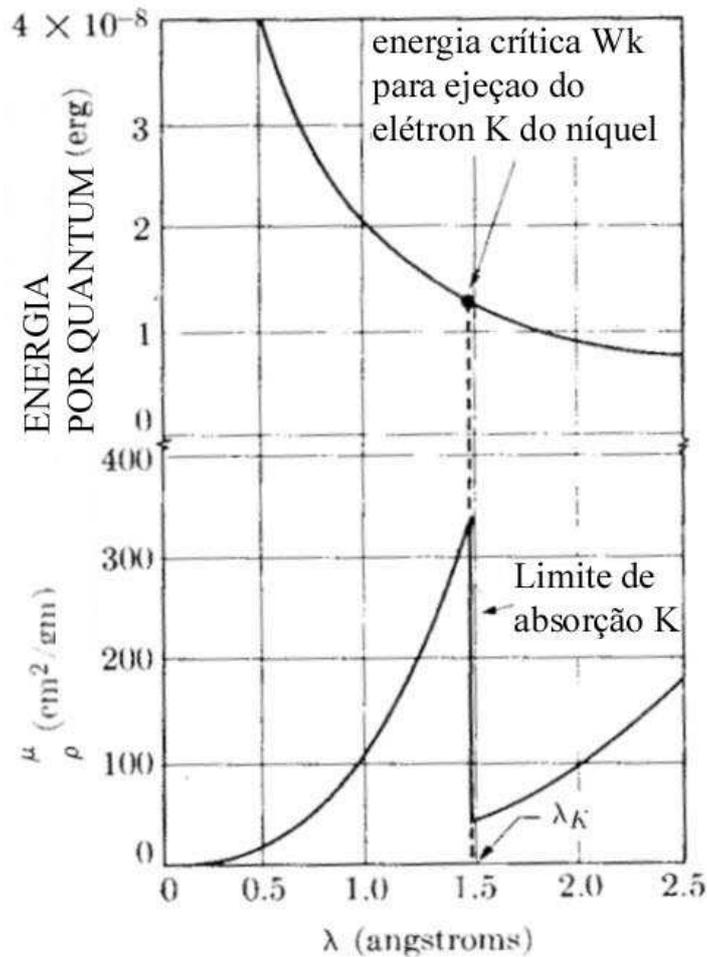


Figura III.5 – Variação do coeficiente de absorção de massa do níquel com o comprimento de onda (CULLITY,1956)

A curva acima consiste de duas partes similares separadas por uma descontinuidade chamada limite de absorção (*absorption edge*). A relação do comprimento de onda com o coeficiente de atenuação se dá, ao longo da curva, pela equação:

$$\mu/\rho = k\lambda^3 Z^3, \quad (\text{III.10})$$

onde k é uma constante, com valores diferindo para cada região da curva, e Z é o número atômico do absorvedor. Raios X mais energéticos ou com menores comprimentos de onda são mais penetrantes e são chamados de *duros* (*hard*), enquanto raios X com maiores comprimentos de onda são menos penetrantes e são ditos *moles* (*soft*).

As possíveis interações dos fótons de raios X com a matéria são o *efeito fotoelétrico*, o *espalhamento incoerente* ou *Compton* e o *espalhamento coerente* ou *Rayleigh*. A produção de pares só aparece para energias de fótons acima de duas vezes a energia de repouso do elétron ou 1022 keV.

Na absorção fotoelétrica, um fóton ao interagir com o átomo absorvedor desaparece completamente. Em seu lugar, um *fotoelétron* é ejetado pelo átomo de uma de suas camadas. A mais provável origem do fotoelétron é a camada mais interna do átomo ou camada *K* (figura III.6).

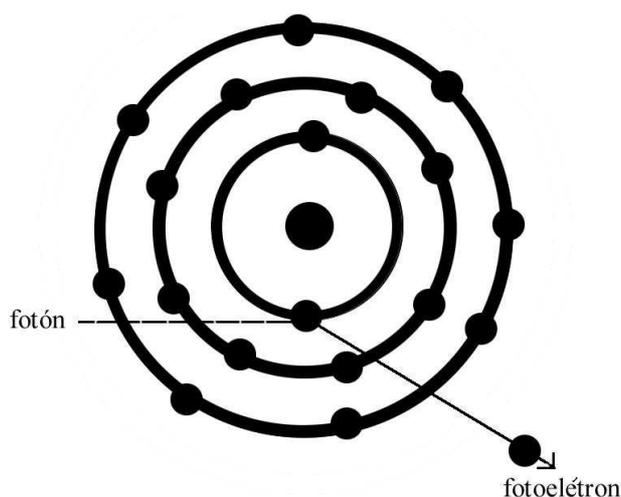


Figura III.6 – Ilustração do efeito fotoelétrico

Ao contrario do fenômeno fotoelétrico, o espalhamento incoerente ou Compton ocorre na interação de raios X com elétrons fracamente ligados num átomo. Esses elétrons se comportam como elétrons livres e são ejetados em direções distintas das direções do fóton incidente. O fóton de raio X é desviado em outra direção, e mesmo perdendo energia na colisão, pode apresentar energia suficiente para escapar do material (figura III.7).

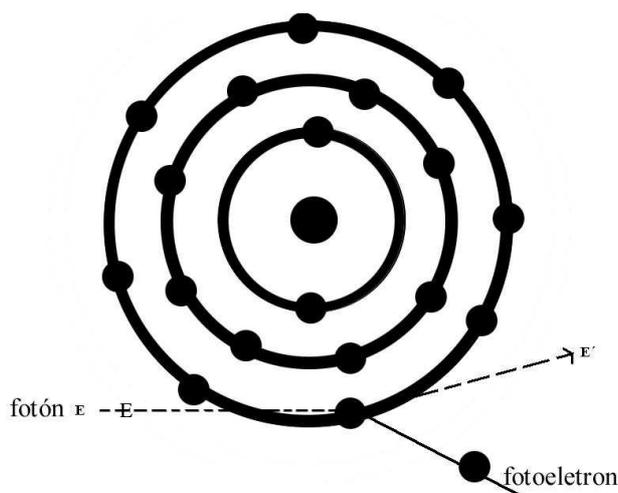


Figura III.7 – Ilustração do espalhamento Compton

Pode-se considerar o espalhamento elástico se não houver variação na energia da radiação espalhada ou se essa variação for muito pequena em comparação com a radiação incidente. O espalhamento é dito *espalhamento Rayleigh*, se ocorrer espalhamento elástico devido aos elétrons atômicos, e *efeito Bragg*, se ocorrer interferência entre os fótons espalhados elasticamente por átomos diferentes (BARROSO,1997). Para baixos ângulos o espalhamento é predominantemente coerente (PINTO,2001).

III.1.5 MONOCROMATIZAÇÃO DE RAIOS X

A grande maioria dos experimentos em difração de raios X necessita de raios X monocromáticos. Entretanto, o feixe de um tubo de raios X acima de um certo valor crítico não conterà apenas as linhas K_{α} , mas também a linha K_{β} e o espectro contínuo. As intensidades desses componentes indesejáveis podem ser reduzidas em relação a

intensidade da linha K_α se o feixe for submetido a um *filtro* feito de um material cujo limite de absorção K esteja entre os comprimentos de onda K_α e K_β do metal do alvo. Este material geralmente é encontrado com relação ao número atômico que deve ser de 1 ou 2 unidades menor que o do metal do alvo.

O filtro assim escolhido absorve a componente K_β muito mais fortemente que a componente K_α , devido a abrupta mudança no coeficiente de atenuação entre esses dois comprimentos de onda. O efeito da atuação do filtro está ilustrado na figura III.8, em que os espectros parciais do cobre não filtrados e filtrados são mostrados.

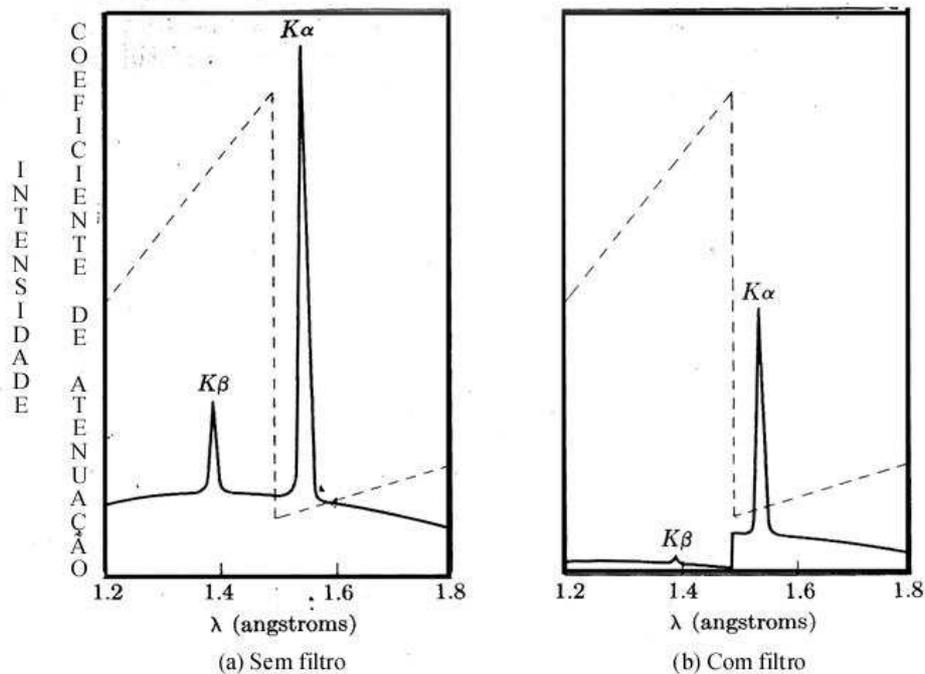


Figura III.8 – Linhas do cobre sem filtro (a) e com filtro de níquel(b) (CULLITY,1956)

III.1.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Em 1912, *Von Laue* propôs que se cristais fossem compostos por átomos regularmente espaçados e os raios X fossem efetivamente ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de distâncias interatômicas então, os cristais funcionariam como centros espalhadores para raios X e seria possível a difração de raios X por cristais.

$$f(z,t) = A \cos[k(z - vt) + \delta], \quad (\text{III.11})$$

Quando um elétron se encontra submetido a variações de um campo eletromagnético oscilante no tempo como a da forma da equação III.11, onde A é a amplitude da onda, o argumento do co-seno é a *fase* e δ é constante de fase (GRIFTHS,1999), este se torna uma nova fonte de radiação eletromagnética, uma vez que partículas carregadas emitem radiação quando submetidas a acelerações e desacelerações em fase com o campo (figura III.9).

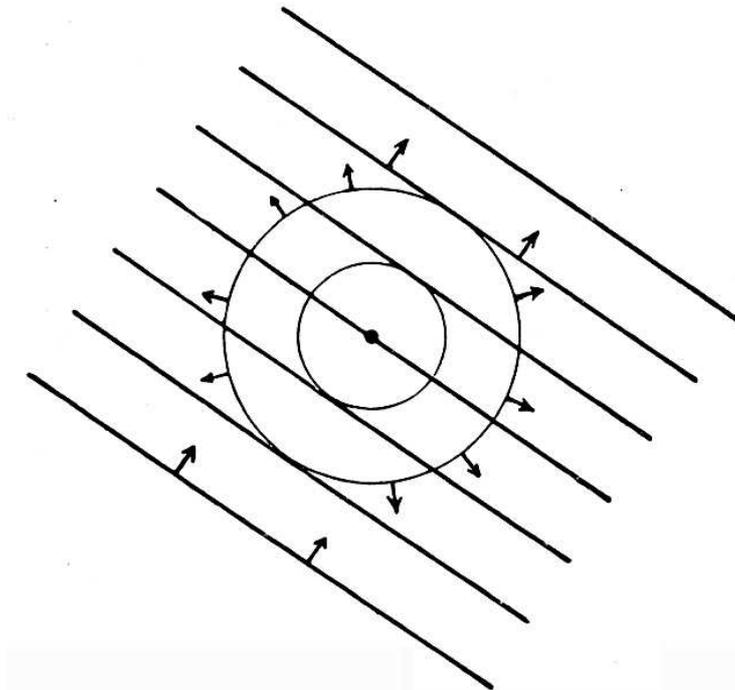


Figura III.9 – Ilustração do espalhamento de raios X por um elétron (BUERGER,1965).

Um átomo consiste em elétrons em torno de um núcleo carregado positivamente. O núcleo pode ser desconsiderado para efeitos de espalhamento devido sua enorme massa relativa ao peso total do átomo. Cada elétron do átomo espalha raios X. O átomo, como um todo, espalha raios X e vários átomos espalham cooperativamente os raios X.

A figura III.10 ilustra o espalhamento cooperativo de raios X por um fileira de átomos.

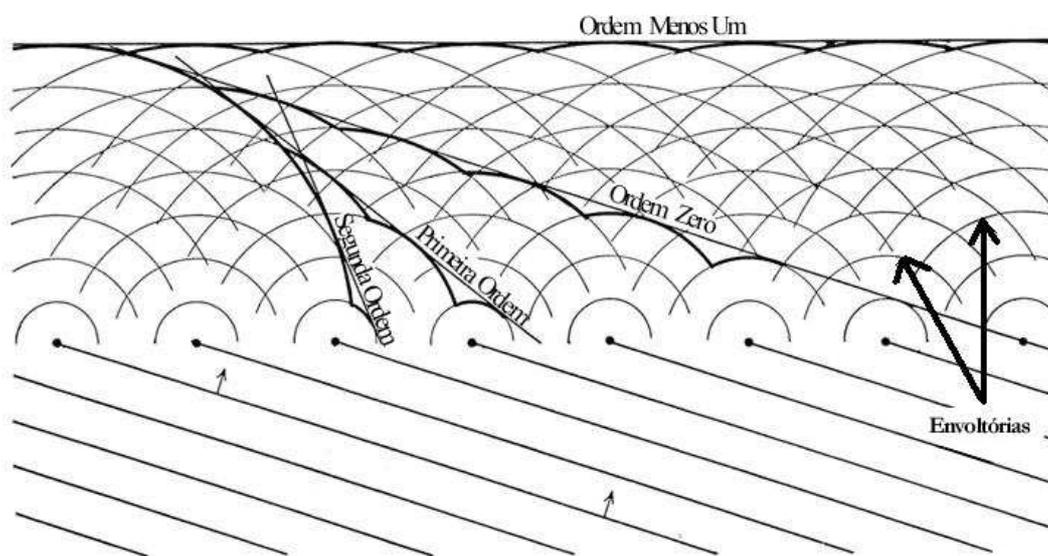


Figura III.10 – Espalhamento por uma fileira de átomos (BUERGER,1965).

Cada átomo espalha radiação como discutido previamente, produzindo em torno de si ondas que se propagam esféricamente. Cada onda de cada átomo ao interagir com a seguinte produz por interferência uma nova frente de onda cuja direção é relativa a tangente comum entre elas (figura III.10).

Esta combinação de frente de ondas espalhadas é conhecida como *difração*. A frente de onda difratada se propaga ao longo da tangente das envoltórias de ondas esféricas espalhadas por uma fileira de átomos. A onda de ordem zero é a mais óbvia tangente, e é paralela à frente de onda original. A figura III.10 também ilustra as diversas possibilidades de desenvolvimento das tangentes para as frentes de ondas esféricas. Depois da mais simples tangente, tem-se a seguinte começando em cada envoltória de onda mais interno de cada átomo, continuando pelo segundo mais próxima envoltória e assim por diante. A onda

construída desta forma é chamada de onda de difração de primeira ordem. Em geral, a enésima ordem é construída pela cooperação das frentes de onda de átomos vizinhos diferindo por n envoltórias ou diferença de fase de comprimento de onda.

Os máximos de difração podem ser expressos não apenas em termos de combinações de ordens de difração, mas também em termos da reflexão em fileiras de átomos (figura III.11).

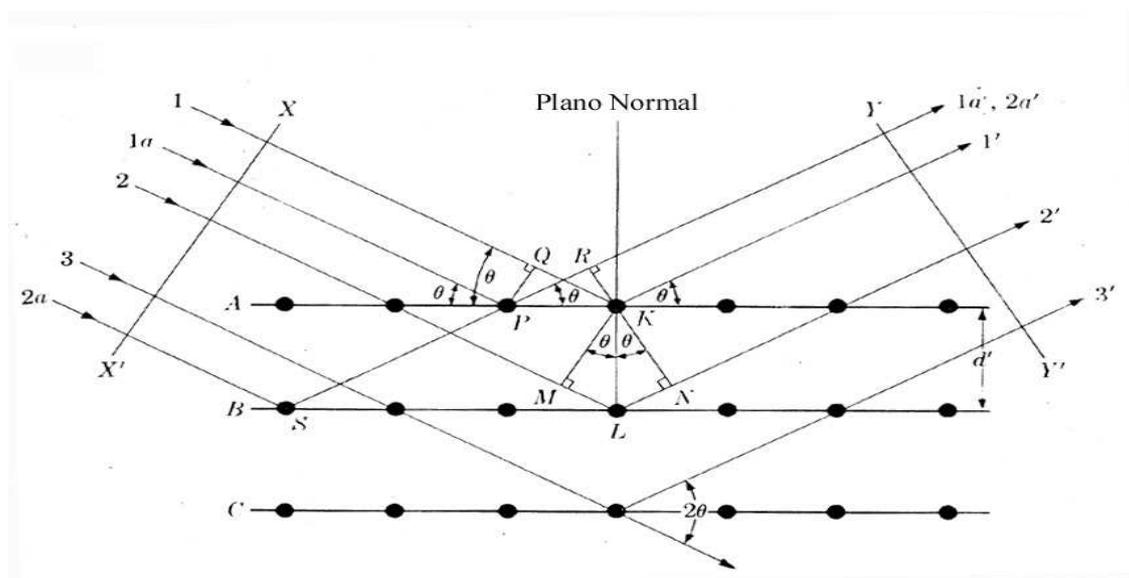


Figura III.11- Reflexão de raios X nas fileiras de átomos (CULLITY,1956)

Na figura III.11, um feixe de raios X incide num arranjo plano de átomos. Apenas alguns pontos realmente relevantes são mostrados, e a difração ocorre de fato no plano de átomos. Nesta figura estão relacionadas a difração de átomos de uma mesma fileira e átomos de vários planos, almejando uma situação mais realista.

Considerando os raios 1 e 1a do feixe incidente tem-se que, eles atingem os átomos K e P respectivamente, e os raios são espalhados em todas as direções. Mas somente as direções 1' e 1a' estarão completamente em fase e implicarão em interferência construtiva. Desta forma a diferença de caminho percorrido é nula:

$$QK - PR = PK \cos\theta - PK \cos\theta = 0 \quad (\text{III.12})$$

Similarmente, os raios espalhados por todos os átomos no primeiro plano na direção paralela a $1'$ estarão em fase e contribuirão para o feixe difratado. Para átomos em planos diferentes isto será verdadeiro ainda; os raios 1 e 2, por exemplo, são espalhados pelos átomos K e L, e a diferença de percurso para os raios $1K1'$ e $2L2'$ é:

$$ML + LN = d' \sin\theta + d' \sin\theta. \quad (\text{III.13})$$

Este é também a diferença de percurso para os raios sobrepostos espalhados por S e P na direção mostrada, e nesta direção não há diferença de percurso entre os raios espalhados por S e L ou P e K. Os raios espalhados $1'$ e $2'$ estarão completamente em fase se esta diferença de caminho for igual a um número inteiro n de comprimentos de onda. Ou seja:

$$n\lambda = 2d' \sin\theta, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{III.14})$$

Esta relação foi primeiramente proposta por W. L. Bragg e é conhecida como lei de Bragg. Ela estabelece as condições em que a difração pode ocorrer; n é chamado de ordem de reflexão.

Resolvendo a equação III.14 para θ , tem-se:

$$\theta = \sin^{-1} n(\lambda/2d), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{III.15})$$

Fazendo-se variar o ângulo θ e conhecendo o comprimento de onda, pode-se determinar a distância entre os planos d .

Observando-se a figura III.12, verificam-se soluções para $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$. Na figura observa-se a situação *A*, que representa a inclinação necessária para que, com $n = 1$, haja interferência construtiva como já dito anteriormente. Nota-se nas representações *B* e *C* que, à medida que n aumenta, a inclinação dos planos tende a diferir, o que sugere que ao se variar o ângulo é possível a determinação das distâncias para cada conjunto de planos que satisfaz as condições de *Bragg*.

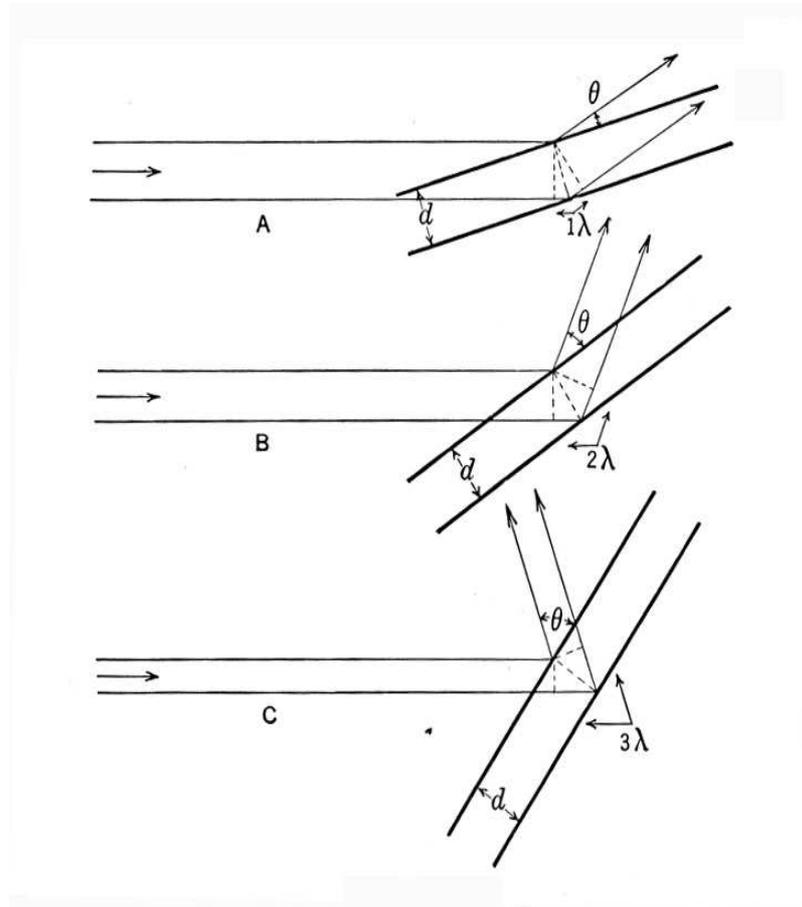


Figura III.12 – Várias ordens de difração (CULLITY,1956)

O desvio total do feixe difratado é medido em relação à direção do feixe incidente. De acordo com a figura III.11, observa-se um desvio total de $\theta + \theta$, portanto, quando se observa um certo valor de θ (figura III.12) na verdade, este valor está representando a quantidade 2θ .

III. 2 NOÇÕES DE CRISTALOGRAFIA

A difração de raios X é uma ferramenta de fundamental importância na determinação das estruturas cristalinas de um modo geral, e também pode ser usado para simples determinação das distancias interplanares de compostos cristalinos.

De um certo ponto de vista, uma estrutura cristalina (figura III.13) é como um padrão bem definido como em um papel-de-parede, exceto pelo fato de que está na verdade em três dimensões, ou seja, é muito mais complexa. Um padrão de um modo geral apresenta dois aspectos básicos:

1. um motivo, tal qual uma figura, e
2. um mecanismo ou esquema de repetição desse motivo.

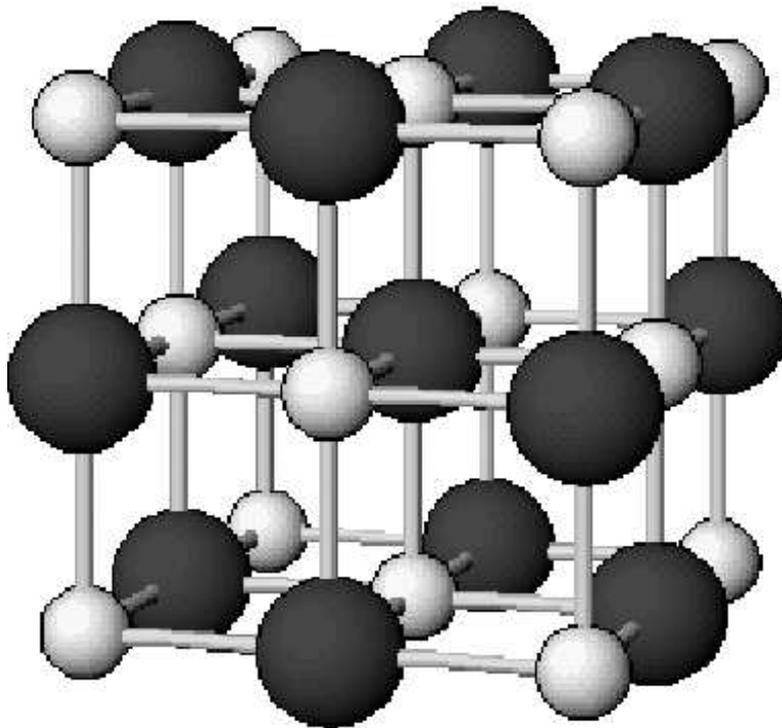


Figura III.13 – Representação do arranjo atômico de um cristal de NaCl.

Dentre os mecanismos de repetição, a translação é um dos mais importantes. Repetição por translação é um movimento que pode ser representado por um vetor. E a translação atua não em um ponto específico do cristal, mas sim sobre todo o motivo. Então, como qualquer outro vetor, translação não tem uma origem definida, mas tem direção e magnitude.

Para um arranjo de pontos no espaço ou os *pontos de rede*, como também são chamados, pode-se conectá-los de diversas formas, como na figura III.14.

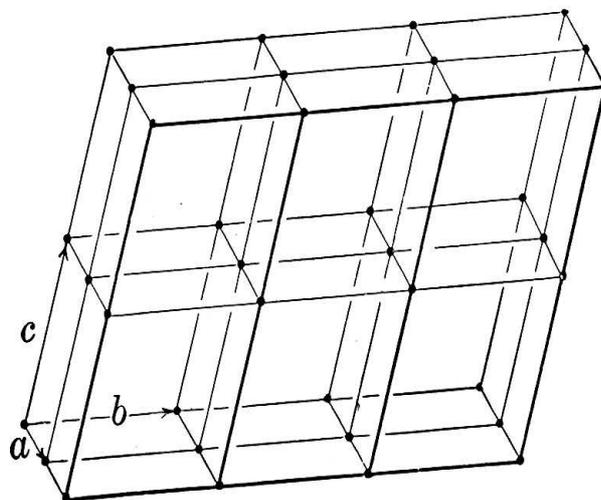


Figura III.14 – Representação dos pontos de rede (BUERGER,1965)

As linhas que conectam os pontos são chamadas de *rede* (ou *linhas de rede*). Uma rede determina um único ponto de rede, mas os pontos podem ser conectados de várias formas para formar uma infinidade de possibilidades de redes.

A rede da figura III.14 pode ser descrita especificando-se as direções e magnitudes de três linhas de rede representativas, a, b, e c. Estes três vetores não co-planares de translação são chamados de *três translações unitárias*. Como na figura III.15 vê-se que os vetores podem ser escolhidos de inúmeras formas.

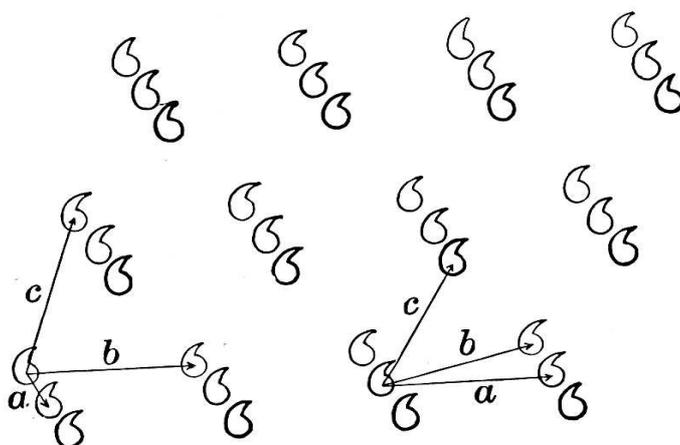


Figura III.15 – Várias formas de escolher os vetores unitários (BUERGER,1965)

O menor paralelepípedo formado pelos três vetores unitários é conhecido como *célula unitária*. A estrutura cristalina é representada através de repetição periódica pelos três vetores unitários, da forma como representada pela célula unitária.

A figura III.16 ilustra um ponto de rede P que pode ser obtido transladando-se o vetor **a** de 2 unidades, o vetor **b**, de 3 unidades e o vetor **c** de 3 unidades. Desta forma é possível recriar todos os pontos de uma rede, bem como representar suas direções. A direção OP é representada como:

$$OP = 2a + 3b + 3c \quad (\text{III.16})$$

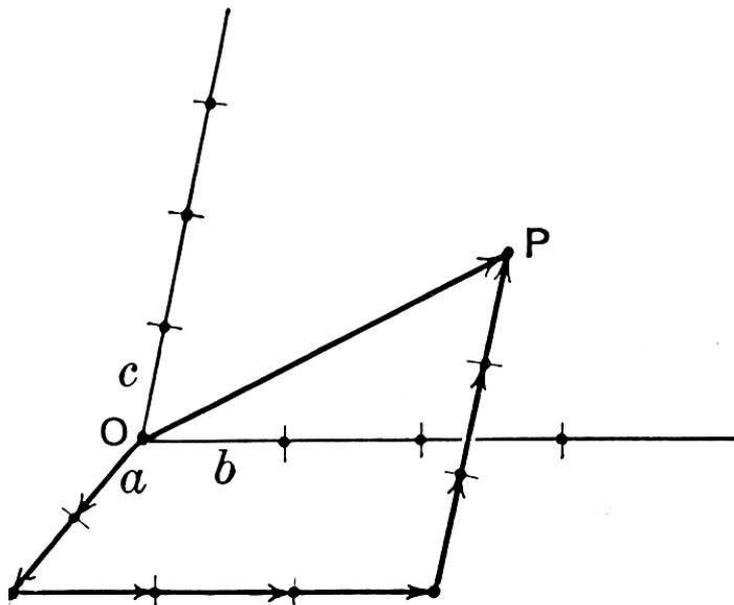


Figura III.16 – Translações dos vetores a, b, e c, ate o ponto P (BUERGER,1965).

III. 3 REDE RECÍPROCA E ÍNDICES DE MILLER

Como a difração de raios X pode ser pensada como a reflexão por conjuntos de planos paralelos de um cristal, visualizar uma enorme gama de planos com diversas

inclinações torna-se um exercício difícil. Um mecanismo capaz de associar as inclinações dos planos e suas distâncias interplanares é conhecido como *rede recíproca*. A direção normal de um plano especifica a orientação desse plano. Se o comprimento de cada normal for proporcional ao recíproco da distância interplanar, os pontos ao final de todas as normais formam um *reticulado recíproco*.

Os *índices de Miller* são índices usados para classificar os diversos planos cristalinos através do *espaço recíproco*. Os três índices h , k e l correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos convencionais (figura III.17).

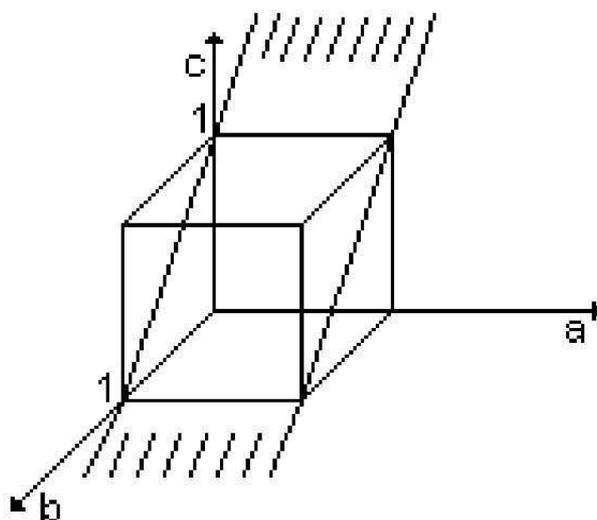


Figura III.17 – Índices de Miller do plano.

Na figura III.17 o plano corta o cristal seguindo a diagonal das faces. Ele corta o eixo b e c em 1 e não corta o eixo a . Logo, para calcular os índices de Miller do plano basta lembrar que estes estão relacionados com a rede recíproca, então ficam:

$$h = (1/a) = (1/\infty) = 0 \quad (\text{III.17})$$

$$k = (1/b) = (1/1) = 1 \quad (\text{III.18})$$

$$l = (1/c) = (1/1) = 1 \quad (\text{III.19})$$

De acordo com a figura III.17 e com as equações III.17, III.18 e III.19 o plano em questão pode ser representado como sendo o plano (011).

Através do mesmo raciocínio é possível representar as direções dos planos através da normal. No caso da figura III.18 a direção cristalográfica é representada como $[011]$. Para índices negativos usa-se uma barra em cima do índice correspondente.

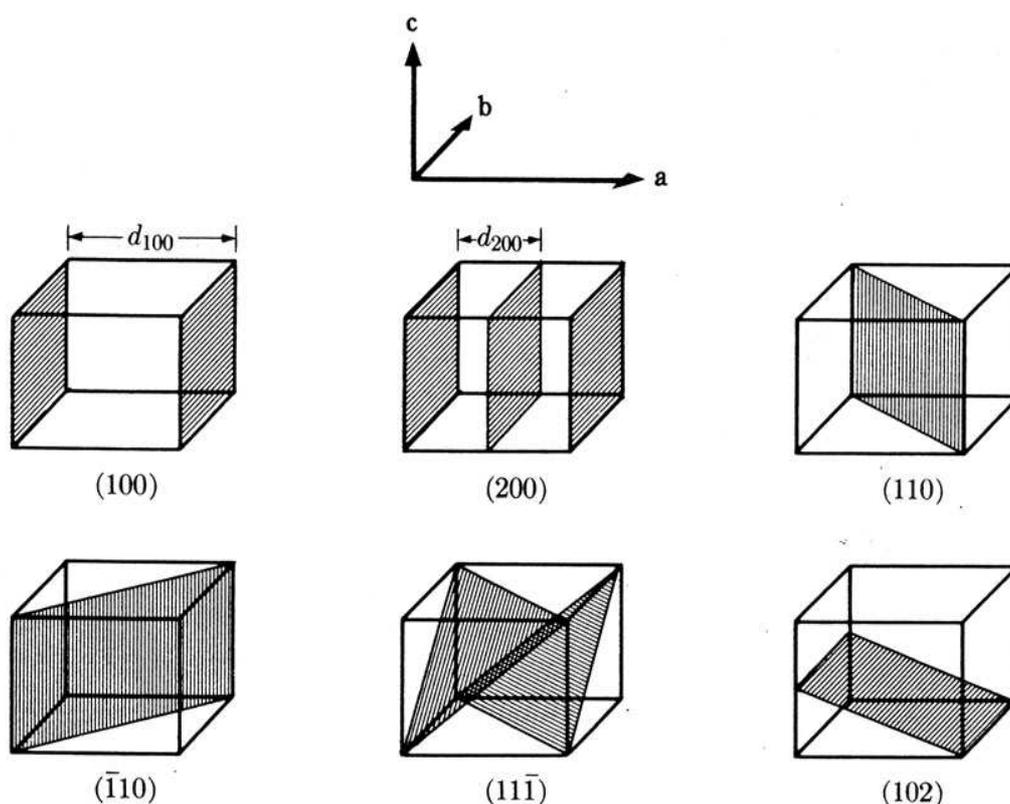


Figura III.18 - Exemplos de indexações de planos cristalográficos (CULLITY,1956).

III.4 INTERPRETAÇÃO DA LEI DE BRAGG EM TERMOS DA REDE RECÍPROCA

Ao tomar a lei de Bragg em termos da rede recíproca, tem-se um modo mais conveniente de tratar o problema. Em termos dos índices de Miller a lei de Bragg fica:

$$\text{sen } \theta_{hkl} = \frac{\lambda/2}{d_{hkl}} = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} \quad (\text{III.20})$$

Uma interpretação direta da equação III.20 pode ser obtida através da figura III.19:

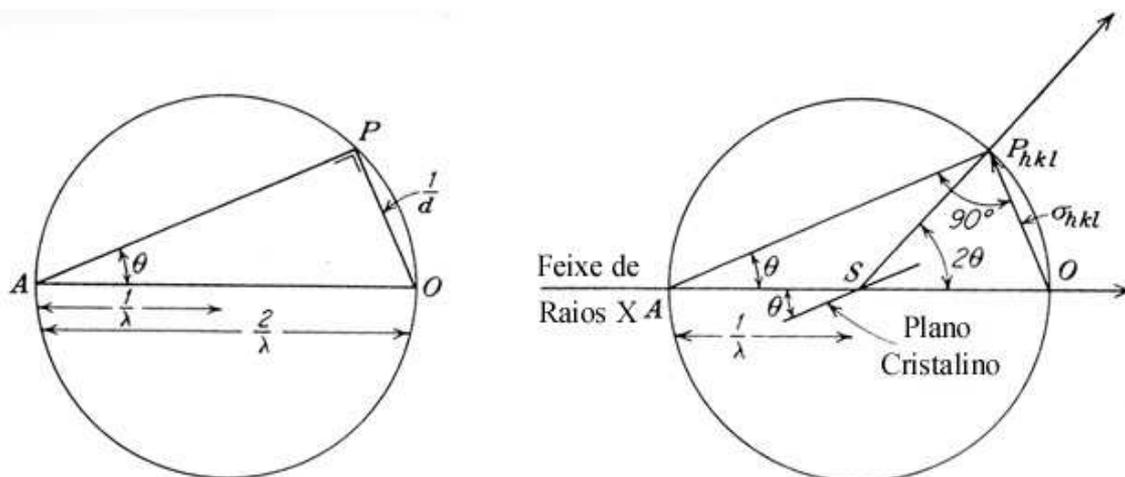


Figura III.19 e III.20 – Círculos de reflexão (AZARÒFF E BUERGER, 1958).

Sendo AO , a representação da direção de incidência do feixe, a hipotenusa $2/\lambda$, e o cateto oposto ao ângulo θ sendo OP , $1/d$, então a linha OP representa a normal ao plano AP e,

$$\sigma_{hkl} = 1/d, \quad (\text{III.21})$$

como sendo o recíproco da distância interplanar d (figura III.20).

III. 5 MÉTODOS DE DIFRAÇÃO

Difração pode ocorrer sempre que a condição de Bragg for satisfeita (eq. III.14). Esta equação impõe muitas restrições sobre o comprimento de onda λ e o ângulo θ para um dado cristal. Com radiação monocromática, um arranjo de um simples cristal num feixe de raios X não produzirá qualquer feixe difratado. Para satisfazer a condição de Bragg é preciso variar ou o comprimento de onda ou o ângulo de difração durante o experimento.

As formas em que estas quantidades são variadas são separadas em três principais métodos de difração:

Tabela III.1 – Métodos de difração (CULLITY,1956).

	λ	θ
Método de Laue	Variável	Fixo
Método de rotação do cristal	Fixo	Variável
<u>Método do pó</u>	<i>Fixo</i>	<i>Variável</i>

No *método de Laue*, um feixe radiação branca, o espectro contínuo de um tubo de raio X, é direcionado para um monocristal fixo. Cada família de planos deste cristal difrata o comprimento de onda λ que satisfaz a *condição de Bragg* para o ângulo θ que foi estabelecido no posicionamento do cristal. Este método é usado principalmente na determinação da orientação do cristal e na avaliação de sua perfeição (NICOLLI,1997).

No método de rotação do cristal um monocristal é montado com um de seus eixos cristalográficos perpendicular ao feixe de raio X. Um filme cilíndrico é posicionado ao redor do cristal com seu eixo coincidindo com o eixo de rotação do cristal. Quando o cristal gira, uma determinada família de planos irá formar, por um instante, o ângulo de Bragg exato para a formação do raio difratado. Este método é usado principalmente na determinação da estrutura de cristais desconhecidos.(NICOLLI,1997)

Neste trabalho emprega-se o *método do pó*. Neste o cristal a ser examinado é reduzido a um pó muito fino e colocado no curso de um feixe de raio X. Cada partícula do pó é um cristal muito pequeno e orientado randomicamente em relação ao feixe incidente. Apenas por acaso algumas partículas estarão corretamente orientadas de modo que o plano (100), por exemplo, possa refletir o raio incidente. Outras partículas estarão orientadas para reflexões por outros planos. O resultado é que todas as famílias de planos serão capazes de refletir. A massa de pó é equivalente a um monocristal que sofre rotação em todos os eixos possíveis (NICOLLI,1997).

III.6 NOÇÕES SOBRE MINERALOGIA DE ARGILAS

III.6.1 DEFINIÇÃO

O termo *argila* é usado como termo petrográfico para designar uma rocha ou ainda uma faixa de dimensões de partículas na análise granulométrica de rochas sedimentares. De um modo geral, significa um material de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma certa quantidade de água. Por plasticidade entende-se a capacidade do material ser deformado quando sob certa pressão, com a forma deformada sendo restabelecida quando a pressão é retirada. Análises químicas mostram que as argilas são constituídas essencialmente por silício, alumínio e água, e, freqüentemente, por quantidades apreciáveis de ferro e de metais alcalinos e alcalino-terrosos (MACHADO-1986).

O termo argila não tem significado único: é usado para os materiais que resultaram do intemperismo, da ação hidrotermal ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (PIMENTA-1995).

Como termo de granulometria, *fração argila* é aquela que contém as partículas de menores diâmetros, geralmente inferiores a 2 μm (GRIM,1968).

III.6.2 ESTRUTURA DOS ARGILOMINERAIS

Duas principais unidades estruturais são responsáveis pela formação da maioria dos argilominerais encontrados. Uma unidade consiste de duas folhas de um aglomerado de oxigênios ou hidroxilas junto com alumínio, ferro, ou magnésio formando um estrutura octaédrica (figura III.21a). Quando o alumínio está presente, a estrutura se chama *gibbsite* e tem a fórmula $\text{Al}_2(\text{OH})_6$; quando o magnésio está presente, chama-se *brucita*, cuja estrutura é $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$.

A segunda unidade estrutural é constituída de tetraedros de sílica, que em cada tetraedro o átomo de silício está equidistante de quatro oxigênios, ou hidroxilas se necessário para balancear a estrutura, arranjados com o átomo de silício no centro. Os grupos de silícios tetraédricos estão arranjados em uma rede hexagonal, que se repete

indefinidamente para formar uma folha de composição $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ (figura III.21b). Os tetraedros estão arranjados de forma que as pontas apontem na mesma direção, e as bases estejam no mesmo plano. (GRIM,1968).

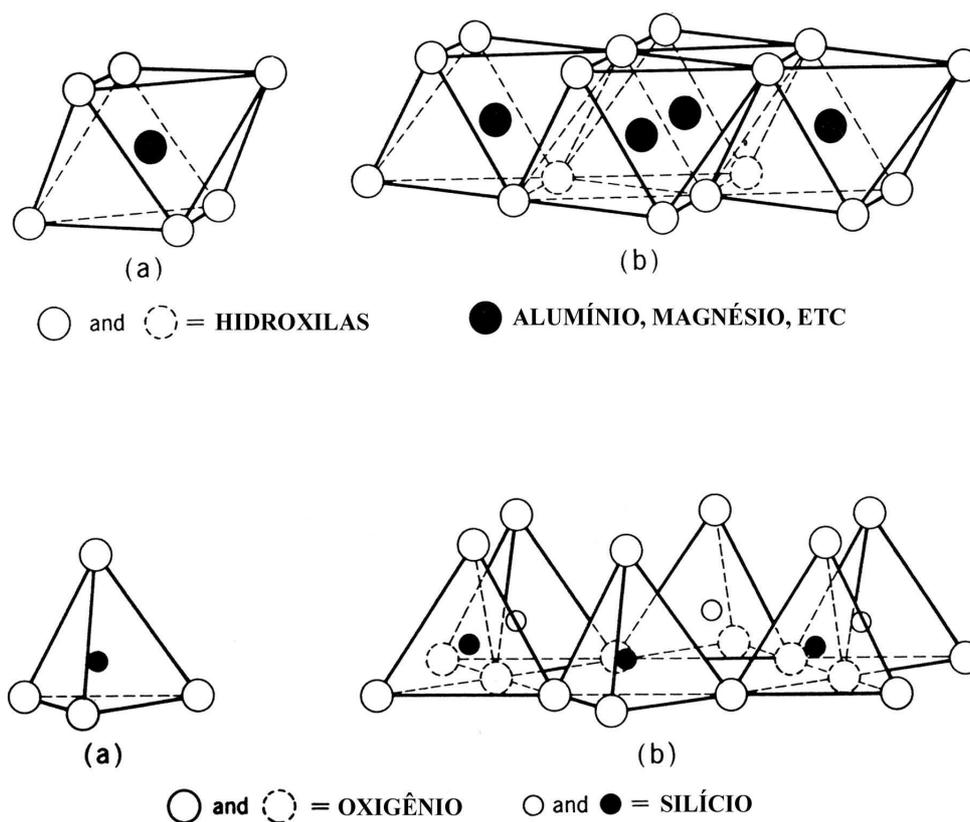


Figura III.21 – Diagrama esquemático (a) unidade octaédrica de alumina e tetraédrica de silício e (b) folhas octaédricas e tetraédricas (GRIM,1968).

III.6.3 CLASSIFICACAO DOS ARGILOMINERAIS

A classificação dos argilominerais vem sendo discutida internacionalmente durante anos, sem que até hoje exista um consenso de todas as partes. Inúmeras classificações foram sugeridas. Uma das mais usadas é a citada na tabela III.2, em que as diferenças de forma e da própria estrutura e também do caráter de expansão são levados em conta (GRIM,1968).

O tipo de argilomineral depende da ordem de intercalação das camadas de sílica e alumina, podendo ser difórmico (1:1), trifórmico (2:1), ou ainda tetrafórmico (2:2). A maioria das argilas apresenta-se sob forma lamelar e suas partículas variam de 0,1 a 10µm (PIMENTA,1995).

Tabela III.2 – Classificação dos argilominerais (GRIM,1968)

I. AMORFO
GRUPO HALOFANO
II. CRISTALINO
A. TIPO DE DUAS CAMADAS (UMA CAMADA DE SILICA E UMA CAMADA DE ALUMINA)
1. EQUIDIMENSIONAL
GRUPO DA CAOLINITA
CAOLINITA, NACRITA, ETC.
2. ELONGATOS
GRUPO HALOISITA
B. TIPO DE TRÊS CAMADAS (DUAS CAMADA DE SÍLICA E UMA CAMADA DE ALUMINA)
1. EXPANSÍVEIS
a. EQUIDIMENSIONAL
GRUPO MONTMORILONITA(ESMECTITA)
MONTMORILONITA , SAUCONITA, ETC.
GRUPO VERMICULITA
b. ELONGATOS
GRUPO MONTMORILONITA
NONTRONITA, SAUCENITA, HECTORITA
2. NÃO EXPANSÍVEIS
GRUPO ILITA
C. TIPO DE CAMADAS MISTAS REGULARES (EMPILHAMENTO ALTERNADO DE CAMADAS DE DIFERENTES TIPOS)
GRUPO CLORITA
D. TIPO DE CAMADAS EM CADEIA (CADEIAS DE SILICA UNIDAS A GRUPOS DE OXIGENIOS E HIDROXILAS CONTENDO AI OU Mg)
ATAPULGITA
SEPIOLITA
PALIGORSQUITA

Os principais tipos de argilominerais presentes em reservatórios petrolíferos são: *ilita*, *caolinita*, *esmectita* e *clorita* (PIMENTA,1995). Dentre todos esses tipos, a *esmectita* é que apresenta a maior capacidade de inchamento, sendo responsável por grande parte dos danos em reservatórios de hidrocarbonetos encontrados na exploração de petróleo; o grupo *esmectita* é apresentado pela tabela III.2 como *expansível* e é trifórmico.

III.6.4 ESMECTITA

Os minerais de esmectita ocorrem somente em partículas extremamente pequenas. De um modo geral, a estrutura aceita para a esmectita segue as sugestões originais feitas em 1933 por *Hofmann, Endell* e *Wilm* modificadas por sugestões posteriores de *Maegdefrau* e *Hofmann, Marshall, e Hendricks*. De acordo com este conceito, esmectita é composta por unidades feitas de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina (figura III.22). Todas as pontas dos tetraedros apontam na mesma direção ou o centro da unidade. As folhas tetraédricas e octaédrica são combinadas de modo que as pontas de cada tetraedro de cada folha de sílica e de cada camada de hidroxila da folha octaédrica formem uma camada comum. Os átomos de oxigênio comuns às estruturas tetraédricas e octaédrica se transformam em hidroxilas. As camadas são contínuas nas direções cristalográficas *a* e *b*, e estão empilhadas umas em cima das outras na direção *c* (GRIM,1968).

Cátions trocáveis podem ocorrer entre as camadas de sílica, e o espaço referente ao eixo *c* da esmectita completamente desidratada depende do tamanho do cátion, sendo maior quanto maior o cátion (GRIM,1968).

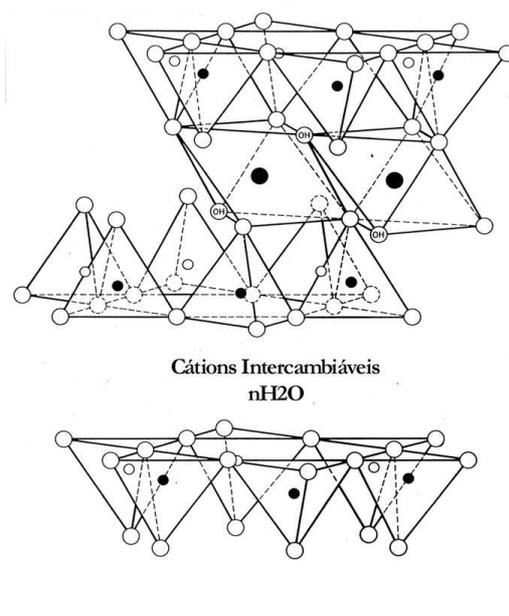


Figura III.22 – Estrutura da esmectita (GRIM,1968).

III.6.5 OCORRÊNCIA

Partículas de argilas sob a forma de placas hexagonais, tubos, laminas ou fibras se encontram fracamente ligadas à superfície de grãos maiores de areia (arenito), que constitui o arcabouço da rocha-reservatório. Outros minerais do tipo feldspato, mica e siltes são encontrados, formando-se assim os variados ambientes porosos que compõem os reservatórios petrolíferos (figura III.23) (PIMENTA,1995).

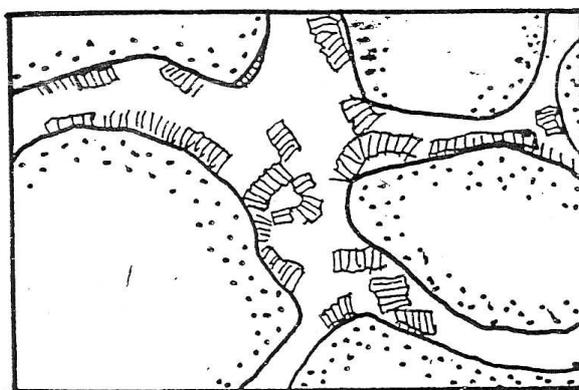


Figura III.23 – Distribuição de argilominerais no meio poroso (arenito) (PIMENTA,1995).

III.6.6 CARGA ELÉTRICA

A superfície basal da argila apresenta predominantemente cargas elétricas negativas devido ao desequilíbrio superficial estrutural e eletrônico que ocorre nas unidades de sílica e alumina; enquanto nas arestas as cargas predominantes são as positivas. As cargas negativas localizadas na superfície basal são eletrostaticamente equilibradas pelos diversos cátions metálicos, disponíveis originalmente na solução que está em contato com a superfície mineral (figura III.24).

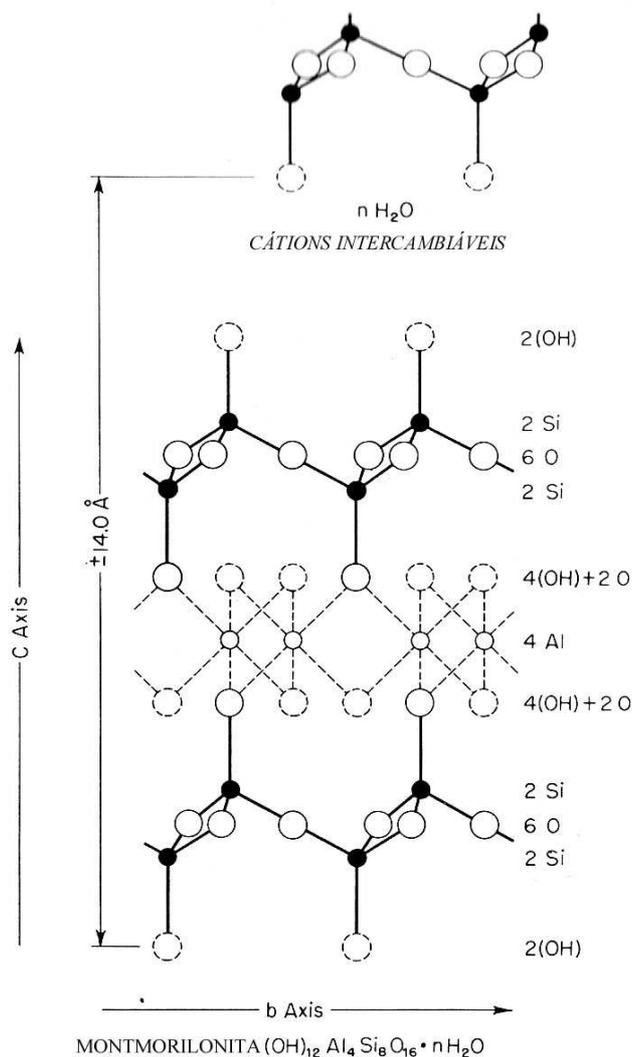


Figura III.24 – Estrutura da montmorilonita – balanço de carga igual a zero (MOHAN,1996).

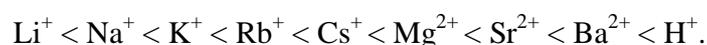
O principal mecanismo de geração de cargas elétricas em argilominerais se origina de ocasionais substituições isomórficas de Si⁺⁴ por Al⁺³ e dos átomos de Al⁺³ por Mg⁺² nos reticulados de sílica e de alumina, respectivamente. A quebra de ligações químicas nas arestas induz também ao aparecimento de cargas elétricas superficiais. No plano basal da argila podem ainda ocorrer substituições de átomos de H por grupos de OH, gerando assim cargas superficiais negativas (PIMENTA,1995).

Há nas unidades estruturais dos argilominerais um excedente de carga negativa. Quando os argilominerais anexam certos cátions metálicos como sódio, cálcio, ferro, magnésio, e hidrogênio é para se atingir o equilíbrio. O grau de atração entre uma unidade estrutural e diferentes cátions varia muito, e um cátion que tenha uma menor atração pode ser liberado em troca por um de uma atração maior. Esta é uma troca catiônica isofórmica e a estrutura de rede da argila não é alterada (CHILINGARIAN,1981).

III.6.7 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC)

Troca basal é definida como troca *cation-por-cation* entre a unidade estrutural da argila, e a solução aquosa, que contém o cátion de maior atração. A Capacidade de troca catiônica, que é definida em termos de miliequivalentes por 100g de argila, é a habilidade relativa das argilas de carregar cátions trocáveis (CHILINGARIAN,1981). A tabela III.3 ilustra a capacidade de troca catiônica de diferentes argilominerais.

A série abaixo ilustra a facilidade de deslocamento de um cátion por outro:



Pode-se pensar, pela série acima que, em geral o cátion de magnésio deslocará o cátion de sódio, que da mesma forma, substituirá o lítio. Essa facilidade está ligada primeiramente ao seu numero de oxidação e posteriormente ao seu raio atômico (figura III.25)(KHALIL,1989).

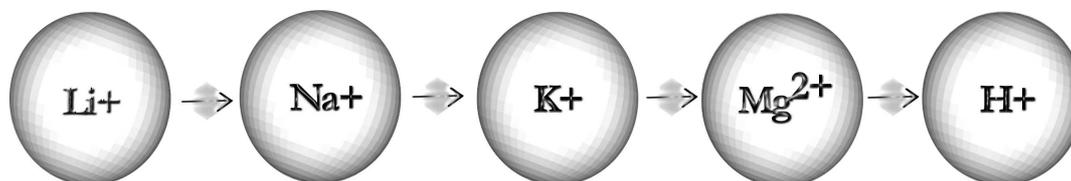


Figura III.25 – Ordem de preferência para alguns cátions.

Tabela III.3 – Propriedades de alguns argilominerais (PIMENTA,1995).

	CTC (meq/100g)
CAULINITA	3,15
ESMECTITA	80,150
ILITA	10-40
CLORITA	10-40

Nos estudos de caracterização de reservatórios e de petrofísica de rochas têm sido verificadas as fortes influências dos argilominerais em diversos parâmetros (PIMENTA,1995) e um dos principais problemas enfrentados em reservatórios de hidrocarbonetos é o inchamento de argilas. Na produção de óleo convencional, a maior parte dos problemas relatados ocorrem na região próxima ao poço, e estão associadas com operações tais como, perfuração, completação etc (ZHOU et al,1996b).

III.6.8 INCHAMENTO DE ARGILAS

O inchamento de argilas é o resultado da estrutura de camadas dos argilominerais e dos cátions adsorvidos para se atingir o equilíbrio de cargas. Duas fases de inchamento podem ser observadas: na argila ainda seca, água é adicionada na hidratação dos cátions trocáveis; este tipo de inchamento é conhecido como *crystalino*. A segunda fase resulta da grande diferença na concentração iônica, e principalmente na concentração catiônica, na superfície das camadas de argila e do meio aquoso e é chamada *inchamento osmótico* (MADSEN E VONMOOS ,1989).

III.6.8.1 INCHAMENTO CRISTALINO

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

A distância entre as camadas, como mostrada na figura III.26 é de aproximadamente 0,96 nm (figura III.27), onde a espessura da camada é de 0,91 nm. As camadas carregadas negativamente são mantidas juntas pelos cátions anexados pela estrutura e pela força de atração de *van der Waals* que atuam nestas pequenas distâncias.

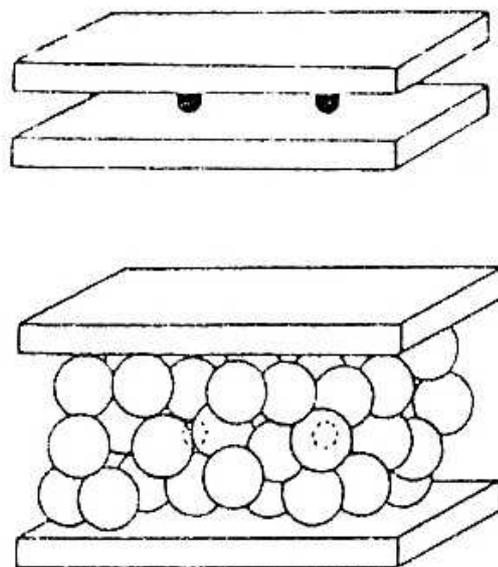


Figura III.26 – Inchamento cristalino (MADSEN E VONMOOS ,1989)..

Após o contato direto com a água, os cátions são hidratados e se ordenam num plano entre as camadas da esmectita. Isto leva a um aumento do espaço entre as camadas. Vê-se pela figura III.26 que a distância entre as camadas apresenta um aumento significativo, assim como o próprio volume, que pode dobrar.

A hidratação dos cátions se deve à polaridade das moléculas de água, que mesmo sendo neutras eletricamente apresentam, entretanto, uma distribuição dipolar de cargas. Existem dois centros, positivos e negativos (figura III.27), e os centros negativos são orientados com respeito aos cátions, e acabam por enfraquecer a interação eletrostática entre as camadas negativamente carregadas e seus cátions. Esse tipo de inchamento apresenta acréscimos da distancia interplanar limitados.

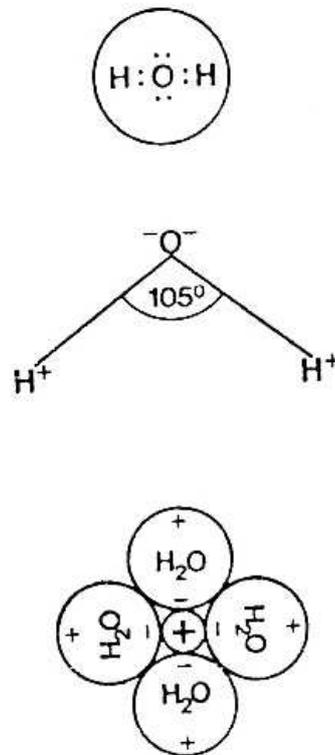


Figura III.27 – Hidratação dos cátions (VONMOOS E MADSEN,1989).

III.6.8.2 INCHAMENTO OSMÓTICO

Diferentemente do inchamento cristalino, que atua sobre curtas distâncias (até 1nm), o inchamento osmótico é baseado na repulsão entre a dupla camada elétrica e pode ocasionar distâncias interplanares muito maiores. Na esmectita sódica, o inchamento do tipo osmótico pode resultar na completa separação entre as camadas. A razão para o inchamento osmótico é a grande diferença na concentração entre os íons mantidos próximos à superfície da argila e os íons da água que a argila esta em contato (figura III.28) (MADSEN E VONMOOS ,1989).

Na figura III.28(a), vêem-se duas camadas carregadas negativamente e a nuvem de íons. A concentração iônica C_1 entre as camadas é muito maior que a concentração C_2 na água. Um equilíbrio de concentração só pode ser atingido através da penetração de água no espaço entre as camadas, ou seja, uma membrana semipermeável (CIVAN-2000), desde que os cátions estejam fixados eletrostaticamente pelas cargas negativas das camadas, uma

vez que, próximo à superfície o potencial negativo é extremamente alto (figura III.28b) (MADSEN E VONMOOS ,1989).

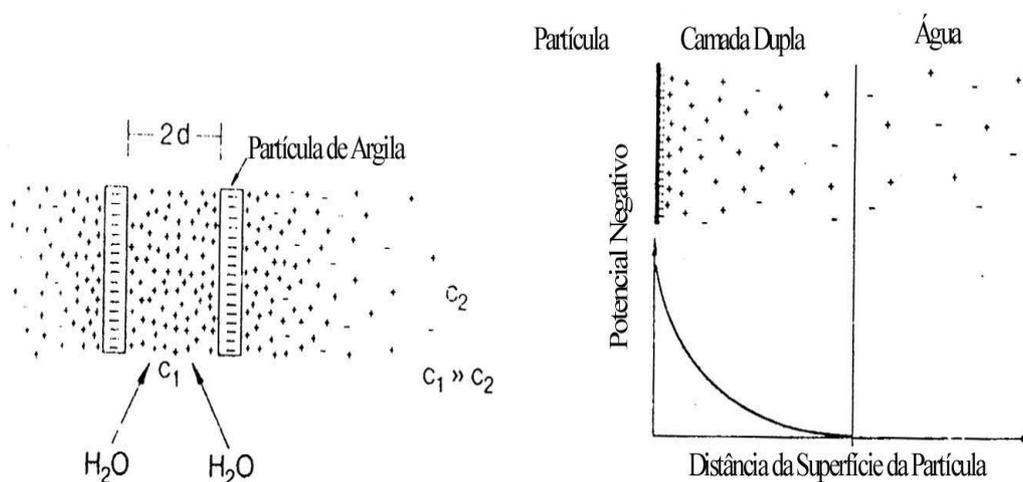


Figura III.28 – (a) duas camadas carregadas negativamente com uma nuvem iônica, e (b) dupla camada elétrica e íons da água das cavidades da argila (MADSEN E VONMOOS , 1989)

A expansão da argila no meio poroso provoca uma drástica redução da porosidade e conseqüente redução de permeabilidade (figura III.29):

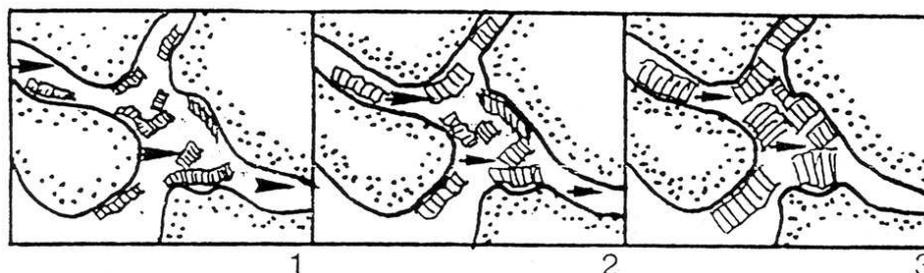


Figura III.29 – (1) invasão do fluido aquoso;(2) início da interação fluido-argila; (3) bloqueio dos poros por inchaço dos argilominerais (CIVAN,2000).

Em suma, as diferenças iônicas entre as camadas de argila e os fluidos de perfuração representam a diferença na pressão osmótica que impulsiona as camadas (HALE E MODY ,1993).

III.6.9 ESTABILIZADORES E INIBIDORES DE INCHAMENTO

Um método adequado para prevenir ou minimizar o processo de hidratação de argila de um reservatório é a aditivação de fluidos aquosos com produtos químicos denominados inibidores de inchamento de argilas.

Existem diversos tipos de inibidores. Destacam-se os inorgânicos e os polímeros orgânicos catiônicos. Os inibidores inorgânicos atuam reduzindo as diferenças entre as concentrações iônicas do fluido e da argila, fazendo desaparecer a pressão osmótica. Os inibidores inorgânicos podem ser monovalentes, bivalentes ou polivalentes.

O mecanismo de atuação dos agentes inibidores orgânicos consiste, basicamente, na fixação de sua fração catiônica na superfície negativa das partículas de argila, liberando equimolarmente o cátion original, denominado cátion intercambiável (KHALIL e BEZERRA,1988). A neutralização das cargas elétricas superficiais da argila favorece a aglutinação das partículas. A força de repulsão entre a argila e o grão de areia é praticamente eliminada, favorecendo a sua ancoragem na superfície da areia (KHALIL,1992).

Neste trabalho serão estudados os sais inorgânicos mono e bivalentes, tais como: o NaCl, KCl, o NH₄Cl, o CaCl₂ e mais dois inibidores compostos basicamente por cloreto de amônio, identificados como: Inibidor I e Inibidor II.

III.6.10 DETERMINAÇÃO DA DISTÂNCIA INTERPLANAR d ATRAVÉS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A esmectita possui uma estrutura que no plano basal se repete indefinidamente, mas que no eixo *vertical* se apresenta em camadas. As camadas da estrutura se apresentam aproximadamente paralelas entre si, o que permite o uso da lei de Bragg para a difração de raios X (figura III.30).

Através do espaço recíproco é possível construir pontos que sejam capazes de representar simultaneamente os planos cristalográficos assim como as distâncias entre eles. Os índices que identificam um plano são conhecidos como *índices de Miller*. Os índices de

Miller para os planos cristalográficos dos argilominerais são os planos múltiplos do plano (001). Ou seja, a distância relacionada a este plano será escrita como d_{001} .

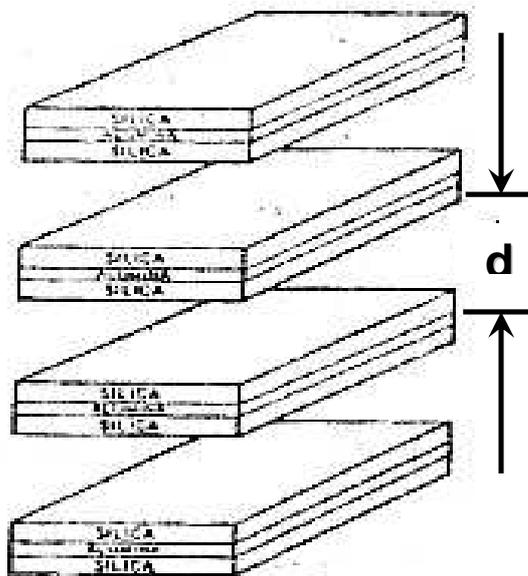


Figura III.30 – Estrutura de camadas da esmectita e a distância d entre elas (CIVAN,2000).

Na difração que ocorre quando o feixe de raios X encontra a estrutura da esmectita somente os planos múltiplos do plano (001) são observados (figura III.31).

Desta forma, a equação de Bragg fica:

$$m\lambda = 2 d_{001} \sin \theta \quad (\text{III.22}),$$

onde m indica a multiplicidade, λ é o comprimento de onda e este valor é conhecido *a priori*, o ângulo θ é determinado através do experimento e a variável a ser determinada é a distância d entre os planos. O ângulo θ observado no experimento é o ângulo onde ocorrem os máximos de difração para um comprimento de onda fixo conhecido. Portanto, como uma boa aproximação de medida do inchamento de argilas, o pico correspondente ao plano (001) será usado.

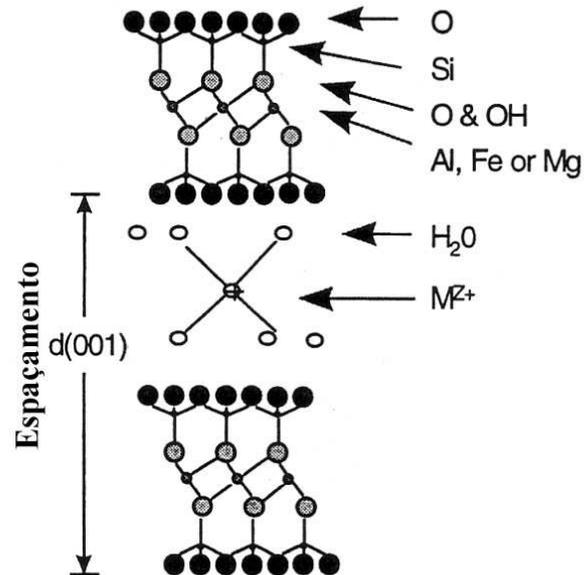


Figura III.31 – Determinação do plano 001 para obtenção do d_{001}
(ZHOU et al,1996b).

Dessa forma, quando ocorre o inchamento de argilas, a distância entre os planos tende a aumentar de modo que máximos de interferência ocorrem para valores de θ menores, acarretando em valores diferentes para d . É possível, então, avaliar o desempenho de inibidores.

Quando em contato direto com fluidos que causam os inchamentos e também em contato com os inibidores, o valor para a distância entre os planos deve regredir, caso já tenha aumentado, ou deverá se manter constante abaixo do valor limite para o inchamento cristalino.

CAPÍTULO IV

EQUIPAMENTO

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos para realização dos experimentos de difração de raios X de amostras úmidas de argila. O equipamento de difração de raios X é o modelo XRD-6000 fabricado pela da *Shimadzu*.

IV.1 O DIFRATÔMETRO XRD-6000

O equipamento usado para obter os valores dos espaçamentos interplanares que caracterizam os tipos de inchamentos de argilas foi o *XRD-6000* da *Shimadzu Corporation*. O equipamento é composto por três partes principais, sendo:

- Unidade principal ou câmara de análise: consiste na parte onde são realizados os experimentos;
- Sistema de processamento de dados e;
- Um *cooler* para resfriamento do tubo de raios X.

IV.1.1 UNIDADE PRINCIPAL

IV.1.1.1 PARTE EXTERNA DA UNIDADE PRINCIPAL

A parte externa da unidade principal é composta por (figura IV.1):

1. Porta deslizante com finalidade de prevenir o operador da exposição direta aos raios X. A porta deslizante é equipada com um sistema de travas que são acionadas quando o equipamento está em funcionamento;
2. Painel de controle de funcionamento que indica o estado do equipamento. Enquanto a luz acesa for a verde, a indicação é de energização do equipamento; quando a luz

amarela estiver acesa, estará havendo geração de raios X e existe ainda um botão para paradas de emergência para o XRD-6000.

3. Chave de força para energização do equipamento.

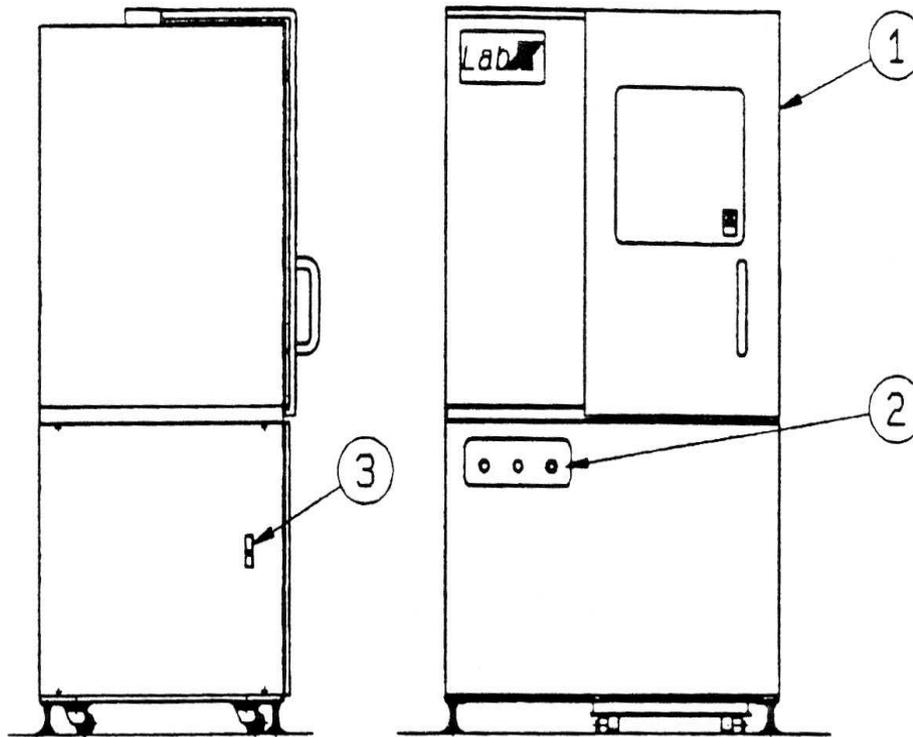


Figura IV.1 – Unidade principal – (SHIMADZU,2003)

IV.1.1.2 PARTE INTERNA DA UNIDADE PRINCIPAL

Vê-se, de acordo com a figura IV.2, os diversos componentes da câmara de análise do XRD-6000, que são:

1. Tubo de raios X;
2. Invólucro do tubo de raios X;

3. Goniômetro;
4. Detector de radiação (cintilador);
5. Marcador de posição do goniômetro;
6. Lâmpada fluorescente;
7. Ajuste da potência máxima;

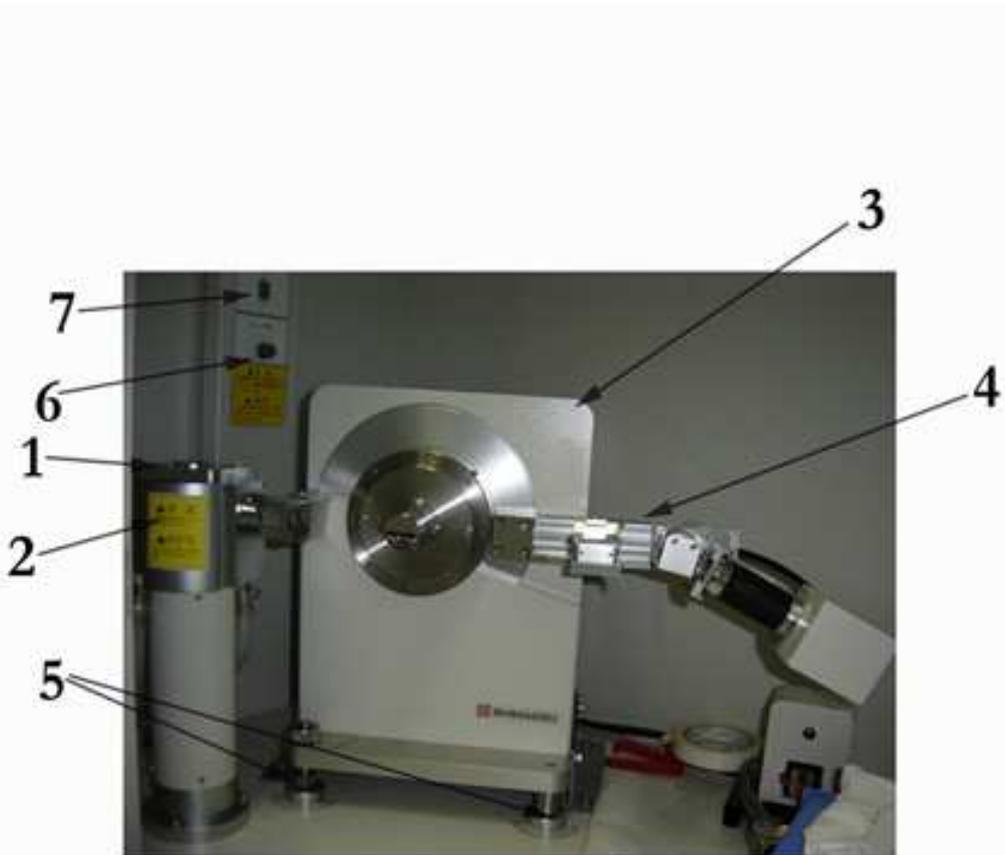


Figura IV.2 – Interior da câmara de ionização (SHIMADZU,2003)

O tubo de raios X que equipa o XRD-6000 é análogo ao mostrado no capítulo III, ou seja, é do tipo *catodo quente*. Nesses tubos, altíssimas temperaturas são atingidas e é preciso um mecanismo para controlar a temperatura, que neste caso é feito pelo refrigerador (*cooler*) que acompanha o equipamento.

O tubo de raios X fica protegido dentro de um invólucro, por onde passa também a água de resfriamento e por onde chega a alta tensão que é aplicada entre os eletrodos do tubo.

O terceiro item apresentado acima é o *goniômetro*. É o item que controla os movimentos do porta-amostra e os movimentos do braço do detector de radiação.

O detector utilizado é um *detector cintilador*, ou seja, é um detector que usa um sistema capaz de transformar radiação em luz e, então, luz em pulsos elétricos.

Os outros itens são o *marcador de posição do goniômetro*, que serve para fazer regulagens e calibrações quando necessário; o ajuste de potência máxima (*overload setting knob*), a chave que indica a potência que o equipamento deve ser operado e vem ajustado de fábrica para cada modelo especificamente.

IV.1.1.3 GONIÔMETRO

O goniômetro pode ser dividido em dois lados: o lado da *divergência* e o lado do *detector*. Em cada uma dessas partes um conjunto de itens está instalado, são eles:

1. Conjunto de fendas (*soller slit*) do lado da divergência: uma pilha placas paralelas uniformemente espaçadas, que limitam a divergência do feixe de raios X pelo lado da *divergência* do goniômetro. O braço onde a fenda está instalada chama-se *Braço D*. Duas partes do *soller slit* são nomeadas: *protetor de conexão*, que é a parte do *soller slit* que está virada para o tubo de raios X, e na parte que está do lado do porta-amostras estão instalados o filtro *KB* e a *fenda de divergência*.
2. *fenda de divergência (DS)*. Fenda para limitação da abertura do feixe de raios X a ser aplicado numa amostra. A unidade de medida desta fenda é expressa em unidades de ângulo.
3. *Fenda de espalhamento (SS)*. Fenda que permite que os raios X difratados numa amostra atinjam o detector e minimiza a radiação espalhada sem que se aplique a lei de Bragg. Assim como a *DS*, é expressa em unidades de ângulo.
4. *Conjunto de fendas (soller slit) do lado do detector*. A estrutura dessa fenda é análoga a da fenda do lado da divergência. Limita a divergência dos raios X

difratados pela amostra na direção vertical. Fendas de espalhamento e recepção estão instaladas em cada lado da *soller slit*.

5. *Fenda de recepção*. Fenda limitante de radiação a atingir o detector.
6. *mesa θ* . Acessório especial do equipamento (não usado).
7. *Braço do contador*. Braços onde sistemas ópticos estão instalados pelo lado do detector. O conjunto de fendas e o detector cintilador estão instalados sobre este braço. É também chamado *braço 2θ* .
8. *Suporte da amostra*. Local para serem colocadas as amostras.

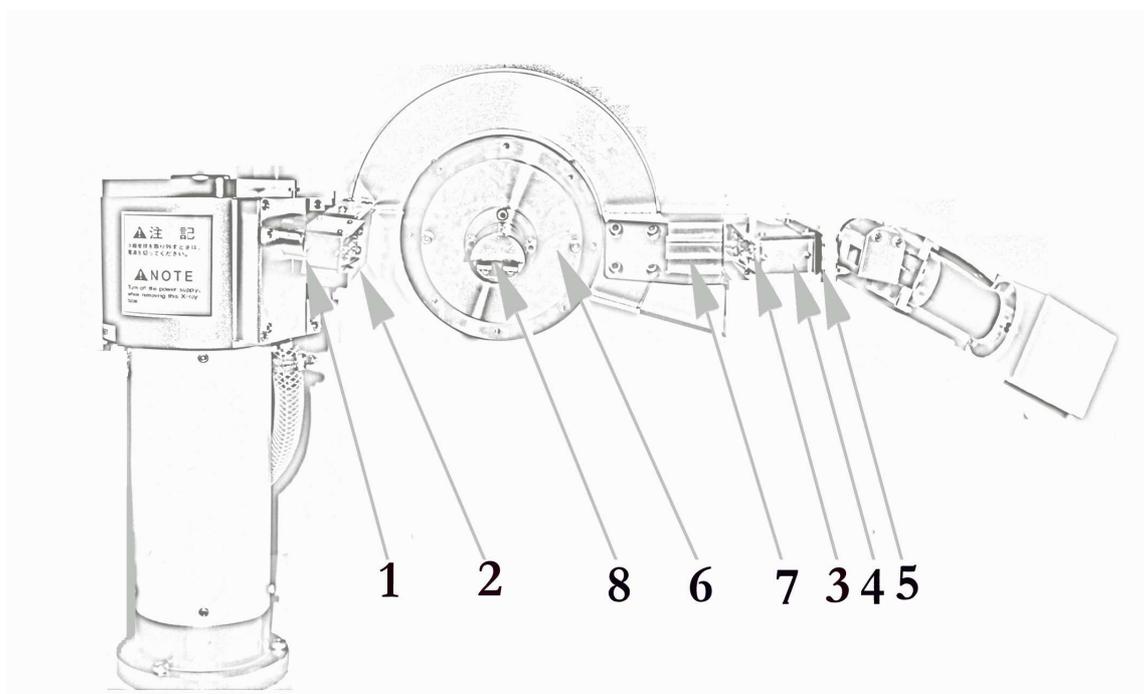


Figura IV.3 – Itens que compõem o goniômetro (SHIMADZU,2003)

IV.1.2 SISTEMA DE PROCESSAMENTO DE DADOS E REFRIGERADOR (COOLER)

O sistema de processamento de dados é composto por um computador, uma impressora e um monitor.

Cooler é o equipamento responsável pelo resfriamento do tubo, já que, no processo de produção de raios X, 99% da energia é convertida em calor (CULLITY – 1956). Deve ser mantido ligado até meia hora após o término do uso tubo de raios X.

IV.2 FUNCIONAMENTO DO SISTEMA ÓPTICO DO GONIOMETRO

Goniômetro é o equipamento que acuradamente mede os ângulos de difração e as intensidades dos feixes difratados de uma amostra pelo método do pó ou amostra policristalina. O goniômetro foi projetado para satisfazer as condições do método do pó (figura IV.4).

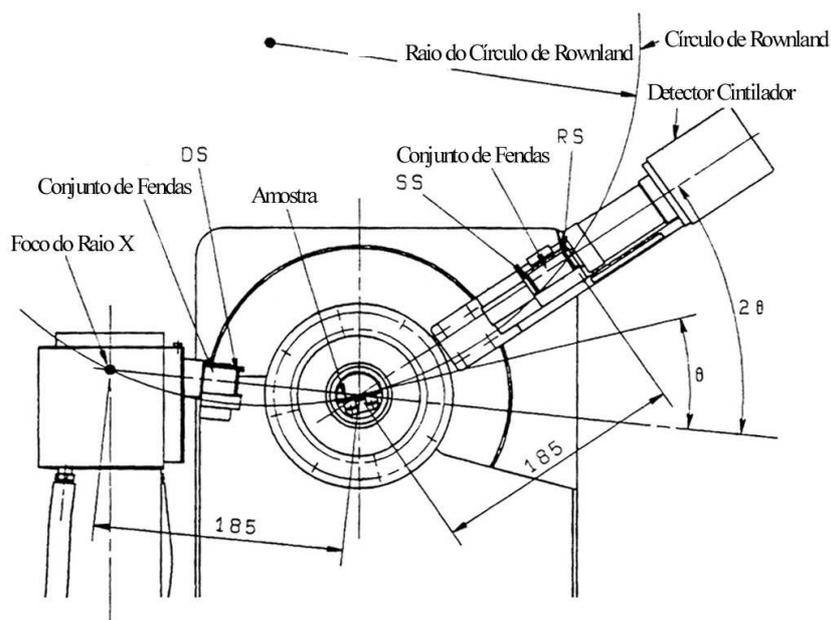


Figura IV.4 – Sistema óptico do goniômetro (SHIMADZU,2003)

IV.2.1 MÉTODOS DE MEDIDA DO GONIÔMETRO

O goniômetro possui dois modos de medidas, que são: método contínuo e método de passo. No primeiro, as contagens são armazenadas em cada ângulo específico através do

movimento contínuo do goniômetro. No segundo método, um ângulo degrau específico (*step*) é enviado para operar o contador durante um tempo predefinido. Neste trabalho foi usado o método contínuo, ou *continuous scanning method*.

IV.2.2 PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DO DETECTOR DE CINTILAÇÃO

O detector usado no XRD-6000 é o detector cintilador. O detector cintilador ideal seria um que reunisse todas as propriedades citadas abaixo:

1. Converter a energia cinética dos fótons em luz visível com alta eficiência de cintilação;
2. A conversão ideal seria linear, ou seja, a intensidade da luz seria proporcional a energia depositada;
3. O meio deve ser transparente às suas próprias emissões;
4. Para pulsos mais rápidos serem gerados, o tempo de decaimento da luminescência induzida deve ser o mais curto possível;
5. O material utilizado deve ser de tamanho razoável para ser aproveitado no detector e tem que ter boas qualidades ópticas;
6. O índice de refração deve ser próximo do índice de refração do vidro para um bom acoplamento com o todo fotomultiplicador ou outro sensor.

De fato, nenhum material reúne todas essas propriedades; então quanto mais propriedades se reunir num só material melhor. Dentre os tipos de materiais usados para a cintilação, podem-se dividir em dois grupos básicos distintos os principais: (a) cintiladores orgânicos e (b) inorgânicos.

No equipamento, o cintilador usado é o inorgânico, *iodeto de sódio ativado com tálio*. O mecanismo de cintilação em materiais inorgânicos depende dos níveis de energia determinados pela rede cristalina do material. Como mostrado na figura IV.5, elétrons podem migrar somente por bandas de energia discretas- banda de valência e de condução- e entre elas existe um *gap* de energia, ou *banda proibida*, onde os elétrons não podem jamais ser achados num cristal puro. Quando um certo elétron absorve energia pode, então, pular

da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Num cristal puro, o retorno de um elétron da banda de condução para a banda de valência, com a conseguinte emissão de um fóton, é um processo pouco eficiente. Devido ao tamanho usual dos *gaps* de energia do cristal, o fóton apresenta energia alta demais para ser detectado na faixa do visível. Para aumentar a probabilidade de uma emissão de fótons na faixa do visível, pequenas quantidades de impurezas são adicionadas aos cintiladores inorgânicos (KNOLL,1979).

No XRD-6000 a impureza utilizada é o *Tálio*, ou iodeto de tálio. As impurezas, também chamadas *ativadores*, criam sítios especiais na rede de forma que a estrutura de bandas de energia normal é modificada em relação ao cristal puro. São criadas, então, bandas de energia na região proibida, através dos quais elétrons podem se desexcitar para voltar à banda de valência emitindo fótons de energias mais baixas (luz visível) e este processo serve de base para o processo de cintilação (KNOLL,1979).

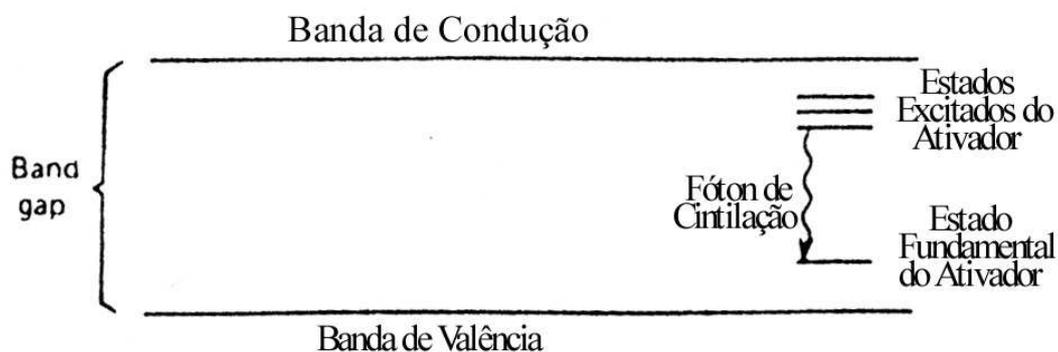


Figura IV.5 – Princípio de funcionamento do detector cintilador (KNOLL,1979).

Os fótons de luz emitidos chegam no dispositivo seguinte, o *tubo fotomultiplicador* (TFM). O primeiro passo executado pelo tubo fotomultiplicador é a conversão dos fótons incidentes em elétrons. Este processo pode ser dividido em três etapas básicas, que são:

1. A absorção do fóton incidente e transferência da energia para um elétron do material fotoemissor;
2. A migração do elétron para a superfície, e

3. O escape do elétron da superfície do fotocátodo (figura IV.6)(KNOLL,1979).

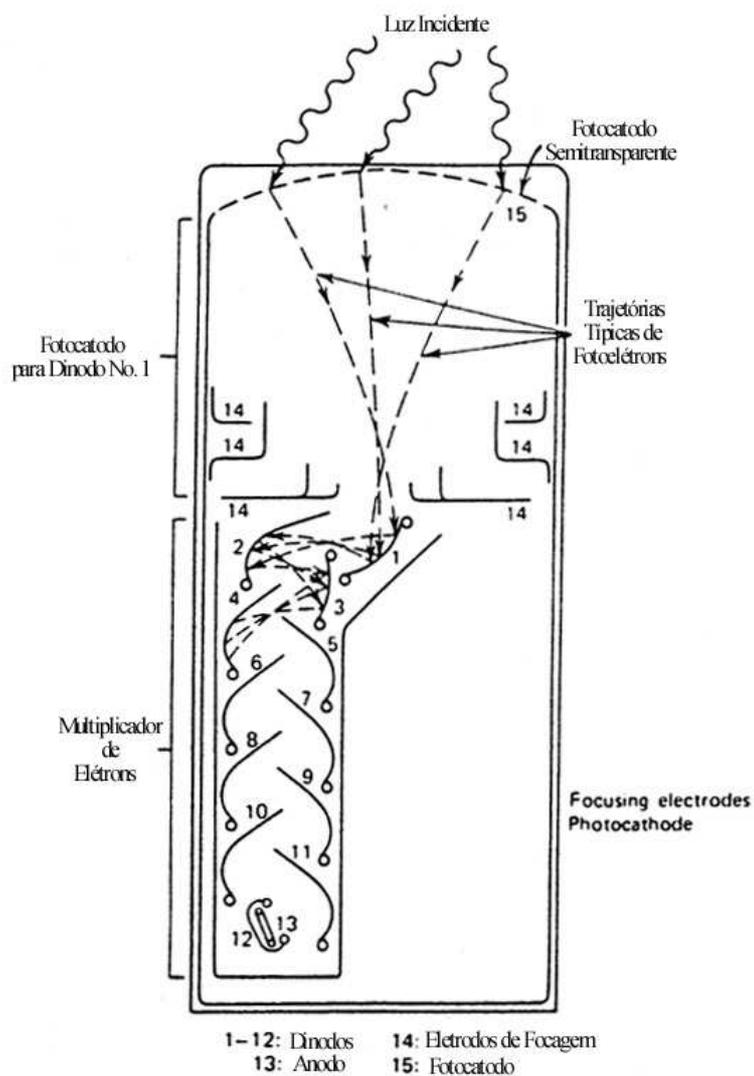


Figura IV.6 – Tubo FotoMultiplicador (TFM) (KNOLL,1979)

A parte do TFM responsável pela multiplicação dos elétrons funciona baseada na *emissão secundária de elétrons*, ou seja, elétrons são acelerados a partir do fotocátodo e atingem a superfície de um eletrodo, chamado *dínodo*. Dependendo da escolha desse dínodo, a colisão de elétrons, com a conseqüente deposição de energia, pode ocasionar na

reemissão de um ou mais elétrons da mesma superfície. Num tubo fotomultiplicador existem vários dinodos gerando, a partir de um único elétron, inúmeros outros secundários.

IV.2.3 ELETRÔNICA DE DETECÇÃO DO XRD-6000

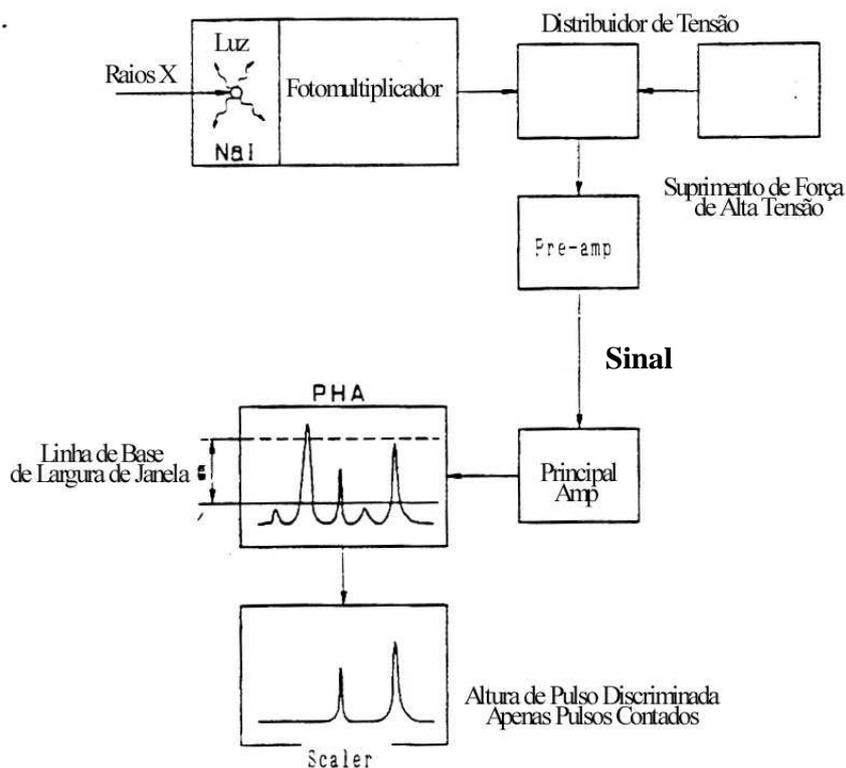


Figura IV.7 – Eletrônica da detecção do XRD-6000 (SHIMADZU,2003).

A figura IV.7 fornece uma idéia geral do sistema eletrônico do XRD-6000. Após ser gerado pelo sistema cintilador-TFM, o sinal passa por um pré-amplificador, onde ganha a forma de pulso, depois passa pelo amplificador principal e chega ao *Analizador de Altura de Pulso* ou, em inglês, *Pulse Height Analyser*(PHA), que elimina ruídos e contribuições indesejáveis como efeitos de espalhamentos incoerentes.

IV.2.4 CONFIGURAÇÃO DO XRD-6000

O XRD-6000 consiste de uma unidade principal e uma unidade de processamento de dados que a controla. A unidade principal consiste de um gerador de raios X, um goniômetro e uma *cpu* que controla as funções desses componentes (figura IV.8) (SHIMADZU,2003).

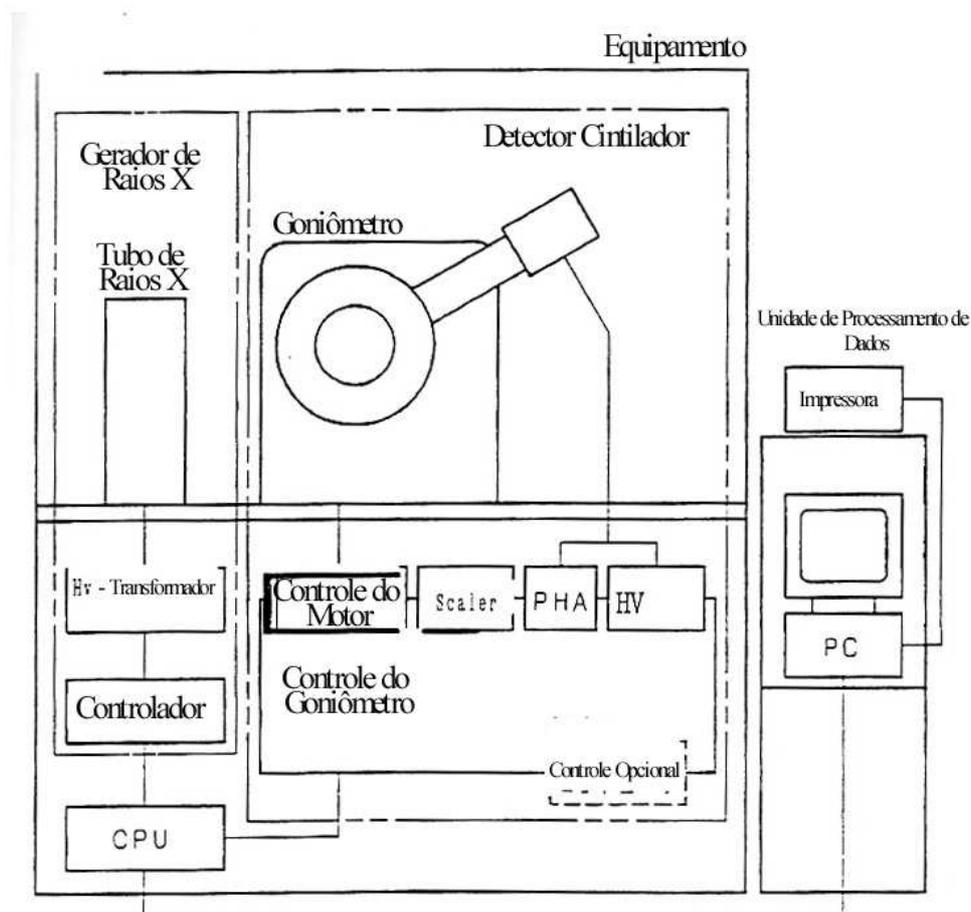


Figura IV.8 – Configuração do XRD-6000 (SHIMADZU,2003).

IV.2.5 ESPECIFICAÇÕES DO XRD-6000

O equipamento XRD-6000 apresenta foco normal, ou seja, $1,0 \times 10 \text{ mm}^2$. A tensão de operação máxima é de 60 kV e a corrente de 80 mA máxima. A potência não deve ultrapassar 2 kW.

IV.3 TIPO DE ARGILA PARA ANÁLISE NO XRD-6000

A argila utilizada neste estudo foi a *bentonita sódica de wyoming* (o nome bentonita provém de *Fort Benton*, local original da extração deste tipo de argila) (GRIM,1968), cujo argilomineral predominante é a esmectita.

Tabela IV.1 – Especificações da argila

Produto	Fornecedor	Descrição do Produto	Argilomineral Predominante
Bentonita sódica	AQUAGEL GOLD SEAL (HALLIBURTON)	Não contém polímeros nem sofreu qualquer tipo de tratamento químico.	Esmectita

IV.4 TIPO DE PRODUTOS UTILIZADOS NOS FLUIDOS

Os produtos utilizados nos fluidos são apresentados na tabela abaixo:

Tabela IV. 2 – Produtos utilizados nos fluidos

INORGÂNICOS	Cloreto de sódio	Cloreto de cálcio	Cloreto de potássio	Cloreto de amônio
ORGÂNICOS	Inibidor I	Inibidor II		

Os produtos orgânicos são dois inibidores cujos nomes comerciais não são revelados, mas são compostos à base de sal quaternário de amônio.

IV.5 MÉTODOS DE ANÁLISE COM O EQUIPAMENTO

Para análise com o equipamento de raios X, o XRD-6000, um estudo foi feito para melhor realização dos experimentos, como:

- Determinou-se a tensão e correntes ideais;
- O modo de operação do goniômetro mais interessante para esse experimento;
- A velocidade ou taxa de graus por minuto que o goniômetro deve percorrer;
- A faixa de análise em graus do detector - ângulos máximo e mínimo;
- As dimensões das fendas compatíveis com os objetivos da experiência.

Os resultados deste estudo são apresentados no capítulo VI.

CAPÍTULO V

METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas para a preparação das amostras, dos fluidos de inchamento e de inibição, e as condições de operação do equipamento XRD-6000.

V.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE ARGILA

Para execução dos experimentos com a bentonita sódica de *wyoming*, a argila foi posta em contato com diversos tipos de fluidos, compostos por água pura e sais inorgânicos com concentrações que variaram até o limite crítico, ou *concentração crítica de sal*; valor esse que determina a concentração máxima de sal que inibe o inchamento osmótico que a argila apresenta sob certas condições.

A pasta, ou mistura de argila + fluidos, foi preparada usando-se dois métodos distintos em que a argila era posta em contato direto com o fluido sem uma prévia preparação, e no segundo sofria um tratamento de separação de fração menor que 2 μ m, era transformada em argila monocatiônica saturada com o cátion sódio, lavada para retirada do excesso e, finalmente, seca para ser moída e pronta pra uso.

V.1.1 PRIMEIRO MÉTODO DE PREPARAÇÃO



Figura V.1 – Primeiro método de preparo de pasta.

Um primeiro método de preparo da pasta para análise por difração de raios X foi

estabelecido como sendo a mistura de uma certa quantidade de fluido (água, salmoura) com uma certa quantidade de argila (figura V.1). Não foram realizados procedimentos de quaisquer tipos (físicos ou químicos) com a argila nesse método.

Para a preparação das pastas foram testadas diversas razões entre água e argila. A princípio foram estabelecidos alguns valores, tais como: 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 (argila / água). A primeira dificuldade foi encontrar uma razão entre água e argila que pudesse ser usada no porta-amostra do equipamento. Como o porta-amostra gira³, é importante que a pasta tenha um consistência mínima para não escorrer ou até se deformar ocasionando uma medida incorreta. Foram feitas diversas tentativas, e dentre todas as possibilidades listadas, apenas as razões onde a massa do fluido era igual ou superior a massa de argila se mostraram aceitáveis para uso. Para valores superiores a 4/1, a mistura tornou-se extremamente dura, impossibilitando seu uso. Desse modo, o valor estabelecido foi de 1 para 1 de argila para água em massa. A análise para obtenção deste valor está apresentada no capítulo seguinte, ou capítulo VI.

V.1.2 SEGUNDO MÉTODO DE PREPARAÇÃO

Este método de preparação de amostras se diferencia do primeiro por ser um método de tratamento físico e químico da amostra original. Enquanto que no primeiro método o preparo da pasta acontece sem quaisquer modificações, neste segundo uma gama de intervenções foram realizadas junto à argila para proporcionar o controle de algumas variáveis para se estabelecerem condições para os ensaios com a pasta. Os passos deste procedimento para o método estão enunciados como segue:

- Mistura-se uma certa quantidade de massa de argila com 25 vezes a massa de água. Primeiramente coloca-se a argila num recipiente e, lentamente, adiciona-se a água, sempre mexendo até a argila ser diluída por completo;

³ De fato o porta-amostra (θ) apresenta metade da inclinação (ou metade da velocidade) do braço do detector (2θ). Se o detector estiver medindo 44° , por exemplo, o porta-amostra estará inclinado de 22° .

- Colocar a mistura no agitador magnético em velocidade mediana (velocidade mínima capaz de manter a agitação) por 20 minutos, ou até a mistura aparentar homogeneidade;
- Centrifugar a mistura água-argila em 750RPM por 5 minutos para fazer a separação de fração menor que $2\mu\text{m}$;
- Reservar o sobrenadante em um novo recipiente;

Essa primeira parte do preparo foi para obter-se a separação de partículas da amostra geral que apresentem diâmetro menor que $2\mu\text{m}$. O passo seguinte é transformar a amostra em *monocatiônica*, ou seja, usar a capacidade de troca catiônica da própria argila para fazer a saturação com um único cátion.

- Levar o sobrenadante reservado a uma centrífuga de alta rotação para fazer um processo de “decantação acelerada”. A amostra é centrifugada por 20 minutos a rotação de 10000 RPM. O sobrenadante é jogado fora e a amostra é colocada em novo recipiente com uma salmoura a um normal (1N) do cátion desejado. Neste trabalho foram feitas saturações com o NaCl. Mais uma vez, a razão fluido / argila deve ser tal que a argila fique completamente diluída na salmoura. Geralmente a quantidade de salmoura é a mesma quantidade de água colocada para agitação da mistura no agitador magnético, ou 25 vezes;
- Coloca-se a amostra centrifugada no agitador magnético por oito horas;
- O processo deve ser repetido a cada oito horas e, cada vez que este for realizado, a amostra deve ser colocada na ultracentrífuga, o sobrenadante jogado fora e a amostra centrifugada colocada no agitador magnético por mais oito horas.
- Esse processo foi repetido por três dias seguidos;

Após o processo de saturação com o sal desejado, a amostra se encontra agora com um excesso característico de sal e precisa ser lavada para retirar esse excesso.

- A amostra é levada novamente para a ultracentrífuga, onde é centrifugada por 20 minutos a 10000 RPM. O sobrenadante é desprezado e a amostra é colocada para agitação por mais 4 horas misturada em água destilada. A razão da água destilada para a argila continua sendo de 25 de água pra 1 de argila;

Após terem sido realizadas no mínimo três lavagens, pode-se testar o teor de sal no sobrenadante, e este valor deve servir de indicador da necessidade ou não de uma nova lavagem. O nitrato de prata é usado para este fim. Após a centrifugação separa-se uma amostra do sobrenadante retirado de um dos tubos da centrifuga; colocada em um novo tubo de ensaio, é adicionada uma pequena quantidade, tal como uma gota, da solução de nitrato de prata a 1N. Se houver qualquer quantidade de sal no sobrenadante, o nitrato de prata irá reagir e formará o cloreto de prata, que tem uma aparência espumosa o que indica a presença de sal na água do sobrenadante. Caso não ocorra a reação, o sobrenadante não apresenta sal, e que possivelmente não há excesso de sal na amostra. Não há mais necessidade de lavagens.

- Após a confirmação de que não há excesso de sal na amostra, levá-se a amostra para uma estufa, onde deverá permanecer por no mínimo dois dias em temperatura em torno de 40°.
- Quando estiver seca, deverá ser moída para, novamente, ganhar a forma de pó;
- Deve ser armazenada em recipiente fechado e de preferência guardada num congelador para evitar ganho de umidade;

O processo apresentado acima foi obtido empiricamente e faz parte integrante do processo científico. A representação deste processo é apresentado na figura VI.2, que se encontra na página seguinte.

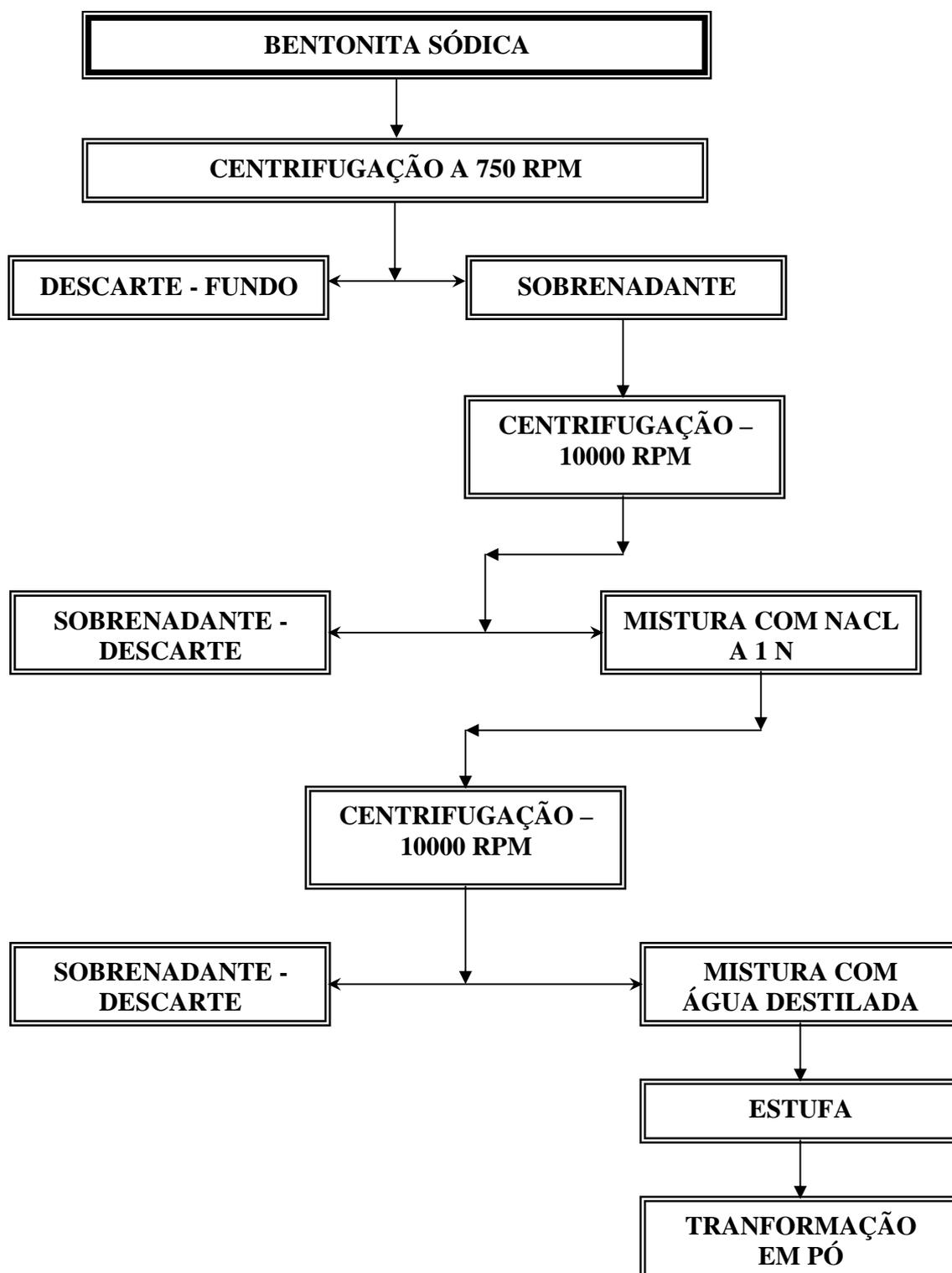


Figura V. 2 – Esquema de preparação de amostras pelo segundo método.

V.2 PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS

Diversos tipos de fluidos foram utilizados nos ensaios (tabela 1). Entre eles, a água pura e diversas concentrações de sais como, cloreto de sódio, cloreto de potássio e cloreto de amônio. Outros produtos também foram usados, como os inibidores orgânicos nomeados aqui como *Inibidor I* e *Inibidor II*, e estes são conhecidos inibidores de inchamento de argilas.

Tabela V.1 – Inibidores usados nos fluidos

Cloreto de sódio, PA;
Cloreto de potássio, PA;
Cloreto de amônio, PA;
Cloreto de cálcio, P.A;
Inibidor I;
Inibidor II.

Com o cloreto de sódio foram feitas diversas amostras de fluidos, foram elas:

Tabela V.2 – Concentrações do NaCl.

Cloreto de Sódio (NaCl)	Concentração
	Molar (M)
	0,1
	0,2
	0,3
	0,4
	1,0

De modo análogo, foram feitas soluções para o KCl, para o NH₄Cl e para o CaCl₂:

Também foram feitas amostras de fluidos com a mistura de várias concentrações de NaCl com concentrações fixas de KCl, NH₄Cl e CaCl₂ (tabelas V.3 a V.5).

Tabela V.3 – Amostras de NaCl e KCl.

KCl fixo em 0,3M	Cloreto de Sódio (NaCl) (M)
	0,1
	0,2
	0,3
	0,4
	1,0

Tabela V.4 – Amostras de NaCl e NH₄Cl.

NH ₄ Cl fixo em 0,2M	Cloreto de Sódio (NaCl) (M)
	0,1
	0,2
	0,3
	0,4
	1,0

Tabela V.5 – Amostras de NaCl e CaCl₂.

CaCl ₂ fixo em 0,2N	Cloreto de Sódio (NaCl) (M)
	0,1
	0,2
	0,3
	0,4
	1,0

Foram feitos também fluidos usando-se os produtos Inibidor I e Inibidor II (tabelas V.6 e V.7).

Tabela V.6 – Utilização do Inibidor I

Inibidor I	Concentração (lb/bbl)
	1
	3
	5
	6
	7
	10

Tabela V.7 – Utilização do Inibidor II

Inibidor II	Concentração (lb/bbl)
	1
	2
	3
	4
	7

V.3 PREPARAÇÃO DAS PASTAS PARA ANÁLISE

Para preparo das pastas foi usada uma mistura de água e argila que é misturada de acordo com a proporção estabelecida para cada um dos métodos. Quando da preparação da pasta observou-se a necessidade da exaustiva repetição do processo de mistura da amostra até que esta atingisse uma aparência uniforme e não apresentasse pedaços maiores devido a absorção de água não uniforme.

V.4 CONDIÇÕES DE USO DO XRD-6000

Para todas as análises realizadas pelo XRD-6000 convencionou-se que depois de determinadas as condições de uso do equipamento isto seria repetido por todos os experimentos, a fim de manter a condição comparativa entre as diversas condições estabelecidas pra cada ensaio. Seguem na tabela abaixo as seguintes condições de operação selecionadas pelo equipamento, sendo que alguns desses parâmetros foram escolhidos experimentalmente conforme resultados apresentados no capítulo VI.

Tabela V.8 – Condições de operação to XRD-6000⁴

TENSÃO(kV)	40*
CORRENTE (mA)	30*
FENDA DE DIVERGÊNCIA (Graus)	0,5
FENDA DE ESPLHAMENTO (Graus)	0,5
FENDA DE RECEPÇÃO (mm)	0,15
METAL DO ALVO	Cu
FILTRO K β	Ni
MODO DE VARREDURA	Contínuo
VELOCIDADE (Graus/min)	2,0*
TEMPO DE AQUISIÇÃO (s)	0,6*
PASSO (Graus)	0,02*

⁴ * De Acordo com os Resultados Experimentais

V.5 ENSAIOS

A seguir serão apresentados os procedimentos de todos os ensaios realizados neste trabalho.

V.5.1 ENSAIOS COM A AMOSTRA PREPARADA PELO PRIMEIRO MÉTODO



Figura V.3 – Experimentos com a argila sem tratamento.

Com a pasta preparada usando a argila não tratada ou a argila do primeiro método, realizou-se uma série de experimentos que são ilustrados pela figura anterior (figura V.3)

V.5.1.1 EXPERIMENTOS DE CALIBRAÇÃO DO XRD-6000

Utilizando-se a argila não-tratada, foram realizados experimentos de calibração do XRD-6000. Para cada variável analisada as demais foram mantidas constantes de modo a não interferir no resultado.

Tensão, Corrente, Velocidade do Detector, Passo do Detector, Tempo de Aquisição.

Uma pasta foi preparada e irradiada no XRD-6000. O valor de intensidade máxima para o pico correspondendo a distância d_{001} foi contabilizado. Para cada valor da variável analisada, valores diferentes foram sendo registrados para a intensidade máxima. O conjunto de todos esses valores corresponde a uma curva da variável contra intensidade máxima apresentada em forma de gráfico no capítulo VI.

Perfil em torno de Zero

Um ensaio de análise do perfil em torno do ângulo zero foi realizado. Este experimento visava avaliar as condições de interferência da radiação que atingia o detector de forma direta para ângulos próximos de zero grau. O equipamento, porém, não permitiu uma análise desse perfil em condições normais de uso. De acordo com o manual, foram estabelecidas as seguintes condições:

Tabela V.9 – Condições do XRD-6000 para incidência direta no detector.

CONDIÇÕES DE USO PARA INCIDÊNCIA DIRETA NO DETECTOR	
TENSÃO	20 kV
CORRENTE	2 mA
PASSO	0,02 °
VELOCIDADE	4 ° / min
TEMPO	0,3 s
RS	0,15 mm
DS	0,05 °
SS	-

V.5.1.2 EXPERIMENTOS DE DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ARGILA / FLUIDO

Para determinar a melhor relação entre a massa de argila e a massa de fluido utilizada na preparação da pasta, foram feitos experimentos variando-se a razão argila / fluido de 1 para 1, 2 para 1, 3 para 1 e 4 para 1.

V.5.1.3 EXPERIMENTOS COM A ARGILA SECA

Uma pequena quantidade de argila foi posta em estufa até se obter secagem completa. Foi levantado um perfil de difração da argila neste estado.

V.5.1.4 EXPERIMENTOS COM SALMOURAS DE NaCl E KCl.

Pastas foram preparadas com salmouras (fluidos) a base de cloreto de sódio pró-análise (PA) e cloreto de potássio pró-análise (PA) de acordo com a tabela V.2 da página 64.

V.5.2 ENSAIOS COM A AMOSTRA PREPARADA PELO SEGUNDO MÉTODO

Com a amostra preparada pelo segundo método, ou o método em que a argila sofreu tratamentos físicos e químicos, foram realizados diversos experimentos. Abaixo segue a relação destes experimentos.

V.5.2.1 EXPERIMENTOS COM ARGILA SECA.

A argila tratada foi colocada em uma estufa a 40° durante 3 horas até obter-se uma amostra totalmente livre de umidade. Foi obtido um perfil de difração que pode ser comparado à argila seca do primeiro método de preparo.

V.5.2.2 EXPERIMENTOS RELAÇÃO FLUIDO / ARGILA.

No experimento da relação fluido / argila em massa, foram realizados ensaios nos dois estágios de inchamento: cristalino e osmótico. Esses experimentos consistiram em analisar a relação do inchamento apresentado em função da quantidade de água disponível para a amostra. Para o regime cristalino, as relações usadas para teste foram de 2 para 1, 3 para 1, 4 para 1 e 5 para 1 de fluido para argila em massa. No regime osmótico, as relações fluido / argila em massa foram de 2 para 1, 3 para 1, 4 para 1, 5 para 1 e 7 para 1.

V.5.2.3 EXPERIMENTOS DE DETERMINAÇÃO DA CCS DOS INIBIDORES INORGÂNICOS

Para determinação da concentração crítica de sal (CCS) para inibidores inorgânicos, foram usados o cloreto de sódio pró-análise (P.A.), o cloreto de potássio P.A., o cloreto de amônio P.A. e o cloreto de cálcio P.A.. Esses inibidores foram escolhidos por serem frequentemente empregados na inibição do inchamento de argilas por indústrias petrolíferas. Em todos ensaios a concentração dos fluidos usados era de 0,1 Molar (M), 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M e 1,0 M. Somente no cloreto de cálcio e no cloreto de amônio em que também foram usadas concentrações de 0,15 M.

V.5.2.4 EXPERIMENTOS COM DOIS INIBIDORES INORGÂNICOS

Após determinadas as CCS para cada inibidor, foram realizados experimentos juntando-se dois deles. Estas análises tinham, invariavelmente, como um dos inibidores o NaCl, cuja concentração usada era de 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M e 1,0 M. A concentração do outro inibidor empregado era sempre a de seu valor crítico (CCS). A razão para utilização de dois inibidores é avaliar se há uma melhora no desempenho de inibição e analisar o perfil de difração decorrente desse procedimento, uma vez que, nos campos petrolíferos por vezes são usadas combinações dos diversos sais disponíveis para inibição.

V.5.2.4 EXPERIMENTOS COM INIBIDORES ORGÂNICOS

Um outro tipo de inibidor bastante usado é o inibidor do tipo orgânico. Para este trabalho foram selecionados dois exemplares, que aqui são chamados Inibidor I e Inibidor II, para preservarem seus nomes comerciais.

Para análise com os inibidores orgânicos foram realizados fluidos preparados com 1 libra por barril (lb/bbl), ou 1 g de produto por 350 ml água, 3 lb/bbl, 5 lb/bbl, 6 lb/bbl, 7 lb/bbl e 10 lb/bbl para o Inibidor I. para o Inibidor II a concentrações foram de 1 lb/bbl, 2 lb/bbl, 3 lb/bbl, 4 lb/bbl e 7 lb/bbl.



Figura V.4 - Experimentos com a argila com tratamento.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E ANÁLISES

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises obtidas para este trabalho.

VI.1 CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO

Para a determinação das melhores condições de operação com o equipamento XRD-6000, foram realizadas medidas envolvendo diversos parâmetros, como tensão, corrente, velocidade de varredura do detector, valor de passo (*Step*) e tempo de aquisição.

Para realização dos ensaios, foram utilizadas amostras preparadas pelo primeiro método, uma vez que bastava acompanhar um determinado pico do perfil de difração e verificar as alterações sofridas por ele de acordo com as mudanças de cada variável.

VI.1.1 VARIAÇÃO DA INTENSIDADE COM A TENSÃO APLICADA AO TUBO

Neste primeiro experimento, foram feitas medidas da intensidade contra a tensão aplicada ao tubo de raios X. A corrente foi mantida constante em 30 mA. O valor máximo atingido pela tensão foi de 60 kV, uma vez que a potência máxima permitida ao tubo é de 2kW.

As medidas de tensão foram feitas de 1 em 1 kV a partir de 20kV. O que se observou foi uma dependência aproximadamente linear na faixa examinada com uma leve tendência de saturação a partir de 55 kV (figura VI.1).

A dependência linear da intensidade com a tensão implica em baixas contagens para baixas tensões e altas contagens para altas tensões. A fim de se evitar um maior desgaste no tubo, adotou-se um valor não muito alto a fim de se evitar o desgaste prematuro do tubo nem um valor muito baixo, de modo que o valor escolhido de acordo com a figura VI.1 para a tensão foi de 40 kV.

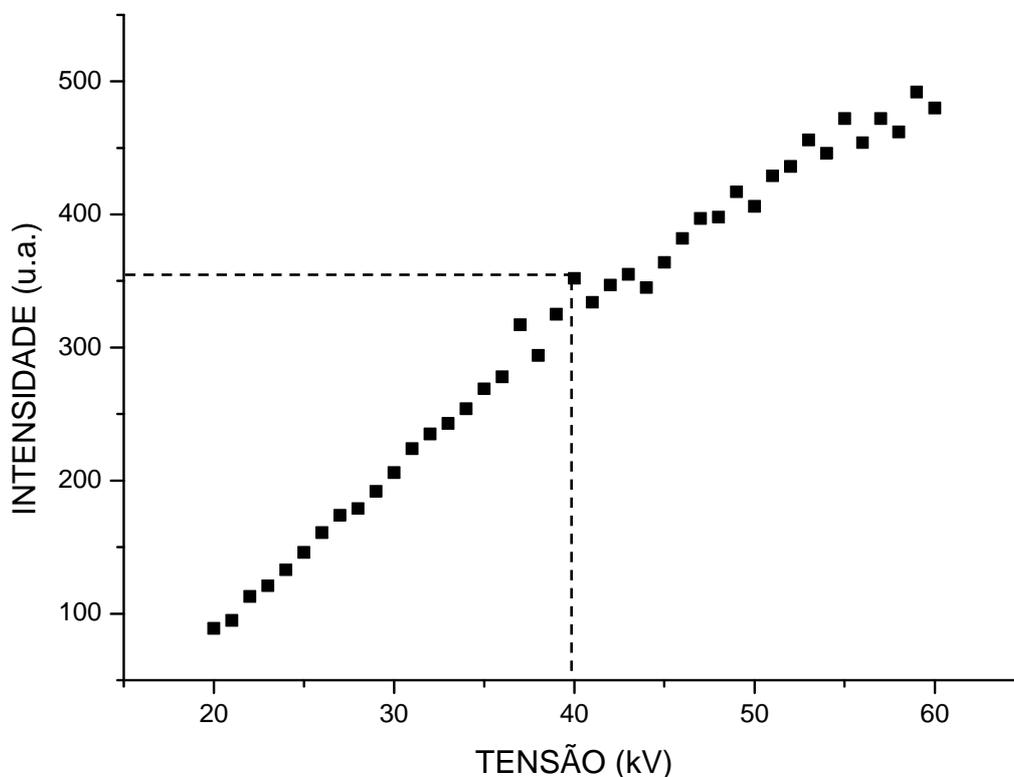


Figura VI.1- Relação entre intensidade e tensão.

VI.1.2 VARIAÇÃO DA INTENSIDADE COM A CORRENTE APLICADA AO TUBO

Para a determinação da corrente de operação foi realizada uma experiência análoga, só que, ao contrário da experiência VI.1.1, a tensão foi mantida fixa em 40 kV e a corrente foi sendo aumentada de 1 em 1 mA a partir de 10 mA até 45 mA.

A figura VI.2 mostra uma relação linear na faixa examinada entre intensidade e corrente, assim como para a intensidade e a tensão no item VI.1.1. de forma análoga à escolha da tensão, a fim de se evitar o desgaste do tubo o valor de 30 mA foi adotado (figura VI.2).

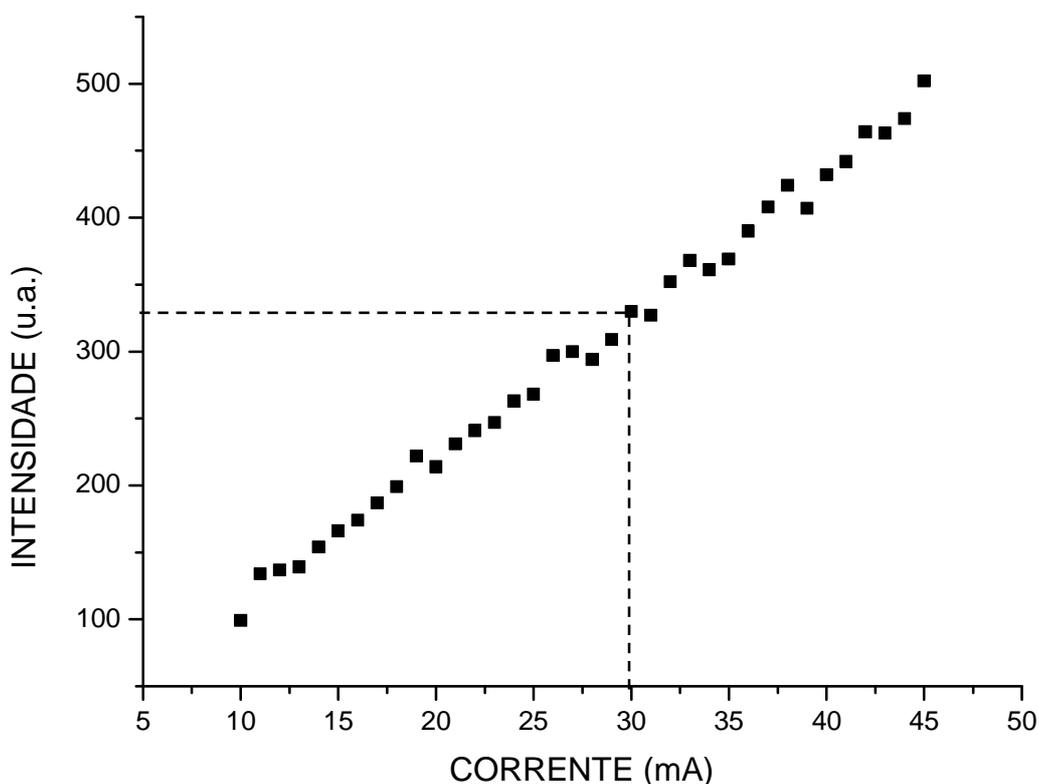


Figura VI.2 – Relação da intensidade contra corrente.

VI.1.3 VARIAÇÃO DA INTENSIDADE COM A VELOCIDADE DE VARREDURA DO DETECTOR

Para a análise da velocidade de varredura do detector foram usados os valores de tensão e corrente obtidos nas experiências VI.1.1 e VI.1.2, respectivamente 40 kV e 30 mA. Foram realizadas medidas para valores de 0,5 grau por minuto até 12 graus por minuto. O comportamento observado na figura VI.3 é aproximadamente exponencial na faixa examinada. Para valores muito baixos de velocidade, o tempo de aquisição é grande, enquanto que para valores altos de velocidade, o tempo de aquisição é pequeno, porém as contagens observadas são baixas. O valor de 2 graus por minuto foi usado por ser um valor

intermediário que não acarreta em grandes tempos de aquisição e também baixas contagens.

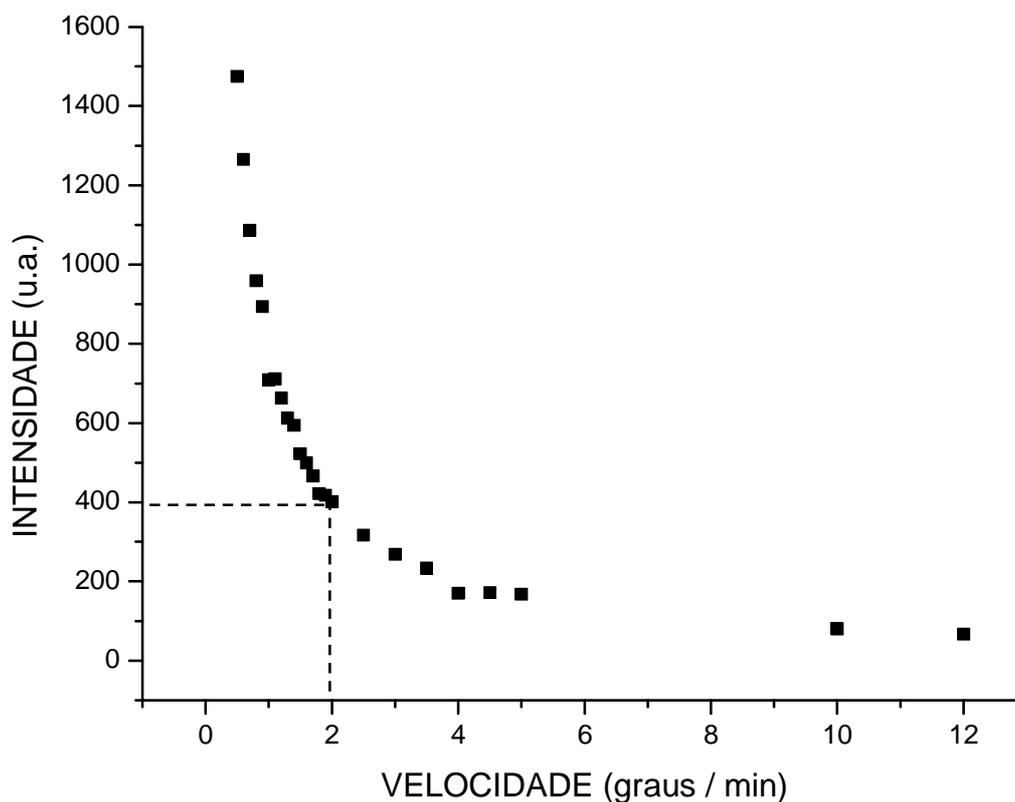


Figura VI.3 – Variação da intensidade com a velocidade do detector.

VI.1.4 VARIAÇÃO DA INTENSIDADE COM O PASSO DO DETECTOR

A variação da intensidade de acordo com mudanças no passo do detector está representada figura VI.4.

O passo do detector é o valor atribuído a menor medida em ângulos que o equipamento é capaz de realizar contagens. Mantendo as condições dos experimentos VI.1.1 até VI.1.3 constantes e variando-se somente o passo, observa-se um aumento aproximadamente linear até 0,03 graus e com uma tendência a saturação de 0,03 graus até

0,1 graus. O valor usado para esse parâmetro foi 0,02 graus, pois está dentro da faixa aproximadamente linear e apresenta uma contagem não muito baixa.

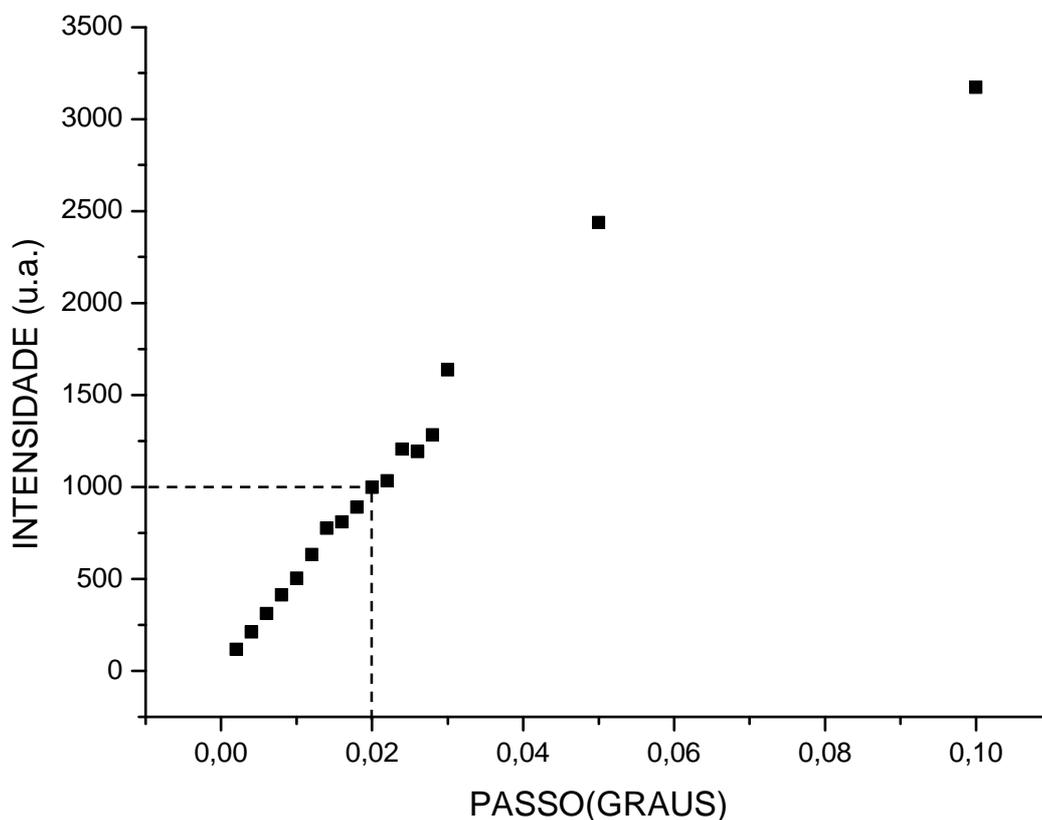


Figura VI.4 – Intensidade em função do passo (*Step*) do detector.

VI.1.5 VARIAÇÃO DA INTENSIDADE COM O TEMPO DE AQUISIÇÃO

A figura VI.5 exibe a dependência da intensidade em relação ao tempo de aquisição. Na faixa que compreende 0,12 s até 1,8 s observa-se um comportamento aproximadamente linear. Entre 2,0 s e 6,0 s há uma tendência de saturação. Para não realizar aquisições muito demoradas e nem aquisições que fossem muito rápidas, porém com contagens baixas, o valor escolhido foi de 0,6 s (figura VI.5).

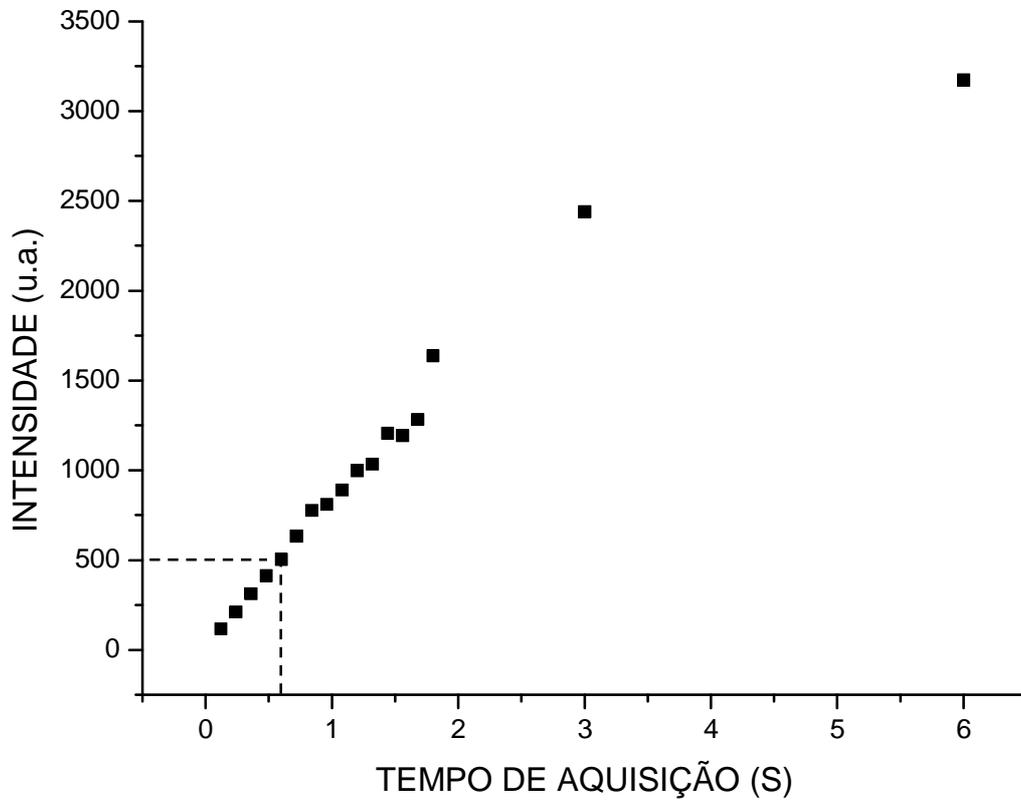


Figura VI.5- Variação da intensidade com o tempo de aquisição.

Como padrões a serem adotados de acordo com os Figuras apresentados são:

Tabela VI.1 – valores utilizados nos experimentos.

Padrões utilizados nos experimentos	
TEMPO DE AQUISIÇÃO (segundos)	0,6
VELOCIDADE DE VARREDURA (graus por min)	2,0
PASSO (Graus)	0,02
TENSÃO (KV)	40
CORRENTE (mA)	30

VI.1.6 DETERMINAÇÃO DO PERFIL EM TORNO DE ZERO GRAU (INCIDÊNCIA DIRETA DO FEIXE SOBRE O DETECTOR)

A fim de se verificar a divergência do feixe de raios X emitido pelo tubo, uma análise do pico em torno de zero grau é bastante útil. Teoricamente, o feixe ao incidir diretamente no detector apresentaria apenas um pico com largura aproximadamente nula. Porém, como na situação real existe a divergência do feixe, o pico apresenta uma determinada largura que pode ser medida, por exemplo, a largura a meia altura (FWHM).

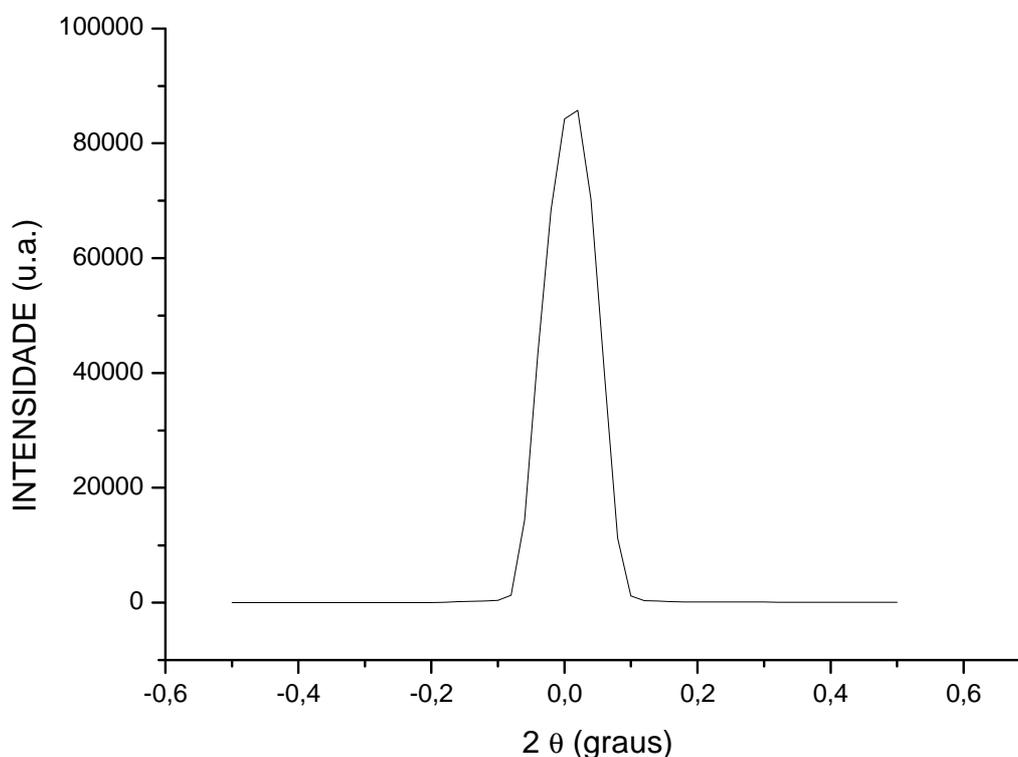


Figura VI.6 – Perfil em torno de zero grau.

O perfil acima foi obtido sob circunstâncias especiais, uma vez que a incidência direta do feixe de raios X no detector pode danificá-lo. Para evitar qualquer dano, é recomendado pelo fabricante usar a potência mínima e as menores fendas existentes. Essas

condições estão aquém do necessário para uma comparação mais adequada com os perfis obtidos, já que estes últimos são obtidos com potencia de 1200 W enquanto que o perfil em torno de zero foi obtido com potencia de 40 W. De qualquer forma, mesmo sob circunstancias especiais é possível verificar uma divergência clara no feixe de raios X, fazendo com que se conclua que para potencias maiores tal divergência também deve existir e a largura a meia altura deve ser um pouco maior.

VI.2.1 DETERMINAÇÃO DA RAZÃO PADRÃO ARGILA/FLUIDO

Este experimento foi realizado com o intuito de se determinar uma razão apropriada para uso entre as massas da bentonita e dos fluidos. Foram realizadas medidas com a razão entre fluido e argila sendo de 1/1, 2/1, 3/1 e 4/1 (figura VI.7). Razões onde a massa de bentonita era superior a dos fluidos não puderam ser avaliadas uma vez que a quantidade de fluido era insuficiente para uma mistura homogênea. Razões acima de 5 pra 1 também não foram testadas, pois apresentaram consistência inadequada para uso no porta- amostra do XRD-6000.

A figura VI.7 mostra que conforme a quantidade de água disponível aumenta, ou aumenta a razão de água por argila, o pico vai se alargando e se tornado menos intenso. Por outro lado, a posição angular do pico não se alterou (figura VI.8). Ou seja, o aumento da quantidade de água disponível representado pelo aumento da razão massa de água por massa argila não afeta a condição de inchamento da argila, mas somente torna a amostra mais diluída, fazendo com que o sinal se torne menos intenso e mais largo.

Deste modo, conclui-se que este método de preparo é incapaz de gerar amostras que sejam sensíveis as variações nas quantidades disponíveis de água, fazendo com que a razão de trabalho de água por argila seja escolhida baseado apenas na utilização no porta-amostra e na intensidade observada do pico (figura VI.7). a razão, então, escolhida para utilização foi a de 1 pra 1, ou certa massa de água para a mesma massa de argila. Os valores encontrados nas três medidas realizadas nesse experimento estão apresentados na tabela VI.2

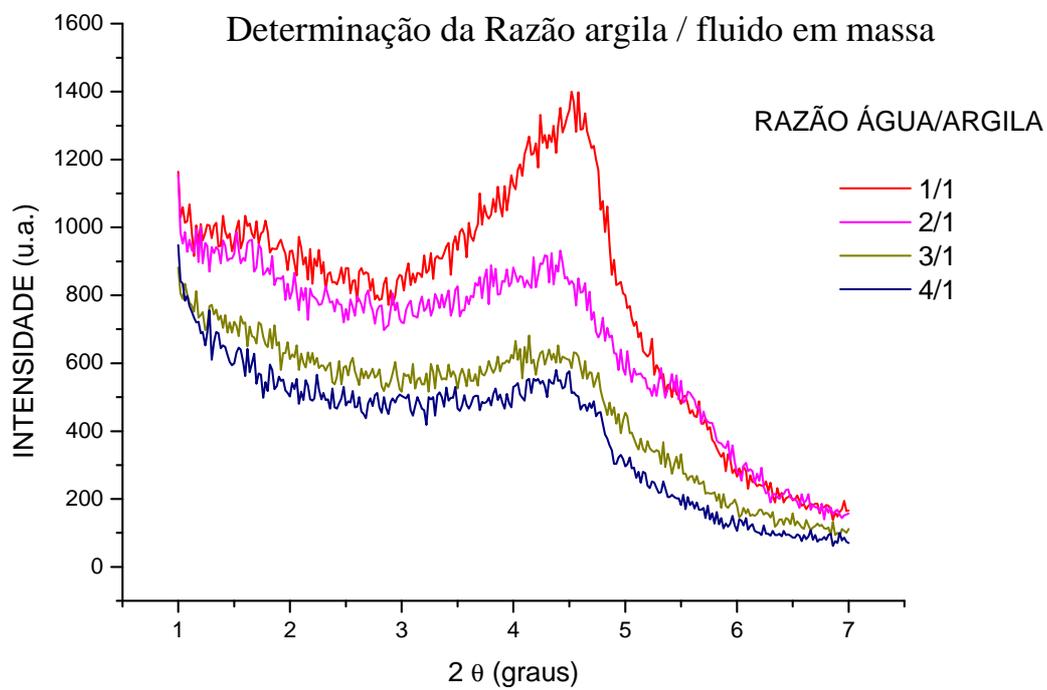


Figura VI.7 – Intensidade em relação à razão água / argila.

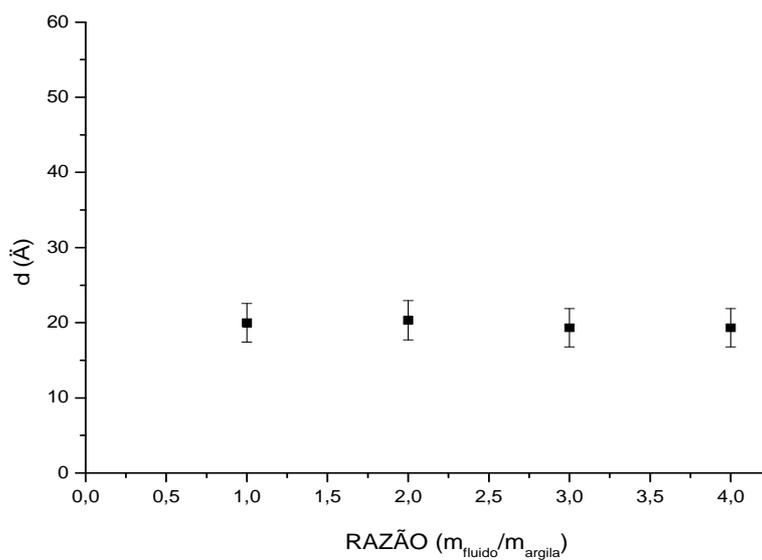


Figura VI.8 – Espaçamento d contra razão fluido / argila.

Tabela VI.2 – valores para a razão água / argila

RAZÃO ÁGUA / ARGILA	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
1	20,1	19,8	21,5	20,5	2,6
2	20,2	20,7	21,1	20,7	2,6
3	20,1	19,2	19,3	19,5	2,6
4	20,0	19,1	19,3	19,5	2,5

VI.2.2 VARIAÇÃO DA DISTÂNCIA d_{001} ATRAVÉS DO PRIMEIRO MÉTODO DE PREPARAÇÃO

VI.2.2.1 SALMOURA DE NaCl

A distância interplanar d foi determinada através da variação da concentração molar do cloreto de sódio com a argila preparada no primeiro método. A figura VI.9 relaciona os diversos perfis de difração para cada concentração usada. Observa-se que para valores de concentração baixos os picos são mais intensos e à medida que a concentração de cloreto de sódio aumenta os picos vão diminuindo em intensidade.

De acordo com a figura VI.10 os valores obtidos para os espaçamentos em cada concentração são aproximadamente iguais, com uma variação ligeiramente maior para o perfil obtido com 1,0 M de NaCl, o que indica uma independência da distância d em relação à concentração usada de NaCl. Para os valores apresentados na tabela VI.3 fica claro que o único tipo de inchamento presente é o cristalino. O inchamento osmótico não é observável nessas condições.

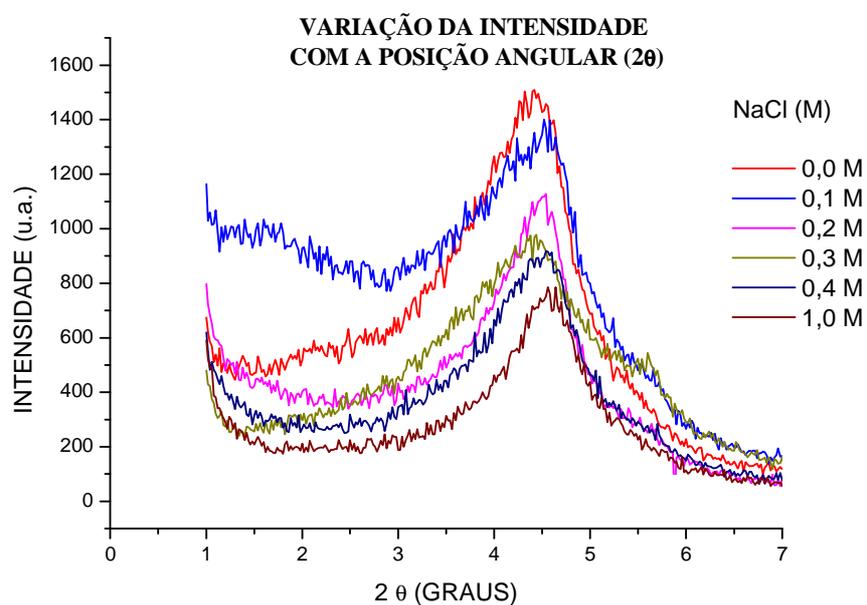


Figura VI.9 – Intensidade contra posição angular.

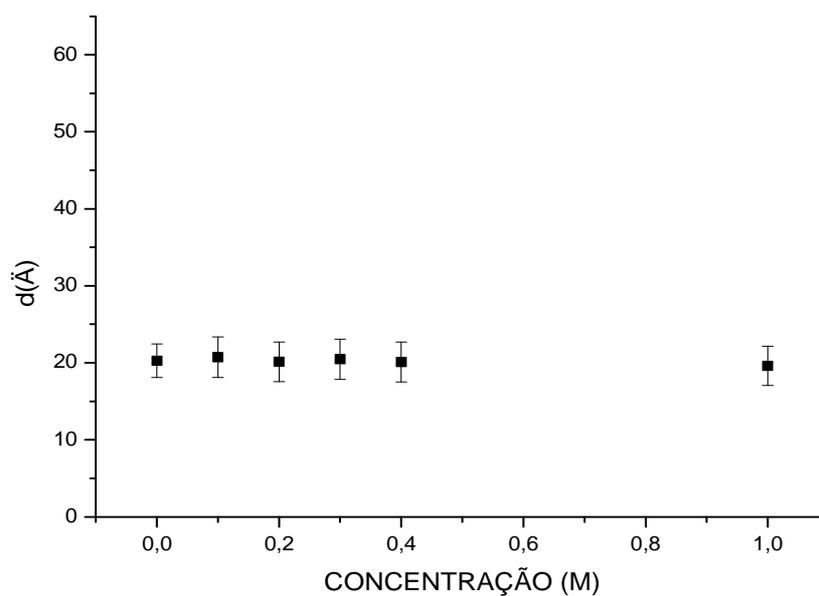


Figura VI.10 – Espaçamento d em função da concentração molar do NaCl.

Tabela VI.3 – Valores para o NaCl (M)

NaCl (M)	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
0	20,3	20,4	20,2	20,3	2,2
0,10	20,7	20,6	20,9	20,7	2,6
0,20	20,1	20,1	20,1	20,1	2,6
0,30	20,5	20,6	20,4	20,5	2,6
0,40	20,1	20,1	20,1	20,1	2,6
1,0	19,6	19,6	19,7	19,6	2,6

VI.2.2.2 SALMOURA DE KCl

Para a salmoura feita à base de cloreto de potássio, foram realizados ensaios semelhantes aos do cloreto de sódio.

Pela figura VI.11 observa-se que à medida que a concentração de KCl vai aumentando, o pico vai diminuindo em intensidade e vai se deslocando levemente para a esquerda. A variação é mais apreciável se comparando entre a amostra sem fluido e a amostra com 1,0 M de KCl. Pela figura VI.12 observa-se que a distância d não sofreu grandes alterações com o aumento da concentração de cloreto de potássio. Situação análoga a do experimento VI.2.2.1 com cloreto de sódio.

A tabela VI.4 apresenta os valores obtidos nos três ensaios realizados e os espaçamentos d obtidos em cada perfil. As incertezas associadas a cada medida também são apresentadas na tabela VI.4.

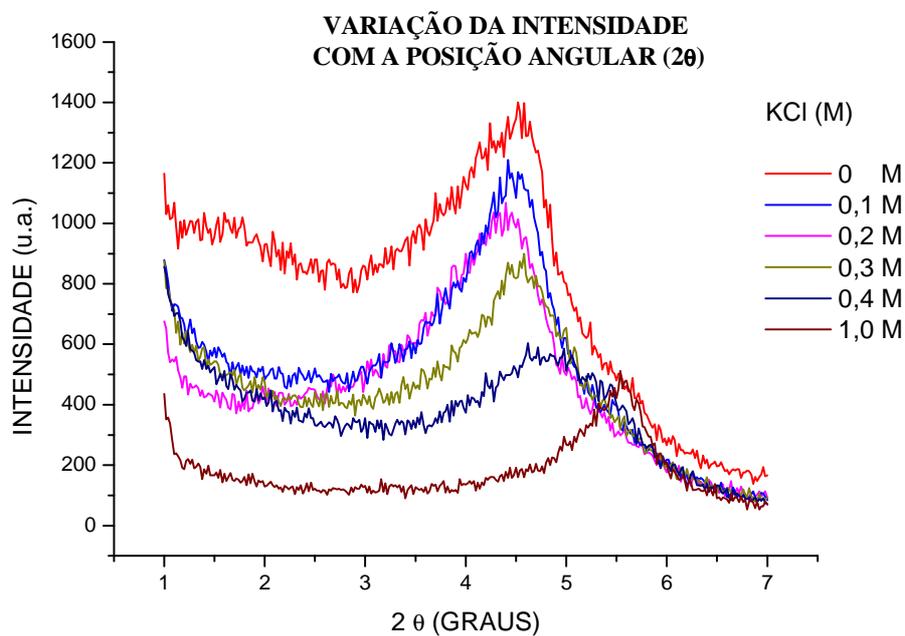


Figura VI.11 – Intensidade contra posição angular em KCl.

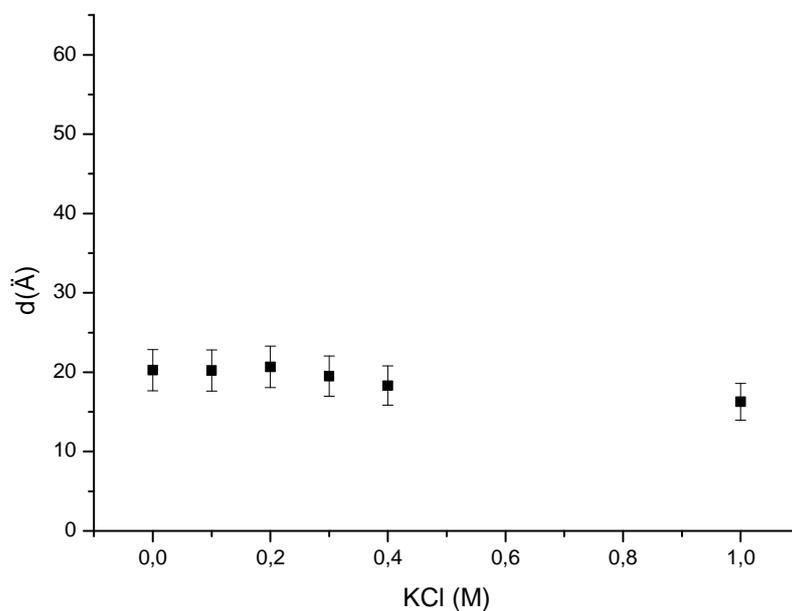


Figura VI.12 – Espaçamento d em função da concentração de KCl.

Tabela VI.4 - Valores para o KCl (M)

KCl (M)	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
0	20,3	20,3	20,2	20,3	2,6
0,10	20,2	20,2	20,2	20,2	2,6
0,20	20,6	20,7	20,7	20,7	2,6
0,30	19,5	19,6	19,4	19,5	2,6
0,40	18,3	18,3	18,4	18,3	2,5
1,0	16,5	16,2	16,1	16,3	2,3

VI.2.2.3 BENTONITA SÓDICA SECA – 1º MÉTODO E 2º MÉTODO DE PREPARO.

Os dois métodos de preparo de amostras são diferenciados pelos tratamentos aplicados à amostra original de argila. Enquanto que no primeiro método a argila é analisada sem que tenha sido feito nenhum tipo de tratamento físico ou químico, no segundo ocorre exatamente o contrário.

Neste experimento de comparação entre os métodos de preparo envolve amostras de argila completamente secas.

A figura VI.13 apresenta os perfis de difração obtidos. Pelo método sem tratamento observa-se um pico alargado de pouca intensidade e com um valor d de 13,5 Å. Para o segundo método de preparo nota-se um pico de inchamento bem definido, não tão alargado e com valor d de 9,9 Å. O valor teórico para d em esmectitas secas é de 9,6 Å, segundo MADSEN e VONMOOS, 1989. A discrepância para o primeiro método de preparo é de 40%, enquanto que para o segundo método é de 3%. Portanto, a medida realizada com o segundo método é mais acurada.

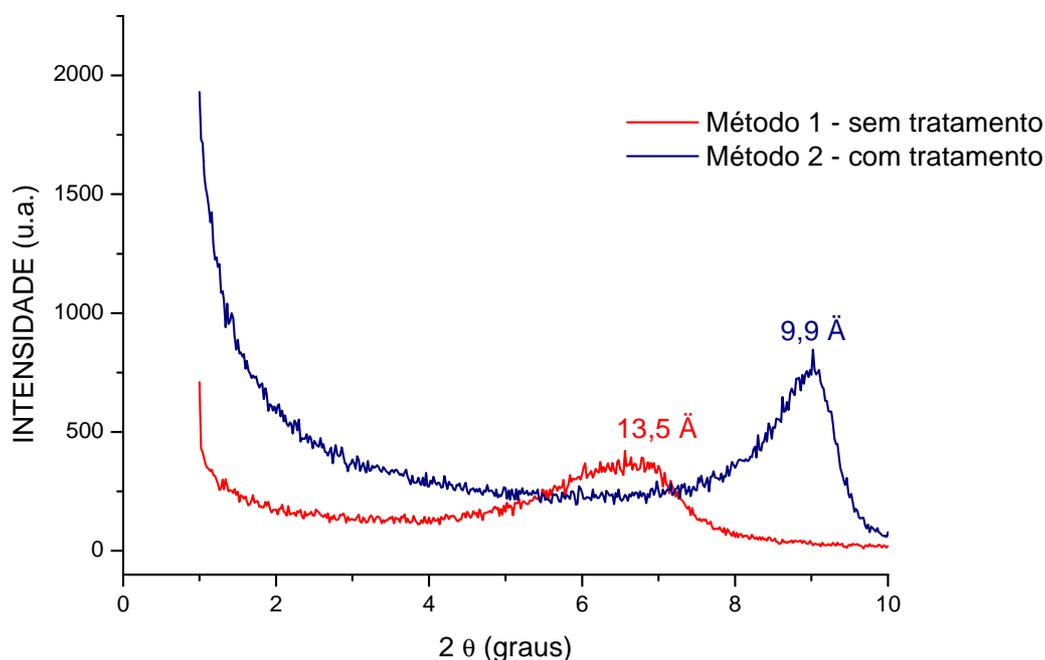


Figura VI.13 – Bentonita sódica seca - primeiro e segundo métodos.

VI.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE SAL PELO SEGUNDO MÉTODO DE PREPARAÇÃO - AMOSTRA SATURADA COM CLORETO DE SÓDIO

VI.3.1 – DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE NaCl

Este experimento teve como objetivo a determinação da concentração crítica de cloreto de sódio com a amostra saturada com cloreto de sódio.

A figura VI.14 mostra claramente, para valores de concentração molar inferiores a 0,4 M, picos de inchamento muito largos, pouco definidos, e que apresentam inchamento conhecido como osmótico. Em relação ao método de preparo de pastas do item anterior, este inchamento apresenta um aumento de aproximadamente 2,72 vezes em relação à amostra com os mesmos 0,1 M de cloreto de sódio.

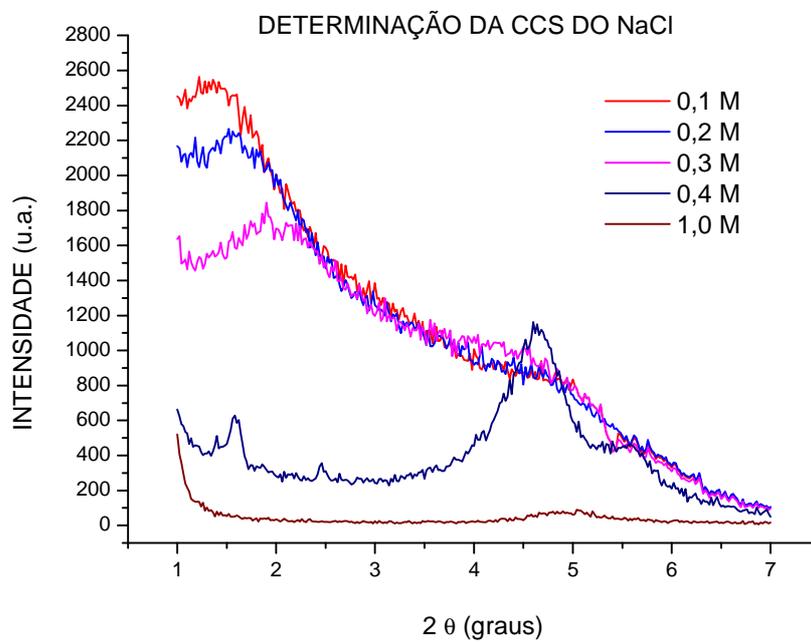


Figura VI.14 – Perfis de difração para o NaCl.

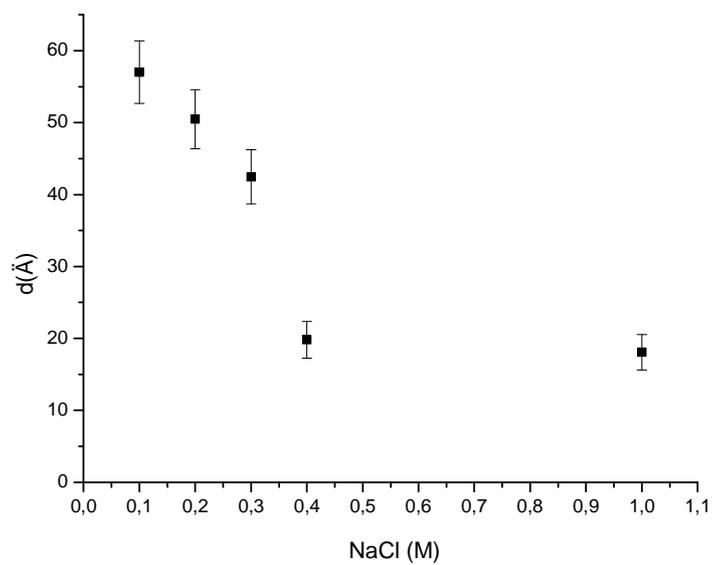


Figura VI.15 – Distâncias interplanares em função da concentração do NaCl.

À medida que a concentração do sal vai aumentando na amostra, os picos de inchamento vão se tornando menos largos, menos intensos e mais deslocados para direita, o que representa um menor valor de inchamento.

Verifica-se pela figura VI. 15 e pela tabela VI.4 que o valor considerado crítico, ou *valor crítico de sal*, para o cloreto de sódio é 0,4 M. Este valor representa a quantidade mínima de sal necessária pra inibir o inchamento osmótico da argila. A partir deste valor, mesmo com a utilização de quantidade muito altas de sal, a variação da distância d é pequena. Pela tabela VI.5 observa-se que a 0,4 M o d é de 19,8 Å e que a 1,0 M o d é de 18,1 Å.

Tabela VI.5 – Dados do NaCl para determinação da concentração crítica.

Concentração NaCl (M)	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
0,10	56,4	56,1	58,6	57,0	4,4
0,20	49,8	50,9	50,6	50,5	4,1
0,30	42,2	42,6	42,6	42,5	3,8
0,40	19,8	19,8	19,8	19,8	2,6
1,0	18,0	18,0	18,2	18,1	2,5

VI.3.2 – DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE KCl

Para o cloreto de potássio, observam-se picos também bastante alargados para concentrações baixas de sal, enquanto que para concentrações altas, os picos tendem a ser mais estreitos. As concentrações usadas foram de 0,1 M a 0,4 M e 1,0 M.

Pela figura VI.16, o valor crítico para o cloreto de potássio é de 0,3 M. Entre 0,3 M e 1,0 M a diferença entre os valores do espaçamento d é de apenas 7%, enquanto que o d entre para 0,1 M é 177% maior que para 1,0 M.

Os perfis observados para o cloreto de potássio apresentam certa irregularidade quando comparados aos perfis observados no cloreto de sódio. Isso se deve, provavelmente,

ao fato de que como a argila está saturada com o cátion sódio, a presença do cátion potássio obriga a estrutura a se reorganizar, ocasionando, assim, perfis um pouco confusos.

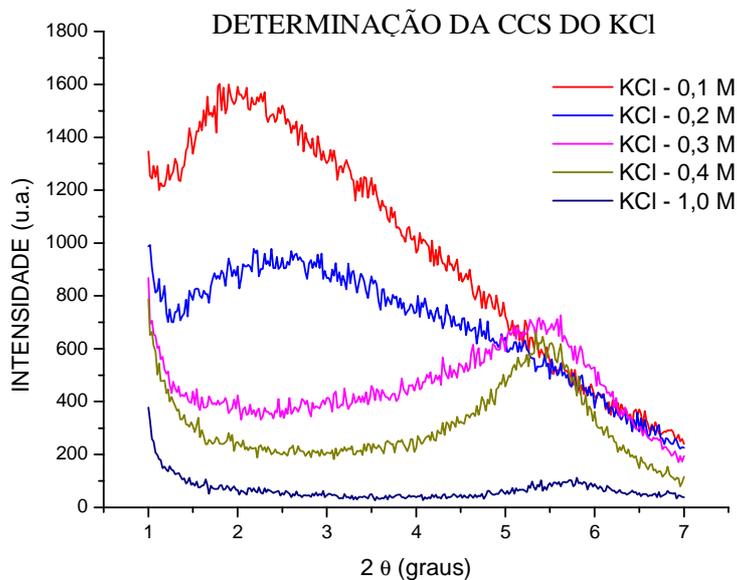


Figura VI.16 – Variações das intensidades contra os ângulos para o KCl.

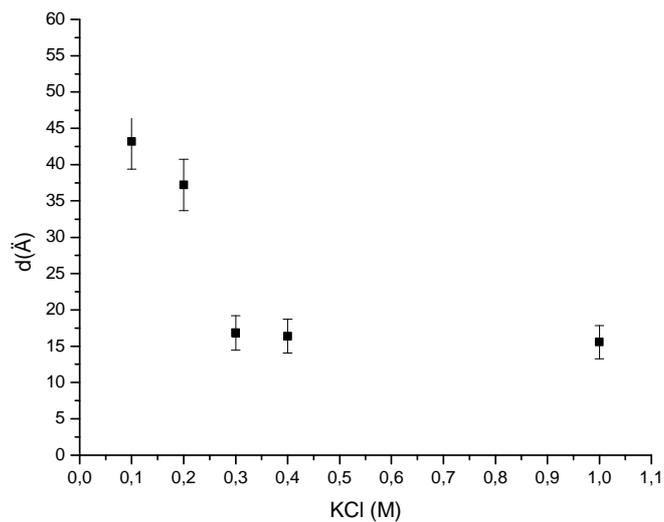


Figura VI.17 – Distancias interplanares em função da concentração do KCl.

Tabela VI.6 – Dados do KCl para determinação da concentração crítica.

Concentração KCl (M)	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
0,10	41,6	41,4	42,5	41,8	3,7
0,20	32,0	33,4	32,8	32,7	3,3
0,30	16,9	16,9	16,8	16,8	2,4
0,40	16,5	16,5	16,1	16,4	2,3
1,0	15,5	15,6	15,6	15,6	2,3

VI.3.3 – DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE NH₄CL

Para o NH₄Cl, o valor de corte observado nos Figura VI.18 e VI.19 é de 0,2 M. um resultado levemente melhor que o do KCl e do NaCl. Os valores para a distância *d* foram praticamente idênticos entre 0,2 M e 0,4M, sofrendo certa variação pra 1,0M. O inchamento em 0,1 M é 3,75 vezes maior que o valor obtido para 1,0 M. Pela figura VI.18 observa-se também que pequenas variações na concentração do sal podem significar a inibição ou não do inchamento. De acordo com a tabela VI.7, para valores inferiores a 0,2 M a argila apresentava inchamento osmótico, e variando-se a concentração de 0,10 M para 0,15M conclui-se que praticamente não sofreu alterações o espaçamento *d*. Já quando houve um ligeiro aumento da concentração de 0,15M para 0,20 M, o inchamento osmótico foi inibido totalmente. Esse comportamento abrupto do NH₄Cl é uma característica observada para esse tipo de sal.

O NH₄Cl é um dos principais constituintes de diversos produtos vendidos no mercado para inibição do inchamento de argilas. Neste trabalho foram analisados dois desses produtos, aqui chamados Inibidor I e Inibidor II.

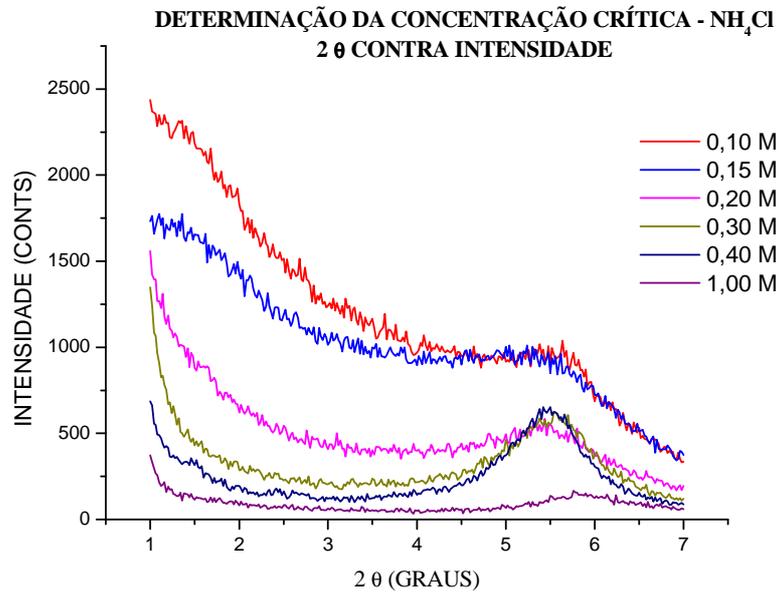


Figura VI.18 - Variações das intensidades contra os ângulos para o NH₄Cl.

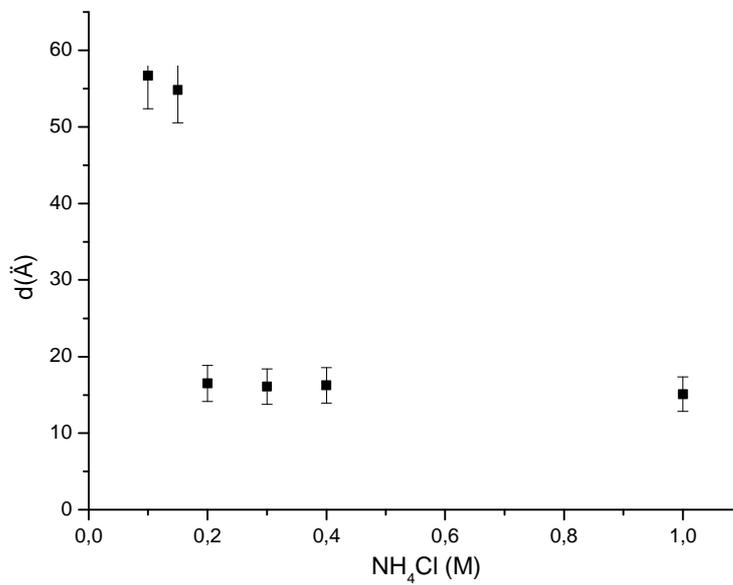


Figura VI.19 - Distâncias interplanares em função da concentração do NH₄Cl.

Tabela VI.7 – Dados do NH_4Cl para determinação da concentração crítica.

Concentração NH_4Cl (M)	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
0,10	57,0	57,4	55,7	56,7	4,3
0,15	55,4	55,3	53,8	54,8	4,3
0,20	16,6	16,5	16,4	16,5	2,3
0,30	16,1	16,1	16,1	16,1	2,3
0,40	16,3	16,2	16,3	16,2	2,3
1,0	15,2	15,1	15,1	15,1	2,2

VI.3.4 – DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE CaCl_2

O cloreto de cálcio é largamente citado na literatura como um dos principais inibidores de argila. Seu mecanismo de atuação é análogo aos dos sais monovalentes. A principal diferença encontrada neste sal é a presença de dois cátions em vez de um na estrutura do CaCl_2 . Como o mecanismo de inibição por sais inorgânicos se baseia na obtenção de uma equiparação entre as concentrações do fluido e da argila, o cloreto de cálcio apresenta resultados superiores aos outros sais usados, como mostra a figura VI.20.

Observa-se pela figura VI.20 que para 0,10 Normal (N) de CaCl_2 , o inchamento ainda é osmótico. Para 0,15 N, o inchamento já foi reduzido para 21,1 Å (tabela VI.8), o que indica o regime cristalino. Para 0,20 N em diante, o inchamento não se altera sensivelmente e já apresenta a inibição completa do inchamento osmótico.

O valor de corte, ou CCS, para o cloreto de cálcio foi determinado 0,20N, apesar de que com 0,15N o inchamento já tenha sido reduzido a 21,1 Å. O perfil de difração do cloreto de cálcio a 0,15N se mostra menos intenso e um pouco mais alargado que os perfis obtidos a partir de 0,20 N, e esta última é uma característica de perfil do inchamento osmótico. Para se obter um valor seguro, optou-se por 0,20 N e não 0,15N, como mostra a figura VI.21.

Dentre os sais analisados até agora, o cloreto de cálcio foi o que apresentou menor diferença entre o valor de d no valor de corte e o valor d na concentração máxima de sal usada, ou 1,0 N. Para o CaCl_2 esta diferença é de aproximadamente 8%.

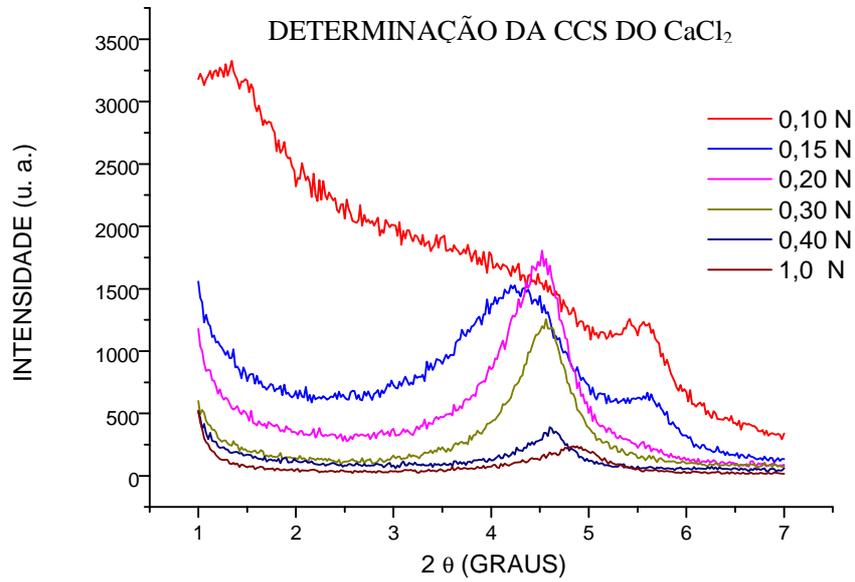


Figura VI.20 - Variações das intensidades contra os ângulos para o CaCl_2 .

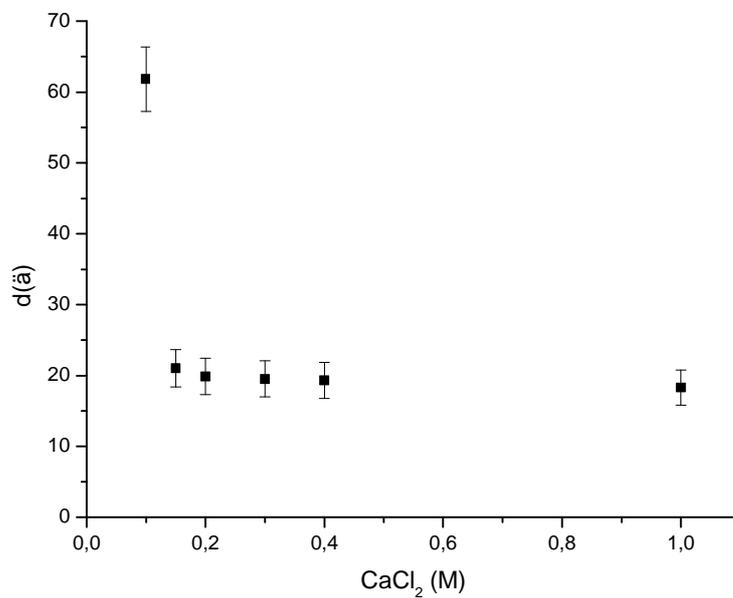


Figura VI.21 - Distancias interplanares em função da concentração do CaCl_2 .

Tabela VI.8 – Dados do CaCl₂ para determinação da concentração crítica.

Concentração CaCl ₂ (N)	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
0,10	61,5	61,9	62,1	61,8	4,5
0,15	21,1	21,0	21,0	21,0	2,6
0,20	19,9	19,9	19,9	19,9	2,6
0,30	19,5	19,5	19,5	19,5	2,6
0,40	19,3	19,3	19,3	19,3	2,5
1,0	18,3	18,3	18,3	18,3	2,5

VI.3.5 – DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE FLUIDO DISPONÍVEL E O INCHAMENTO OSMÓTICO

Neste experimento observou-se o comportamento do inchamento d em relação à quantidade de água disponível, ou seja, uma maior razão entre fluido e argila.

Foram obtidos perfis de difração para as razões de 1 para 1 até 7 para 1. De acordo com a figura VI.22, o perfil em vermelho representa a razão de dois pra um em massa de fluido composto por 0,1 M de NaCl e argila. Os perfis seguintes são para as razões três pra um, quatro pra um, cinco pra um e, finalmente, sete pra um.

De acordo com as figura VI.22 e VI.23, quanto maior a quantidade de água disponível mais a argila incha, ou maior é o valor para d . Quando a razão é de sete pra um, há uma tendência de saturação nesse inchamento, ou seja, a água não mais é completamente aproveitada pela estrutura da argila e o perfil é menos intenso em relação aos demais.

De acordo com a tabela VI.9 há um acréscimo de 27 % no espaçamento d na razão sete pra um em relação à razão dois pra um.

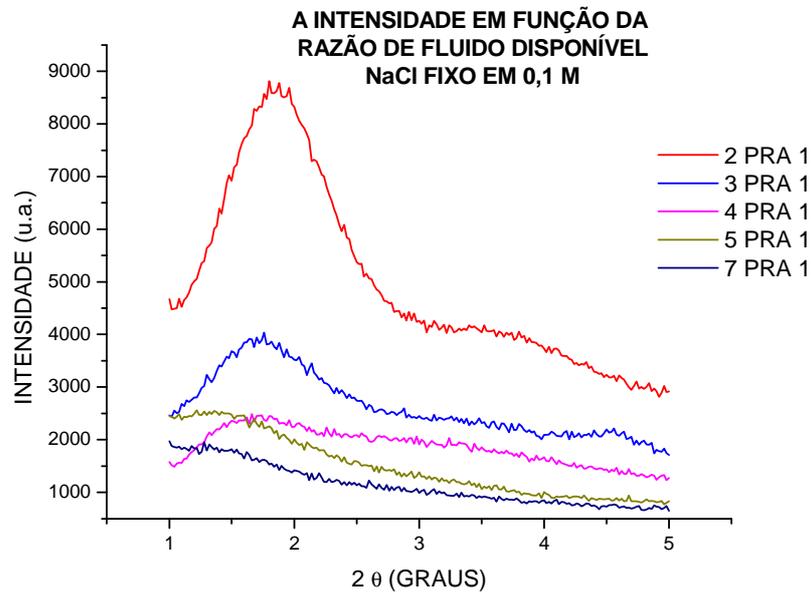


Figura VI.22 - Variações das intensidades contra os ângulos para as várias razões de fluido/argila.

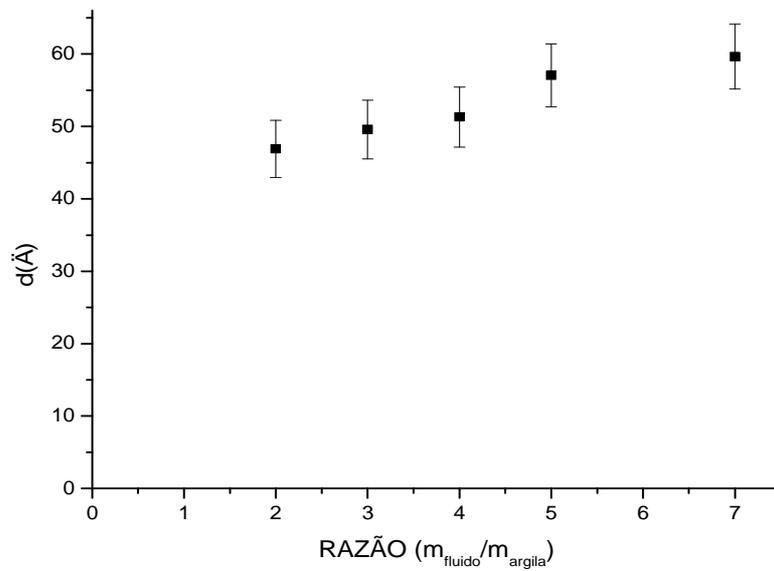


Figura VI.23 - Distâncias interplanares em função da razão fluido / argila.

Tabela VI.9 – Dados do espaçamento em relação à razão fluido / argila.

RAZÃO FLUIDO / ARGILA	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
2	47,4	47,2	46,0	46,9	4,0
3	49,3	49,7	49,7	49,6	4,1
4	51,3	50,7	51,9	51,3	4,1
5	56,4	56,0	58,7	57,0	4,4
7	59,6	60,5	58,8	59,6	4,5

VI.3.6 – DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE FLUIDO DISPONÍVEL E O INCHAMENTO CRISTALINO

No regime cristalino, observa-se pelas Figuras VI.24 e VI.25 que o espaçamento d não sofre qualquer alteração com a variação da razão fluido / argila. Nota-se, somente um decréscimo na intensidade dos picos com o acréscimo da massa de fluido em relação à massa de argila.

Ao contrário do inchamento osmótico, a quantidade de água não influi muito no valor final de d . De acordo com os resultados do item VI.3.5 e VI.3.6, é possível qualificar o tipo de inchamento em osmótico ou cristalino de acordo com o seu comportamento apresentado quando em contato direto com variadas quantidades de água. Inchamento osmótico será definido como aquele que quando em contato com variadas quantidades de água, o valor de d será maior para maiores quantidades de água (até o valor de saturação) e será menor para menores quantidades de água. O inchamento cristalino será aquele que o valor d muito pouco ou nada se alterar quando da presença de variadas quantidades de água, o que demonstra que a dinâmica de cada tipo de inchamento está baseada em propriedades totalmente distintas características de cada um.

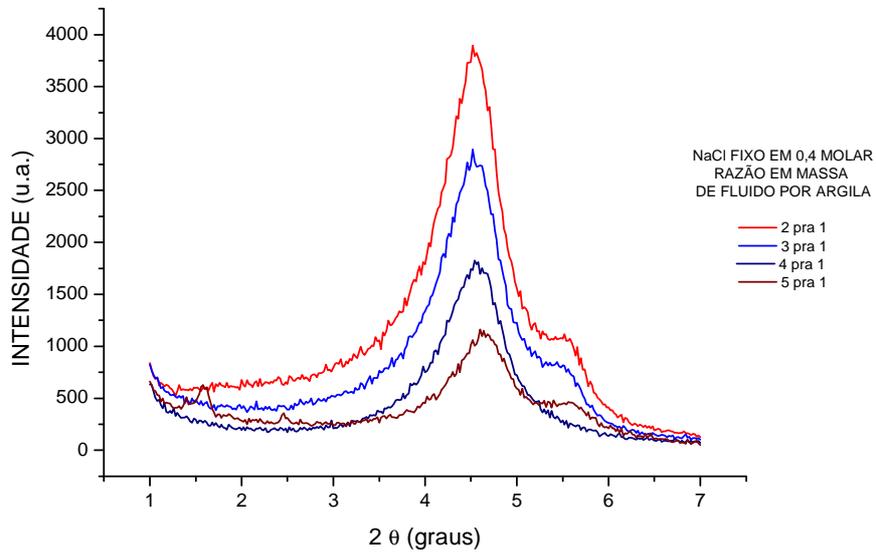


Figura VI.24 - Distâncias interplanares em função da razão fluido / argila.

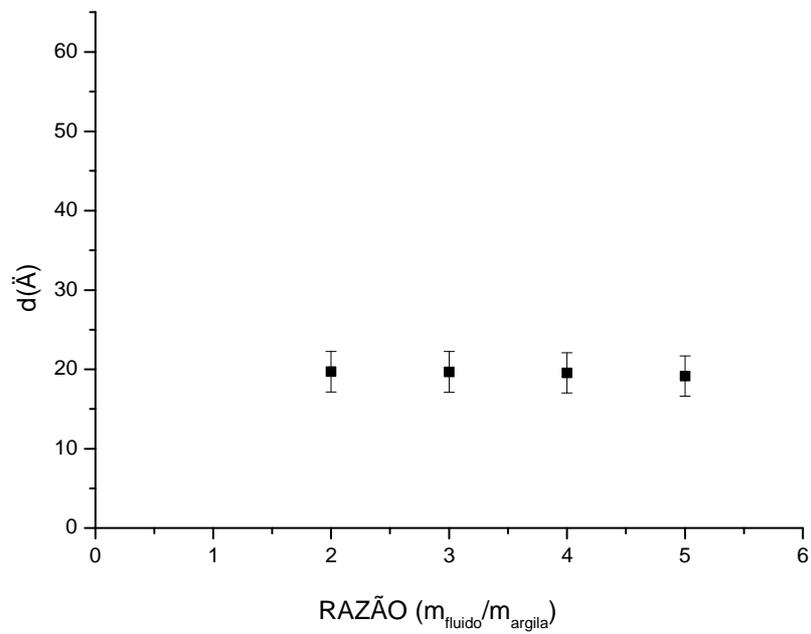


Figura VI.25 – Valores de d contra valores de razão fluido / argila – regime cristalino.

Tabela VI.10 – Dados do espaçamento em relação à razão fluido / argila.

RAZÃO FLUIDO / ARGILA	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
2	19,7	19,7	19,7	19,7	2,6
3	19,7	19,6	19,7	19,7	2,6
4	19,6	19,5	19,6	19,6	2,6
5	19,1	19,1	19,2	19,2	2,5

VI.3.7 – DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE OS SAIS KCl, NH₄Cl E CaCl₂ EM SEUS VALORES CRÍTICOS E O NaCl EM VARIADAS CONCENTRAÇÕES

As interações entre os diversos sais em suas concentrações críticas e o NaCl são apresentadas nas figuras VI.26, VI.27, VI.28, VI.29, VI.30 e VI.31.

De acordo com os resultados, quando há uma mistura de sais o perfil de difração se torna relativamente confuso. Para os sais KCl e NH₄Cl, a adição de NaCl não alterou praticamente suas capacidades inibidoras. Seus perfis, figuras VI.26 e VI.28, mostram picos posicionados relativamente próximos sem grandes variações e com intensidades aproximadamente constantes em uma faixa que compreende 0,1 M a 0,3M para ambos. A partir deste valor as intensidades diminuem drasticamente, o que indica altíssimas concentrações de sais na amostra. De acordo com os Figuras VI.27 e VI.29 e com as tabelas VI.11 e VI.12, os valores para d são aproximadamente constantes.

Para a mistura de cloreto de sódio e cloreto de cálcio observam-se picos muito bem definidos e pouco alargados, cujas intensidades decrescem de acordo com a concentração de NaCl na amostra (figura VI.30). Os perfis de difração indicam picos que sofrem desvios mínimos quando comparados entre si (figura VI.31). de acordo com a tabela VI.13, é praticamente uma constante os valores para d na mistura de cloreto de sódio com cloreto de potássio.

Os valores para d obtidos usando-se somente um dos sais por vez quando comparado a mistura dos sais com NaCl, verifica-se que não houve alterações significativas, indicando que não há necessidade de se fazer qualquer tipo de mistura. E,

para se ter uma avaliação sobre a capacidade inibidora de um certo tipo de produto, basta testá-lo misturado à água para determinar sua CCS. As figuras VI.32 e VI.33 apresentam os resultados envolvendo a água pura e água com concentrações críticas dos sais KCl, NH_4Cl e CaCl_2 e, também, os perfis de difração da amostra com fluido de 0,1 M de NaCl e com a mistura de 0,1M de NaCl com os sais nas suas concentrações críticas.

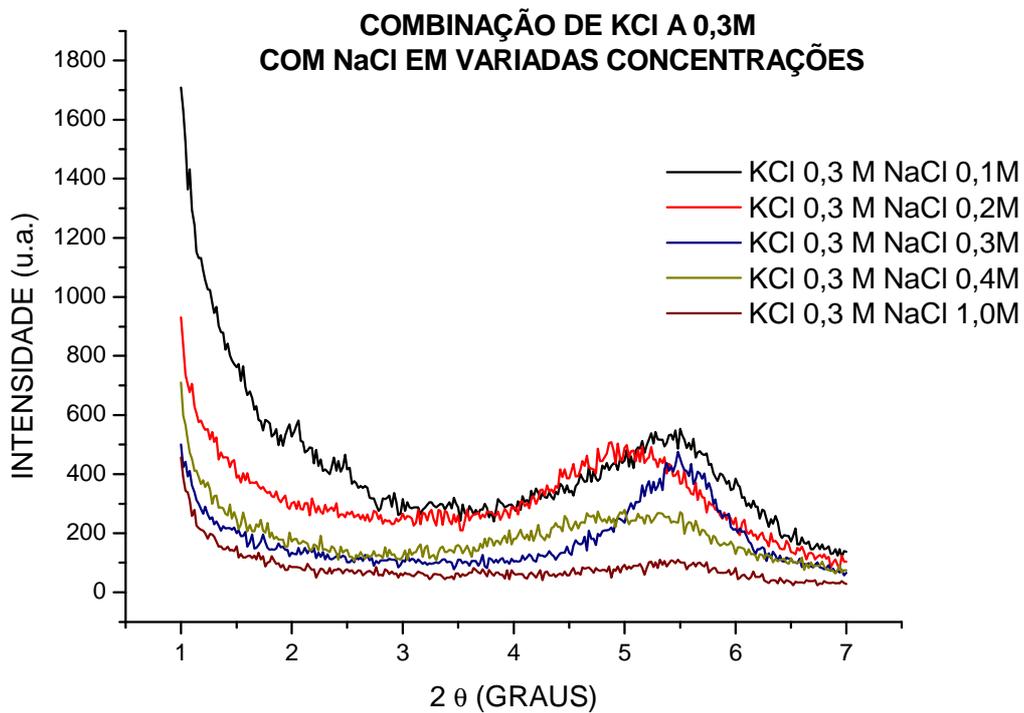


Figura VI.26 – Intensidade contra posição angular – KCl a 0,3 M.

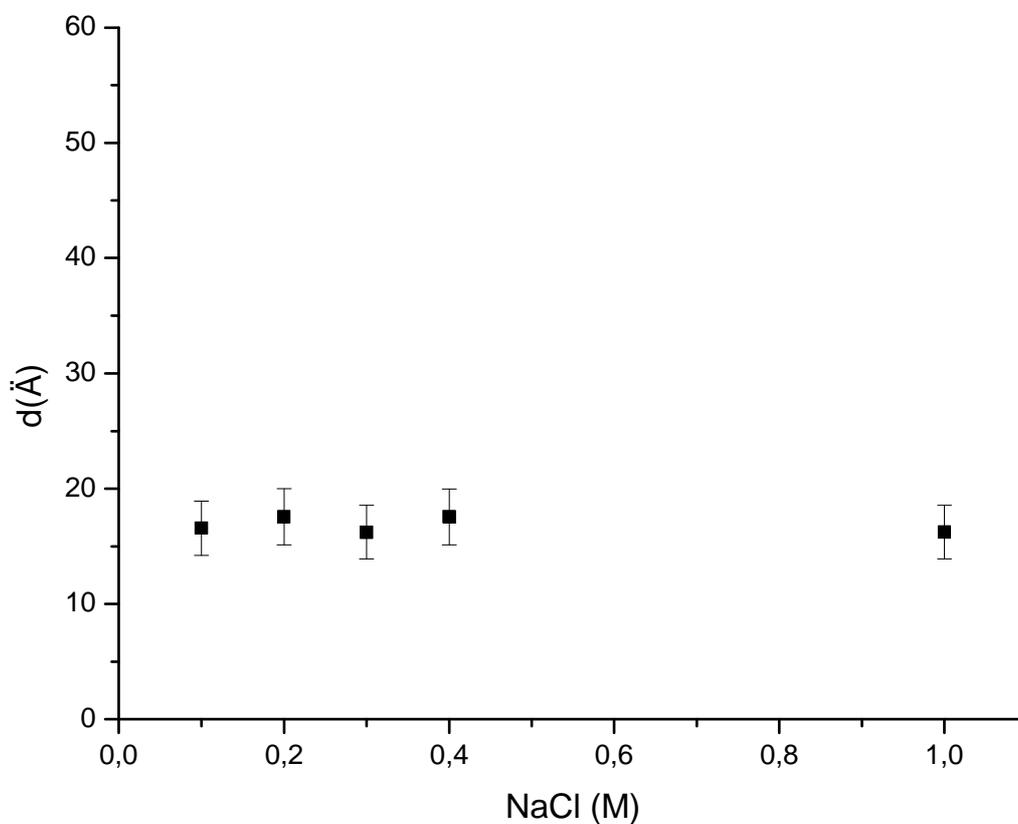


Figura VI.27 – Espaçamento d em função da adição de 0,3 M de KCl em variadas concentrações de NaCl.

Tabela VI.11 – valores para KCl fixo em 0,3M e NaCl entre 0,1 e 1,0 M

KCl fixo 0,3, NaCl (M)	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
0,1	16,7	16,5	16,5	16,6	2,4
0,2	17,8	17,5	17,4	17,6	2,4
0,3	16,2	16,2	16,2	16,2	2,3
0,4	17,7	17,6	17,4	17,6	2,4
1	16,4	16,2	16,1	16,2	2,3

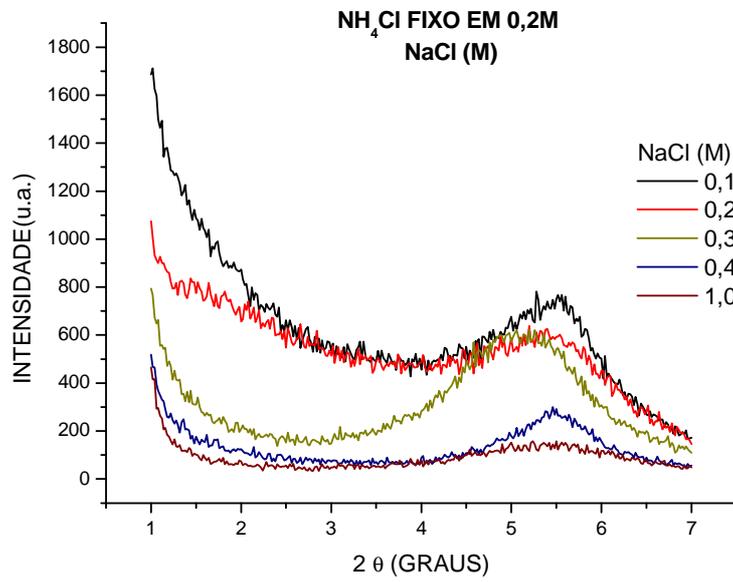


Figura VI.28 - Intensidade contra posição angular

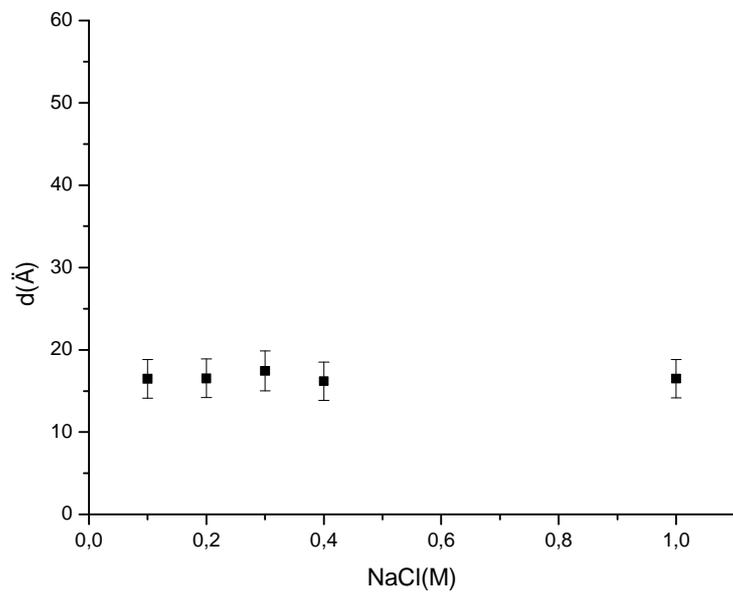
Figura VI.29 - espaçamento d em função da adição de 0,2 M de NH₄Cl em variadas concentrações de NaCl.

Tabela VI.12 - valores para NH_4Cl fixo em 0,2M e NaCl entre 0,1 e 1,0 M

NH_4Cl FIXO 0,2; NaCl (M)	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
0,1	16,5	16,4	16,5	16,5	2,3
0,2	16,5	16,6	16,6	16,5	2,3
0,3	17,4	17,4	17,5	17,4	2,4
0,4	16,2	16,2	16,1	16,2	2,3
1	16,5	16,5	16,5	16,5	2,3

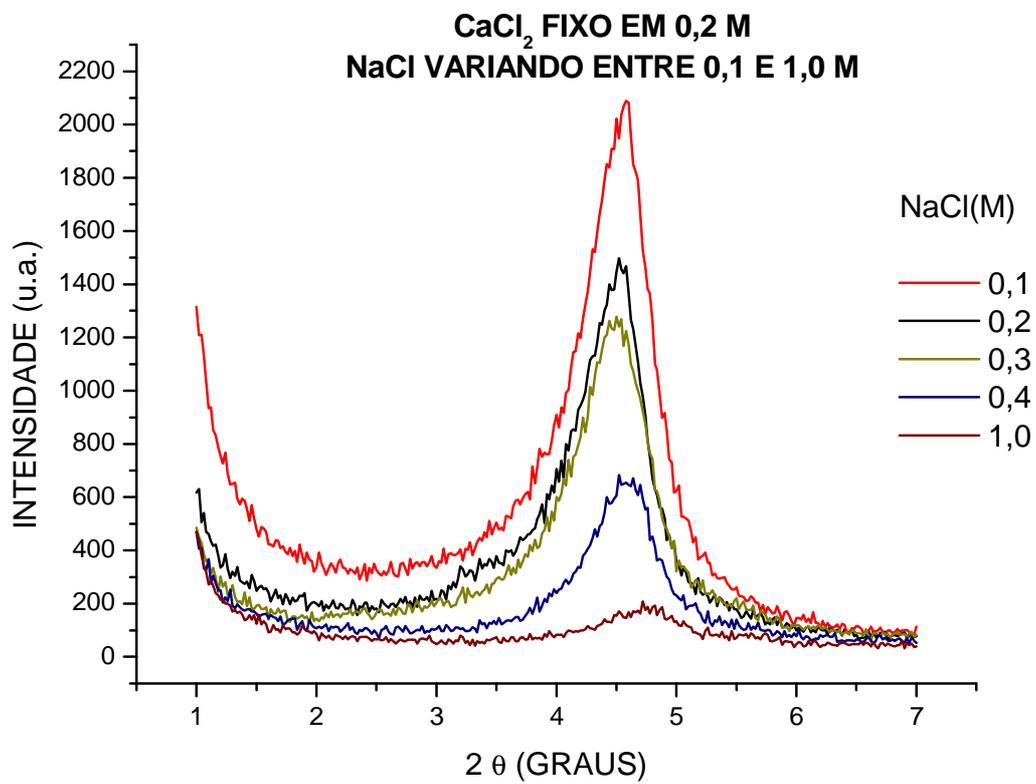


Figura VI.30 -Intensidade contra posição angular

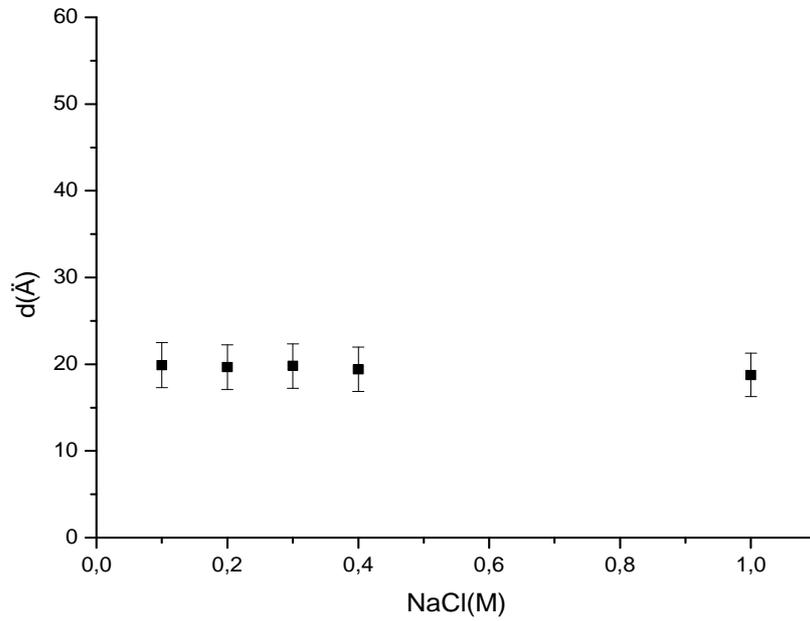


Figura VI.31 - Espaçamento d em função da adição de 0,2 M de CaCl_2 em variadas concentrações de NaCl.

Tabela VI.13 - valores para CaCl_2 fixo em 0,2N e NaCl entre 0,1 e 1,0 M

CaCl ₂ fixo 0,2 N; NaCl (M)	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
0,1	19,9	19,9	19,9	19,9	2,6
0,2	19,6	19,6	19,6	19,6	2,6
0,3	19,8	19,8	19,8	19,8	2,6
0,4	19,4	19,4	19,4	19,4	2,5
1	18,8	18,8	18,7	18,8	2,5

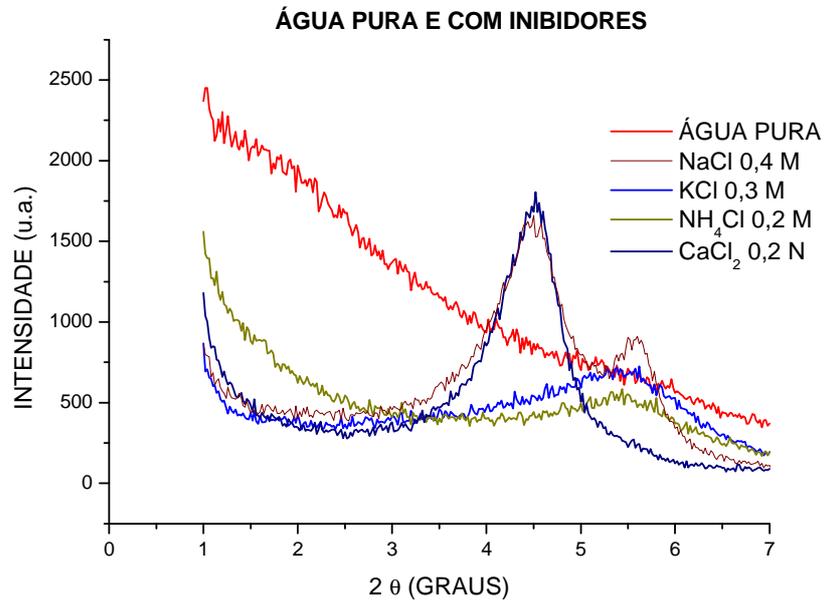


Figura VI.32 – Água pura e com inibidores

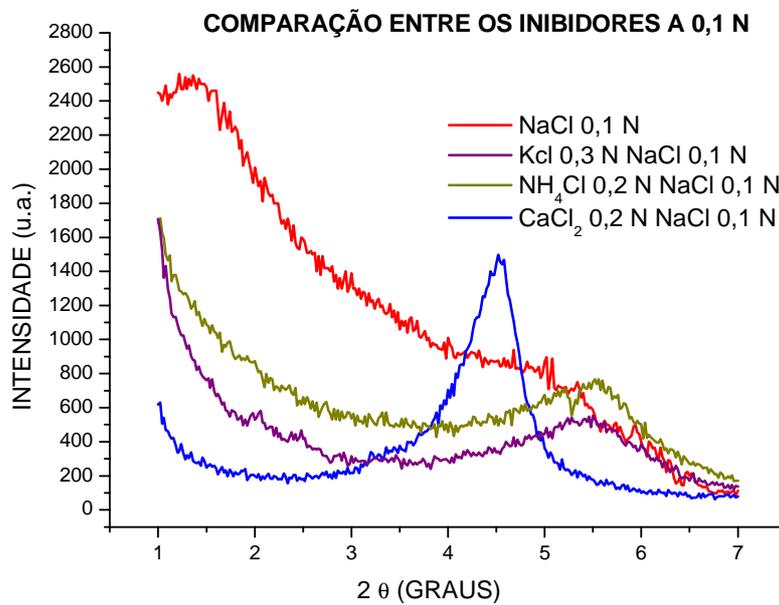


Figura VI.33 – NaCl a 0,1 M sem inibidores e com inibidores.

VI.3.8 – DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE INIBIDORES – INIBIDOR I

Avaliando o inibidor *I*, conclui-se que este atua inibindo o inchamento osmótico a partir de 7 libras por barril. E que valores maiores que este não apresentam resultados significativos (Figuras VI.34 e VI.35 e tabela VI.14) .

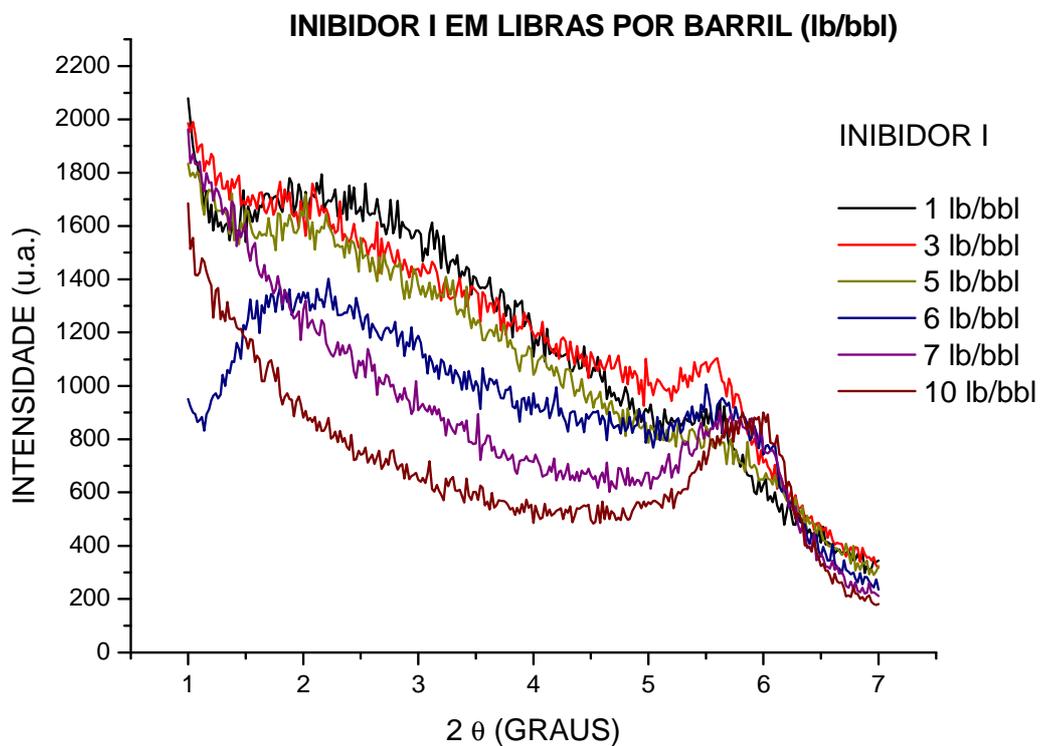


Figura VI.34 - Intensidade contra posição angular

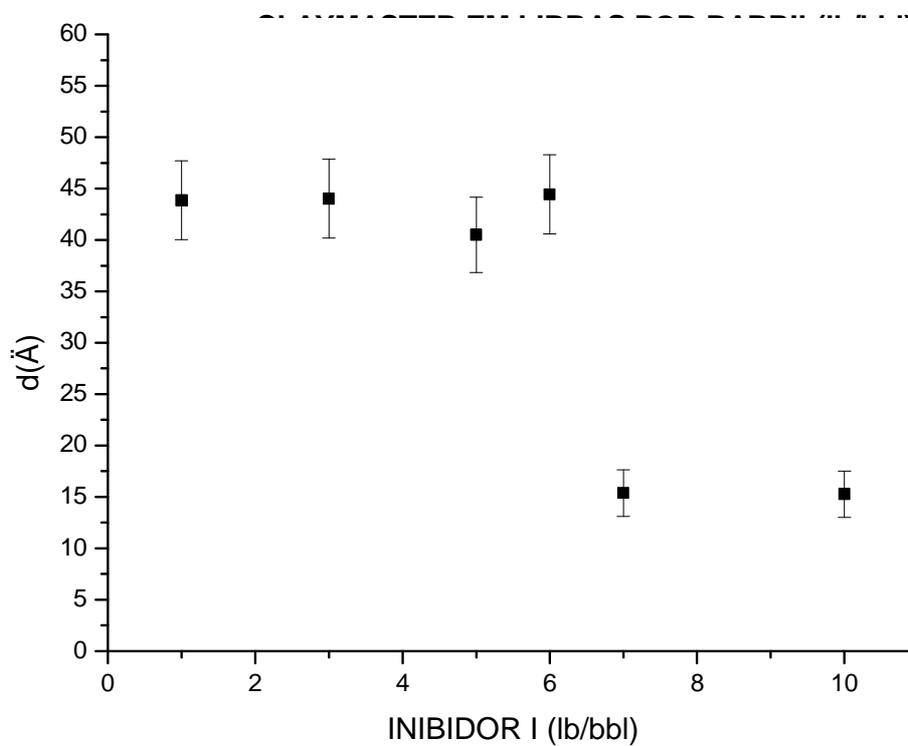


Figura VI.35 – d contra concentrações.

Tabela VI.14 – Valores para o Inibidor I.

Inibidor I (lb/bbl)	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
1	42,9	45,5	43,2	43,9	3,8
3	40,9	43,7	47,5	44,0	3,8
5	42,4	40,1	39,0	40,5	3,7
6	44,1	44,6	44,6	44,4	3,8
7	15,4	15,4	15,4	15,4	2,3
10	15,3	15,3	15,3	15,3	2,3

VI.3.9 – DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE INIBIDORES – INIBIDOR II

Avaliando o Inibidor II, conclui-se que este atua inibindo o inchamento osmótico a partir de 4 libras por barril. E que valores maiores que este não apresentam resultados significativos (Figuras VI.36 e VI.37 e tabela VI.15).

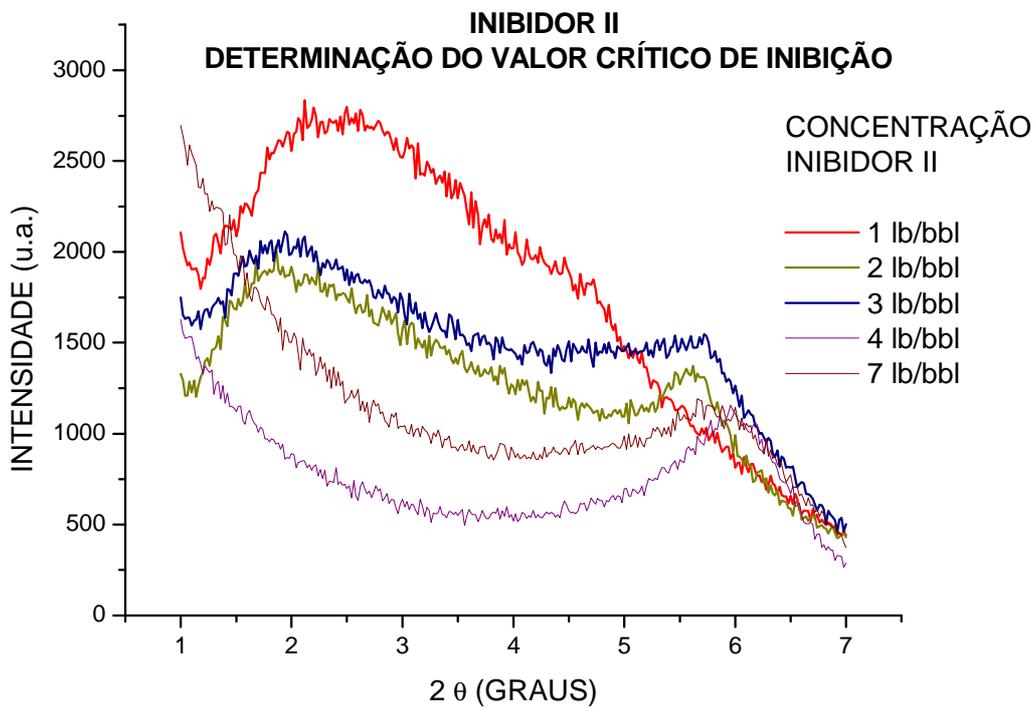


Figura VI.36 - Intensidade contra posição angular

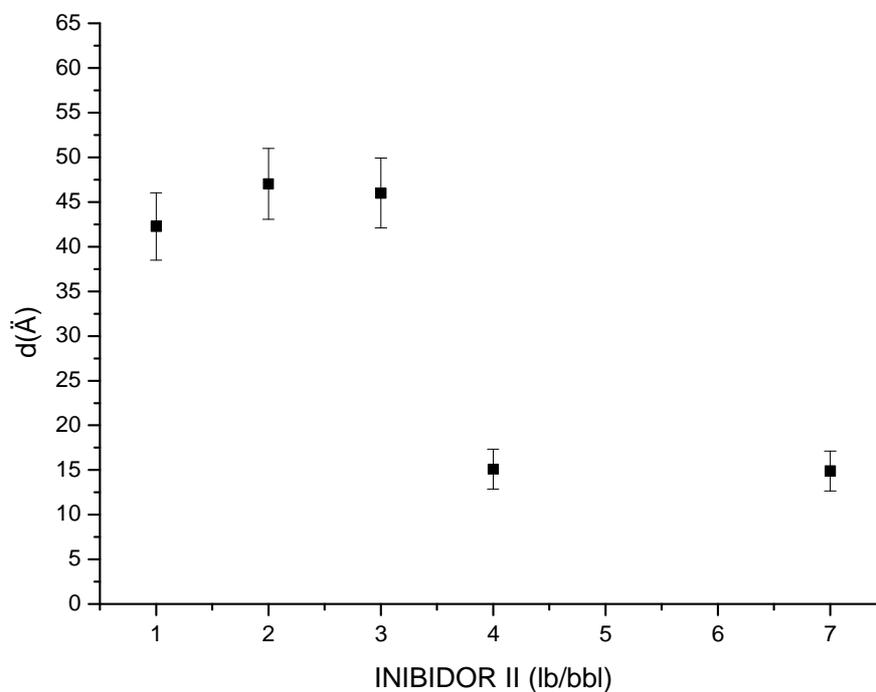


Figura VII.37 – d contra concentrações Inibidor II

Tabela VI.15 – valores para o Inibidor II

Inibidor II (lb/bbl)	Medida d (I) (Å)	Medida d(II) (Å)	Medida d (III) (Å)	Media de d (Å)	Incerteza em d (Å)
1	37,1	48,2	41,5	42,3	3,8
2	47,5	46,5	47,1	47,0	4,0
3	46,3	45,8	45,9	46,0	3,9
4	15,2	15,1	15,0	15,1	2,2
7	15,0	15,5	14,2	14,9	2,2

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

VII.1 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais permitem diversas conclusões a cerca das diversas situações propostas. A primeira delas é a comparação entre os dois métodos de preparo de amostras. Os resultados mostraram que o primeiro método de preparo das pastas é incapaz de apresentar o inchamento osmótico, portanto não se faz relevante ao estudo completo do inchamento de argilas.

O segundo método de preparo de amostras oferece como vantagem uma completa apresentação do quadro de inchamento: o inchamento osmótico e o inchamento cristalino. Como desvantagem dessa forma de preparo estão o numero de etapas do processo, o tempo de finalização de todas as etapas (entre 7 e 10 dias) e a pouca quantidade de amostra por preparo obtida no final. Porém, a técnica de difração de raios X mostrou ser uma ferramenta excelente neste tipo de estudo, uma vez que sua necessidade de pouca quantidade de amostra por análise e o tempo curto de cada ensaio possibilitam um equilíbrio entre o preparo das amostras e a aquisição de dados, tornando o processo viável.

Os resultados mostraram também que todos os tipos de sais analisados se comportavam como inibidores de inchamento a partir de um certo valor crítico, chamado *critical salt concentration*, ou concentração crítica de sal, valor no qual o inchamento osmótico dava lugar ao cristalino.

Como conclusão ainda, percebeu-se que no regime osmótico de inchamento, a quantidade de água disponível para argila é determinante no valor final alcançado: quanto mais água, mais inchada ela fica até a saturação e quanto menos água, menos inchada. No regime cristalino foi verificado que a quantidade de água não altera nos valores do espaçamento d da argila. Esta pode ser considerada como uma forma de diferenciar os dois estágios de inchamento.

Os sais inibidores usados aqui são os comumente usados em campos de exploração de petróleo. O cloreto de amônio destacou-se no que diz respeito ao espaçamento d , uma vez que este apresentou os menores resultados com o sal. O cloreto de cálcio apresentou picos muito bem definidos em relação aos demais sais.

Em matéria de concentração de uso, o cloreto de cálcio apresentou de novo ótimos resultados. Para se conseguir uma inibição completa foram precisos 0,2 N. O cloreto de amônio e o cloreto de potássio precisaram de 0,2 M e 0,3 M, respectivamente para inibição completa.

O método se mostrou eficiente em analisar produtos que possam vir a serem usados nos campos de exploração ainda que não se tenha nenhuma informação sobre os mesmos. Como os gráficos VI.32 e VI.33 mostraram, basta que se faça a análise da argila misturada ao inibidor em água pura para a determinação do seu valor crítico de operação.

Não foram usadas misturas entre os diversos sais e os produtos inibidores, pois os resultados obtidos com os sais foram satisfatórios assim como os obtidos com os produtos comerciais.

Este trabalho foi feito visando criar as condições mais extremas no que diz respeito ao inchamento de argilas. Para tal foi usado o grupo conhecido como mais problemático nos campos de exploração, a esmectita. O cátion usado pra saturação foi o sódio, que devido seu pequeno tamanho também é relacionado como parte integrante dos grandes problemas com inchamento de argilas. Portanto, quando da análise dos diversos inibidores feitas aqui, constata-se que, se condições mais próximas de um reservatório fossem obtidas, como por exemplo, amostras de argila saturadas com diversos cátions e houvesse diversos tipos de argila, como vermiculitas, ilitas, cloritas, encontrariam-se, certamente, valores diferentes para as CSC 's. Então, o ponto positivo dessas experiências foi estabelecer um limite máximo para as concentrações dos produtos usados, uma vez que, nos campos as misturas exigirão menos que as situações criadas para as análises feitas aqui.

V.2 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se o aprofundamento nos estudos sobre o inchamento de argilas, uma vez que este tema ainda é bastante complexo. Trabalhar com as diversas situações que podem ocorrer num reservatório é extremamente difícil. Seria necessária a simulação, não só de tipos de argilas de diversos grupos, nem somente a saturação com vários cátions mono e polivalentes, mas também experimentos em que pudessem ser empregados variações de pressão, temperatura e pH. Certamente, essas condições no fundo do mar são encontradas em exploração de petróleo nos oceanos.

Somente a partir da diversificação da qualidade de amostras, dos grupos e das saturações com vários tipos de cátions, da criação de uma câmara de controle de pressão, temperatura e pH, que se poderia construir um quadro mais realista para o uso de quantidades precisas de produtos inibidores. Seria possível estimar com grande precisão as concentrações de combinações de produtos em cada nível de profundidade em certas temperaturas e com o fluido apresentando um tipo específico de pH. Desta forma seria possível uma análise rápida e prática devido aos ensaios simples proporcionados pela difração de raios X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, B.D., 1987, “Desenvolvimento da Metodologia de Preparação de Amostras para Análise Difratométrica de Argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobrás”. *Geoci*, vol.1,n.2,p. 157-175, Ago/ Dez, Rio de Janeiro, Rj, Brasil.
- AZÀROFF, L.V.; and BUERGER, 1958, *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, U.S.A., Mc. Graw-hill Book Company;
- BARROSO, R.C.R.,1997. *Tomografia Computadorizada Seletiva Usando Efeitos de Interferência em Difração de Raios-X*. Tese de D. Sc.; COPPE/ UFRJ. Rio de Janeiro. R.J., Brasil.
- BARSHAD, I., 1954, “The Nature of Laticce Expansion and its Relation to Hydration in Montmorillonite and Vermiculite” *In: American Mineralogist*, v. 34, pp. 675-684.
- BRADY, E. J. and HUMISTON, G. E, 1986, *Química Geral*, L.C.T. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.,vol.1, Ed. 2.
- BUERGER, M.J., 1965, *X-Ray Crystallography: An Introduction to the Investigation of Crystals by their Diffraction of Monochromatic X-Radiation*, U.S.A. John Wiley& Sons, Inc., 6th Ed.
- CHILINGARIAN,G.V. and VORABUTR, P.,1981, *Drilling and Drilling Fluids*. Elsevier Scientific Publish Company. Amsterdam-Oxford-New York, USA.
- CIVAN, F., 1999, “Interpretation and Correlations of Clay Swelling Measurement”. S.P.E. *paper 52134 In SPE Mid-Continent Operations Symposium*, Oklahoma, March.
- CIVAN , F., 2000, “Reservoir Formation Damage-Fundamentals, Modeling, Assessment and Mitigation”. *Gulf Publishing Company*, Houston, Texas, USA.
- CIVAN, F. and KNAPP,R.M. , 1987, “Effect of Clay Swelling and Fines Migration on Formation Permeability”. S.P.E. *paper 16235 In S.P.E. Productions Operations Symposium*, Oklahoma, March.
- COELHO, M.V.C., 1998, *Tomografia Computadorizada com Raios-x: Uma Ferramenta na Análise das Interações Físico-Químicas entre as Formações Rochosas e os Fluidos de Perfuração*; Tese de M.Sc.; COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- CULLITY,B.D.I.,1956, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison–Wesley Publishing Company, Inc.

- DAVIDTZ, J. C. and LOW, P. F.,1970, "Relation Between Crystal Lattice Configuration and Swelling of montmorillonites" .*Clay and Clays Minerals*, Great Britain, v.18, pp.325-332, Feb.
- EVANS, B., and ALI, S.; 1997. "Selecting Brines and Clay Stabilizers to Prevent Formation Damage". *World Oil*, p. 65-68 (May), USA.
- FAM, M.A. and DUSSEAULT, M.B.,1998, "Borehole Stability in Shales: A Physico-Chemical Perspective". *Spe/isrm paper 47301 In SPE/ISRM Eurock '98*,Trondheim, Norway, July.
- GRIFFITHS, D.J., 1999, *Introduction to the Electrodynamics*. U.S.A. Prentice- Hall, Inc., 3rd Ed.
- GRIM, E. R., 1968, *Clay Mineralogy*, .2º Ed., Mc Graw-Hill Book Co. Inc. USA.
- HALE, A.H., and MODY, F. K.,1993, "Partially Hydrolyzed Polyacrylamide (PHPA) Mude System for Gulf of Mexico Deepwater Prospects". *SPE Paper 25180 In SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*,LA, USA, March.
- KHALIL, C.N., 1989, "Mecanismo de Estabilização de Argilominerais". *In Seminário de Completação, Restauração e Estimulação de Poços 10*, Petrobrás, Salvador, Brasil.
- KHALIL, C.N., 1992, "Estudo do Desempenho de Inibidores e Estabilizadores de Argila pelo Tempo de Permeação Capilar". *Relatório único do projeto 02.04.48*. Rio de Janeiro, CENPES, março.
- KHALIL, N.C.; BEZERRA,M.C.M.,1988, "Adsorção de Polímeros Catiônicos em Argilomineral". *CENPES/SINTEP número 674-11228*, Junho.
- KLUG, H. P., and ALEXANDER, E.L.,1974, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- KNOLL, F.G., 1999, *Radiation Detection and Measurement*, U.S.A. John Wiley & Sons, Inc., 3 rd. Ed.
- KOTZ, C.J. and TREICHEL,P. Jr., 2002, *Química e Reações Químicas*. Rio de Janeiro. LTC, v.1, Ed.4.
- MACHADO, J.C.V., 1986. "Comportamento dos Argilominerais", *Apostila do Curso de Mineralogia de Argilas ministrado no CENPES/SEM*,Bahia, Brasil.
- MADSEN, F.T. and MÜLLER- VONMOOS, M. 1989, "The Swelling Behavior of Clays". *Appl. Clay Sci.*, V.4, pp.143-156, Feb.

- MOHAN, K.K., 1996, *Water Sensitivity of Porous Media Containing Swelling Clays*. Ph.D. dissertation in Chemical Engineering,, The University of Michigan, USA.
- NICOLLI, F. C., 1997, *Método para Análise em Campo de Produtos de Corrosão atmosférica por Difração em Raios-X*. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brasil
- NORRISH, K., 1954, “The Swelling of Montmorillonite”. *Discussions Faraday Soc.*, v.18, p.120-134, Jun.
- NORRISH, K., and RAUSSEL-COLOM, J.A., 1962, “Low-angle diffractometer for studying the swelling of clay minerals”. *J.SCI. INSTRUM*, v.39, p.156-159.
- NORRISH, K., and RAUSSEL-COLOM, J.A., 1963, “ Low Angle X-Ray Diffraction Studies of the Swelling of montmorillonite and vermiculite”, *Clays and Clay Minerals* V. 10, pp 123-149.
- PIMENTA, R.C.G., 1995. *Relatório Final de Estágio*. SETRAF/ DIPILOT /CENPES/ UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brasil.
- PINTO, C.A.F., 2001, *Análise Comparativa de Perfis de Difração Obtidos com Raios-X Convencional e Luz Síncrotron*; Tese de M.Sc., COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brasil.
- RABE, C., 2003, *Estudo Experimental da Interação Folhelho - Fluido Através de Ensaios de Imersão*. Tese de D. Sc., Departamento de Engenharia Civil, PUC, Rio de Janeiro, R.J., Brasil.
- RIBEIRO, J.L.B., 2002. *Análise do Perfil de Invasão por Sólidos Componentes do Fluido de Perfuração em Arenitos Consolidados por Tomografia Computadorizada (TC) e Fluorescência de Raios-X (EDXRF)*. Tese de M. Sc.; COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brasil.
- RODRIGUES, J. A., 2004, *Introdução as Ligações Químicas*. EDUFSCAR, São Carlos, S.P, Brasil.
- SANTOS, P. S., 1989, *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Edgar Blucher, Ed. 2, cap. 26, São Paulo, Brasil.
- SHIMADZU, 2003. *Instruction Manual of Shimadzu X-Ray Diffractometer XRD-6000*, Shimadzu Corporation Surface Analysis & Semiconductor Equipment Division.

- SLADE, P. G.; QUIRK, J. P.; NORRISH, K.,1991, "Crystalline Swelling of Smectite Samples in Concentrated NaCl Solutions in Relation to Large Charge". *Clay and Clays Minerals*. V.39, n.3, p.234-238.
- SMALLEY, M.V.,1994, "Electrical Theory of Clay Swelling". *Langmuir*, vol.10, n.9 (May), pp 2884-2891.
- STAMATAKIS, E.; THAEMLITZ, C.J.; COFFIN, G.; et al, 1995, "A new Generation of Shale Inhibitors for Water-Based Muds". SPE/IADC Paper 29406 In *SPE / IADC Drilling Conference*, Amsterdam, March.
- WILCOX,R. D., FISK,Jr., J. V., and BAROID,N. L., 1984, "Filtration Method Characterizes Dispersive Properties of Shales". SPE Paper 13162, In *59th Annual Technical Conference and Exhibition*, Houston, Texas, USA, September.
- YAMAMOTO,K., JOGMEC,T.W., KIKUCHI,S., et al. ,2004, "Historical Review and Rock Mechanics Approach to Improve the Wellbore Stability in Nahr Umr Shale Formaion". SPE Paper 88782, In *11th Abu Dhabi international Petroleum Exhibition and Conference*, Abu Dhabi, U.A.E., October.
- ZHOU, Z.; GUNTER, W.D.; KADATZ, B.; CAMERON, S., 1994, "Effect of Clay Swelling on Reservoir Quality". AOSTRA / ARC / CANMET / INDUSTRY Resaerch Program In *45th annual technical meeting of the Petroleum Society of CIM*, Canada, Jun.
- ZHOU, Z.; CAMERON,S.; KADATZ, B.; GUNTER, W.D.,1996a, "Clay Swelling Diagrams :Their Applications in Formation Damage Control". SPE Paper 031123 In *SPE International Symposium on Fomation Damage Control*, Louisiana,USA, Jun.
- ZHOU, Z.; GUNTER, W.D.; KADATZ, B.; CAMERON, S., 1996b, "Effect of Clay Swelling on Reservoir Quality", *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 35, No 7, pp 18-23 (Sep).