

ESTUDO DO EFEITO DAS INTERAÇÕES ÁGUA-ARGILA NO INCHAMENTO  
DE ARGILOMINERAIS ATRAVÉS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Cintia Lugnani Gomes de Amorim

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 DOUTOR EM CIÊNCIAS  
EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Aprovada por:

---

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Regina Cely Barroso, D.Sc.

---

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

---

Prof. Hugo Reuters Schelin, D.Sc.

---

Prof. Joaquim Teixeira de Assis, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2007

AMORIM, CINTIA LUGNANI GOMES DE

Estudo do Efeito das Interações Água-Argila  
no Inchamento de Argilominerais Através da  
Difração de Raios X [Rio de Janeiro] 2007

XVII, 128 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,  
Engenharia Nuclear, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Difração de raios X
2. Argilominerais expansíveis

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*Não se deve ir atrás de objetivos fáceis. É preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços.*

*Albert Einstein*

*Dedico este trabalho ao meu esposo, Vinicius, que, com amor e dedicação, muito contribuiu em todas as etapas desta pesquisa.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, por manter firmes os meus passos e ser para mim refúgio e amparo.

Aos meus pais, Luiz e Maria, meus companheiros e grandes incentivadores na busca pelo crescimento pessoal e por novas conquistas. Embora distantes, sempre pude encontrar em vocês palavras de apoio e estímulo. À minha família, sempre presente.

Ao meu esposo, Vinicius, que me acompanhou neste trabalho desde o seu início e conduziu minha vida nos últimos quatro anos com muito carinho e dedicação.

Aos meus sogros, Fernando e Beth, que com a Vó Isa e a tia Marina tão bem me acolheram. Obrigada por seu apoio e incentivo durante todas as etapas deste projeto.

Ao professor Ricardo Tadeu Lopes, por acreditar em mim, orientar este trabalho e possibilitar a sua realização.

À professora Regina Cely Barroso, por sua orientação, amizade e confiança, especialmente nos momentos mais importantes deste trabalho.

Ao Dr. João Queiroz, pelo incentivo recebido ao longo deste projeto e por fornecer os recursos necessários para realização das pesquisas.

À Dra. Daisy Barbosa Alves, pelas orientações e discussões. Obrigada por sua paciência, enorme colaboração neste projeto e correção deste trabalho. Aos técnicos do Laboratório de DRX, Cláudia, Márcia, Rose e Alberto, que carinhosamente me acolheram e tanto ajudaram na preparação e caracterização de minhas amostras.

Às geólogas e amigas Maria do Socorro, Julice e Ana Lúcia, por sua dedicação em conseguir as amostras de argilas brasileiras e até coletá-las para mim. Sem o seu esforço e dedicação seria impossível concluir este trabalho. Ao consultor Khalil pela disponibilidade e atenção com que sempre me atendeu. Ao amigo, Marco Antonio, pelo incentivo e colaboração em todas as etapas desta pesquisa. Aos demais colegas do CENPES-PETROBRAS, que tão bem me receberam, pelo apoio e amizade.

Ao amigo Carlos André, por seu apoio e disponibilidade, pelas sugestões e discussões ao longo deste projeto.

À minha amiga Érika, pela companhia e presença em momentos importantes. Aos colegas Achilles, Marques, João Luis e Henrique por sua paciência e colaboração na confecção e nos testes com a câmara de DRX. Aos demais colegas do LIN-UFRJ, pela amizade e incentivo.

A todos que colaboraram para a realização deste trabalho.

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

ESTUDO DO EFEITO DAS INTERAÇÕES ÁGUA-ARGILA NO INCHAMENTO  
DE ARGILOMINERAIS ATRAVÉS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Cintia Lugnani Gomes de Amorim

Março/2007

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes

Regina Cely Barroso

Programa: Engenharia Nuclear

O inchamento de argilominerais é um fenômeno muito comum observado em rochas e solos sedimentares. É uma das principais causas de redução da permeabilidade em reservatórios de hidrocarbonetos. O objetivo deste trabalho é caracterizar o comportamento expansivo de uma bentonita natural e de cinco argilas de bacias petrolíferas brasileiras, induzido por soluções aquosas, como no reservatório. A difração de raios X (DRX) foi utilizada para quantificar as características expansivas das argilas em contato com soluções salinas de diferentes composições e estabilizadores de argila. Seus difratogramas apresentaram picos bem definidos a baixos ângulos, mesmo para valores de espaçamento (001) maiores que 50 Å. Dois tipos de mecanismos de inchamento dos argilominerais foram identificados: inchamento cristalino (aumento limitado da distância interplanar) e inchamento osmótico (valores elevados de distância interplanar). Foi obtido o valor da concentração de sal crítica (CSC), i.e., a concentração de sal na qual o argilomineral passa do inchamento cristalino para o osmótico. Um estudo da dinâmica do inchamento da bentonita sódica natural foi realizado medindo-se a distância interplanar dos seus argilominerais inchados ao longo de 72 horas. O método utilizado neste trabalho permite determinar a compatibilidade entre os argilominerais de reservatório e fluidos externos, avaliar o desempenho de estabilizadores de argila e evitar as condições de inchamento osmótico que podem causar redução na permeabilidade em reservatórios naturais de hidrocarbonetos.

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

EFFECT OF CLAY-WATER INTERACTIONS ON CLAY SWELLING BY X-RAY  
DIFFRACTION

Cintia Lugnani Gomes de Amorim

March/2007

Advisors: Ricardo Tadeu Lopes

Regina Cely Barroso

Department: Nuclear Engineering

Clay swelling is a very common phenomenon observed in sedimentary rocks and soils. It is one of the major causes for permeability reduction in hydrocarbon reservoirs. The aim of this work is to characterize the swelling behavior of a natural bentonite and of five clays from Brazilian petrolific basins induced by aqueous solutions, as in the reservoir. X-Ray diffraction (XRD) was used to quantify the swelling characteristics of these clays under contact with salt solutions of different compositions and clay stabilizers. Their diffractograms displayed well-defined peaks at low angles, even for (001) d-spacing values larger than 50 Å. Two types of mechanisms for clay swelling were identified: crystalline swelling (limited d-spacing increase) and osmotic swelling (large d-spacing values). The critical salt concentration (CSC) value, i.e. the salt concentration at which clay changes from crystalline to osmotic swelling, was obtained. A swelling dynamics study of a natural Na-bentonite was carried out by measuring the interplanar spacing of the swollen clay along 72 hours. The method used in this work allows one to determine the compatibility between reservoir clay minerals and foreign fluids, to evaluate the performance of clay stabilizers and to avoid the osmotic swelling conditions that can cause permeability reduction in natural hydrocarbon reservoirs.

# Índice

<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>10</b>
<b>II FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>10</b>
<i>II.1 Difração de Raios X</i> .....	<i>10</i>
II.1.1 Geometria dos Cristais.....	12
II.1.2 Lei de Bragg e os padrões de difração.....	16
II.1.3 Fenômeno de espalhamento.....	19
<i>II.2 Propriedades dos argilominerais</i> .....	<i>23</i>
II.2.1 Definição.....	23
II.2.2 Estrutura cristalina dos argilominerais.....	25
II.2.3 Classificação dos argilominerais.....	29
II.2.4 Propriedades do sistema água-argila.....	34
II.2.5 Interações água-partícula em reservatórios de petróleo.....	43
<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>45</b>
<b>III MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>45</b>
<i>III.1 Descrição das amostras</i> .....	<i>45</i>
III.1.1 Bentonita Sódica Natural (BSN).....	45
III.1.2 Argilas da Formação Calumbi.....	45
III.1.3 Argilas da Formação Açu.....	46
III.1.4 Argilas da Formação Sergi.....	47
<i>III.2 Caracterização das amostras</i> .....	<i>48</i>
III.2.1 Mineralogia das amostras por DRX.....	48
III.2.2 Capacidade de troca catiônica.....	49
<i>III.3 Preparação das amostras para a DRX</i> .....	<i>50</i>
III.3.1 Método 1.....	50
III.3.2 Método 2.....	50
<i>III.4 Difratometros de raios X</i> .....	<i>54</i>
<i>III.5 Testes realizados</i> .....	<i>56</i>
III.5.1 Teste de alinhamento do difratômetro.....	56
III.5.2 Análise do inchamento dos argilominerais por DRX.....	57
III.5.3 Dinâmica do inchamento dos argilominerais por DRX.....	58
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>59</b>



<b>IV</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>59</b>
<i>IV.1</i>	<i>Caracterização das amostras</i>	<i>59</i>
IV.1.1	Mineralogia total e de argilominerais por DRX .....	59
IV.1.2	Capacidade de troca catiônica da BSN .....	69
<i>IV.2</i>	<i>Testes no equipamento de DRX</i>	<i>71</i>
<i>IV.3</i>	<i>Análise do inchamento dos argilominerais por DRX</i>	<i>73</i>
IV.3.1	Amostras de BSN preparadas com o método 1 .....	73
IV.3.2	Amostras de BSN preparadas com o método 2 .....	76
IV.3.3	Amostras brasileiras preparadas com o método 2.....	84
<i>IV.4</i>	<i>Dinâmica do inchamento dos argilominerais por DRX</i>	<i>93</i>
<i>IV.5</i>	<i>Análise do desempenho de inibidores de argila por DRX</i>	<i>94</i>
	<b>CAPÍTULO V.....</b>	<b>102</b>
<b>V</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>102</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>105</b>
<i>V.1</i>	<i>Apêndice.1 Difractogramas das argilas brasileiras</i>	<i>105</i>
<i>V.2</i>	<i>Apêndice.2 Câmara de DRX</i>	<i>117</i>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>122</b>

## Índice de Figuras

Figura II-1 – Experimento de Max Von Laue para a difração de raios X.....	11
Figura II-2 – Padrões de difração em que os raios X aparecem como círculos concêntricos de pontos ao redor do feixe central .....	11
Figura II-3 – Célula unitária e os parâmetros de rede .....	12
Figura II-4 – Células unitárias dos arranjos cristalinos de Bravais .....	14
Figura II-5 – (a) Célula unitária do NaCl; (b) Perfil de difração do NaCl .....	17
Figura II-6 – Lei de Bragg .....	18
Figura II-7 – Modelos dos vetores campo elétrico $\mathbf{e}$ e propagação $\mathbf{k}$ para o espalhamento de raios X com radiação polarizada (a) e não- polarizada (b).....	20
Figura II-8 – Textura de argila e solos .....	24
Figura II-9 – Diagrama esquemático: (a) do tetraedro $\text{SiO}_4$ e (b) da folha tetraédrica .....	25
Figura II-10 – Diagrama esquemático: (a) do octaedro $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ e (b) da folha octaédrica.....	26
Figura II-11 – Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.....	27
Figura II-12 – Estrutura cristalina esquemática simplificada das esmectitas.....	28
Figura II-13 – Regimes de inchamento da montmorilonita em soluções de NaCl.....	35
Figura II-14 – Energia de interação mútua x distância interplanar para os dois tipos de inchamento dos argilominerais, expansão total ou expansão parcial .....	37
Figura II-15 – Tamanho relativo dos cátions em relação à região interplanar dos argilominerais.....	39
Figura II-16 –Esquema dos três tipos de interação em solução aquosa de partículas de esmectita .....	43
Figura II-17 – Mecanismos de redução de permeabilidade causados pelos argilominerais em meio poroso: (a) migração de finos; (b) inchamento dos argilominerais; (c) migração induzida por inchamento dos argilominerais .....	44
Figura III-1 – Afloramento da Formação Calumbi, na Bacia de Sergipe-Alagoas .....	46
Figura III-2 – Detalhe de um dos pontos de coleta das amostras na Bacia de Sergipe-Alagoas .....	46

Figura III-3 – Afloramento da Formação Açú, na Bacia Potiguar, RN.....	47
Figura III-4 – Afloramento da Formação Sergi, na Bacia do Recôncavo, BA.....	48
Figura III-5 – Preparação de amostras, método 2: (a) argila imersa em água destilada; (b) mistura após agitação; (c) separação da fração fina; (d) descarte de solução.....	52
Figura III-6 – Placas de Petri com amostra após a secagem (a) porção de tamanho muito pequeno e (b) de tamanho maior da fração fina da amostra. ....	52
Figura III-7 – Fração argila obtida pelo método 2 de preparação de amostra.....	53
Figura III-8 – Difratômetro XRD-6000 - Unidade principal e sistema de processamento de dados. ....	54
Figura III-9 – Vista interna da unidade principal do difratômetro XRD-6000. ....	55
Figura IV-1 – Padrão de DRX em pó desorientado da BSN.....	61
Figura IV-2 – Padrões de DRX da fração fina da BSN orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento. ....	62
Figura IV-3 – Padrão de DRX em pó desorientado da CAL3.....	62
Figura IV-4 – Padrões de DRX da fração fina da CAL3 orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento. ....	63
Figura IV-5 – Padrão de DRX em pó desorientado da CAL5.....	63
Figura IV-6 – Padrões de DRX da fração fina da CAL5 orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento. ....	64
Figura IV-7 – Padrão de DRX em pó desorientado da AÇU. ....	64
Figura IV-8 – Padrões de DRX da fração fina da AÇU orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento. ....	65
Figura IV-9 – Padrão de DRX em pó desorientado da SRG2.....	65
Figura IV-10 – Padrões de DRX da fração fina da SRG2 orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento. ....	66
Figura IV-11 – Padrão de DRX em pó desorientado da SRG5.....	66
Figura IV-12 – Padrões de DRX da fração fina da SRG5 orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento. ....	67
Figura IV-13 – Pico de $2\theta$ obtido no teste de ajuste do braço detector.....	71
Figura IV-14 – Pico de $\theta$ obtido no teste de alinhamento do porta-amostra.....	72
Figura IV-15 – Método 1: difratogramas da BSN em soluções de NaCl.....	73
Figura IV-16 – Método 1: difratogramas da BSN em soluções de KCl.....	74
Figura IV-17 – Método 1: difratogramas da BSN em soluções de $\text{CaCl}_2$ .....	75

Figura IV-18 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de NaCl.....	77
Figura IV-19 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de KCl.....	78
Figura IV-20 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de CaCl <sub>2</sub> .....	79
Figura IV-21 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de NH <sub>4</sub> Cl.....	79
Figura IV-22 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de NaCOOH.....	80
Figura IV-23 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de KCOOH.....	80
Figura IV-24 – Variação de d(001) com a concentração de NaCl na solução.....	83
Figura IV-25 – Variação de d(001) com a concentração de KCl na solução.....	83
Figura IV-26 – Variação de d(001) com a concentração de CaCl <sub>2</sub> na solução.....	84
Figura IV-27 – Método 2: difratogramas da fração fina da CAL3 em soluções de NaCl.....	85
Figura IV-28 – Método 2: difratogramas da fração fina da CAL5 em soluções de NaCl.....	86
Figura IV-29 – Método 2: difratogramas da fração fina da AÇU em soluções de NaCl.....	88
Figura IV-30 – Método 2: difratogramas da fração fina da SRG2 em soluções de NaCl.....	90
Figura IV-31 – Método 2: difratogramas da fração fina da SRG5 em soluções de NaCl.....	91
Figura IV-32 – Dinâmica do inchamento da BSN em 0,1 M de NaCl - Método 1.....	93
Figura IV-33 – Dinâmica do inchamento da BSN em 0,1 M de NaCl - Método 2.....	93
Figura IV-34 – Difratogramas da fração fina da BSN em soluções aquosas do inibidor 1.....	94
Figura IV-35 – Padrões de DRX da fração fina da BSN em soluções de NaCl.....	95
Figura IV-36 – Padrões de DRX da fração fina da BSN em soluções de NaCl e do inibidor 1.....	96
Figura IV-37 – Difratogramas da fração fina da BSN em soluções aquosas do inibidor 2.....	97

Figura IV-38 – Difratoogramas da fração fina da BSN em soluções aquosas do inibidor 3. ....	98
Figura IV-39 – Difratoogramas da fração fina da BSN em soluções aquosas do inibidor 4. ....	98
Figura IV-40 – Difratoogramas da fração fina da SRG2 em soluções aquosas do inibidor 1. ....	100
Figura V-1 – Difratoogramas da fração fina da CAL3 em soluções de KCl.....	105
Figura V-2 – Difratoogramas da fração fina da CAL3 em soluções de CaCl <sub>2</sub> .....	105
Figura V-3 – Difratoogramas da fração fina da CAL3 em soluções de NaCOOH. ....	106
Figura V-4 – Difratoogramas da fração fina da CAL3 em soluções de KCOOH. ....	106
Figura V-5 – Difratoogramas da fração fina da CAL5 em soluções de KCl.....	107
Figura V-6 – Difratoogramas da fração fina da CAL5 em soluções de CaCl <sub>2</sub> .....	107
Figura V-7 – Difratoogramas da fração fina da CAL5 em soluções de NaCOOH. ....	108
Figura V-8 – Difratoogramas da fração fina da CAL5 em soluções de KCOOH. ....	108
Figura V-9 – Difratoogramas da fração fina da AÇU em soluções de KCl. ....	109
Figura V-10 – Difratoogramas da fração fina da AÇU em soluções de CaCl <sub>2</sub> . ....	109
Figura V-11 – Difratoogramas da fração fina da AÇU em soluções de NaCOOH.....	110
Figura V-12 – Difratoogramas da fração fina da AÇU em soluções de KCOOH.....	110
Figura V-13 – Difratoogramas da fração fina da SRG5 em soluções de KCl.....	111
Figura V-14 – Difratoogramas da fração fina da SRG5 em soluções de CaCl <sub>2</sub> .....	111
Figura V-15 – Difratoogramas da fração fina da SRG5 em soluções de NaCOOH. ....	112
Figura V-16 – Difratoogramas da fração fina da SRG5 em soluções de KCOOH. ....	112
Figura V-17 – Difratoogramas da fração fina da SRG2 em soluções de KCl.....	113
Figura V-18 – Difratoogramas da fração fina da SRG2 em soluções de CaCl <sub>2</sub> .....	113
Figura V-19 – Difratoogramas da fração fina da SRG2 em soluções de NaCOOH. ....	114
Figura V-20 – Difratoogramas da fração fina da SRG2 em soluções de KCOOH. ....	114
Figura V-21 – Difratoogramas da fração fina da SRG2 em soluções do inibidor 2.....	115
Figura V-22 – Difratoogramas da fração fina da SRG2 em soluções do inibidor 3.....	115
Figura V-23 – Difratoogramas da fração fina da SRG2 em soluções do inibidor 4.....	116
Figura V-24 – Variação da intensidade do pico (111) do Silício com a espessura de Kapton®. ....	118
Figura V-25 – Difratoogramas dos argilominerais de SRG2 em solução de 0,1 M de NaCl, sem Kapton®. ....	120

Figura V-26 – Difractogramas dos argilominerais de SRG2 em solução de 0,1 M de NaCl, com janela de Kapton® de 760  $\mu\text{m}$ . ..... 120

## Índice de Tabelas

Tabela II-1 – Sistemas cristalinos e respectivos parâmetros de rede das células unitárias .....	13
Tabela II-2 – Índices de Muller e a representação gráfica dos planos correspondentes .....	15
Tabela II-3 – Sistemas cristalinos e as distâncias interplanares correspondentes .....	16
Tabela II-4 – Classificação dos argilominerais simples .....	31
Tabela II-5 – Capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais .....	38
Tabela III-1 – Razão de massa fração fina:solução utilizada nas pastas, método 2. ....	53
Tabela IV-1 – Composição semiquantitativa da mineralogia total (% relativa). ....	59
Tabela IV-2 – Composição dos argilominerais (% relativa) da fração < 2 $\mu\text{m}$ . ....	60
Tabela IV-3 – Posição dos picos utilizados na quantificação dos minerais (pó). ....	67
Tabela IV-4 – Posição dos picos utilizados na quantificação dos argilominerais. ....	68
Tabela IV-5 – Posição das reflexões ( $\text{CuK}\alpha$ ) utilizadas para estimar a porcentagem de illita no interestratificado I/S da amostra glicolada .....	69
Tabela IV-6 – Concentração de cátion nas soluções de acetato de sódio. ....	70
Tabela IV-7 – Concentração de $\text{Na}^+$ nas soluções de acetato de amônio. ....	70
Tabela IV-8 – Concentração de cátions na BSN ( $\Delta\text{C}_{\text{cation}}$ ) e valor de CTC desta amostra. ....	70
Tabela IV-9 – Método 1: d(001) dos argilominerais da BSN em soluções de NaCl, KCl e $\text{CaCl}_2$ .....	75
Tabela IV-10 – Método 2: d(001) dos argilominerais da BSN em soluções de NaCl, KCl e $\text{CaCl}_2$ . ....	81
Tabela IV-11 – Método 2: d(001) dos argilominerais da BSN em soluções de $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{NaCOOH}$ , $\text{KCOOH}$ . ....	82
Tabela IV-12 – Comparação entre as CSC para os argilominerais da BSN e o percentual em massa de sal nestas soluções. ....	82
Tabela IV-13 – Valores de d(001) dos argilominerais expansivos da CAL3 nas soluções avaliadas. ....	86
Tabela IV-14 – Valores de d(001) dos argilominerais expansivos da CAL5 nas soluções avaliadas. ....	87
Tabela IV-15 – Valores de CSC para os argilominerais de CAL3 e CAL5. ....	87

Tabela IV-16 – Valores de d(001) dos argilominerais expansivos da AÇU nas soluções avaliadas. ....	89
Tabela IV-17 – Valores de CSC para os argilominerais da AÇU. ....	89
Tabela IV-18 – Valores de d(001) dos argilominerais expansivos da SRG2 nas soluções avaliadas. ....	92
Tabela IV-19 – Valores de d(001) dos argilominerais da SRG5 nas soluções avaliadas. ....	92
Tabela IV-20 – Valores de CSC para os argilominerais de SRG2 e SRG5. ....	92
Tabela IV-21 – Valores de d(001) dos argilominerais da BSN em soluções aquosas de inibidores de argila.....	99
Tabela IV-22 – Valores de d(001) dos argilominerais da SRG2 em soluções aquosas dos inibidores.....	100



# Índice de Abreviaturas e Siglas

ACS	American Ceramic Society
AIPEA	Association Internationale pour l'Étude des Argiles
CENPES-PETROBRAS	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
CSC	Concentração de sal crítica
CTC	Capacidade de troca catiônica
d(001)	Distância interplanar do plano 001
DRX	Difração de raios X
ICDD	International Centre for Diffraction Data
LIN	Laboratório de Instrumentação Nuclear
BSN	Amostra de Bentonita Sódica Natural
CAL3	Amostra da argila Calumbi 3
CAL5	Amostra da argila Calumbi 5
SRG2	Amostra da argila Sergi 2
SRG5	Amostra da argila Sergi 5

# CAPÍTULO I

## Introdução

A difração de raios X (DRX) é uma técnica analítica não destrutiva amplamente empregada em diversas áreas do conhecimento e uma das mais importantes ferramentas de análise de estruturas e caracterização de materiais utilizada pela indústria e por grupos de pesquisa em todo o mundo. Para complementar as análises de caracterização de materiais, a DRX vem sendo empregada juntamente com outras técnicas, como a fluorescência de raios X, a espectroscopia, a radiografia e a tomografia computadorizada<sup>[1]</sup>.

A indústria petrolífera, em seus centros de pesquisa, também faz uso da DRX, tanto para caracterização de amostras de solo, rochas e materiais dos reservatórios de hidrocarbonetos, como para avaliação de fluidos e estabilizadores empregados em operações nos poços de petróleo<sup>[2]</sup>.

A exploração, o desenvolvimento e a produção de óleo são, atualmente, conduzidos, com frequência, em ambientes de águas profundas, nos quais os desafios enfrentados pela perfuração são grandes, pois suas operações podem afetar severamente a avaliação geoquímica do óleo e da rocha e as propriedades dos fluidos. A abertura de novos poços e as operações em campos de água profunda, levando em conta a perfuração, os testes de produção e a construção das instalações, resultam em um processo de custo muito elevado. Isto requer, portanto, a coleta de dados de alta qualidade sobre os fluidos e as rochas das formações atravessadas, bem como os fluidos utilizados nas operações, que permitam decisões econômicas apropriadas<sup>[3]</sup>. Grande parte dos problemas enfrentados durante a perfuração dos poços de petróleo estão associados à instabilidade causada pela interação entre as formações argilosas e o fluido utilizado para atravessá-las. As conseqüências variam desde o desmoronamento das paredes e alargamento do poço até seu completo fechamento<sup>[4]</sup>. Problemas relacionados à instabilidade do poço custam à indústria do petróleo entre 500 milhões a 1 bilhão de dólares por ano<sup>[5,6]</sup>.

Os problemas associados com a indústria do petróleo ilustram o valor do conhecimento prático dos argilominerais (número restrito de minerais que constituem as argilas). Os geólogos e engenheiros de petróleo precisam compreender os argilominerais para desenvolver, manter e administrar os reservatórios de

hidrocarbonetos. Os argilominerais podem ser da ordem de 1% de um reservatório, mas eles são os materiais mais reativos em contato com qualquer fluido nos poros da rocha. Para evitar danos à permeabilidade e à porosidade do reservatório, devem-se identificar os argilominerais na rocha do reservatório e analisar suas características. Os reservatórios danificados pela introdução de fluidos impróprios podem, às vezes, ser recuperados se os argilominerais presentes forem compreendidos<sup>[7]</sup>.

A utilização industrial e ambiental de argilas cresce a cada ano. Estima-se que, no ano de 1992, em todo o planeta foram utilizadas aproximadamente 8 milhões de toneladas de bentonita<sup>[8]</sup>. Uma das principais aplicações para a bentonita é nos fluidos de perfuração de poços pela indústria petrolífera. Entretanto, é largamente empregada como agente para suspensão e estabilização, e como agente absorvente ou clareador em muitas indústrias. Recentemente, as argilas expansíveis têm sido empregadas como barreiras projetadas em sistemas de deposição de lixo, pois esses materiais conseguem criar uma zona impermeável de melhor qualidade ao redor do lixo através do seu inchamento. Entretanto, o potencial de inchamento de solos é também considerado a principal causa de dano à construção civil: rachaduras em calçadas e pisos; danos às estruturas de ruas e estradas, condenação de edifícios e rompimento de oleodutos e linhas de esgoto<sup>[9]</sup>.

As bentonitas com presença predominante da argila montmorilonita, tanto sódica como cálcica, devido ao seu alto potencial de inchamento, podem ter um desempenho excepcionalmente bom como barreiras para depósitos de lixo radioativo. Para isto, o lixo radioativo é depositado em camadas geológicas profundas de argilas impermeáveis<sup>[10]</sup>.

Os argilominerais expansíveis ocupam um papel importante em muitos processos industriais, como a engenharia de petróleo. Durante a exploração e a produção de óleo e gás, sérios problemas são freqüentemente encontrados em formações de folhelhos (argilas laminadas ou estratificadas naturalmente), que contêm uma grande fração de argilominerais, tais como as esmectitas<sup>[6]</sup>.

Recentes mudanças nas legislações ambientais levaram a indústria de petróleo a abandonar a utilização de fluidos de perfuração à base de óleo, apesar do seu excelente desempenho técnico. Conseqüentemente, os fluidos à base de água passaram a ser utilizados. Entretanto, além dos requisitos ambientais, os fluidos de perfuração devem cumprir algumas exigências técnicas, como: estabilidade com a temperatura, boas condições hidráulicas, tolerância a contaminações, compatibilidade com os materiais e

---

com o reservatório e possibilidades de reciclagem. Os fluidos à base de água não conseguem, muitas vezes, cumprir satisfatoriamente todos esses requisitos. Uma possível solução para este problema pode ser a utilização de fluidos baseados em salmouras com formiatos (sais de sódio, potássio e cézio de ácido fórmico) que têm se mostrado tecnicamente eficiente<sup>[11]</sup>.

As argilas são materiais de importância para a engenharia geotécnica e geoambiental e no campo dos nanocompostos. Compreender a interação entre a argila e a água ou outros fluidos é importante para o uso apropriado desses materiais<sup>[12,13]</sup>.

O inchamento dos argilominerais é um fenômeno de grande importância na natureza. Ele afeta a drenagem dos solos, a hidrologia das formações geológicas, a estabilidade da fundação dos edifícios, etc<sup>[14]</sup>.

Segundo Yan<sup>[15]</sup>, o inchamento dos argilominerais está entre os mais importantes fenômenos que ocorrem na crosta terrestre, e por isso, tem sido o motivo de muitos experimentos nas últimas décadas e a causa de seu inchamento continua sendo debatida.

A montmorilonita e outros argilominerais do grupo das esmectitas são notáveis pela sua tendência em expandir-se e hidratar-se quando expostos à água. O processo de inchamento ocorre em grande parte por hidratação dos cátions trocáveis que residem entre as camadas negativamente carregadas que formam suas estruturas cristalinas. As esmectitas ocupam um papel importante em muitos sistemas ambientais e de engenharia. Por exemplo, o inchamento e as propriedades de troca iônica das esmectitas afetam o transporte e a biodisponibilidade dos nutrientes e poluentes ambientais. Essas mesmas propriedades tornam as argilas expansíveis úteis como materiais para aterro em depósitos de lixo nuclear. O inchamento da esmectita também causa conseqüências indesejadas como os danos estruturais e a degradação da estabilidade de poços em operações de perfuração petrolífera<sup>[16]</sup>.

O reparo de danos à formação é, normalmente, difícil e os custos são altos. Portanto, o ideal é prevenir o dano. Para isso, o processo inteiro (perfuração, completção e produção) precisa ser visto como um todo e inclui, também, o pré-planejamento, a execução e o seguimento do processo<sup>[17]</sup>.

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

permeabilidade ou condutividade hidráulica do meio poroso natural da formação petrolífera é normalmente denominada dano à formação, na indústria do petróleo<sup>[18]</sup>.

O declínio na descoberta de novos campos de petróleo levou as companhias de petróleo a novamente dispor recursos buscando melhor administração dos reservatórios existentes através de operações de recuperação (*recovery operations*), principalmente as operações de *waterflood*<sup>[19]</sup>. Esta operação baseia-se na perfuração de poços na região do reservatório com a injeção de fluidos, com o intuito de aumentar a pressão no reservatório e assim, expelir o óleo presente nos poços produtores. Por razões econômicas e facilidades operacionais, muitas vezes, o fluido injetado é a água do mar, o que pode causar um desequilíbrio com a água da formação petrolífera e com as rochas presentes, resultando em danos à formação.

De acordo com Jones<sup>[20]</sup>, o dano à formação resultante do inchamento e da migração dos argilominerais ocorre quando as formações são expostas à água menos salina que o fluido da formação.

A avaliação, o controle e a prevenção do dano à formação são as tarefas mais importantes a serem executadas para a exploração eficiente dos reservatórios de hidrocarbonetos<sup>[21]</sup>. O modelo para verificação de dano à formação e testes de laboratório e campo, cuidadosamente planejados podem fornecer respaldo científico e estratégias para evitar ou minimizar estes danos à formação<sup>[1]</sup>.

O inchamento dos argilominerais em reservatórios de petróleo vem sendo amplamente estudado. Experimentos de *coreflood* foram utilizados por Reed<sup>[22]</sup> e Sydansk<sup>[23]</sup> para caracterizar o efeito deste fenômeno na qualidade dos reservatórios. Neste método, a avaliação de danos de formação é obtida pelo decréscimo na permeabilidade da amostra cilíndrica (*plug*) ou por um aumento da pressão de injeção do fluido que atravessa a amostra. Este método apresenta algumas desvantagens em relação a outros métodos, pois, a quantidade de *plugs* requeridos é elevada, os ensaios podem apresentar alto custo e o tempo de cada teste também é elevado, além de depender das características da amostra e do fluido. Ngwenya<sup>[19]</sup> utilizou este método com algumas melhorias no sistema de circulação de fluxo do fluido de injeção, porém os testes levaram 6 semanas para serem concluídos, sendo os *plugs* amostras cilíndricas de 63 mm de altura por 38 mm de diâmetro.

Ochi<sup>[24]</sup> utilizou experimentos de *coreflood* para avaliar o inchamento combinando variações na salinidade do fluido e com variações na taxa de fluxo do fluido pela amostras, ou seja com velocidades de fluxo diferentes. Os resultados

mostraram que o efeito hidrodinâmico pode reduzir a permeabilidade em mais de 50%, mas é menos severo que o efeito químico com soluções de NaCl. Os testes foram realizados em períodos de 8 horas, utilizando-se amostras finas de 4 cm de diâmetro e apenas 4 mm de comprimento.

Norrish<sup>[25]</sup> utilizou a DRX para mostrar que o inchamento da montmorilonita em contato com a água, ou soluções salinas, procede primeiramente por expansão da sua estrutura cristalina devido à hidratação dos cátions das camadas interplanares e, no caso de minerais saturados com Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, ou H<sup>+</sup>, o inchamento avança pela formação de uma “dupla camada” elétrica de íons na superfície de cada folha de silicato elementar tetraédrica e resulta em separações entre as camadas da ordem de centenas de Å, ou seja, atingiria o inchamento atualmente denominado osmótico. Este trabalho é até os dias atuais referência para qualquer estudo sobre inchamento dos argilominerais e utilização da DRX com este intuito. Foster *et al.*<sup>[26]</sup> utilizaram a DRX para avaliar a expansão cristalina e o comportamento reológico de sistemas água- argilominerais através dos perfis de difração.

Norrish e Rausell-Colom<sup>[27]</sup> apresentaram, anos depois, um difratômetro de baixos ângulos, projetado para medir as distâncias interplanares dos argilominerais com inchamento, com perfis de difração de alta qualidade nesta região mais crítica para a DRX, o que permitiu uma melhor discussão dos resultados e conseqüentemente, avanços no estudo do inchamento destes minerais.

Theisen e Harward<sup>[28]</sup> apresentaram um método de preparação de amostras de argilas, utilizando pastas, ao invés de suspensões, na preparação das lâminas para identificação de argilominerais por difração de raios X. O método permitiu uma melhora significativa na relação entre a intensidade de pico e o *background*, além de permitir a visualização de picos não observados através de lâminas preparadas pelo método convencional. Embora o método apresentasse resultados semelhantes ou superiores em relação ao método convencional, os autores citaram como possível desvantagem do método utilizando pastas, a variabilidade na intensidade de lâminas duplicadas. Essa variabilidade foi atribuída às diferenças no grau de orientação e na quantidade de material na lâmina, já que o último não havia sido controlado.

Posteriormente, Viani *et al.*<sup>[14]</sup> realizaram testes para avaliar a Teoria da Dupla Camada de inchamento, aplicada aos argilominerais. Para isso, mediram a distância interplanar de um argilomineral saturado com Li<sup>+</sup> em função da pressão de inchamento, utilizando uma câmara especial colocada dentro do difratômetro e comprimida com gás

N<sub>2</sub>. Dando continuidade a esse trabalho, Low<sup>[29]</sup> apresentou dados experimentais para mostrar a relação entre a pressão de inchamento e a distância entre camadas adjacentes da esmectita se o inchamento fosse causado pelo excesso de pressão osmótica na solução entre as camadas.

Em 1996, Zhou *et al.*<sup>[2]</sup> apresentaram um trabalho com a utilização da DRX aplicada ao inchamento dos argilominerais por meio de uma célula de difração simples, com amostras úmidas (pastas de argilominerais em soluções salinas). Este método utilizava uma pequena quantidade de amostras e serviria como uma ferramenta alternativa aos experimentos de *coreflood* na caracterização do efeito de inchamento dos argilominerais na qualidade do reservatório de petróleo.

No ano seguinte, Zhou *et al.*<sup>[30]</sup> aplicaram a DRX em amostras úmidas de argilominerais expansivos através de uma célula de DRX especial, com controle de temperatura e que permitia ensaios com aplicação de altas pressões sobre a amostra. A utilização deste método permitiu determinar com eficiência os efeitos da salinidade, da composição do cátion trocável, da temperatura e da pressão, no inchamento destes minerais. Tanto o inchamento cristalino quanto o inchamento osmótico foram observados e facilmente diferenciados através dos perfis de difração obtidos. Os autores sugerem a utilização de diagramas de inchamento, construídos a partir dos perfis de difração, para a determinação da compatibilidade entre argilominerais ou folhelhos argilosos e fluidos de perfuração, completação e injeção. Este método permite também avaliar o desempenho dos estabilizadores de argila, os quais devem manter a distância interplanar dos argilominerais em valores inferiores a 20 Å.

Mohan *et al.*<sup>[18]</sup> utilizaram a técnica de Zhou *et al.*<sup>[30]</sup> para a avaliação da sensibilidade de arenitos contendo argilominerais expansíveis e não-expansíveis em presença de água, mediante a aplicação dos sais NaCl, KCl e CaCl<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que os arenitos com argilominerais expansíveis sofreram inchamento maior e a concentração de sal crítica (CSC) necessária para conter esse inchamento foi mais elevada, como se esperava, do que para o arenito constituído principalmente por argilominerais não-expansivos.

Posteriormente, Mohan *et al.*<sup>[31]</sup> utilizaram a mesma técnica de difração para avaliar os efeitos do pH (soluções ácidas) no inchamento dos argilominerais e na migração de finos devido a variações na concentração do sal. Verificou-se uma diminuição da permeabilidade da montmorilonita, porém a concentração de sal na qual ela passa do regime cristalino para o osmótico se mostrou insensível ao pH. No mesmo

ano, diminuindo a concentração de sal e utilizando a DRX, Mohan *et al.*<sup>[32]</sup> observaram as mudanças na microestrutura dos argilominerais a fim de verificar o desprendimento de finos devido a saltos descontínuos na sua distância interplanar, denominados *microquakes*. Concluiu-se que existe uma concentração de sal crítica na qual os *microquakes* ocorrem e resultam na migração de finos no meio poroso. A transição entre o regime de inchamento cristalino para o inchamento osmótico mostrou-se dependente do tipo de cátion. Foi desenvolvido um modelo matemático para prever o inchamento de esmectitas em soluções aquosas.

Em 1999, Mohan *et al.*<sup>[33]</sup> utilizaram salmouras com altas concentrações e através da DRX, concluíram que há uma redução na permeabilidade do meio poroso devido ao desprendimento de finos. Esta migração de finos é causada pelo inchamento cristalino dos argilominerais na presença de cátions monovalentes com raio aumentado por hidratação.

Guarino *et al.*<sup>[34]</sup> utilizaram técnicas de difração associadas com análise térmica diferencial e ressonância magnética nuclear para caracterizar amostras de esmectita brasileira, originárias de Campina Grande, no estado da Paraíba, e verificaram que a fração argila das amostras brasileiras eram ricas em esmectita expansiva.

Abdullah *et al.*<sup>[35]</sup> analisaram o potencial de inchamento de uma amostra expansiva compactada e para isso ela foi saturada com os sais NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, tornando-se monocatiônica. Estes testes visaram determinar a influência da estrutura dos argilominerais neste potencial. A capacidade de troca catiônica (CTC) e a área específica dos argilominerais foram determinadas para comparação com os resultados dos testes. As amostras saturadas com potássio causaram mudanças no comportamento e nas propriedades dos argilominerais, aumentando o tamanho médio das partículas e diminuindo sua área específica e também a sua CTC.

Boek *et al.*<sup>[6]</sup> desenvolveram simulações de modelamento molecular utilizando o método Monte Carlo para estudar os mecanismos microscópicos envolvidos com inchamento de esmectitas hidratadas e saturadas com lítio, sódio e potássio, para compreender o funcionamento do potássio como um inibidor de inchamento.

Para estudar o inchamento cristalino de esmectitas em soluções salinas, Shang *et al.*<sup>[36]</sup>, utilizaram a DRX de transmissão e uma célula especial para amostra líquida inserida no goniômetro do equipamento para a obtenção da distância interplanar deste argilomineral. Em seus estudos a respeito do inchamento de esmectitas, Laird *et al.*<sup>[37]</sup>



utilizaram esta mesma célula associada ao goniômetro do equipamento de DRX para análise da histerese no inchamento cristalino de amostras.

He<sup>[38]</sup> utilizou a DRX, paralelamente a outras técnicas como espectros de infravermelho, análise termogravimétrica e ressonância magnética, para estudar a variação da distância interplanar dos argilominerais expansíveis após tratamentos com polímeros.

O presente trabalho surgiu da necessidade da indústria petrolífera brasileira de pesquisas com materiais de reservatórios nacionais, que avaliem a realidade dos poços brasileiros, como analisar o comportamento dos argilominerais dos reservatórios nacionais e sua reatividade em diferentes soluções, inclusive soluções utilizadas como inibidores de inchamento. O intuito é fornecer aos pesquisadores desta indústria, informações reais e precisas, que possam contribuir para melhorias na produção e manutenção dos poços.

Os objetivos deste trabalho foram, portanto: desenvolver uma metodologia que possibilite avaliar o fenômeno de inchamento dos argilominerais em soluções aquosas utilizando a difração de raios X e identificar as soluções que provocam o seu inchamento nas rochas de poços brasileiros, podendo causar danos aos reservatórios de petróleo, e as soluções que controlam o seu inchamento.

Como inovação, este trabalho apresenta a avaliação do inchamento de argilominerais interestratificados, ou camadas mistas, abundantes nas bacias sedimentares do nordeste brasileiro, especialmente o interestratificado illita-esmectita. Este interestratificado pode apresentar composição mineralógica bastante heterogênea, resultando na necessidade de adaptações na preparação das amostras e posterior análise dos picos de DRX. As argilas brasileiras avaliadas neste trabalho foram escolhidas de acordo com a riqueza em argilominerais expansíveis e com a facilidade de coleta de amostras em campo.

A técnica de DRX convencional opera com a amostra em contato com o ar, o que seca o argilomineral, variando sua distância interplanar (d-001) e prejudicando a sua análise. A proposta deste projeto é traçar uma metodologia com a técnica de DRX em amostras úmidas, ou seja, em pastas de argilominerais em soluções aquosas, de modo a manter as características de hidratação da amostra.

O método de DRX a úmido apresenta diversas vantagens sobre os experimentos de *coreflood* e sobre a DRX convencional. Requer pequenas quantidades de amostra e pode quantificar os efeitos da solução da composição do sistema, da composição dos

---

argilominerais, da temperatura e da pressão sobre o inchamento destes minerais, além de poder ser realizado em um período de tempo menor.

Assim sendo, neste projeto foi realizado o estudo e a avaliação do fenômeno de inchamento dos argilominerais em soluções aquosas utilizando a DRX. Como este inchamento é o resultado direto do aumento da distância interplanar  $d(001)$  e da expansão do volume quando os cátions trocáveis são hidratados, as distâncias interplanares dos argilominerais podem ser quantitativamente determinadas pela difração. Portanto, pode-se afirmar que a medida do inchamento dos argilominerais pode ser quantificada pela medida da sua distância interplanar.

O presente trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira etapa foi desenvolvida a metodologia para avaliação do inchamento dos argilominerais através da DRX a úmido. Isto incluiu a definição dos métodos de preparação das amostras, a escolha das proporções de amostra e solução na confecção das pastas, a definição das soluções salinas utilizadas nas pastas e a escolha das condições de operação do difratômetro utilizado nas análises. Para validar a metodologia desenvolvida, utilizou-se a bentonita sódica natural como amostra padrão. Seu comportamento expansivo foi amplamente estudado pela comunidade científica, o que permitiu a comparação dos resultados obtidos nesta etapa do trabalho com os apresentados na bibliografia. Nesta etapa foi ainda avaliada a dinâmica do inchamento dos argilominerais da argila padrão.

Na segunda etapa, a metodologia desenvolvida foi aplicada a cinco argilas de bacias petrolíferas brasileiras. Foram necessárias algumas modificações na preparação das amostras, bem como na confecção das pastas devido à composição mineralógica das amostras.

Na terceira etapa deste trabalho, a metodologia desenvolvida para a argila padrão e as argilas brasileiras foi utilizada para avaliar o desempenho de estabilizadores comerciais de argila utilizados durante as operações de perfuração em poços petrolíferos brasileiros.

## CAPÍTULO II

### II Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos da difração de raios X aplicada a argilominerais, abrangendo a geometria dos cristais, a Lei de Bragg e os padrões de difração, o fenômeno de espalhamento e as propriedades dos argilominerais, especialmente o seu comportamento expansivo em soluções aquosas.

#### *II.1 Difração de Raios X*

Em 1894, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen passou a estudar os raios catódicos, termo utilizado na época para designar o fluxo de elétrons gerado no tubo, e em 1895, observou experimentalmente a radiação que chamou de “raios X”, por sua natureza desconhecida. Sua descoberta espalhou-se rapidamente e Röntgen foi premiado com o primeiro Prêmio Nobel de Física. Em 1896, J. J. Thomson demonstrou que os raios catódicos eram compostos por pequenas partículas carregadas negativamente, os elétrons.

Para comprovar a natureza eletromagnética dos raios X, prevista por Helmholtz, era necessário verificar se um feixe desses raios podia apresentar interferência, fenômeno exclusivo de ondas. De acordo com o alemão Max von Laue, os testes experimentais não conseguiam reproduzir a difração de raios X em fendas, porque não estavam utilizando fendas suficientemente pequenas. O comprimento de onda dos raios X seria tão minúsculo que tornava impossível produzir fendas ou trilhas tão próximas. Baseado nos estudos de Ewald sobre os cristais, Laue concluiu que sendo o comprimento de onda dos raios X comparável à distância entre os planos cristalinos, seria possível difratar um feixe de raios X atravessando um cristal. A experiência foi realizada, em 1912, pelos assistentes de von Laue, W. Friedrich e P. Knipping e, estes conseguiram obter o primeiro diagrama de difração, utilizando o sulfato de cobre. Laue formulou, então uma teoria de difração de raios X para estruturas tridimensionais (cristais), obtendo por isso, o prêmio Nobel de Física em 1912.

Ainda no ano de 1912, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg formularam uma equação extremamente simples para prever os ângulos onde seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração. Assim, conhecendo-se as distâncias interplanares, seria possível determinar a estrutura cristalina do material. Por

seu trabalho na determinação das estruturas cristalinas do cloreto de sódio (NaCl), do sulfeto de zinco (ZnS) e do diamante, pai e filho, ganharam o prêmio Nobel de Física de 1915.

Em 1914, Laue montou um experimento em que um feixe de raios X incidia em um cristal, atrás do qual era colocada uma chapa metálica, como mostra a figura II-1. Verificando o filme radiográfico, Laue observou o aparecimento de um padrão de difração em que os raios X aparecem como círculos de pontos luminosos ao redor do feixe central, como ilustra a figura II-2.

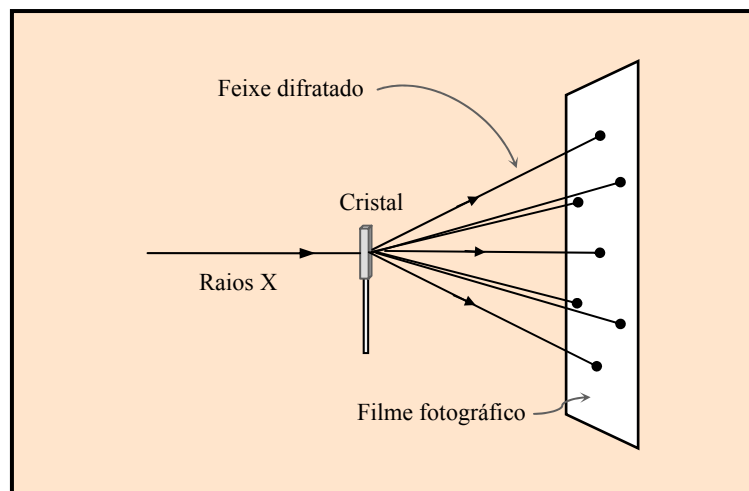


Figura II-1 – Experimento de Max Von Laue para a difração de raios X<sup>[39]</sup>.

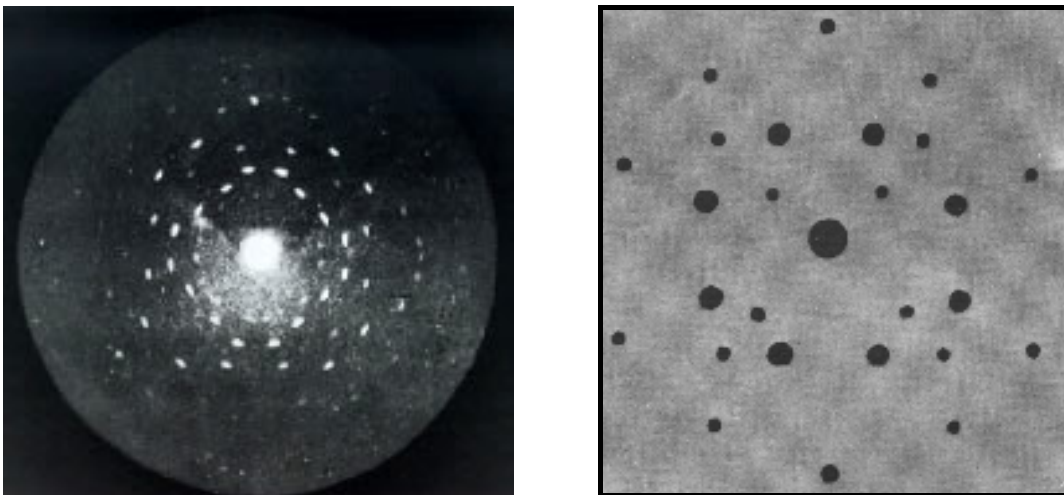


Figura II-2 – Padrões de difração em que os raios X aparecem como círculos concêntricos de pontos ao redor do feixe central<sup>[40, 41]</sup>.

A difração de raios X comprovou a natureza ondulatória dos raios X e a estrutura periódica dos cristais. Embora tenha sido utilizada para explicar o padrão de interferência dos raios X espalhados por cristais, o fenômeno de difração tem sido desenvolvido para estudar a estrutura de todos os estados da matéria e uma diversidade de materiais, incluindo metais, minerais e sólidos orgânicos simples.

### II.1.1 Geometria dos Cristais

Para compreender o processo de difração de raios X em cristais, é necessário levar em consideração alguns aspectos como: a geometria e a estrutura cristalina, sua classificação e representação<sup>[42]</sup>.

Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos ou moléculas, organizados periodicamente em uma estrutura tridimensional. A menor estrutura que representa um cristal é a célula unitária. Assim, o cristal é formado por um arranjo tridimensional das células unitárias, denominado rede cristalina. O tamanho e a forma da célula unitária são descritos pelos vetores  $a$ ,  $b$  e  $c$ , a partir de um dos vértices da célula tomado como origem e são denominados eixos cristalográficos da célula. Eles podem ser descritos através dos parâmetros de rede, ou seja, através dos comprimentos ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) e dos ângulos entre os vetores ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) representados na figura II-3.

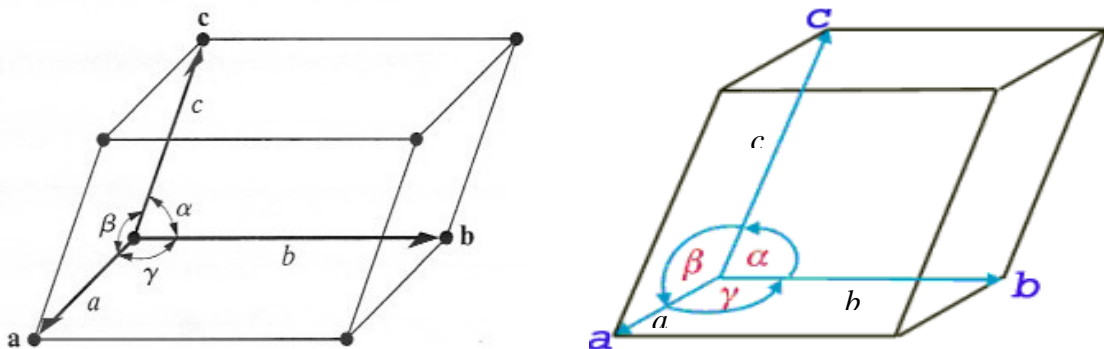


Figura II-3 – Célula unitária e os parâmetros de rede<sup>[42]</sup>.

Existem sete tipos de simetria da célula unitária e o que os diferencia é a relação entre seus parâmetros de rede. A tabela II-1 apresenta os sistemas cristalinos e os parâmetros de rede de suas células unitárias.

Tabela II-1 – Sistemas cristalinos e respectivos parâmetros de rede das células unitárias<sup>[42]</sup>.

SISTEMA CRISTALINO	PARÂMETROS DE REDE
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Baseado nesses sete sistemas, o cristalógrafo francês Bravais demonstrou, em 1948, que existem apenas 14 redes cristalinas possíveis<sup>[42]</sup>.

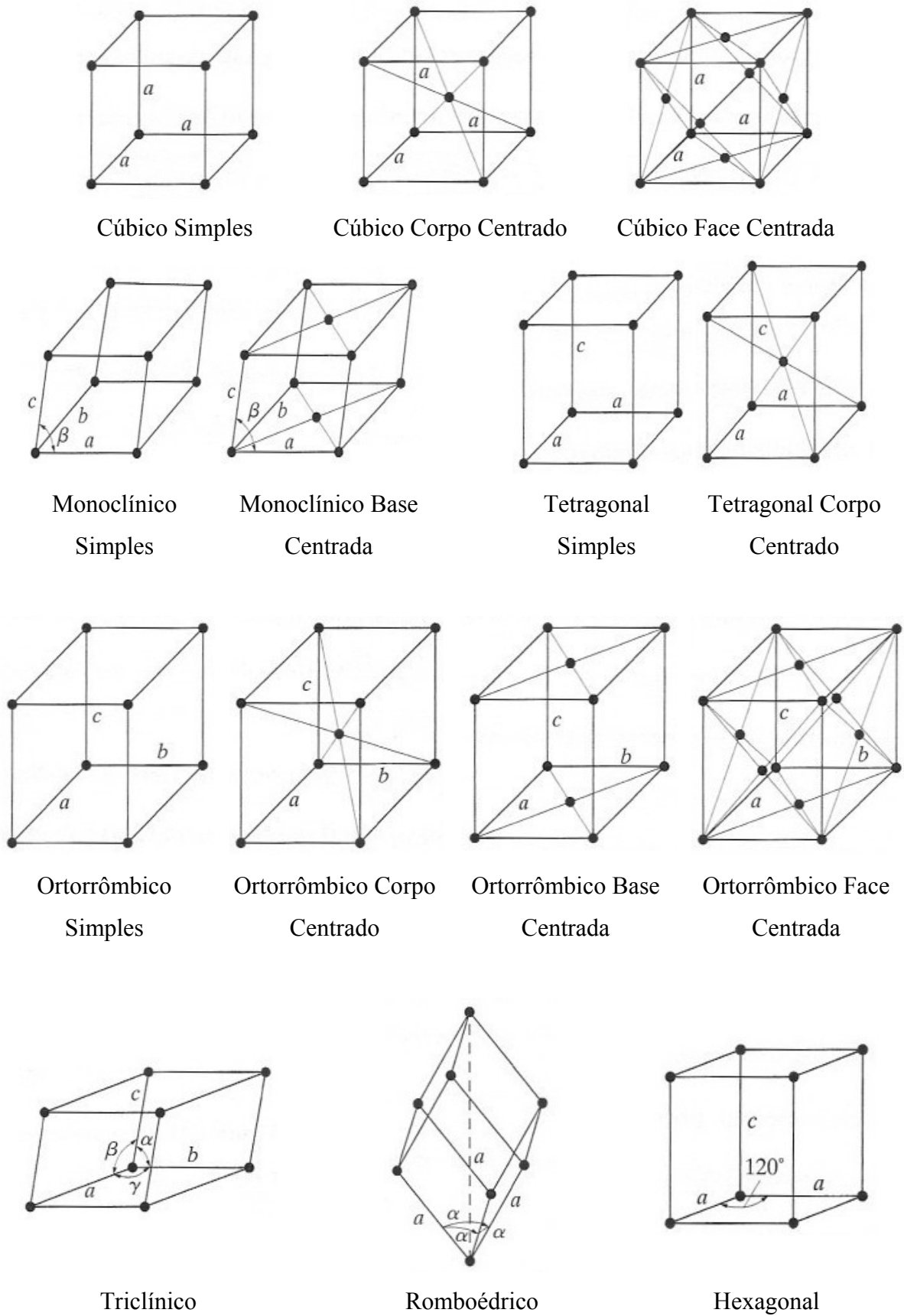


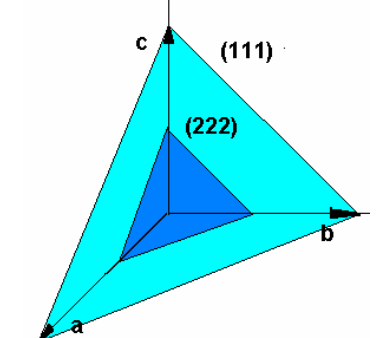
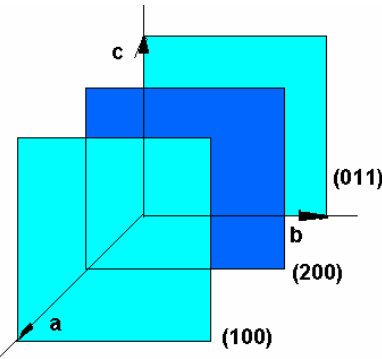
Figura II-4 – Células unitárias dos arranjos cristalinos de Bravais<sup>[42]</sup>.

Para simplificar a representação dos planos cristalinos, utiliza-se o espaço recíproco. Cada conjunto de planos é descrito por três inteiros ( $h$ ,  $k$  e  $l$ ) denominados índices de Muller. Os índices de Muller de um plano arbitrário são obtidos a partir das coordenadas fracionárias:  $u$ ,  $v$  e  $w$ , dos pontos em que o plano intercepta os eixos cristalográficos, tomando-se o recíproco desses valores:

$$(h \ k \ l) = (1/u \ 1/v \ 1/w) \quad \text{II-1}$$

A tabela II-2 apresenta exemplos dos Índices de Miller e a representação gráfica dos planos.

Tabela II-2 – Índices de Muller e a representação gráfica dos planos correspondentes<sup>[42]</sup>.

COORDENADAS <b>u</b> <b>v</b> <b>w</b>	ÍNDICES DE MILLER <b>(hkl)</b>	REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO PLANO
1   1   1	$(1/u \ 1/v \ 1/w) = (111)$	
$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$(1/u \ 1/v \ 1/w) = (222)$	
1 $\infty$ $\infty$	$(1/u \ 1/v \ 1/w) = (100)$	
$\frac{1}{2}$ $\infty$ $\infty$	$(1/u \ 1/v \ 1/w) = (200)$	

A utilização dos Índices de Miller para representação de planos é prática porque dispensa expressões geométricas e necessita apenas de três números, para representar os planos. Além disso, a inversão dos valores para a obtenção dos índices tem um significado geométrico. O plano (200) é o plano que corta a célula em duas partes



iguais, enquanto o plano (300) corta o cristal a 1/3 de sua largura e assim sucessivamente.

A distância entre os conjuntos de planos em uma rede é denominada distância interplanar e é função dos índices de Miller ( $hkl$ ) e dos parâmetros de rede ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ). Essa relação depende do sistema cristalino. Alguns exemplos estão representados na tabela II-3<sup>[42, 43, 44]</sup>.

Tabela II-3 – Sistemas cristalinos e as distâncias interplanares correspondentes<sup>[42]</sup>.

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

## II.1.2 Lei de Bragg e os padrões de difração

A difração de raios X é uma consequência do espalhamento, um processo que pode ser analisado em diferentes níveis, sendo o mais básico deles, o espalhamento de raios X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente, como será explicado posteriormente.

Quando um feixe de raios X monocromático incide em um cristal, sob diferentes ângulos, provocando espalhamento, o feixe difratado pode ser medido por um detector de raios X, posicionado adequadamente, produzindo um gráfico denominado perfil de difração ou difratograma. Este gráfico relaciona a intensidade de radiação medida pelo detector com o ângulo de espalhamento  $2\theta$ , que é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado. O difratograma é único para cada tipo de cristal e é muitas vezes

denominado como assinatura do material e o perfil de difração de uma mistura é a soma dos perfis de difração dos seus constituintes. Por essa razão, a difratometria é bastante aplicada na identificação de minérios, ligas metálicas, fármacos, produtos de corrosão, produtos de desgaste de peças, poeiras industriais, pigmentos, etc.. Além disso, ela tem a vantagem de ser rápida e não destrutiva, quando comparada com outras técnicas de análise química.

Existe uma coleção de dados de difração de raios X, publicada e revisada anualmente pelo “International Centre for Diffraction Data” (ICDD), onde se relacionam todas as fases conhecidas até a publicação. Cada padrão de difração de pó é caracterizado por um conjunto de distâncias interplanares  $d$  e suas correspondentes intensidades relativas. Como mais de uma substância pode ter o mesmo valor de  $d$  para sua linha mais intensa, e às vezes também para a segunda mais intensa, foi decidido inicialmente caracterizar cada substância por suas três linhas mais intensas.

No banco de dados do ICDD, as substâncias estão listadas em grupos de intervalos de distâncias interplanares das linhas mais intensas<sup>[45]</sup>. Dentro de cada grupo, os arquivos estão arranjados em ordem decrescente da segunda linha mais intensa. Quando várias substâncias do mesmo grupo têm a segunda linha mais intensa idêntica, a ordem decrescente da terceira linha é a utilizada.

A figura II-5 apresenta o difratograma e a célula unitária (rede cúbica de faces centradas) do NaCl, sal estudado por Bragg em suas primeiras experiências.

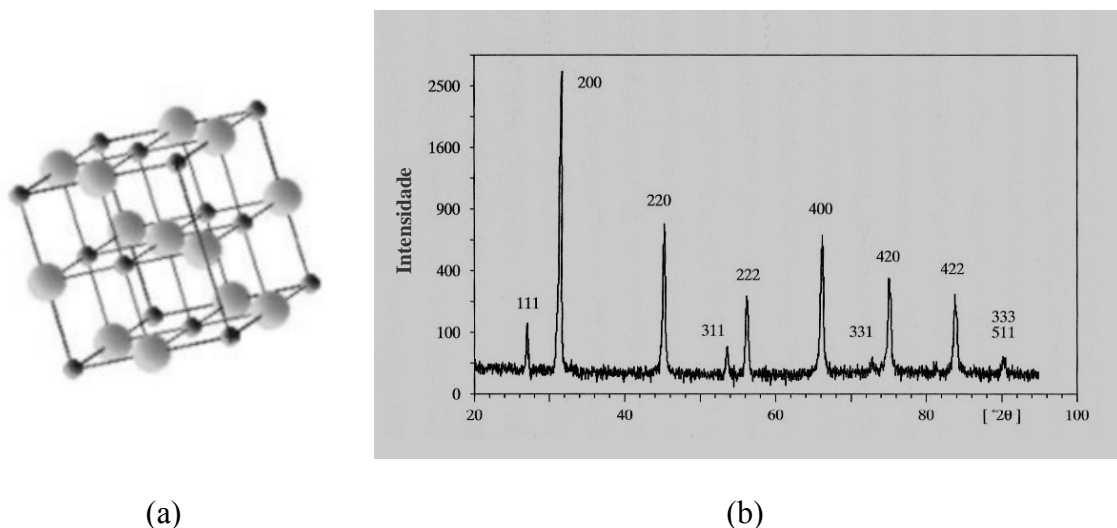


Figura II-5 – (a) Célula unitária do NaCl; (b) Perfil de difração do NaCl<sup>[39,40]</sup>.

Para a obtenção dos perfis de difração de cristais, é necessário que as ondas espalhadas interajam entre si construtivamente. Esse fenômeno é denominado interferência construtiva e ocorre quando as ondas espalhadas, por planos sucessivos de átomos em um cristal estão em fase. A figura II-6 representa esta situação. A diferença no caminho percorrido pelas ondas dentro do cristal ( $2d \sin\theta$ ) deve ser um múltiplo inteiro de comprimentos de onda. Esta condição é atendida quando um conjunto de planos desse cristal satisfaz a lei de Bragg, estabelecida pela equação II-2.

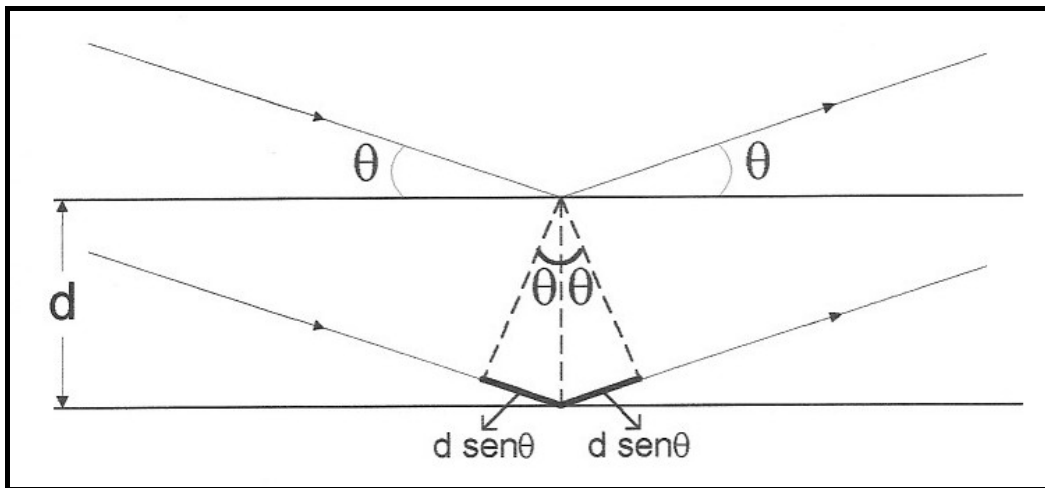


Figura II-6 – Lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin\theta; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{II-2}$$

onde: os valores de  $n$  são limitados pela condição:  $\sin\theta < 1$ , ou seja,  $\left(\frac{n\lambda}{2d} < 1\right)$ ;

$\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X difratados;

$\theta$  é o ângulo de espalhamento.

A Lei de Bragg é baseada em distâncias interplanares uniformes. Se o espaçamento entre os planos paralelos tornar-se irregular, os perfis de difração obtidos não serão bem definidos. Isto ocorre nos líquidos e em materiais amorfos, podendo ser observado também nos argilominerais que sofreram inchamento.

### II.1.3 Fenômeno de espalhamento

O fenômeno de espalhamento é consequência da interação dos fótons de raios X que incidem em um material com os elétrons da estrutura cristalina do material. O espectro da radiação espalhada é composto por uma componente de mesma energia da radiação incidente e outra com energia menor, sendo que a diferença de energia depende do ângulo de espalhamento.

O espalhamento denominado incoerente, ou inelástico, ocorre quando a radiação incide sobre o meio, interagindo com ele, modificando sua energia e seu momento linear. Devido à transferência de energia e de momento cedida pelo fóton incidente ao meio espalhador, há o surgimento de um novo fóton, com energia e momento menores. No espalhamento incoerente, também denominado Efeito Compton, a radiação espalhada não tem direção definida. A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a radiação incidente e a radiação espalhada traduz-se em ganho de temperatura, ou seja, a vibração do átomo. O espalhamento incoerente não possibilita a ocorrência de interferência entre as ondas espalhadas<sup>[46]</sup>. Embora essa componente do feixe espalhado esteja presente durante o processo, não será levada em consideração, por não contribuir com a construção do difratograma, objeto de estudo deste trabalho.

O espalhamento coerente, ou elástico, ocorre quando a radiação espalhada pelo material apresenta a mesma energia da radiação incidente, ou com variação muito pequena em relação a ela, porém com troca no momento linear. O espalhamento elástico de fótons por elétrons livres é denominado espalhamento Thomson e o espalhamento elástico de fótons por elétrons atômicos é denominado espalhamento de Rayleigh<sup>[47]</sup>. Esses dois tipos de espalhamento serão estudados nos próximos tópicos.

#### II.1.3.1 *Espalhamento Thomson*

O espalhamento Thomson é uma simplificação do espalhamento de Rayleigh, no qual a radiação eletromagnética é espalhada por um elétron em repouso, livre de qualquer campo externo e, durante o espalhamento, sujeito apenas ao campo da radiação. Os raios X são radiações eletromagnéticas e têm, portanto, um vetor campo elétrico associado a eles, podendo ser caracterizados pela energia  $h\nu$ , vetor de onda  $\mathbf{k}$  e vetor polarização  $\mathbf{e}$ . Os vetores de polarização e de propagação são normais entre si,

como mostra a figura II-7. Se um feixe de fótons tem uma orientação  $\mathbf{e}$  resultante, então o feixe é denominado polarizado. Se a orientação puder ser descrita como uma superposição linear dos vetores  $\mathbf{e}$ , o feixe é denominado linearmente polarizado<sup>[48]</sup>.

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

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

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

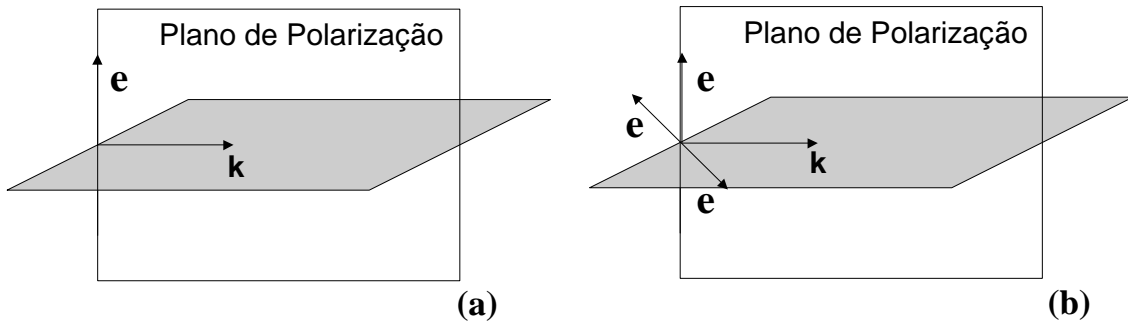


Figura II-7 – Modelos dos vetores campo elétrico  $\mathbf{e}$  e propagação  $\mathbf{k}$  para o espalhamento de raios X com radiação polarizada (a) e não-polarizada (b)<sup>[49]</sup>.

A geometria de espalhamento é mais facilmente visualizada se analisada em função do ângulo de espalhamento  $\theta$ , que é o ângulo entre os vetores  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$ , vetores de propagação dos fótons incidentes e espalhados, respectivamente. A equação II-4 descreve esta relação. Como os vetores de campo elétrico são perpendiculares aos de propagação, eles também podem ser descritos em função de  $\theta$ , conforme a equação II-5, sendo:

$$\cos\theta = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' \quad \text{II-4}$$

$$\cos\theta = \mathbf{e} \cdot \mathbf{e}' \quad \text{II-5}$$

As amplitudes para o espalhamento Thomson,  $A^{\text{Th}}$ , são dadas em função do ângulo  $\theta$  e de  $r_0$ , raio clássico do elétron, pelas equações:

$$A_{//}^{\text{Th}} = -r_0 \cos\theta \qquad A_{\perp}^{\text{Th}} = -r_0 \qquad \text{II-6}$$

Para um feixe de raios X polarizado, os vetores  $\mathbf{e}$  e  $\mathbf{e}'$  são perpendiculares entre si, portanto,  $\cos\theta = 0$ . Desta forma,  $A_{//}^{\text{Th}} = 0$  e a seção de choque, torna-se:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Th},\perp} = r_0^2 \qquad \text{II-7}$$

Quando o plano de espalhamento coincide com o plano de polarização a equação para a seção de choque é dada por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Th},//} = r_0^2 \cos^2\theta \qquad \text{II-8}$$

Para o feixe de raios X não polarizado, qualquer orientação incidente  $\mathbf{e}$  tem a mesma probabilidade de ocorrência. Portanto, a seção de choque de espalhamento é definida como sendo a metade da soma das seções dadas pelas equações II-7 e II-8, ou seja:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Th}} = \frac{1}{2} r_0^2 (1 + \cos^2\theta) \qquad \text{II-9}$$

### II.1.3.2 Espalhamento Rayleigh

Para o estudo do espalhamento por um elétron que está ligado a um núcleo, a posição do elétron deve ser substituída pela probabilidade de encontrá-lo numa determinada posição  $\rho(\mathbf{r})$ . Essa densidade de probabilidade pode ser vista como uma nuvem eletrônica, que ao interagir com a radiação incidente, absorve-a e depois a emite com a mesma energia da radiação incidente, transferindo momento para o núcleo do átomo.

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

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Rayleigh}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Th}} F^2(q) \quad \text{II-10}$$

$F(q)$  é a transformada de Fourier da densidade de carga, conhecida como fator de forma do átomo, expressa por:

$$F(q) = \int_{\text{Vol. átomo}} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r}^3 \quad \text{II-11}$$

$$\text{em que: } q = |\vec{K}|.$$

O fator de forma foi computado por diversos autores utilizando modelos atômicos e é tabelado em função da variável  $x$ , sendo  $x = 20,607 q^{[48]}$ .

As amplitudes do espalhamento Rayleigh podem ser obtidas multiplicando-se as amplitudes de Thomson por  $F(q)$ , assim:

$$A_{//}^{\text{FF}} = -r_0 F(q) \cos\theta \quad A_{\perp}^{\text{FF}} = -r_0 F(q) \quad \text{II-12}$$

A grandeza física necessária para a obtenção dos difratogramas é a intensidade da radiação espalhada. Esta grandeza é função da seção de choque, sendo:

$$I = \frac{I_0}{A} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \quad \text{II-13}$$

onde:  $I$  é a intensidade do feixe de raios X espalhado numa determinada direção  $d\Omega$ ;

$I_0$  é a intensidade do feixe de raios X incidente;

$A$  é a área do feixe incidente que atinge a amostra;

## ***II.2 Propriedades dos argilominerais***

### **II.2.1 Definição**

As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais denominados argilominerais. A argila pode ser constituída por partículas de um único argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais.

Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados contendo, em proporções diversas, ferro, metais alcalinos e alcalinos-terrosos, entre outros elementos. Apresentam como propriedades físicas peculiares, que se manifestam diferentemente nas diversas espécies: plasticidade, sorção, hidratação, solvatação, troca de íons e endurecimento acentuado quando secos ou aquecidos a temperaturas elevadas<sup>[50]</sup>.

De acordo com a presente definição, todos os argilominerais pertencem à família dos filossilicatos, portanto, contêm todas as folhas tetraédricas contínuas e bidimensionais de composição  $T_2O_5$  ( $T = Si, Al, Be...$ ); os tetraedros possuem 3 vértices comuns com os outros tetraedros constituintes das folhas, o quarto vértice pode apontar para cima ou para baixo. Dentro da unidade estrutural, as folhas tetraédricas estão unidas por intermédio de folhas octaédricas ou de grupos de cátions coordenados ou ainda de cátions individuais<sup>[50, 51]</sup>.

As argilas laminadas ou estratificadas naturalmente, são denominadas folhelhos e podem ter a mesma consistência ou textura das argilas usuais ou ser completamente adensado e duro, sendo denominado argilito<sup>[52]</sup>.

O termo argila é também empregado, como termo de granulometria, para designar uma faixa de dimensões de partículas na análise mecânica de rochas sedimentares e solos<sup>[53]</sup>. A fração argila é aquela que contém as partículas de menores diâmetros, geralmente inferiores a 4  $\mu m$ .

A bentonita, utilizada neste trabalho como argila padrão, é uma argila de granulação muito fina composta por minerais do grupo das esmectitas. A maioria dos depósitos é considerada como tendo sido formada pela alteração das partículas vítreas da cinza vulcânica ácida. As bentonitas são caracterizadas por um brilho semelhante ao de ceras ou de pérolas e por um tato untuoso. Algumas bentonitas incham naturalmente pela absorção de água, outras não incham e outras apresentam graus intermediários de inchamento<sup>[54]</sup>.



A montmorilonita é o mineral mais comum do grupo das esmectitas. Damour e Salvetat<sup>[55]</sup> propuseram o nome montmorilonita em 1847 para o mineral de Montmorillon, França, que é um silicato de alumínio hidratado. Por muitos anos a expressão montmorilonita foi utilizada como sendo o nome do grupo de argilominerais com uma rede expansível, exceto a vermiculita, e também como sendo o nome do argilomineral específico. Entretanto, para evitar possíveis confusões entre o uso geral e específico do termo, o nome esmectita foi adotado como nome do grupo a partir da reunião da AIPEA (Association Internationale pour l'Étude des Argiles) em 1975 e a expressão montmorilonita passou então a ser empregada para designar a esmectita dioctaédrica Al-Mg com a carga superficial aumentada principalmente pelas substituições Mg no lugar de Al nas posições octaédricas<sup>[56]</sup>.

De acordo com Brindley<sup>[57]</sup>, a montmorilonita é formada por placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas, com tendência a se agregarem na secagem, de diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$  e espessura podendo chegar até 10 Å.

Muitas características físicas da rocha interferem em seu comportamento expansivo na presença de água, por exemplo, a textura. Textura é um termo macroscópico para a argila sólida e é consequência da distribuição granulométrica, das formas das partículas constituintes, da orientação das partículas em relação às outras e das forças que unem as partículas entre si. A figura II-8 ilustra uma forma de descrever a textura de solos a argilas conforme são encontrados naturalmente<sup>[50]</sup>.

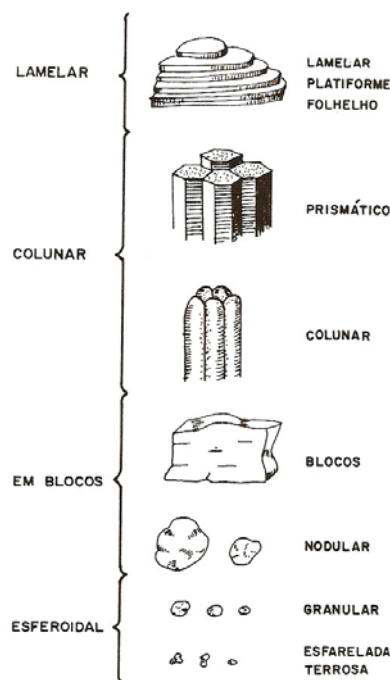


Figura II-8 – Textura de argila e solos<sup>[50]</sup>.

## II.2.2 Estrutura cristalina dos argilominerais

De acordo com as recomendações da AIPEA, a configuração estrutural dos argilominerais é descrita em termos de planos, folhas, camadas, intercadas e unidade estrutural, correspondendo, respectivamente, a partes cada vez mais espessas da estrutura dos argilominerais. O plano isolado de átomos ou íons (ou moléculas de água) é a unidade mínima. A folha é uma combinação articulada de planos; e a camada é uma combinação articulada de folhas. As camadas podem ser separadas umas das outras por cátions, cátions hidratados, moléculas orgânicas e grupos ou folhas octaédricas de hidróxidos. A associação de uma camada com o material intercadas constitui uma unidade estrutural (ou estrutura unitária)<sup>[51]</sup>.

Os argilominerais podem ser constituídos por dois tipos de folhas: tetraédricas e octaédricas. Nas folhas tetraédricas, o cátion silício está ligado a quatro átomos de oxigênio na forma de um tetraedro, conforme ilustrado na figura II-9 (a). Os tetraedros de silicato se organizam formando um arranjo hexagonal regular contínuo ao longo dos eixos cristalográficos **a** e **b**. Três átomos de oxigênio são compartilhados com os tetraedros vizinhos e o outro projeta-se na direção **c**. O arranjo é repetido indefinidamente para formar a folha tetraédrica, conforme mostra a figura II-9 (b).

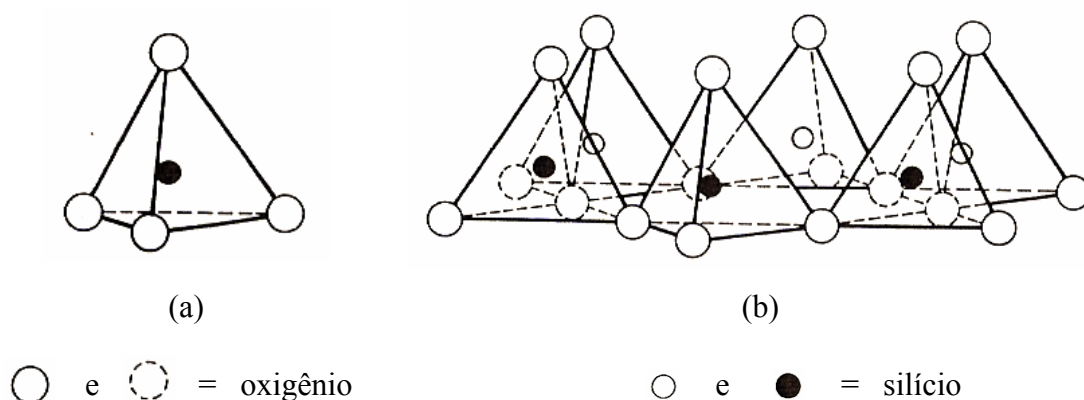


Figura II-9 – Diagrama esquemático: (a) do tetraedro  $\text{SiO}_4$  e (b) da folha tetraédrica<sup>[52]</sup>.

Nas folhas octaédricas, um cátion de alumínio, ferro ou magnésio está ligado a seis hidroxilas, originando octaedros, conforme ilustrado na figura II-10 (a). Os octaedros dispõem-se segundo um arranjo denso ao longo dos eixos **a** e **b**, formando as folhas octaédricas representadas na figura II-10 (b). Quando todas as posições

octaédricas estão ocupadas, a folha é denominada trioctaédrica. Quando somente dois terços das posições octaédricas estão ocupadas, tem-se a folha dioctaédrica.

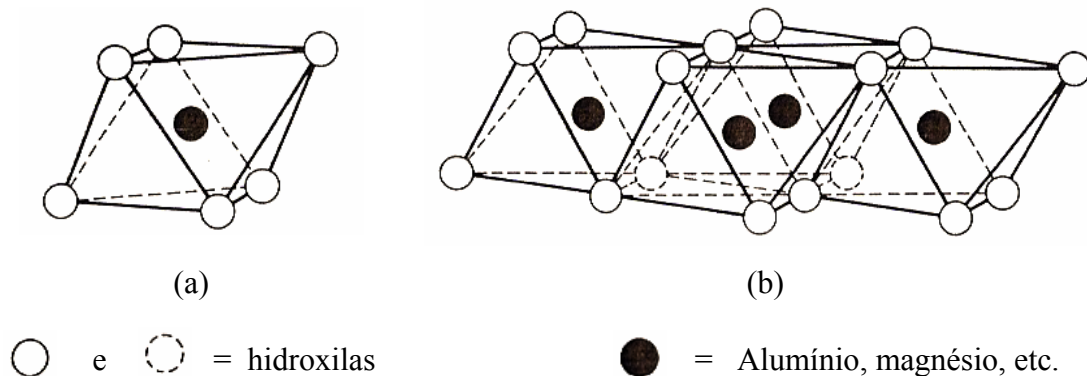
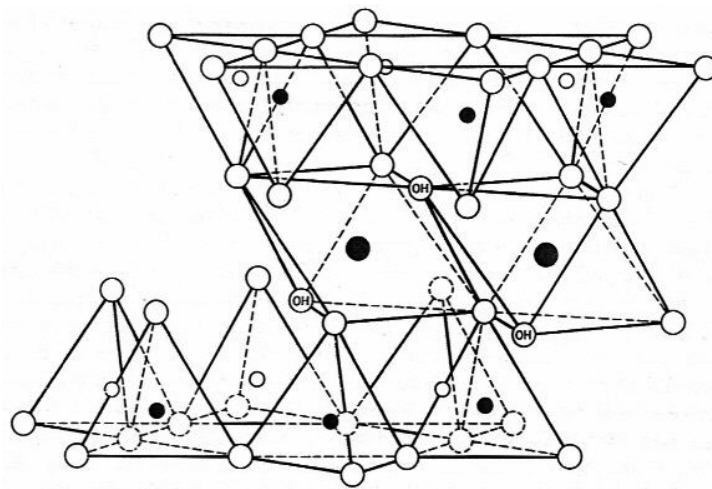


Figura II-10 – Diagrama esquemático: (a) do octaedro  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  ou  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  e (b) da folha octaédrica<sup>[52]</sup>.

Devido à simetria análoga e às dimensões praticamente idênticas entre as folhas tetraédricas e octaédricas, elas podem compartilhar átomos de oxigênio. Este empilhamento de duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica forma uma camada do tipo 2:1. A folha octaédrica ocupa a posição intermediária entre as duas folhas tetraédricas, que se orientam com os ápices dos tetraedros convergindo para a folha octaédrica, conforme ilustrado na figura II-11. Parte dos oxigênios dos tetraedros substitui as hidroxilas dos octaedros. Estas folhas são empilhadas paralelamente umas às outras na maioria dos minerais<sup>[58, 59]</sup>.

As camadas 2:1 não são eletrostaticamente neutras quando sofrem substituições isomórficas em que cátions com valências mais altas são substituídos por outros de valências mais baixas, por exemplo,  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ . Nesta situação, o excesso de carga é neutralizado por vários materiais posicionados entre as camadas, denominados materiais intercamadas<sup>[58]</sup>. Esses materiais intercamadas são normalmente cátions hidratados, que não estão fixados irreversivelmente e podem ser trocados por outros cátions.

Os flossilicatos 2:1, ou silicatos em camadas 2:1, diferem entre si nos cátions intercamadas ou cátions trocáveis: potássio nas micas (ilita), cátions hidratados nas montmorilonitas e hidróxido de magnésio nas cloritas<sup>[52]</sup>.



Cátions trocáveis  
 $nH_2O$

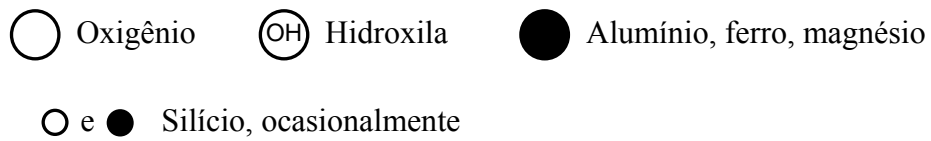
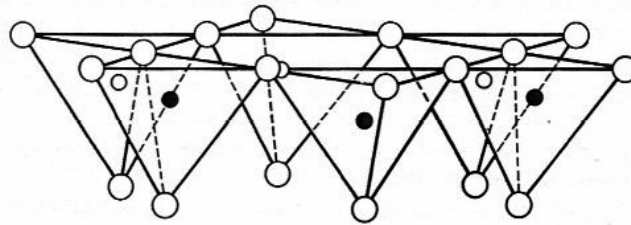


Figura II-11 – Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas<sup>[52]</sup>.

Os argilominerais do grupo das esmectitas, objeto de estudo deste trabalho, são constituídos por silicatos em camadas 2:1. Uma outra forma de representar a estrutura destes argilominerais é apresentada na figura II-12. Pode-se verificar na figura como as folhas são contínuas nas direções dos eixos cristalinos **a** e **b** e estão empilhadas umas sobre as outras, na direção **c**. Pode-se verificar ainda, a presença de cátions hidratados intercamadas.

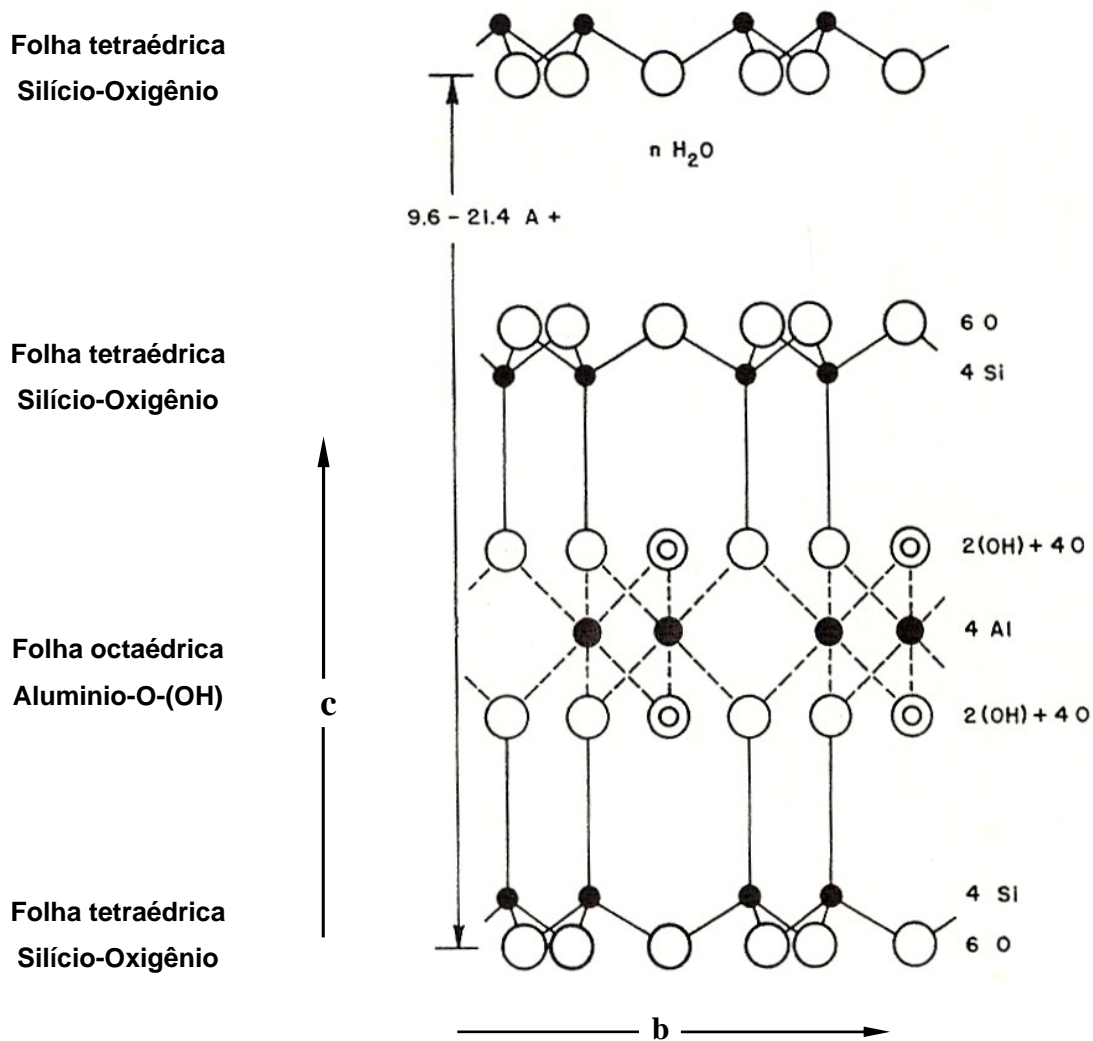


Figura II-12 – Estrutura cristalina esquemática simplificada das esmectitas<sup>[52]</sup>.

Embora os íons dentro das folhas estejam ligados entre si por ligações fortes, as folhas estão ligadas entre si por ligações mais fracas. No empilhamento das camadas 2:1, átomos de oxigênio de uma camada são adjacentes aos átomos de oxigênio da outra camada, como consequência há uma força de ligação pequena entre eles. Como as camadas sucessivas estão fracamente ligadas, camadas de água ou de moléculas polares de espessuras variáveis, podem penetrar entre elas, causando a expansão da rede na direção **c**. Portanto, a dimensão da esmectita no eixo **c** não é fixa e varia de 10 Å, quando não há nenhuma molécula polar entre as camadas, até a completa separação das camadas, deixando-as livres, quando as distâncias interplanares tornam-se superiores a 40 Å<sup>[52]</sup>.

As dimensões dos cátions trocáveis presentes entre as camadas basais determinam o valor da distância interplanar em esmectitas completamente desidratadas, aumentando este espaçamento conforme aumenta a dimensão do cátion. No caso de adsorção de moléculas polares, a distância interplanar também varia de acordo com o tamanho e a geometria da molécula polar. A espessura das camadas de água entre as camadas basais é um número inteiro de moléculas, ou seja, a camada de água tem a espessura de uma, duas, três, e etc. camadas moleculares de água. É importante ressaltar que a espessura das camadas de água intercamadas depende da natureza do cátion trocável.

Norrish<sup>[25]</sup> mostrou que para a montmorilonita sódica há um aumento inicial na distância interplanar, no eixo *c*, e depois, a completa dissociação das camadas. Em contrapartida, a montmorilonita cálcica tem uma faixa de estabilidade considerável com um espaçamento basal de 15,4 Å e não apresenta expansão substancial acima de 18 Å. Para montmorilonitas potássicas e magnesianas há apenas uma expansão muito limitada<sup>[52]</sup>.

### II.2.3 Classificação dos argilominerais

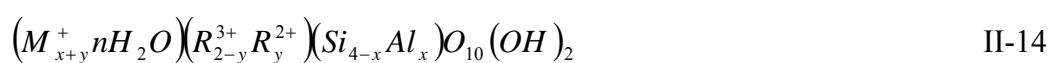
Os argilominerais podem ser divididos em simples e interestratificados. Os argilominerais simples são organizados em: grupos (utilizando-se os critérios tipo de camada e magnitude da carga residual proveniente das substituições isomórficas nas folhas), sub-grupos (com base no tipo de folha octaédrica), espécies minerais (a partir da composição química) e politipos (caracterizados pela maneira com que se processa o empilhamento das camadas<sup>[58]</sup>).

Há seis grupos de argilominerais simples: das caolinitas, das ilitas, das esmectitas, das cloritas, das vermiculitas e da sepiolita-paligorsquita. Os minerais do grupo das esmectitas, objeto de estudo deste trabalho, apresentam distância interplanar em torno de 14 a 15 Å. São formados pelo empilhamento de camadas 2:1 ao longo do eixo cristalográfico *c* e exibem várias substituições isomórficas de cátions tanto nas posições tetraédricas quanto nas octaédricas. As substituições por íons de carga menor produzem cargas negativas nas camadas constituintes que são balanceadas por cátions intercamadas, geralmente Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>. Entretanto, uma grande variedade de outros cátions, incluindo íons orgânicos, podem ser introduzidos por reações de troca<sup>[58]</sup>.

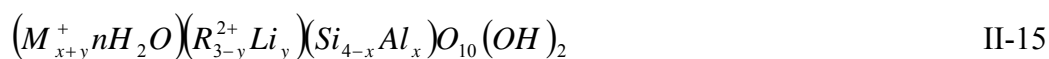
As esmectitas possuem uma grande capacidade de hidratação quando comparadas com os outros argilominerais. O conteúdo de água tende a aumentar concomitantemente com a umidade relativa, resultando num incremento acentuado do volume e na expansão do espaçamento basal destes minerais.

O termo esmectita foi consagrado para denominar o grupo, tendo em vista o uso preferencial do mesmo pela comunidade científica, durante a Reunião da AIPEA na cidade do México, em 1975.

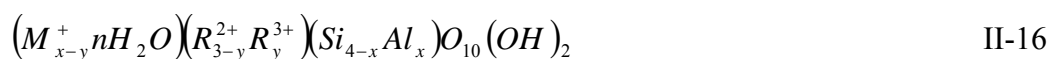
Brindley<sup>[56]</sup> resumizou as fórmulas químicas gerais para as esmectitas, expressas como:



para as esmectitas dioctaédricas e



ou



para as esmectitas trioctaédricas.

Nas fórmulas apresentadas por Brindley, os cátions intercambiáveis foram mostrados como íons monovalentes ( $M^{+}$ ), mas números equivalentes de íons de outras valências podem substituí-los. Eles foram apresentados na forma hidratada ( $nH_2O$ ), mas está incluída também a água livre posicionada intercamadas e não associada especificamente com os íons. Os íons  $R^{2+}$  são comumente Mg e Fe(II), embora outros íons como Ni e Zn possam também ocorrer nestas posições. Os íons  $R^{3+}$  mais comuns são Al e Fe(III). O Li é o único íon monovalente a entrar nas posições octaédricas<sup>[56]</sup>.

As espécies dioctaédricas mais importantes são montmorilonita, beidelita e nontrita. Todavia, minerais de composição intermediária a pelo menos duas destas espécies são comuns. As espécies trioctaédricas mais importantes são a saponita e a hectorita.

A estrutura cristalina dos argilominerais não depende somente dos tipos de camadas e do material intercamadas envolvidos, mas também da maneira com que as suas unidades estruturais se empilham umas sobre as outras<sup>[58]</sup>.

As camadas dos argilominerais unem-se por forças relativamente fracas, e em simetria alta o bastante para permitir translações e rotações entre as camadas sucessivamente empilhadas. Desta forma, são originados polítipos e politipóides das espécies de argilominerais simples<sup>[56]</sup>.

A tabela II-4 apresenta a classificação dos argilominerais simples citados anteriormente.

Tabela II-4 – Classificação dos argilominerais simples<sup>[51, 56, 60, 61, 62]</sup>.

Tipo de Camada	Material Intercamadas	Grupo	Subgrupo	Espécies
1:1	sem	Caolinitas	Dioctaédrica	Caolinita Diquita Nacrita
2:1	Cátions hidratados	Esmectitas	Trioctaédrica	Saponita Hectorita Saucinita
			Dioctaédrica	Montmorilonita Beidelita Nontronita
	Cátions hidratados ou grupos octaédricos de hidróxidos	Vermiculita	Trioctaédrica Dioctaédrica	
	Camadas octaédricas	Cloritas	Trioctaédrica	Clinocloro Chamosita
			Dioctaédrica	Donbassita
			Di-trioctaédrica	Cookeita Sudoita
Cátions hidratados	Ilitas	Dioctaédrica	Ilita Glaucolita Celadonita	
2:1 Bandas Invertidas	Cátions e água zeolítica	Sepiolita-Paligorsquita	Trioctaédrica	Sepiolita
			Dioctaédrica	Paligorsquita



Um aspecto característico dos argilominerais, bastante comum, é o número e diversidade de tipos de ordem e desordem estruturais que eles apresentam<sup>[56]</sup>. A própria folha octaédrica dioctaédrica normal já apresenta distorções consideráveis, quando comparada à folha trioctaédrica. Isto porque apenas duas das três posições octaédricas são realmente ocupadas por cátions<sup>[63]</sup>.

Segundo Brindley<sup>[56]</sup>, a substituição parcial de Si por Al nas posições tetraédricas e de Al por Mg ou Fe(II) nas posições octaédricas ocasiona um aumento considerável na malha cristalográfica destas folhas. As diferenças produzidas ocasionam desajustes na combinação das folhas quando da formação das camadas 2:1 e 1:1. Este problema é contornado por meio de distorções estruturais como a rotação dos tetraedros da folha tetraédrica. Outras deformações estruturais incluem inclinação e inversão de tetraedros, ruptura do folha octaédrica e enrolamento de camadas<sup>[58]</sup>.

Defeitos estruturais podem ainda ser causados pelo preenchimento do espaço intercamadas por diferentes cátions ou moléculas, em função da heterogeneidade na distribuição de densidade de cargas nas camadas. Isso causa uma perturbação na regularidade dos espaçamentos interplanares e desorganiza a seqüência de empilhamento das camadas<sup>[56]</sup>.

Outro fato observado no empilhamento das camadas dos argilominerais são as “falhas”, que podem ser causadas naturalmente ou por tratamentos mecânicos e térmicos<sup>[56]</sup>.

Todos estes fatores relacionados com as alterações estruturais dos argilominerais demonstram como estes minerais podem divergir da estrutura ideal dos argilominerais. Estas alterações também evidenciam as limitações analíticas na caracterização de amostras poliméricas<sup>[58]</sup>. A hidratação e, conseqüentemente, a expansão volumétrica dos argilominerais expansíveis, ressalta ainda mais estes defeitos e falhas estruturais. O resultado disso, nos perfis de DRX, é o aparecimento de picos de difração mais largos ou difusos, denominados bandas de difração.

### *II.2.3.1 Argilominerais interestratificados*

Os argilominerais interestratificados ou camadas mistas são muito comuns em rochas sedimentares e nos solos. Os argilominerais interestratificados caracterizam-se por apresentarem, em um mesmo cristal, mais de um tipo de unidades estruturais empilhadas e articuladas entre si. Portanto, estes minerais diferem dos argilominerais

simples por não possuírem material intercadas uniforme em todo o cristal e por apresentarem variações na composição química das camadas sucessivas<sup>[58]</sup>.

A interstratificação dos argilominerais ocorre porque as camadas do tipo 1:1 e 2:1, formadoras dos argilominerais, são geometricamente muito semelhantes entre si. Conseqüentemente, camadas com arranjos internos diferentes podem se empilhar facilmente, originando uma grande variedade de tipo de argilominerais interstratificados<sup>[52, 64]</sup>.

Os argilominerais interstratificados são caracterizados pelos seguintes critérios: natureza das unidades estruturais que o compõem (caolinitas, esmectitas, vermiculitas, cloritas, ilitas, sepiolita e paligorsquita); proporção de cada unidade estrutural componente (variando de 1 a 99%) e o grau de regularidade ou irregularidade na interstratificação<sup>[60, 61]</sup>.

Os minerais estratificados de dois componentes podem ser classificados em dois grupos: os formados por unidades estruturais de grupos diferentes de argilominerais (ilita-esmectita, glauconita-esmectita, mica-clorita, mica-vermiculita, clorita-vermiculita, clorita-esmectita e caolinita-esmectita) e aqueles formados por unidades estruturais de mesmo grupo (vermiculita hidratada-vermiculita desidratada, vermiculita cálcica-vermiculita potássica, entre outros). Os interstratificados formados por variedades do mesmo grupo de argilominerais simples apresentam ocorrência mais restrita na natureza<sup>[58, 64]</sup>.

Entre os interstratificados, é muito comum a ocorrência de combinações de camadas expansivas e não expansivas, como por exemplo, o interstratificado ilita-esmectita. No entanto, raramente se encontra interstratificados formados apenas por camadas não expansivas.

Quanto à seqüência no empilhamento das unidades estruturais, os interstratificados podem ser classificados como: os que apresentam interstratificação regular ou ordenada e os que exibem interstratificação irregular ou desordenada. A interstratificação regular é caracterizada pelo empilhamento periódico e bem definido de duas ou mais unidades estruturais ao longo do eixo cristalográfico *c*. Nos interstratificados desordenados, o empilhamento das camadas é irregular e conseqüentemente, a sucessão de uma unidade estrutural numa determinada posição na estrutura do cristal não fornece informação alguma a respeito da unidade estrutural adjacente<sup>[58]</sup>.

O interestratificado illita-esmectita é o mais abundante em solos e rochas sedimentares<sup>[52]</sup>. Este interestratificado é um dos principais componentes das argilas brasileiras utilizadas neste trabalho.

## II.2.4 Propriedades do sistema água-argila

As principais características e propriedades dos argilominerais relacionadas ao seu comportamento quando submetidos a atmosferas úmidas ou soluções aquosas são descritas a seguir.

### II.2.4.1 Inchamento cristalino e inchamento osmótico

Conforme visto no item II.2.2, os complexos interplanares dos argilominerais são formados pela introdução de materiais orgânicos e inorgânicos entre as suas camadas formadoras. A ligação química relativamente fraca entre as camadas, comparada à forte ligação iônica-covalente dentro das camadas facilita a sua formação. O mais comum dos materiais intercamadas é a água que está normalmente presente entre as camadas das esmectitas e vermiculitas<sup>[56]</sup>.

A presença de meio aquoso entre as camadas pode resultar num diferente tipo de complexo no qual ao invés de um espaçamento basal definido há uma contínua distribuição de distâncias interplanares. O espaçamento médio pode aumentar indefinidamente e variar linearmente com o inverso da raiz quadrada da concentração da solução e a distância entre as camadas é determinada por forças osmóticas<sup>[56]</sup>. Este fenômeno de expansão das distâncias interplanares é denominado inchamento.

Dentro de um cristal de um argilomineral expansivo, as camadas superpostas apresentam dois estágios de inchamento. No primeiro estágio, as camadas se expandem de modo discreto, ou seja, em passos correspondentes a monocamadas de água e no segundo estágio o inchamento ocorre de modo contínuo. Os dois estágios de inchamento são separados por um intervalo no qual nenhuma distância interplanar definida pode ser encontrada, denominado *microquake*<sup>[32]</sup>. A figura II-13 mostra o inchamento de uma montmorilonita sódica em soluções de NaCl obtido por Norrish<sup>[25]</sup>. Pode-se observar, a transição do inchamento cristalino para o inchamento osmótico com o aumento da concentração de sal na solução e, conseqüentemente, a descontinuidade nos valores da distância interplanar (*microquake*).

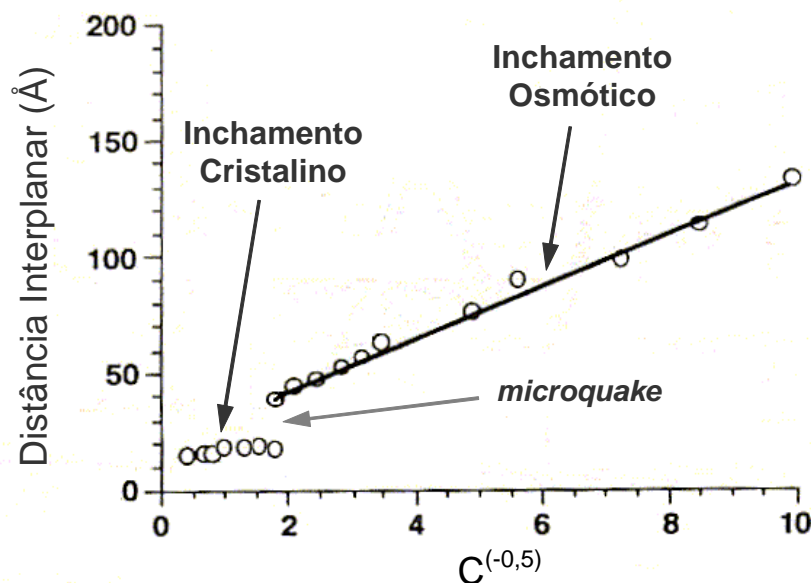


Figura II-13 – Regimes de inchamento da montmorilonita em soluções de NaCl<sup>[25]</sup>.

Em soluções salinas com alta concentração de sais, as esmectitas sofrem um pequeno aumento de volume ou inchamento, de 10 a 22 Å. Nestas soluções, as moléculas de água penetram entre as camadas da estrutura cristalina deste argilomineral e se estruturam em planos sobre a superfície da argila, forçando as camadas 2:1 a se separarem em uma série de passos discretos. Esses passos correspondem à intercalação de 1 até 4 planos de moléculas de água. Este tipo de inchamento é denominado inchamento cristalino. O inchamento cristalino é controlado pelo balanceamento entre forças eletrostáticas de atração (forças de Coulomb e de van der Waals) e as forças de expansão (forças de repulsão)<sup>[37]</sup>. A magnitude do inchamento cristalino depende da natureza dos cátions trocáveis e da estrutura cristalina do argilomineral expansível.

As esmectitas saturadas com determinados íons são capazes de inchar e atingir espaçamentos interplanares maiores que aqueles normalmente observados com complexos naturais. Este tipo de inchamento é denominado inchamento osmótico. Os aspectos essenciais deste inchamento não são apenas os grandes espaçamentos observados, mas também a natureza diferente das forças atuantes entre as camadas. Estas forças são osmóticas e resultam do balanceamento de forças eletrostáticas, forças de van der Waals e pressão osmótica dos íons interplanares. A distância intercamada

não é constante; o padrão de difração não apresenta um pico, mas uma distribuição cobrindo uma banda razoavelmente considerável de distâncias<sup>[56]</sup>.

A transição do inchamento cristalino para o osmótico é abrupta. O inchamento osmótico depende da concentração do eletrólito na solução. A separação entre as camadas dos argilominerais normalmente aumenta linearmente com o inverso da raiz quadrada da concentração do sal<sup>[56]</sup>.

Os estudos de Norrish<sup>[25]</sup> e Foster *et al.*<sup>[26]</sup> mostraram que para a montmorilonita sódica as camadas se dissociam completamente à medida em que a quantidade de água é aumentada. Norrish avaliou o inchamento de uma pequena amostra de montmorilonita em soluções salinas, diminuindo progressivamente a concentração e medindo a distância interplanar deste mineral. Os resultados mostram que o aumento do espaçamento basal é discreto e corresponde à organização progressiva das moléculas de água até 20 Å. Em seguida, o inchamento salta para 40 Å e, depois disto, aumenta rapidamente, porém linearmente com o inverso da raiz quadrada da concentração do sal.

Na região de grandes distâncias interplanares (acima de 40 Å), não ocorre um único espaçamento, mas há uma distribuição estatística, da qual se podem extrair valores médios. O sistema é, portanto, altamente irregular no que se refere às distâncias intercamadas do argilomineral. Entretanto, o paralelismo das camadas é provavelmente preservado dentro de regiões contendo um número apreciável de camadas<sup>[56]</sup>.

O inchamento osmótico depende altamente da densidade de cargas superficiais e da localização das cargas, bem como da natureza dos cátions trocáveis e da quantidade de água fornecida aos argilominerais<sup>[26]</sup>. Os minerais mais expansíveis pertencem ao grupo das esmectitas. A montmorilonita, por exemplo, possui uma carga pequena nas camadas relacionada principalmente, à substituição octaédrica do  $Mg^{2+}$  no lugar de  $Al^{3+}$ . O  $Mg^{2+}$  fica ligado a quatro tetraedros de silício-oxigênio o que por sua vez expõe 10 de seus oxigênios no plano superficial<sup>[56]</sup>.

Portanto, o inchamento da montmorilonita em contato com soluções salinas acontece primeiramente pela expansão da rede cristalina devida à hidratação dos cátions intercalados. No caso de minerais saturados com  $Na^+$ ,  $Li^+$  ou  $H^+$ , o inchamento avança através da formação de uma dupla camada elétrica de íons na superfície de cada folha de silicato e resulta em separações interplanares da ordem de centenas de Å<sup>[27]</sup>. Low<sup>[65]</sup> analisou diversos resultados de trabalhos sobre o inchamento dos argilominerais e chegou às seguintes conclusões:

a energia de interação mútua entre as camadas formadoras dos argilominerais pode ser descrita qualitativamente pelo diagrama da figura II-14;

as camadas dos argilominerais podem existir simultaneamente nos dois estados de inchamento, parcialmente expandidas ou totalmente expandidas;

camadas com expansão parcial ocupam o primeiro mínimo de energia e estão separadas por distâncias relativamente pequenas;

as camadas com expansão total estão separadas por distâncias maiores que a distância até a crista da barreira de energia;

a distância entre as camadas no estado de expansão parcial são insensíveis à pressão aplicada;

a distância entre as camadas na expansão total varia com a pressão aplicada;

as camadas saltam do primeiro mínimo de energia para a crista da barreira de energia, ou vice versa, e não são encontradas em distâncias intermediárias;

as forças atuando entre as camadas, na expansão parcial, são geralmente diferentes das forças que agem entre as camadas na expansão total.

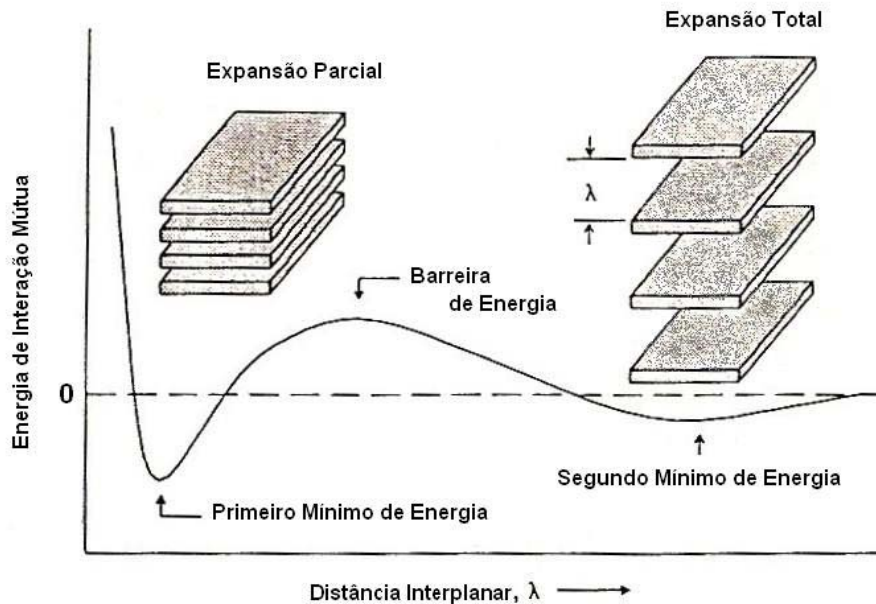


Figura II-14 – Energia de interação mútua x distância interplanar para os dois tipos de inchamento dos argilominerais, expansão total ou expansão parcial<sup>[66]</sup>.

### II.2.4.2 Capacidade de troca catiônica

Alguns argilominerais contêm sais solúveis em água que podem ter entrado na sua estrutura durante a acumulação, ou podem ter surgido posteriormente como consequência do intemperismo ou processos de alteração das argilas<sup>[52]</sup>.

As unidades estruturais dos argilominerais mantêm o balanceamento e a estabilidade das cargas catiônicas e aniônicas, fazendo com que haja uma tendência em prender os cátions metálicos sobre as superfícies interplanares para satisfazer qualquer deficiência em cargas catiônicas. O grau de atração entre a superfície basal e um cátion específico varia muito, e um cátion que apresente uma menor atração pode ser substituído por outro de atração maior<sup>[58]</sup>.

Nos argilominerais os íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina podem ser trocados através de reação química por outros íons em solução aquosa, sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina<sup>[59]</sup>. A CTC dos argilominerais e componentes orgânicos, bem como a identidade e abundância relativa dos íons trocáveis presentes, são atributos extremamente importantes dos argilominerais, pois afetam suas características e propriedades<sup>[52]</sup>.

A capacidade de troca catiônica varia de acordo com o tipo de argilomineral, conforme mostrado na tabela II-5.

Tabela II-5 – Capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais<sup>[52]</sup>.

ARGILOMINERAL	CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (meq/100 g)
Esmectita	80 a 150
Caulinita	3 a 15
Haloisita 2H <sub>2</sub> O	5 a 10
Haloisita 4H <sub>2</sub> O	40 a 50
Ilita ou clorita	10 a 40
Vermiculita	100 a 150

A CTC de um argilomineral pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas resultantes da substituição isomórfica na própria estrutura cristalina, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio ( $H^+$ ) por hidroxilas ( $OH^-$ ). Conseqüentemente, os cátions trocáveis estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as unidades estruturais. Nas esmectitas, substituições na estrutura da rede cristalina causam aproximadamente 80% da CTC total<sup>[52]</sup>. Na caulinita, o maior percentual do valor da CTC é devido, principalmente, às quebras de ligações<sup>[50]</sup>.

Os cátions podem ser agrupados segundo uma série de facilidade de substituição ou troca, mas essa série varia ligeiramente para cada argilomineral. Em seqüência decrescente tem-se, de um modo geral:  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $H_3O^+$ . A facilidade de troca varia ainda com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, com as dimensões de suas partículas, com as dimensões dos íons e sua hidratação e com a natureza do ânion<sup>[50]</sup>. A figura II-15 mostra o tamanho relativo de alguns cátions. O íon  $K^+$  é capaz de penetrar nas regiões interplanares, onde outros cátions não podem devido ao seu tamanho. Se houver uma grande predominância de um íon particular na solução, a ordem de preferência de cátions perde a validade e aquele íon força a sua entrada na estrutura do argilomineral<sup>[52]</sup>.

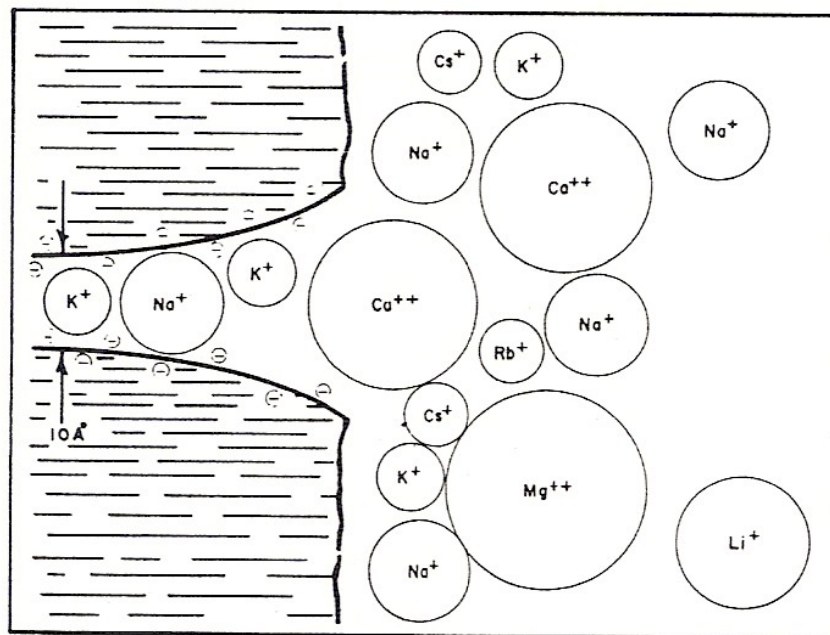


Figura II-15 – Tamanho relativo dos cátions em relação à região interplanar dos argilominerais<sup>[37]</sup>.



Como a CTC de um determinado tipo de mineral pode variar com tantos fatores, os valores de capacidade serão rigorosamente comparáveis somente se forem obtidos pelo mesmo procedimento padrão em material de textura e estrutura comparáveis.

#### *II.2.4.3 Sistema água-argila*

A água adsorvida imediatamente adjacente à superfície externa das partículas dos argilominerais, em particular, nas superfícies paralelas aos planos basais dos cristais, tem propriedades diferentes da água líquida comum e mais próxima às do gelo. Esta água é constituída por moléculas orientadas de água, organizadas em uma espécie de estrutura rígida, a partir das superfícies dos argilominerais, que depende da natureza deste argilomineral e da natureza dos ânions e cátions adsorvidos nas suas superfícies<sup>[50]</sup>.

Para as esmectitas, a água que pode ser eliminada em temperaturas baixas pode ser classificada em duas categorias: a água líquida nos poros, nas superfícies e em volta das arestas das partículas dos argilominerais; e a que se encontra intercalada entre as camadas que definem a estrutura cristalina desses filossilicatos. É essa água que causa o inchamento ou expansão basal do plano (001) da montmorilonita, por causar um aumento da distância interplanar basal. O primeiro tipo de água requer, geralmente, pouca energia para sua retirada e a secagem em temperatura pouco acima da ambiente é suficiente para sua eliminação praticamente total. Para a remoção total da água intercalada entre as camadas são necessárias temperaturas da ordem de 200 °C a 300 °C, ou tratamentos prolongados a 150 °C<sup>[52]</sup>.

O tratamento de uma argila com sais solúveis, utilizados para mudar os cátions trocáveis adsorvidos, fornece um meio para alterar algumas propriedades do sistema água-argila, pois as forças de interação ou de ligação entre as partículas são alteradas e a natureza da água adsorvida na superfície das partículas dos seus argilominerais pode ser modificada<sup>[52]</sup>. Para as montmorilonitas com o Na<sup>+</sup> como cátion trocável, a água não líquida tem uma espessura de 3 camadas moleculares e para a montmorilonita cálcica a espessura é de 4 camadas moleculares, ou seja, aproximadamente 10 Å.

#### II.2.4.4 *Cátions e ânions no sistema água-argila*

Os íons adsorvidos nas superfícies dos argilominerais podem afetar de várias maneiras a água neles adsorvida. Um cátion pode agir como ligação ou ponte para manter as partículas de argilominerais unidas (estado floculado) ou para limitar a distância de separação entre elas (estado defloculado). Os cátions polivalentes têm uma tendência maior a ligar as partículas entre si, isto é, têm maior poder floculante. O íon  $K^+$  é um caso peculiar, provavelmente devido ao fato de seu raio iônico permitir que se adapte exatamente no orifício hexagonal dos oxigênios das folhas tetraédricas superficiais das esmectitas e porque seu número de coordenação é favorável para esse arranjo<sup>[52]</sup>.

Alguns cátions adsorvidos podem se tornar hidratados. Os íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  hidratados parecem diminuir a espessura da camada de água adsorvida pela sua maior carga e pequeno raio iônico dando-lhe uma configuração geométrica bem definida. O íon  $Na^+$ , de igual raio iônico e menor carga com hidratação fraca, permite que a camada de água tenha uma maior espessura e um menor grau de orientação<sup>[50]</sup>.

A dimensão dos íons é de grande importância para o sistema água-argila, pois influencia diretamente na facilidade deles de se encaixarem dentro dos vazios existentes nos agrupamento de moléculas de água no estado líquido, modificando-lhes a tendência de formar estruturas orientadas<sup>[52]</sup>.

A forma geométrica dos íons adsorvidos também exerce influência na possibilidade de adaptação desses íons adsorvidos à estrutura da camada de água adsorvida ao argilomineral, resultando num enfraquecimento ou destruição desta<sup>[52]</sup>.

Portanto, a presença de íons dissolvidos no líquido em que a argila está dispersa afeta as partículas dos argilominerais de três maneiras, que podem ocorrer simultaneamente: influencia a estrutura da camada de água adsorvida (espessura e orientação); confere carga negativa à partícula; e provoca a clivagem ou separação da partículas em partículas menores, geralmente separando paralelamente ao plano basal e formando lamelas mais finas, como é o caso da bentonita sódica<sup>[50]</sup>.

O cálcio e o magnésio trocáveis tendem a manter as várias camadas cristalinas unidas pela maior carga em relação ao sódio. As argilas, tendo o sódio como trocável (argilas sódicas), têm na superfície dos argilominerais, a água rígida ou orientada formando uma partícula bastante espessa mas o grau de cristalinidade da água é

pequeno, de modo que essa água exerce pouca força de ligação entre as partículas dos argilominerais<sup>[52]</sup>.

Nos argilominerais nos quais a troca de cátions resulta da quebra de ligações, os cátions trocáveis encontram-se nas arestas das partículas. Nos argilominerais onde a troca é devida a substituições da rede, os cátions estão principalmente nas superfícies basais. Nas esmectitas aproximadamente 80% dos cátions trocáveis estão sobre as superfícies interplanares, e os remanescentes nas arestas.

A ordem de seletividade é dependente do fato de a argila estar dispersa ou compacta. Montmorilonitas compactas têm a seguinte ordem de preferência por cátions:  $K^+ > Na^+ > H^+ > Ca^{2+}$ . Entretanto, em montmorilonitas marinhas dispersas o cátion trocável predominante pode ser o Mg. É importante ressaltar que as montmorilonitas sódicas incham mais que as cálcicas. Montmorilonitas naturais apresentam como cátions trocáveis em maior quantidade o sódio, o cálcio, o hidrogênio e o magnésio, e em menor quantidade os outros cátions<sup>[52]</sup>.

Muitas montmorilonitas têm camadas com carga suficientemente alta para prender o  $K^+$  como cátion intercalado e fazer com que as camadas se contraíam, diminuindo a distância interplanar para 10 Å. É por isso que a utilização do potássio em fluidos de perfuração à base de água se tornou tão popular<sup>[52]</sup>.

#### *II.2.4.5 Interações entre partículas dos argilominerais*

A interação entre duas partículas coloidais de argilominerais pode ocorrer por três processos: a interação entre as faces maiores (face a face); a interação entre a face maior e a face menor (face a aresta); e a interação entre as faces menores (aresta a aresta), conforme representado na figura II-16. Naturalmente as partículas nunca podem se tocar devido à camada de água de solvatação e aos cátions superficiais<sup>[50]</sup>.

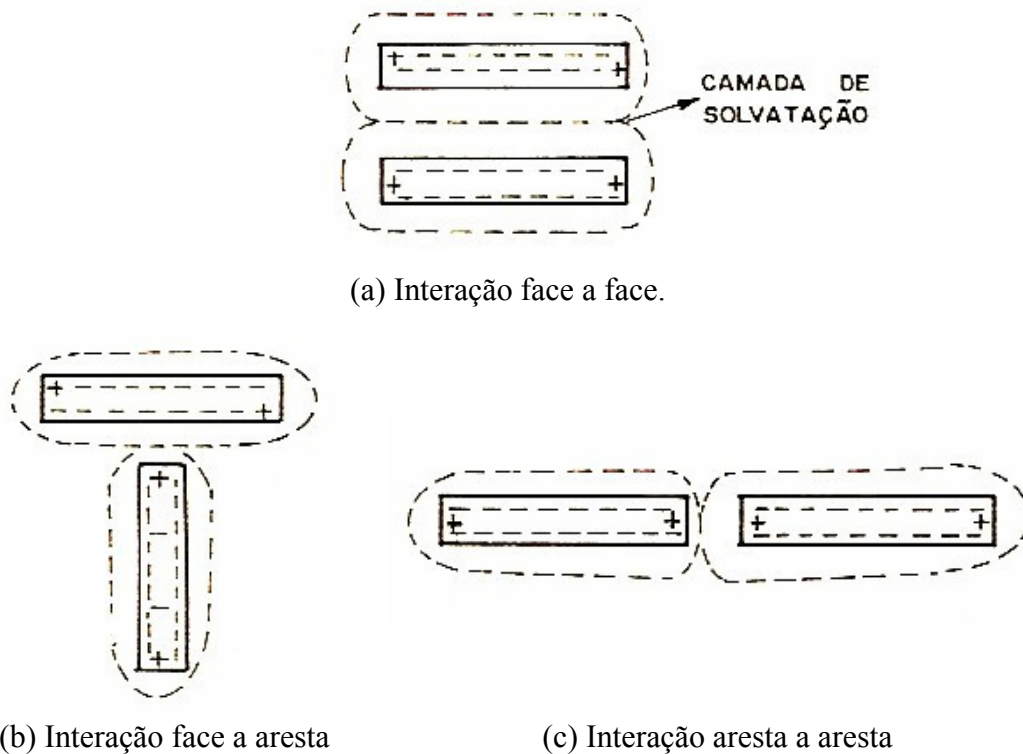


Figura II-16 –Esquema dos três tipos de interação em solução aquosa de partículas de esmectita<sup>[50]</sup>.

## II.2.5 Interações água-partícula em reservatórios de petróleo

Os mecanismos de redução da permeabilidade causados pela presença de argilominerais no meio poroso podem ser causados de três maneiras diferentes: a migração de finos, o inchamento da argila e a migração de finos induzida pelo inchamento dos argilominerais. A migração de finos ocorre com argilominerais não expansíveis que tendem a se desprender da superfície das rochas e migram quando as condições coloidais são favoráveis. As partículas em migração podem ficar presas na garganta do poro das rochas, causando a redução da permeabilidade. O inchamento dos argilominerais, causado por condições favoráveis a trocas iônicas, provoca um alargamento das paredes do poro, reduzindo sua seção transversal e conseqüentemente o fluxo de saída de óleo do poro. A migração induzida pelo inchamento é causada pelo inchamento, mesmo que reduzido de partículas de argilominerais que provocam o desprendimento de partículas finas de outros argilominerais não expansíveis que podem tamponar o poro. Os três mecanismos estão representados na figura II-17.

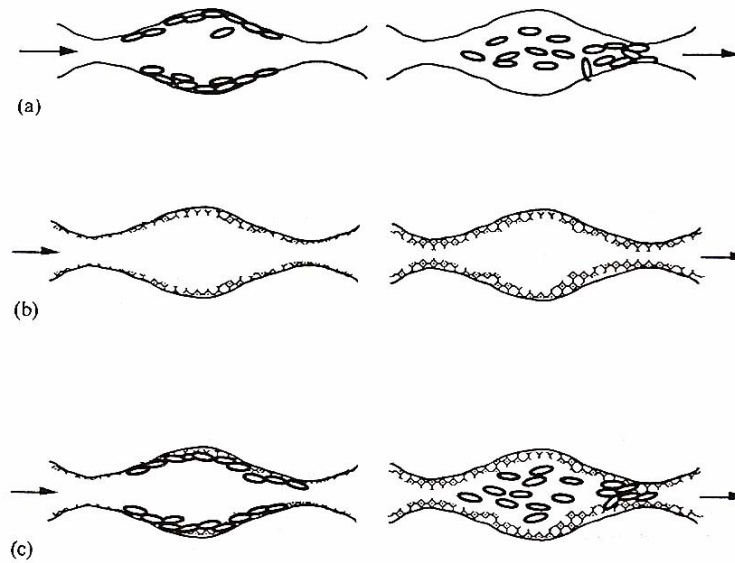


Figura II-17 – Mecanismos de redução de permeabilidade causados pelos argilominerais em meio poroso: (a) migração de finos; (b) inchamento dos argilominerais; (c) migração induzida por inchamento dos argilominerais<sup>[32]</sup>.

O inchamento dos argilominerais resulta no aumento da sua distância interplanar  $d(001)$ , quando os cátions trocáveis são hidratados em soluções salinas. Como esta distância  $d(001)$  pode ser medida através da DRX, o inchamento dos argilominerais pode ser avaliado por esta técnica. A metodologia utilizada para a avaliação do inchamento dos argilominerais em solução aquosa está descrita no capítulo 3.

## CAPÍTULO III

### III Materiais e métodos

Neste capítulo serão descritos os procedimentos para caracterização das amostras deste estudo (argila BSN padrão e as argilas brasileiras), os métodos de preparação destas amostras para as análises de DRX, a descrição do difratômetro utilizado e dos experimentos de DRX realizados com as amostras em soluções aquosas.

#### *III.1 Descrição das amostras*

Neste trabalho estudou-se uma amostra padrão de bentonita sódica natural e cinco amostras de argilas de bacias petrolíferas brasileiras do nordeste do país, descritas a seguir.

##### III.1.1 Bentonita Sódica Natural (BSN)

Como descrito no Capítulo II, a BSN é rica em argilominerais expansíveis do grupo das esmectitas e apresenta inchamento cristalino em soluções salinas de alta concentração e inchamento osmótico em água pura ou em soluções salinas de baixa concentração. As esmectitas representam um dos grupos de argilominerais mais estudados e por isso, a BSN formada quase que totalmente por estes argilominerais, foi utilizada como argila padrão deste trabalho, para validação da técnica empregada na preparação das amostras e na análise do inchamento com a DRX em amostras úmidas. A BSN utilizada é comercial e foi importada pelo CENPES-PETROBRAS da Argentina.

##### III.1.2 Argilas da Formação Calumbi

Foram obtidas duas amostras de argilas expansivas da Formação Calumbi, localizada na Bacia Sergipe-Alagoas, no estado de Sergipe, denominadas Calumbi 3 (CAL3) e Calumbi 5 (CAL5). A CAL3 foi coletada por geólogas do CENPES-PETROBRAS em um afloramento em colina com face voltada para norte, à esquerda do entroncamento da BR-101 para Itabaiana, numa altitude de 30 m. A CAL5 foi coletada

na mesma região, porém com face voltada para leste, numa altitude de 20 m. A Formação Calumbi está representada na figura III-1 e um dos locais de coleta das amostras é ilustrado na figura III-2.



Figura III-1 – Afloramento da Formação Calumbi, na Bacia de Sergipe-Alagoas<sup>[67]</sup>.



Figura III-2 – Detalhe de um dos pontos de coleta das amostras na Bacia de Sergipe-Alagoas<sup>[67]</sup>.

### III.1.3 Argilas da Formação Açú

Uma amostra de argila expansiva da Formação Açú, localizada na Bacia Potiguar, no Rio Grande do Norte, foi coletada por geólogos da PETROBRAS residentes na região e enviada para a realização dos testes. Esta amostra, denominada



AÇU neste trabalho, foi coletada no afloramento situado no km 96 da BR-304, no município de Açu, ilustrado na figura III-3, sendo o depósito de material do tipo planície de inundação fluvial.



Figura III-3 – Afloramento da Formação Açu, na Bacia Potiguar, RN<sup>[68]</sup>.

#### III.1.4 Argilas da Formação Sergi

Da Formação Sergi, localizada na Bacia do Recôncavo, na Bahia, foram obtidas duas amostras de argilas expansivas ricas em esmectita, denominadas Sergi 2 (SRG2) e Sergi 5 (SRG5). As amostras foram coletadas por geólogos da PETROBRAS da região, no afloramento rochoso situado nas proximidades da borda oeste da Bacia Sedimentar do Recôncavo, à margem da BR-324, km 551, próximo à entrada da Usina Itapitingui, no município de Amélia Rodrigues, sendo a SRG2 decorrente de depósito fluvial e SRG5 de depósito eólico. O afloramento da Formação Sergi está representado na figura III-4.





Figura III-4 – Afloramento da Formação Sergi, na Bacia do Recôncavo, BA<sup>[69]</sup>.

### ***III.2 Caracterização das amostras***

As argilas nacionais foram caracterizadas através da DRX. Na BSN foram empregadas análises de DRX e CTC. Todas estas análises foram realizadas no CENPES-PETROBRAS.

#### **III.2.1 Mineralogia das amostras por DRX**

Neste teste, foi realizada a caracterização da mineralogia total e de argilominerais das amostras. A mineralogia total é realizada pela DRX da amostra em pó desorientado, em temperatura e umidade ambiente. A mineralogia de argilominerais é realizada na fração menor que 2  $\mu\text{m}$  extraída de cada amostra. A separação é feita por centrifugação a 700 rpm durante 6 minutos e, em seguida, é realizada a concentração do material fino por centrifugação em alta velocidade, 10.000 rpm durante 10 minutos. São confeccionadas as lâminas com partículas orientadas por esfregaço e deixadas para secar em umidade ambiente. As lâminas são tratadas com etilenoglicol e aquecidas a 490 °C para identificação dos argilominerais expansíveis<sup>[70]</sup>.

Os padrões de difração das análises de mineralogia foram obtidos com fendas de 2 mm; 2 mm; 0,3 mm e 0,6 mm e um feixe de raios X de 8,04 keV ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), com 40 kV e 40 mA, no difratômetro Rigaku D/MAX – 2200/PC. Os dados foram obtidos em taxas de 6° de 2 $\theta$  por minuto. A interpretação dos padrões de difração foi obtida por comparação com os padrões disponíveis na literatura científica<sup>[56]</sup>.

### III.2.2 Capacidade de troca catiônica

Em argilominerais é comum avaliar-se os valores de CTC parcial dos cátions  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Li^+$ ,  $Sr^{++}$  e  $Na^+$ . O processo analítico utilizado para a determinação da CTC é iniciado com a lavagem da amostra bruta com etanol hidratado para remover os cátions livres. Em seguida, a amostra é seca e obtém-se a massa com precisão de 0,01 g na medição. Adiciona-se uma solução de acetato de sódio a 8% e o conjunto é agitado para que haja a troca dos cátions presentes na amostra pelo cátion  $Na^+$ . É, então, realizada uma centrifugação a 2.000 rpm por 2 minutos para a coleta do sobrenadante 1 (solução de acetato de sódio contendo os cátions trocados da amostra). Recolhe-se também uma amostra da solução de acetato de sódio (branco 1) para comparação com o sobrenadante 1. Desta comparação obtém-se os teores dos cátions  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Li^+$  e  $Sr^{++}$  extraídos da amostra através de análise por absorção atômica. A amostra é novamente lavada com etanol hidratado e, em seguida, adiciona-se uma solução de acetato de amônio a 8%. O conjunto é agitado e o sobrenadante 2 (solução de acetato de amônio contendo os cátions  $Na^+$  trocados na etapa anterior) é recolhido da mesma forma que o sobrenadante 1. Recolhe-se também uma amostra da solução de acetato de amônio (branco 2) para comparação com o sobrenadante 2. Da diferença entre o número de cátions do sobrenadante 2 em relação ao branco 2 é obtido o teor do cátion  $Na^+$  extraído da amostra. A capacidade de troca de cátions de argilominerais é expressa em miliequivalentes (meq) por 100 g de argilomineral seco a 100 °C. O cálculo da CTC parcial para os cátions  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Li^+$  e  $Sr^{++}$  é realizado através das equações III-1 e III-2<sup>[71]</sup>.

$$CTC = \frac{\Delta C_{\text{cation}}}{10 \cdot Eq_{M^+} \cdot m} \cdot 100 \quad \text{III-1}$$

em que,

$$\Delta C_{\text{cation}} = C_{\text{cation}} \text{ sobrenadante} - C_{\text{cation}} \text{ branco} \quad \text{III-2}$$

e,

$C_{\text{cation}}$  = concentração do cátion na solução;

$Eq_{M^+}$  = o equivalentograma do cátion;

$M$  = massa de argila dispersa na solução.

O valor de CTC parcial para o cátion  $\text{Na}^+$  é obtido através da diferença entre o valor de CTC total (sobrenadante 2) e a soma dos valores de CTC parcial dos outros cátions, como descrito na equação III-3.

$$\text{CTC}_{\text{Na}} = (\text{CTC}_{\text{total}} - \Sigma \text{CTC}_{\text{outros cations}}) \quad \text{III-3}$$

### ***III.3 Preparação das amostras para a DRX***

As amostras utilizadas nas análises foram preparadas utilizando-se dois métodos diferentes<sup>[72, 73]</sup>.

#### **III.3.1 Método 1**

Este método foi utilizado apenas na BSN. Uma porção da amostra em pó da BSN foi dispersa em soluções de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), de cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ) e de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) com diferentes concentrações (0,1 a 1,0 M) sem nenhum outro processo de preparação. A razão de massa de argila e de solução utilizada para a confecção das pastas foi 2:3, obtida a partir de testes, sendo escolhida a que apresentou picos bem definidos e melhor consistência para trabalhar.

#### **III.3.2 Método 2**

O segundo método de preparação de amostra é mais elaborado e permite a análise do inchamento osmótico, que não havia sido observado com o método 1. O Método 2, utilizado na preparação da BSN e das argilas brasileiras, é constituído de diversas etapas e será descrito a seguir<sup>[70, 74]</sup>.

As argilas nacionais passaram por um tratamento prévio com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para eliminação de matéria orgânica proveniente dos afloramentos, conforme descrito na literatura<sup>[70, 74]</sup>. Depois de lavadas, as amostras recebem o mesmo tratamento que a BSN.

A fração de tamanho menor que  $2 \mu\text{m}$  da argila é separada da amostra por sedimentação úmida. Para isso, a amostra é imersa em água destilada (1 g de argila para 50 mL de água destilada) e misturada através de agitador magnético. Em seguida, retira-

se por centrifugação (700 rpm por 6 minutos, centrífuga IEC CENTRA-8) o material contido na fração granulométrica inferior a 2  $\mu\text{m}$  da suspensão estável obtida.

A fração fina é saturada em solução 1 M de NaCl, durante 3 dias com 2 trocas de solução por dia, sendo a solução descartada através de centrifugação de alta velocidade (10.000 rpm por 10 minutos, centrífuga BECKMAN, modelo J2-HC). Para agilizar a troca catiônica, a mistura é mantida em agitação com temperatura de 35 °C. A conversão dos argilominerais para a forma moncatiônica é necessária para garantir que sua superfície esteja completamente saturada com o cátion  $\text{Na}^+$ .

O espaçamento basal para esmectitas saturadas com potássio não ultrapassa os 15 Å em água destilada. No entanto, a montmorilonita sódica é a que apresenta maior inchamento, podendo atingir 120 Å<sup>[18]</sup>. Por isso, as argilas utilizadas neste trabalho foram saturadas com NaCl.

Após a saturação, as amostras são lavadas com água destilada com a utilização de agitador magnético e centrifugação. São realizadas em torno de 5 lavagens na amostra, até que o excesso de sal seja eliminado. Para isso, são realizados testes com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), no sobrenadante a ser descartado. Havendo excesso de  $\text{Cl}^-$  na solução há uma precipitação do nitrato de prata e nova lavagem deve ser realizada, até que o sobrenadante com  $\text{AgNO}_3$  permaneça transparente. Esta é a etapa mais longa de todo o processo de preparação da amostra, pois conforme a amostra vai perdendo NaCl as partículas ficam em suspensão, mesmo após a centrifugação em alta velocidade, e não é possível descartar o sobrenadante. Desta forma, são necessárias inúmeras centrifugações para cada etapa de lavagem, com um aumento no tempo de centrifugação para 25 minutos.

Para diminuir o tempo da lavagem das amostras, que é a etapa mais longa do processo de preparação, passou-se a utilizar acetona juntamente com a água destilada em proporção de 50% de cada, para a retirada do excesso de sal da argila<sup>[75]</sup>. A acetona provoca a floculação da amostra que decanta mais facilmente. Embora sejam necessárias mais centrifugações do que para a etapa de saturação, em que as partículas decantam rapidamente, a lavagem passou a ser concluída em tempo muito menor, com redução de pelo menos 50%.

A figura III-5 ilustra as diferenças texturais das amostras em que (a) contém um tubo de ensaio com a argila imersa em água destilada, este conjunto após agitação magnética em (b), a mistura após centrifugação lenta, com o sobrenadante contendo a

fração fina em (c) e a mistura após centrifugação de alta velocidade para as etapas de descarte de solução e lavagem da amostra em (d).

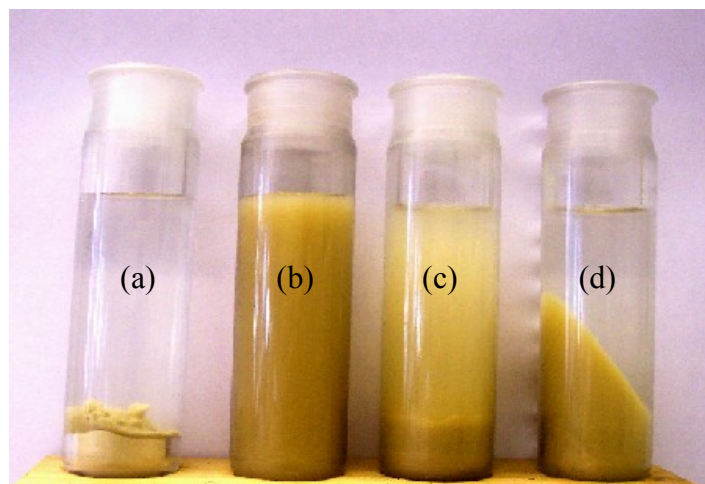


Figura III-5 – Preparação de amostras, método 2: (a) argila imersa em água destilada; (b) mistura após agitação; (c) separação da fração fina; (d) descarte de solução.

Após a lavagem, a amostra é colocada em placas de Petri e mantida em estufa para secar a 35 °C, como na figura III-6. Nesta figura, uma das placas contém pequena porção de tamanho muito pequeno da fração menor que 2  $\mu\text{m}$  e a outra placa, maior quantidade de material. A amostra seca é retirada das placas por meio de raspagem, é moída manualmente e peneirada. As amostras são guardadas em frascos fechados e em ambiente contendo sílica gel para evitar adição de umidade.

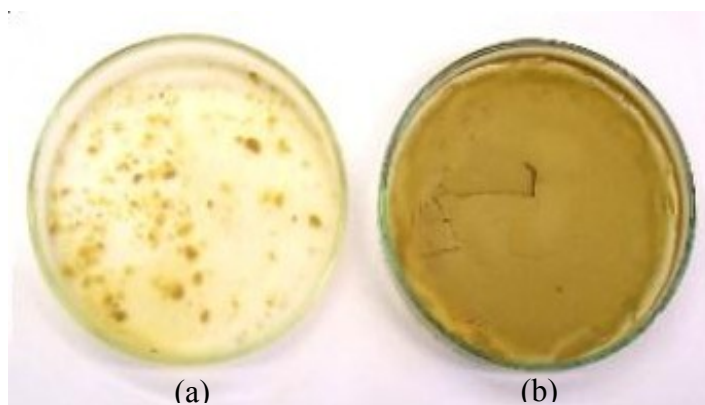


Figura III-6 – Placas de Petri com amostra após a secagem (a) porção de tamanho muito pequeno e (b) de tamanho maior da fração fina da amostra.

Com o material peneirado são preparadas as pastas com as soluções salinas desejadas. A razão de massa de fração fina e de solução é diferente para cada amostra.

A mudança na proporção argila-solução foi necessária devido às variações na composição dos argilominerais. Quanto menor o percentual de esmectita na amostra, menor a quantidade de solução utilizada para preparar a pasta. Para a BSN foi utilizada a proporção 2:5, escolhida por apresentar picos bem definidos e boa consistência para trabalhar. Resultados semelhantes foram obtidos para as argilas brasileiras, conforme tabela III-1.

Tabela III-1 – Razão de massa fração fina:solução utilizada nas pastas, método 2.

ARGILA	RAZÃO FRAÇÃO FINA:SOLUÇÃO
BSN	2:5
CAL3 e CAL5	7:5
AÇU	11:5
SRG2 e SRG5	2:5

A figura III-7 apresenta a fração menor que 2  $\mu\text{m}$  das amostras utilizadas neste trabalho, preparadas com o método 2, prontas para a confecção das pastas. Após um período de equilíbrio de 24 horas a partir da confecção das pastas, estes materiais foram analisados por DRX.



Figura III-7 – Fração argila obtida pelo método 2 de preparação de amostra.

### ***III.4 Difratoômetros de raios X***

Como descrito na seção III.2.1, o difratômetro Rigaku D/MAX – 2200/PC, do Laboratório de DRX da GESEP-CENPES/PETROBRAS, foi utilizado na caracterização das amostras analisadas neste trabalho, com o *software* Jade®. O equipamento utilizado para obter as distâncias interplanares dos argilominerais destas amostras e avaliar o seu inchamento foi o difratômetro Shimadzu XRD-6000, que será descrito a seguir. Este equipamento é composto de três partes principais: a unidade principal ou câmara de análise, o sistema de processamento de dados e o sistema de resfriamento do tubo de raios X.

A unidade principal, mostrada na figura III-8, é composta por uma porta deslizante para prevenir a exposição do operador aos raios X, painel de controle e chave de acionamento do equipamento na lateral do aparelho. A porta possui uma janela com vidro plumbífero e um sistema de travamento automático quando da produção de raios X. No painel de controle há duas lâmpadas, uma para indicar que o equipamento está ligado (verde) e outra para indicar a produção de raios X (amarela). Há também um botão para desligamento do aparelho em caso de emergência.

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



Figura III-8 – Difratoômetro XRD-6000 - Unidade principal e sistema de processamento de dados.

A unidade principal é composta por um conjunto de componentes: tubo de raios X, invólucro do tubo de raios X, goniômetro, detector de radiação, ajuste de altura do goniômetro, lâmpada fluorescente e ajuste de potência máxima. A figura III-9 apresenta os principais componentes da câmara.

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

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



Figura III-9 – Vista interna da unidade principal do difratômetro XRD-6000.

A função do goniômetro é medir acuradamente os ângulos de incidência dos raios X sobre a amostra, bem como o ângulo e a intensidade dos raios X difratados. Para obter esses valores o goniômetro utiliza dois modos: contínuo e de passo. No primeiro, as contagens são armazenadas em cada ângulo específico através do movimento



contínuo do goniômetro. No segundo método, um ângulo de grau específico (step) é enviado para operar o contador durante um tempo pré-definido. Neste trabalho foi utilizado o método contínuo de varredura.

O braço de detecção é composto por um conjunto de fendas para controlar a divergência do feixe de raios X, um cristal para direcionar o feixe difratado para o detector e uma foto-multiplicadora acoplada ao detector cintilador de NaI.

A tensão máxima de operação é 60 kV e a corrente máxima é de 80 mA, sendo que a potência não deve ultrapassar 2 kW.

Os padrões de difração foram efetuados com fendas de divergência e espalhamento de  $0,5^\circ$  (antes e depois do porta-amostra), fenda de recepção de 0,15 mm antes do cristal, filtro  $K\beta$  de níquel e um feixe de raios X de 8,04 keV ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), com tensão de 25 kV e corrente de 40 mA. Os dados foram obtidos em taxas de  $0,5^\circ$  de  $2\theta$  por minuto (passo angular igual a  $0,050^\circ \pm 0,001^\circ$ ). Estes valores foram escolhidos após a realização de alguns testes, variando-se os parâmetros na análise de uma amostra de BSN.

### ***III.5 Testes realizados***

#### **III.5.1 Teste de alinhamento do difratômetro**

Foram realizados dois testes de alinhamento no difratômetro Shimadzu XRD-6000: ajuste do porta-amostra (ajuste de  $\theta$ ), e ajuste do braço detector (ajuste de  $2\theta$ ). Ambos os testes foram realizados com a fenda de divergência do feixe incidente de  $0,05^\circ$  para reduzir a intensidade do feixe de raios X e evitar danos ao detector e a fenda de recepção de 0,15 mm, que limita a radiação que vai atingir o detector.

Para o ajuste de  $2\theta$ , são utilizadas apenas as 2 fendas e o monocromador para controlar o feixe de raios X. O teste é feito automaticamente através do *software* de operação do equipamento. Com um disparo rápido na região entre os ângulos de  $-2^\circ$  e  $2^\circ$  é verificada a posição do pico, que deve estar em 0. Se a posição do pico estiver deslocada de 0 por uma diferença maior que  $0,005^\circ$ , o programa mostra uma mensagem solicitando o ajuste manual a ser realizado nos controles localizados na parte inferior do

goniômetro. O teste deve ser repetido e as correções necessárias realizadas até que o erro na posição do pico seja menor que  $0,005^\circ$ .

Após o ajuste entre fonte e detector (ajuste de  $2\theta$ ) deve-se alinhar o porta-amostra, realizando o ajuste de paralelismo do porta-amostra ou ajuste de  $\theta$ . Para isso, a peça “jig” é colocada no lugar do porta-amostra e novamente o teste é realizado automaticamente através do *software* de operação do equipamento. Com um disparo rápido na pequena região de ângulo de  $-0,5^\circ$  a  $0,5^\circ$ , verifica-se a posição do pico do feixe incidente. O programa apresenta os resultados do teste e realiza os ajustes necessários automaticamente.

### III.5.2 Análise do inchamento dos argilominerais por DRX

Foram realizados testes com as amostras da fração fina seca em estufa a  $35^\circ\text{C}$  para comparação das distâncias interplanares  $d(001)$  com aquelas em solução aquosa. As amostras secas foram colocadas no porta-amostra e prensadas com uma lâmina de vidro para manter uma superfície plana, sem orientar as partículas dos argilominerais. Com o porta-amostra encaixado no suporte do goniômetro, o difratômetro é acionado para a obtenção dos padrões de raios X da amostra.

Para as amostras úmidas, uma quantidade da pasta é colocada na depressão circular do porta-amostra, procurando-se obter uma distribuição homogênea da pasta no porta-amostra, sem a formação de bolhas ou rugosidades. O porta-amostra é colocado no goniômetro e os perfis de difração são obtidos.

As distâncias interplanares  $d(001)$  são obtidas a partir dos perfis de difração das amostras secas e das pastas de amostras possibilitando a avaliação do inchamento sofrido pelos argilominerais em contato com as soluções salinas.

Os resultados obtidos para soluções salinas de diferentes concentrações foram analisados através de gráficos comparativos que identificam as condições nas quais ocorre o inchamento dos argilominerais e conseqüentemente, o aumento da distância interplanar medida com o difratômetro. A partir dos gráficos é possível determinar a CSC dos fluidos utilizados na produção de petróleo, acima da qual ocorre o inchamento osmótico dos argilominerais e a redução da permeabilidade da formação.

Foram analisadas soluções dos sais inorgânicos ou cloretos: NaCl, KCl,  $\text{CaCl}_2$  e cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ); e dos sais orgânicos: formiato de sódio ( $\text{NaCOOH}$ ) e

formiato de potássio (KCOOH), em concentrações de 0,1 a 1,0 M. Foram também analisados quatro inibidores de argila comerciais amplamente utilizados pela PETROBRAS na Bacia de Campos em concentrações de massa de 1 a 10%. Para análise de todas as soluções foram utilizadas as argilas padrão (BSN) e a amostra Sergi 2. Para as outras amostras foram analisados apenas os sais orgânicos e inorgânicos, devido à reprodutibilidade das CSC e à quantidade insuficiente de amostra para a realização de todos os testes.

### III.5.3 Dinâmica do inchamento dos argilominerais por DRX

Houve interesse em observar como o inchamento da bentonita sódica estudada se comporta ao longo do tempo. Para isso, a distância interplanar das pastas foi medida ao longo de até 72 horas, trocando as pastas para cada nova avaliação de modo que esta não desidratasse com o tempo. As pastas avaliadas foram confeccionadas com argilominerais obtidos pelos métodos 1 e 2 de preparação de amostras e soluções de 0,1 M de NaCl.

## CAPÍTULO IV

### IV Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos testes de caracterização da amostras selecionadas realizados no CENPES-PETROBRAS e os resultados da avaliação do inchamento dos seus argilominerais em soluções salinas. Serão também apresentados os resultados dos testes de alinhamento do difratômetro Shimadzu XRD-6000 e a avaliação do desempenho de quatro inibidores de argila comerciais.

#### *IV.1 Caracterização das amostras*

##### IV.1.1 Mineralogia total e de argilominerais por DRX

Os resultados mineralógicos obtidos no CENPES-PETROBRAS através do *software* Jade®, encontram-se nas tabelas IV-1 e IV-2. Utilizou-se a expressão “traços” para identificar os minerais ou argilominerais com percentual menor que 5% na composição das amostras.

Tabela IV-1 – Composição semiquantitativa da mineralogia total (% relativa).

IDENTIFICAÇÃO	BSN	CAL3	CAL5	AÇU	SRG2	SRG5
Argilominerais + Mica	-	40	-	40	-	-
Argilominerais	80	-	30	-	10	10
Quartzo	5	45	50	50	85	85
K-feldspato	-	5	5	10	5	5
Plagioclásio	5	10	5	-	-	traços
Gipsita	10	-	-	-	-	-
Calcita	-	-	5	-	-	-
Anquerita	-	-	5	-	-	-
Pirita	-	-	traços	traços	-	-
Goethita	-	-	-	traços	-	-

Na mineralogia total, as amostras apresentaram reflexões difratométricas atribuídas ao quartzo, a argilominerais (montmorilonita e caulinita), ao K-feldspato (microclina) e ao plagioclásio (albita ou anortita). A BSN apresentou também gipsita e a CAL3, mica (muscovita). A AÇU apresentou ainda mica, pirita (sulfeto de ferro) e goethita (hidróxido de ferro) e a CAL5, calcita, anquerita e pirita (Tabela IV-1).

Na fração menor que 2  $\mu\text{m}$  foram identificados os seguintes argilominerais nas amostras: esmectita, interestratificado ilita-esmectita do tipo irregular, ilita, caulinita e clorita, conforme tabela IV-2.

Tabela IV-2 – Composição dos argilominerais (% relativa) da fração < 2  $\mu\text{m}$ .

IDENTIFICAÇÃO	BSN	CAL3	CAL5	AÇU	SRG2	SRG5
Caulinita	-	5	5	15	-	-
Clorita	-	15	15	-	-	-
Ilita	traços	30	35	35	traços	-
I/S Irregular*	-	50	45	50	100	100**
Esmectita	100	-	-	-	-	-

\* Interestratificado ilita-esmectita do tipo irregular.

\*\* Porcentagem de ilita no I/S Irregular = 0 - 10%

A figura IV-1 apresenta o padrão de difração em pó desorientado da BSN. Foram incluídas as linhas características dos minerais identificados nesta amostra e suas respectivas distâncias interplanares. Pode-se verificar um pequeno deslocamento do pico do mineral montmorilonita em relação à linha característica, devido à umidade da amostra por exposição ao ar.

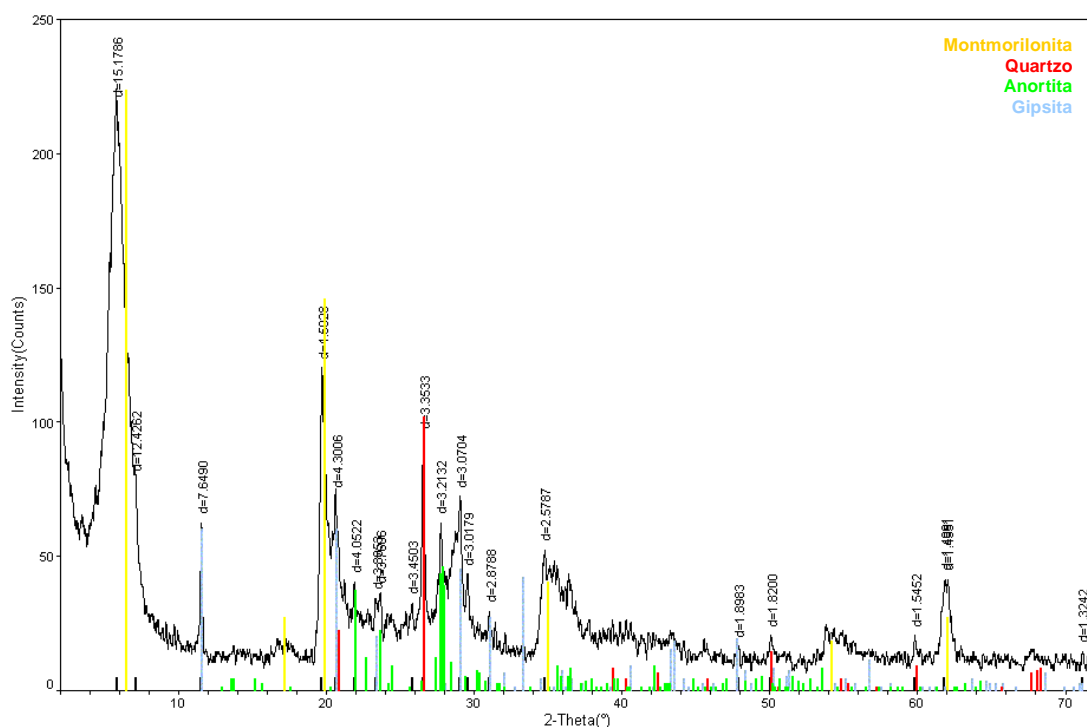


Figura IV-1 – Padrão de DRX em pó desorientado da BSN.

A figura IV-2 apresenta os padrões de difração das lâminas com material orientado da BSN. A curva em preto foi obtida a partir da lâmina com material seco ao ar, conforme item III.2.1. A curva em vermelho, deslocada para a esquerda, é o resultado da DRX sobre o mesmo material, após tratamento com etilenoglicol. O deslocamento do primeiro pico da curva,  $d(001)$ , de 15 Å para 17 Å, é devido ao inchamento do argilomineral. Esse deslocamento é típico das montmorilonitas sódicas e pode-se observar na figura a presença dos picos relativos a múltiplos da distância interplanar do primeiro pico, ou seja,  $d(002)$ ,  $d(003)$ ,  $d(004)$ , etc. A tabela IV-2 cita a presença de traços de ilita, isto se deve ao quase imperceptível pico em 10 Å, na curva glicolada. A curva em azul, deslocada para a direita, é obtida após o aquecimento da lâmina a 490 °C, para verificação da mudança de posição no pico 001 de 17 Å para 10 Å. Este deslocamento é resultante do colapso da esmectita, que passa a produzir um perfil de difração similar ao da ilita<sup>[76]</sup>.

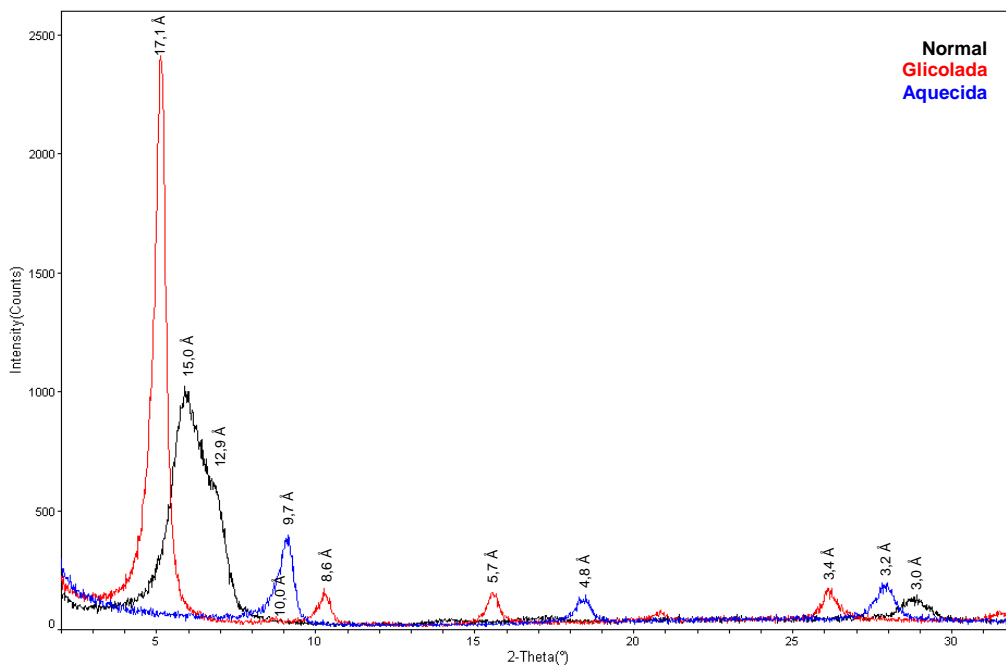


Figura IV-2 – Padrões de DRX da fração fina da BSN orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento.

As figuras IV-3 a IV-12 mostram os padrões de DRX das amostras das argilas brasileiras.

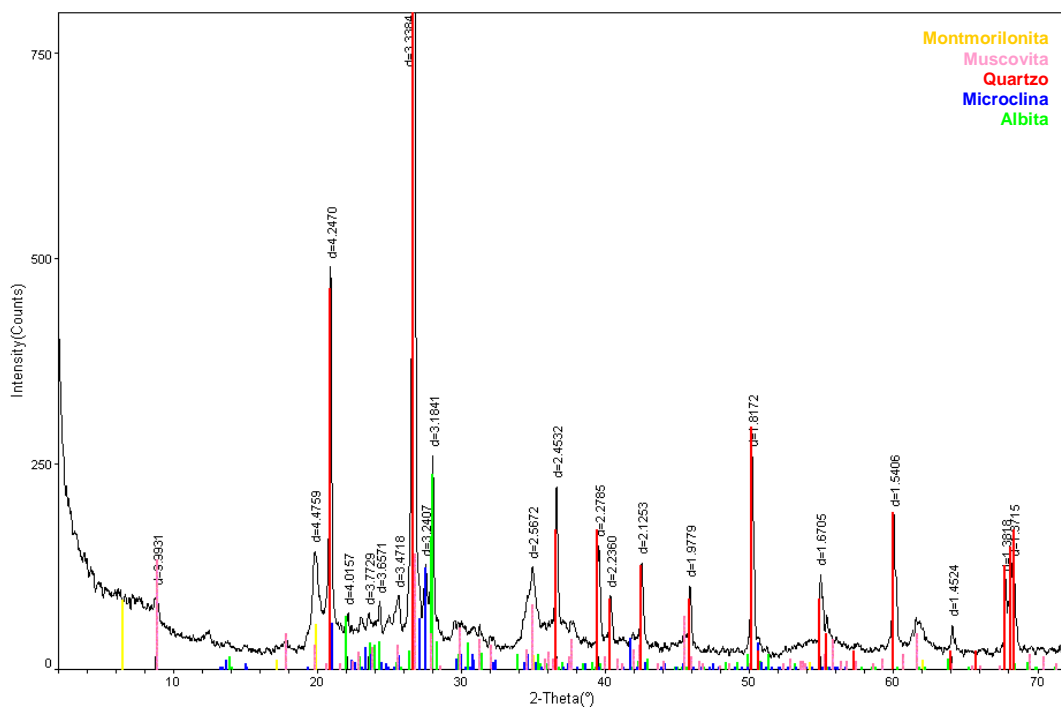


Figura IV-3 – Padrão de DRX em pó desorientado da CAL3.

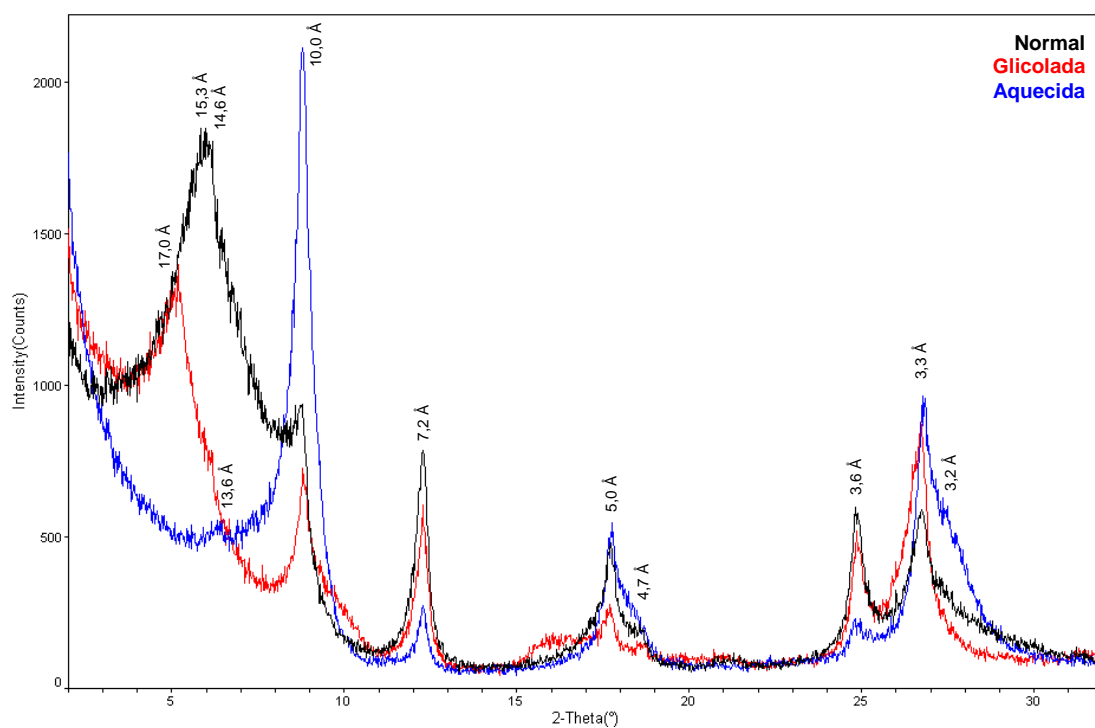


Figura IV-4 – Padrões de DRX da fração fina da CAL3 orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento.

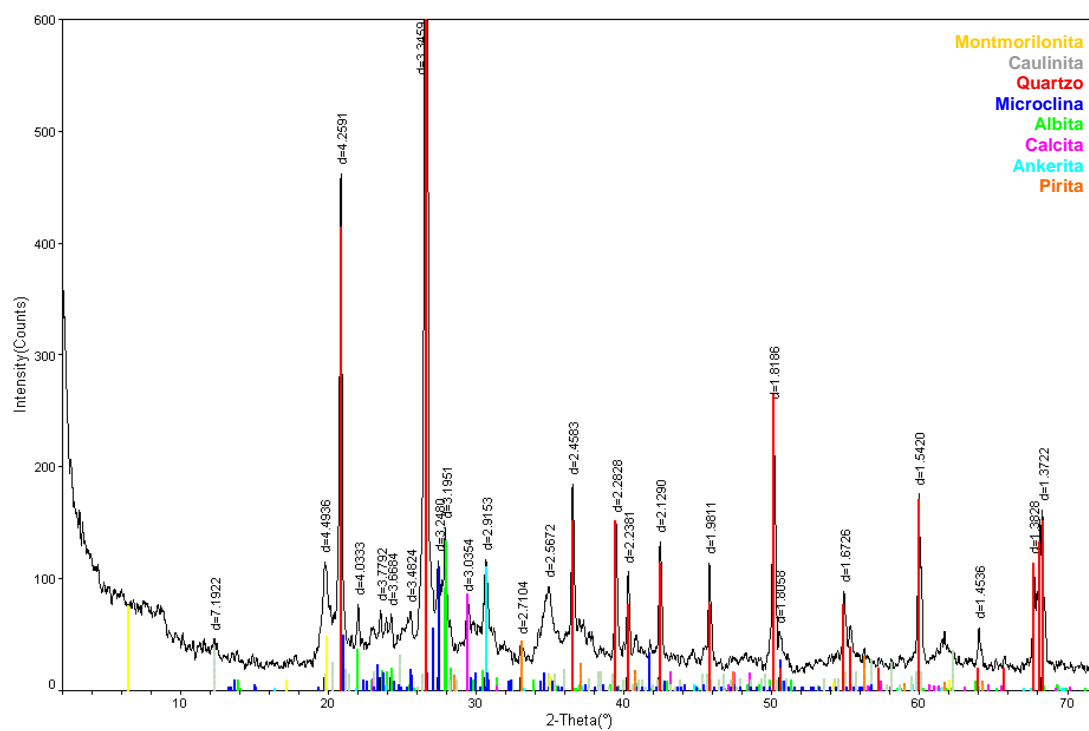


Figura IV-5 – Padrão de DRX em pó desorientado da CAL5.



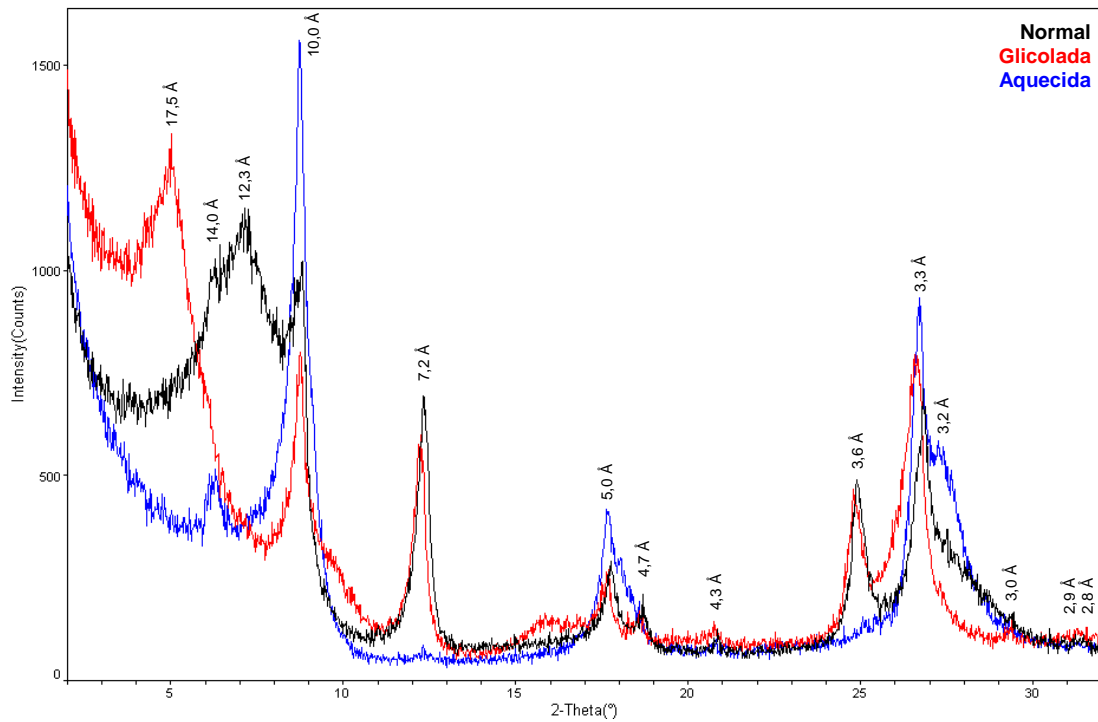


Figura IV-6 – Padrões de DRX da fração fina da CAL5 orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento.

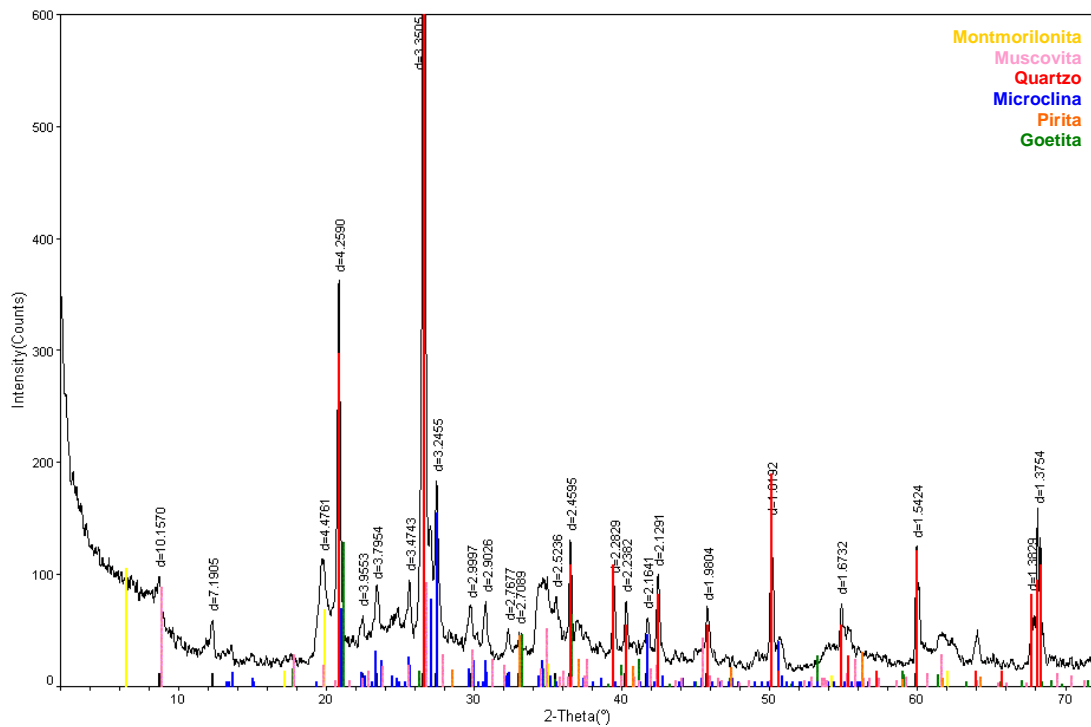


Figura IV-7 – Padrão de DRX em pó desorientado da AÇU.

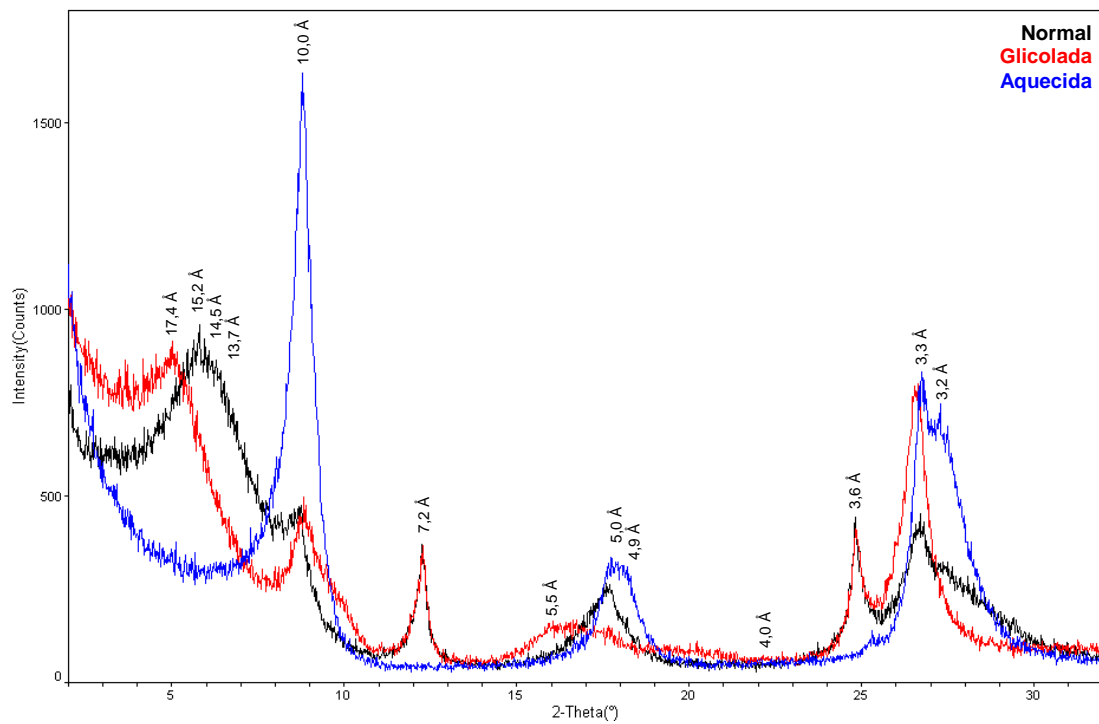


Figura IV-8 – Padrões de DRX da fração fina da AÇU orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento.

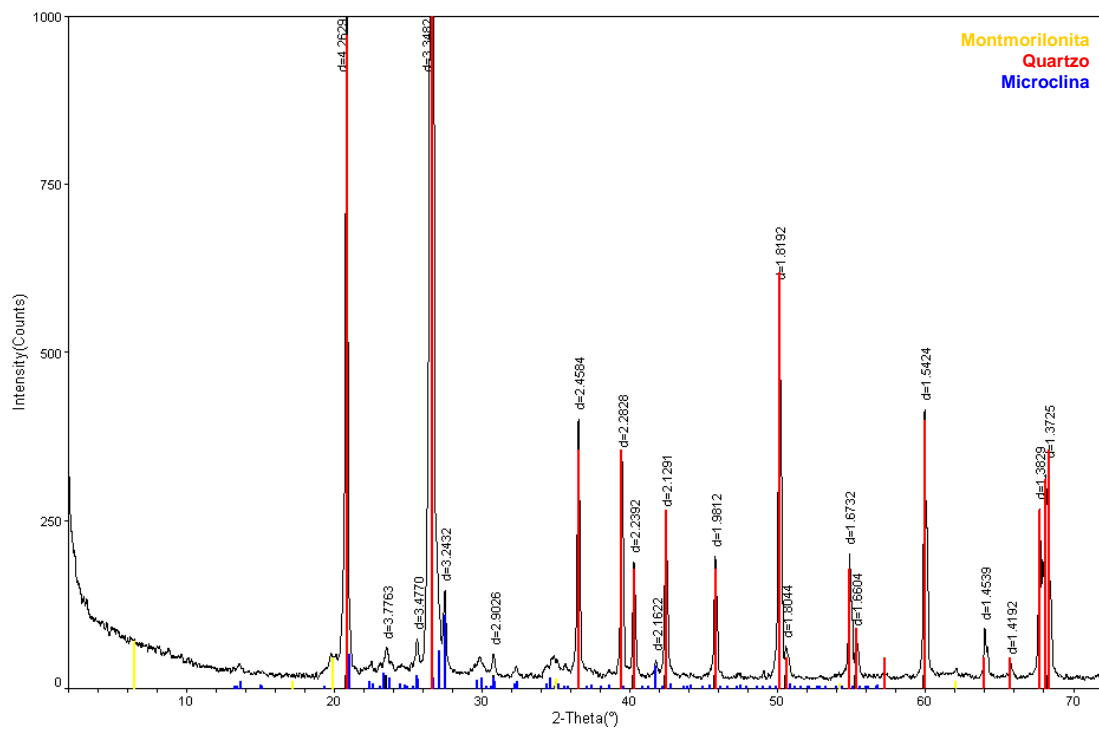


Figura IV-9 – Padrão de DRX em pó desorientado da SRG2.

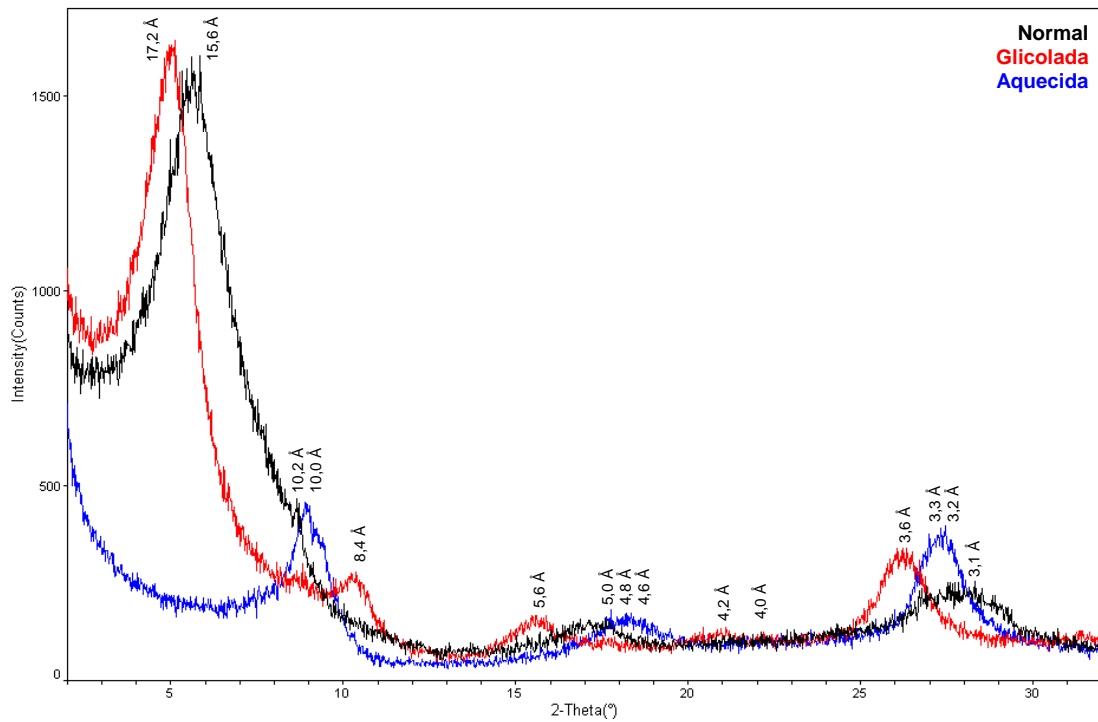


Figura IV-10 – Padrões de DRX da fração fina da SRG2 orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento.

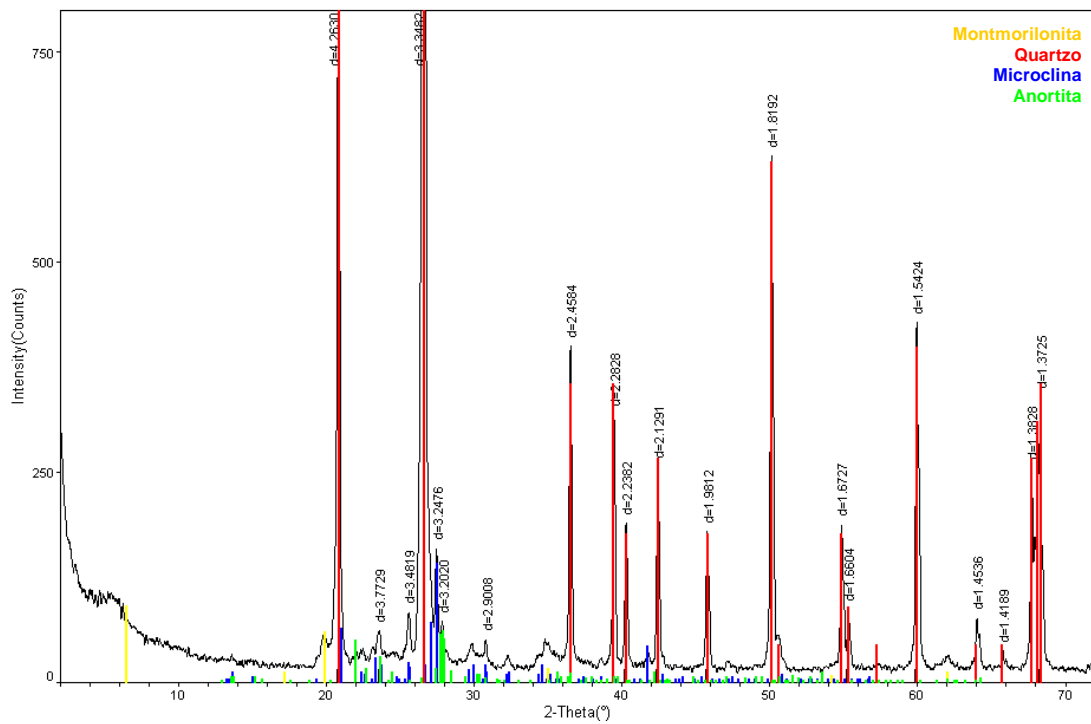


Figura IV-11 – Padrão de DRX em pó desorientado da SRG5.

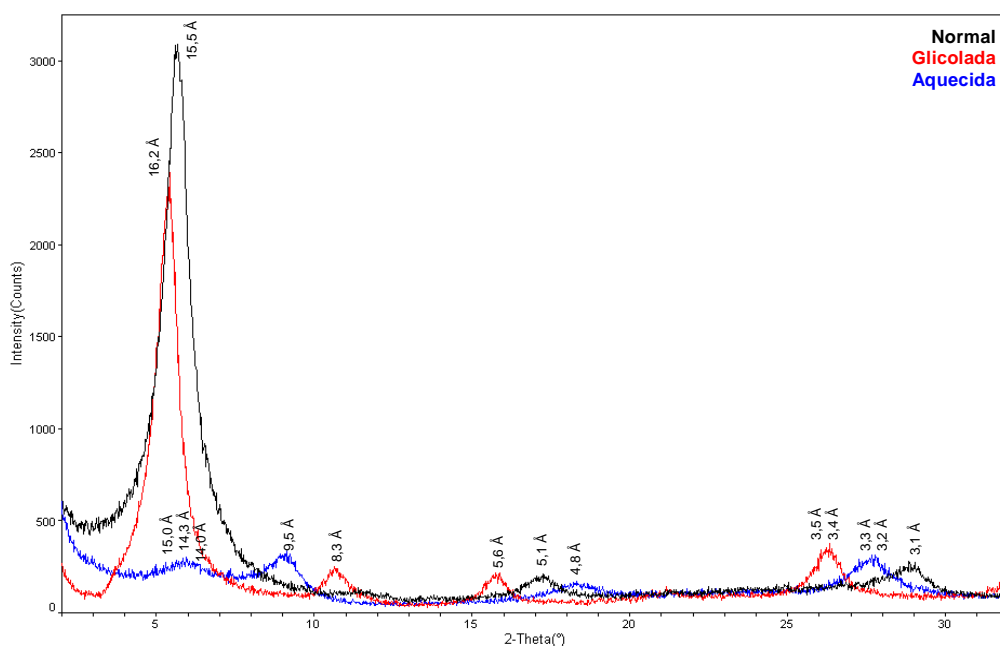


Figura IV-12 – Padrões de DRX da fração fina da SRG5 orientada em lâmina plana, após secagem, glicolação e aquecimento.

Todos os picos do mineral são levados em conta para identificá-lo na amostra, porém apenas um é utilizado para a quantificação. A tabela IV-3 apresenta a distância interplanar referente aos picos utilizados na quantificação dos minerais das amostras.

Tabela IV-3 – Posição dos picos utilizados na quantificação dos minerais (pó).

MINERALOGIA TOTAL	POSIÇÃO DO PICO (d)
Argilominerais não orientados	4,5 Å
Argilominerais + Mica	4,5 Å
Quartzo	4,27 Å
K-fedspato (microclina)	3,24 Å
Plagioclásio (albita, anortita)	3,19 Å
Gipsita	7,6 Å
Calcita	3,03 Å
Anquerita	2,89 Å
Pirita	2,7 Å
Goethita	4,18 Å

A presença da mica é atribuída ao pico estreito e bem definido em 10 Å, porém a quantificação da mineralogia total é feita juntamente com os outros argilominerais (montmorilonita, ilita e caulinita nas amostras brasileiras) através do pico em 4,5 Å.

A tabela IV-4 apresenta a posição dos picos utilizados na quantificação dos argilominerais das amostras, destacados nos padrões de DRX da amostra glicolada.

Tabela IV-4 – Posição dos picos utilizados na quantificação dos argilominerais.

ARGILOMINERAIS	POSIÇÃO DO PICO (d)
Caulinita	7,15 Å
Clorita	7,0 Å
Ilita	10,0 Å
I/S irregular	17,0 Å (glicolada)
Esmectita (montmorilonita)	17,0 Å (glicolada)

Se o padrão de DRX da amostra glicolada apresenta pico na região de 17 Å, o interestratificado é, provavelmente, rico em esmectita. Para a determinação do teor de ilita no interestratificado I/S deve-se examinar a região entre 5,0 e 5,6 Å. A proporção de ilita no interestratificado I/S pode ser estimada através da comparação dos picos com os dados da tabela IV-5, tabulada por difratogramas calculados para cada composição específica<sup>[76]</sup>. Quando o pico da amostra glicolada aproxima-se de 5,6 Å, o I/S, rico em esmectita, é denominado irregular e tem característica expansiva. Se a posição do pico aproxima-se de 5,1 Å, o I/S é rico em ilita e é denominado ordenado.

A grandeza  $\Delta 2\theta$  (tabela IV-5) é uma ferramenta bastante útil na quantificação de ilita no interestratificado ilita-esmectita e as vantagens de sua utilização são inúmeras.  $\Delta 2\theta$  é uma medida diferencial, portanto, os resultados obtidos são relativamente insensíveis a problemas de alinhamento de zero do goniômetro e erros devido a deslocamento dos picos da amostra. Além disso, os erros analíticos causados pelas variações de espessura das amostras são minimizados<sup>[76]</sup>.

Tabela IV-5 – Posição das reflexões (CuK $\alpha$ ) utilizadas para estimar a porcentagem de ilita no interestratificado I/S da amostra glicolada<sup>[76]</sup>.

% ILITA	001/002		002/003		$\Delta 2\theta$ (graus)
	d (Å)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	2 $\theta$ (graus)	
10	8,58	10,31	5,61	15,80	5,49
20	8,67	10,20	5,58	15,88	5,68
30	8,77	10,09	5,53	16,03	5,94
40	8,89	9,95	5,50	16,11	6,16
50	9,05	9,77	5,44	16,29	6,52
60	9,22	9,59	5,34	16,60	7,01
70	9,40	9,41	5,28	16,79	7,38
80	9,64	9,17	5,20	17,05	7,88
90	9,82	9,01	5,10	17,39	8,38

A caracterização das amostras brasileiras por DRX foi decisiva na escolha das proporções das pastas utilizadas. As argilas nacionais apresentaram outros argilominerais, porém, somente a esmectita adsorve água da solução e se expande. Portanto, para comparação do inchamento sofrido pelos argilominerais, era necessário que se mantivesse a quantidade de solução cedida à fração de esmectita da amostra. Assim, a proporção argila-solução para cada amostra foi obtida de acordo com o percentual de esmectita da argila, mantendo-se sempre a razão de massa esmectita-solução de 2:5.

#### IV.1.2 Capacidade de troca catiônica da BSN

Para avaliar o valor da CTC da BSN, as soluções coletadas de acordo com o item III.2.2, foram enviadas para análise por absorção atômica no CENPES-PETROBRAS e os resultados estão descritos nas tabelas IV-6 e IV-7.

Tabela IV-6 – Concentração de cátion nas soluções de acetato de sódio.

ANALITO	CONCENTRAÇÃO DE CÁTION NA SOLUÇÃO	
	Branco Solução de acetato de sódio (mg/100 mL)	Sobrenadante A Solução + cátions trocados (mg/100 mL)
Sr <sup>++</sup>	0,04	0,05
Ca <sup>++</sup>	0,05	26,0
K <sup>+</sup>	0,01	0,88
Mg <sup>++</sup>	0,006	3,90
Li <sup>+</sup>	0,002	0,002

Tabela IV-7 – Concentração de Na<sup>+</sup> nas soluções de acetato de amônio.

ANALITO	CONCENTRAÇÃO DE CÁTION NA SOLUÇÃO	
	Branco 2 Solução de acetato de amônio (mg/100 mL)	Sobrenadante B Solução + cátions trocados (mg/100 mL)
Na <sup>+</sup>	0,05	120,0

Aplicando-se os resultados das tabelas IV-6 e IV-7 na equação III-1, pode-se determinar a concentração dos cátions na amostra e, conseqüentemente, o valor de CTC parcial de cada cátion e da argila (CTC total), apresentadas na tabela IV-8.

Tabela IV-8 – Concentração de cátions na BSN ( $\Delta C_{\text{cation}}$ ) e valor de CTC desta amostra.

ANALITO	$\Delta C_{\text{cation}}$ (mg/100 mL)	CTC (meq/100 g)
total	119,95	129,79
Sr <sup>++</sup>	0,01	0,006
Ca <sup>++</sup>	25,95	32,21
K <sup>+</sup>	0,87	0,55
Mg <sup>++</sup>	3,89	7,97
Li <sup>+</sup>	≈ 0	≈ 0
Na <sup>+</sup>	-	89,02

É importante ressaltar que os valores obtidos na tabela IV-6 representam a totalidade dos cátions na amostra e foram utilizados para o cálculo do valor de CTC total. Para se obter o valor da CTC parcial do cátion  $\text{Na}^+$  é necessário somar os valores de CTC parcial dos outros cátions e subtrair esse somatório do valor de CTC total, conforme a equação III-3.

De acordo com a tabela IV-8, verifica-se que a amostra é realmente constituída por esmectita predominantemente sódica, pois a CTC total é 129,8 meq/100 g, CTC típica da esmectita, conforme a tabela II-5, e o cátion  $\text{Na}^+$  representa 69% dos cátions trocáveis da amostra.

## IV.2 Testes no equipamento de DRX

Antes de iniciar os testes de análise dos argilominerais foram realizados os testes de alinhamento do equipamento de DRX. A figura IV-13 mostra o pico de  $2\theta$  obtido no teste de ajuste do braço detector (ajuste de  $2\theta$ ) e os valores determinados pelo software do equipamento. De acordo com esta figura o pico de  $2\theta$  está localizado em  $-0,0027^\circ$ . Como o módulo da posição do pico está abaixo de  $0,005^\circ$  não foi necessário fazer nenhum ajuste manual.

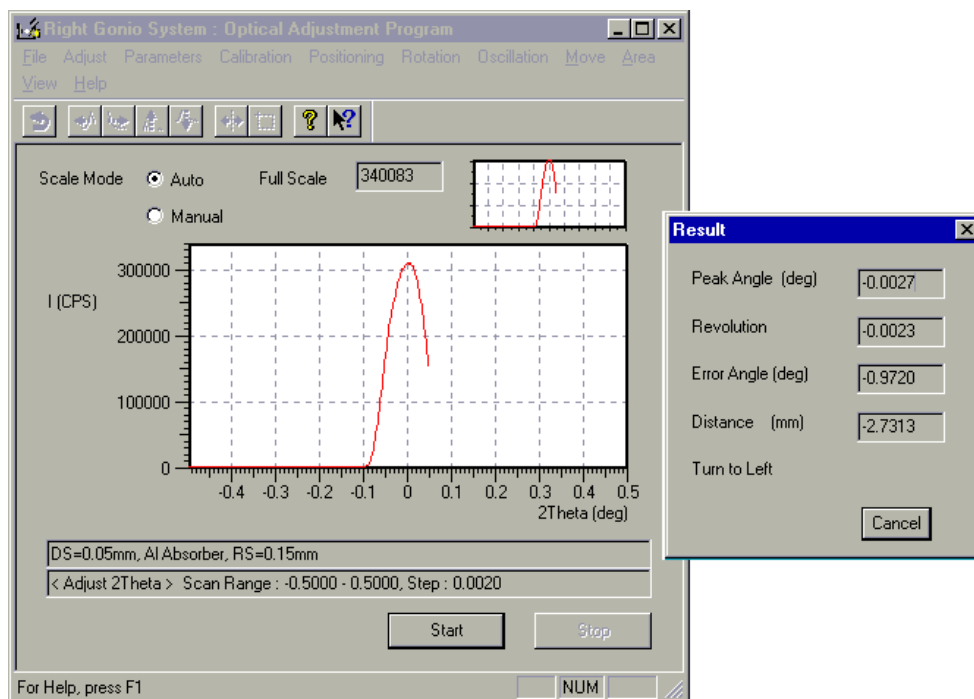


Figura IV-13 – Pico de  $2\theta$  obtido no teste de ajuste do braço detector.



Outro teste realizado foi o de alinhamento do porta-amostra (ajuste de  $\theta$ ). A figura IV-14 mostra o pico obtido no teste, na posição de  $0,095^\circ$ . Para corrigir a posição de zero de  $\theta$  é necessário girar o porta-amostra. Este ajuste foi realizado automaticamente pelo *software* de operação do equipamento.

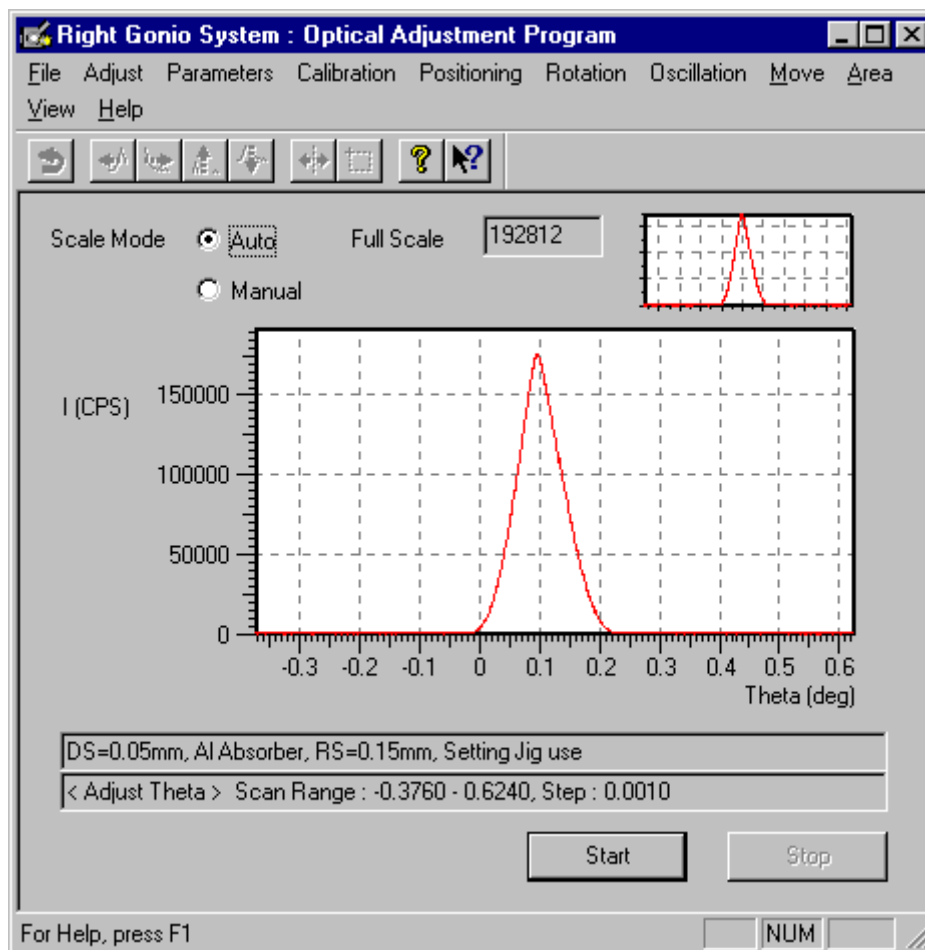


Figura IV-14 – Pico de  $\theta$  obtido no teste de alinhamento do porta-amostra.

Foram obtidos os padrões de difração de duas amostras de referência: silício e óxido de cério em pó. A verificação da posição dos picos destes materiais é um procedimento padrão realizado após a instalação ou manutenção dos equipamentos de difração de raios X. Os picos obtidos nos perfis de difração dos dois materiais correspondem aos fornecidos pelo banco de dados do ICDD.

### IV.3 Análise do inchamento dos argilominerais por DRX

Inicialmente foi realizada a análise do inchamento da BSN utilizando-se o método 1 de preparação de amostras e os resultados das análises de DRX para estas amostras estão descritos no item IV.3.1. Os resultados obtidos para as argilas preparadas pelo método 2 estão relatados no item IV.3.2.

#### IV.3.1 Amostras de BSN preparadas com o método 1

A figura IV-15 apresenta os padrões de difração da BSN preparada com o método 1 em soluções de NaCl de diversas concentrações. Para comparação, o argilomineral seco também está representado. O pico (001) em  $12 \pm 0,3 \text{ \AA}$  da amostra seca é bem definido. Pode-se observar uma mudança considerável na posição do pico na presença de água. A posição dos picos das soluções de 1,0 M, 0,5 M e 0,3 M é praticamente a mesma, com a bentonita sofrendo um inchamento de 65% em relação à amostra seca. Entretanto, para a solução de 0,1 M o inchamento foi de aproximadamente 80%.

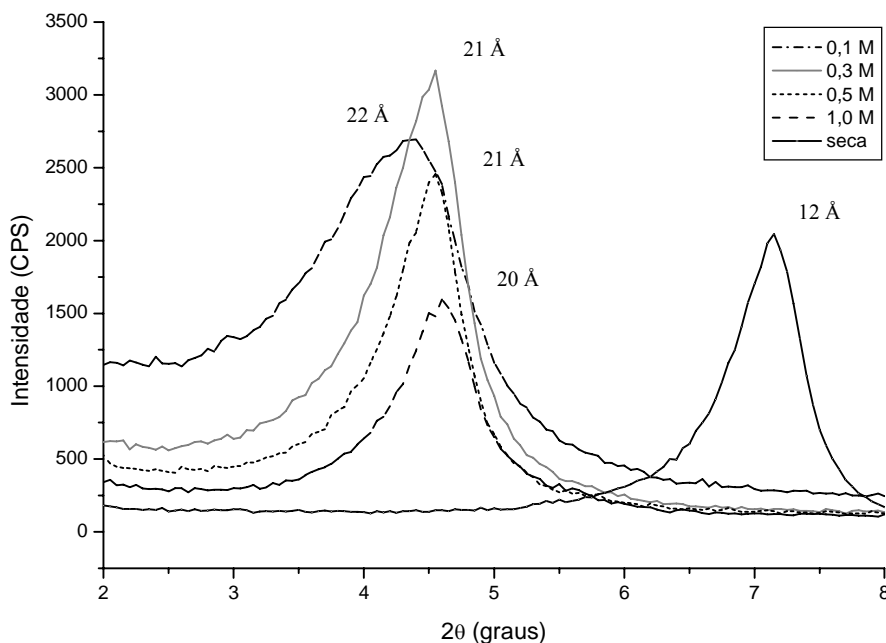


Figura IV-15 – Método 1: difratogramas da BSN em soluções de NaCl.

Uma situação diferente pode ser observada na figura IV-16, que mostra as posições dos picos para as soluções de KCl, com o argilomineral inchando de 35% (1,0 M) a 80% (0,1 M).

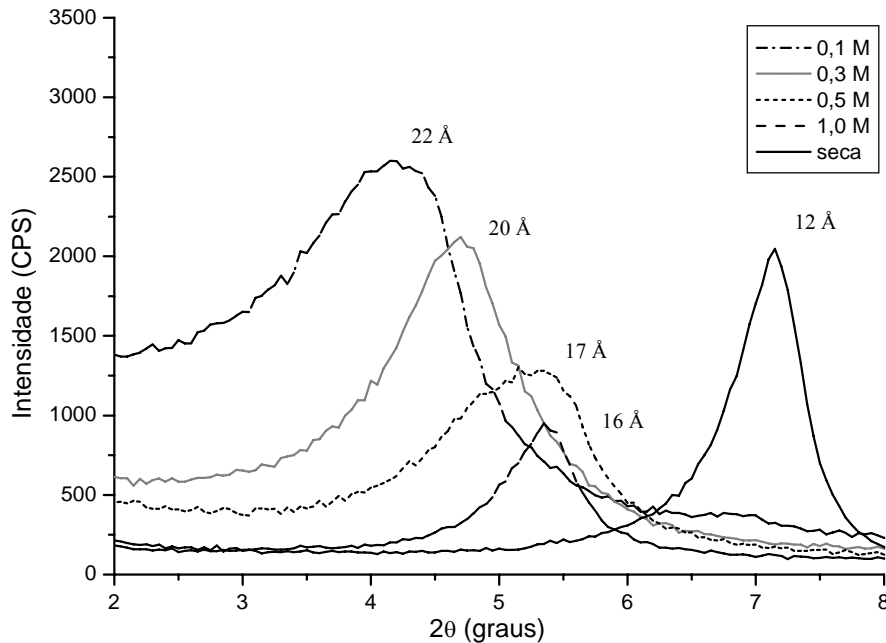


Figura IV-16 – Método 1: difratogramas da BSN em soluções de KCl.

A figura IV-17 apresenta os difratogramas da BSN em soluções de  $\text{CaCl}_2$ . Novamente os picos para 1,0 M, 0,5 M e 0,3 M apresentam praticamente a mesma posição e inchamento de 66% e para a solução de 0,1 M, uma expansão de 75%. Comparando as figuras IV-15 a IV-17, pode-se concluir que as soluções de KCl proporcionaram um controle melhor sobre o inchamento do argilomineral que as soluções de NaCl e  $\text{CaCl}_2$ , com valores de  $d(001)$  abaixo de 17 Å. No entanto, para a concentração de 0,1 M, embora a pasta com  $\text{CaCl}_2$  tenha apresentado  $d(001)$  um pouco menor, as três soluções resultaram praticamente na mesma expansão da bentonita. Este tipo de inchamento, com aumento limitado da distância interplanar (001) e com moléculas de água da estrutura na superfície dos argilominerais, é denominado inchamento cristalino. Assim, enquanto está submetida ao inchamento cristalino, a bentonita sódica pode absorver três camadas de água da estrutura<sup>[25]</sup>, resultando num pico de difração em 20 Å como pode ser visto nas figuras IV-15 a IV-17.

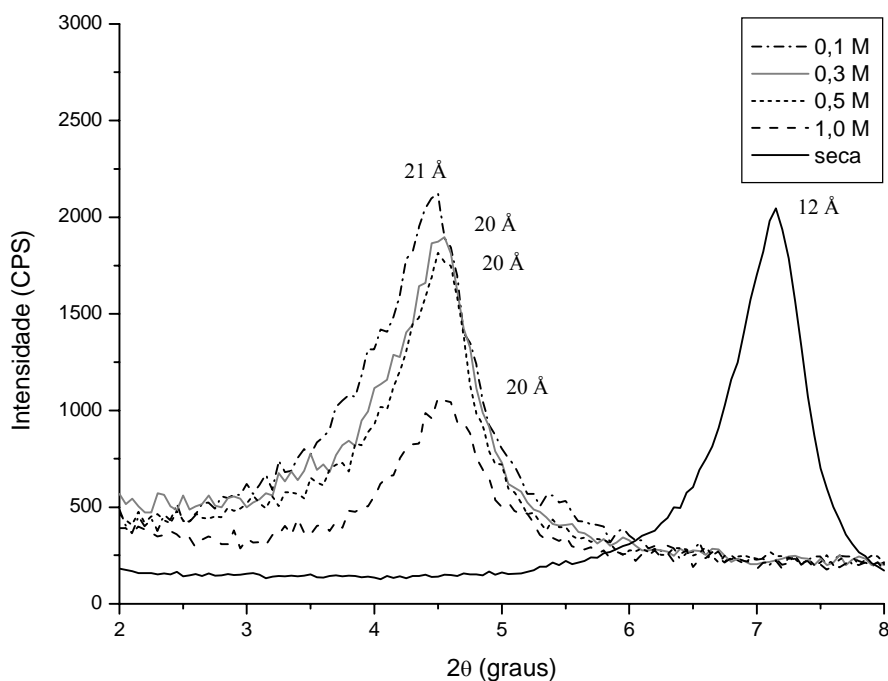


Figura IV-17 – Método 1: difratogramas da BSN em soluções de  $\text{CaCl}_2$ .

Para cada solução mostrada nas figuras IV-15 a IV-17 foram realizadas 3 medições com porções diferentes da pasta. As posições dos picos (001) dos perfis e a incerteza da medida foram obtidas através do método sugerido por Klug e Alexander<sup>[77]</sup> para tratamento estatístico de dados das bandas de difração. A tabela IV-9 apresenta esses valores para cada sal utilizado.

Tabela IV-9 – Método 1:  $d(001)$  dos argilominerais da BSN em soluções de NaCl, KCl e  $\text{CaCl}_2$ .

CONCENTRAÇÃO	NaCl	KCl	$\text{CaCl}_2$
0,1 M	$22 \pm 2 \text{ \AA}$	$22 \pm 2 \text{ \AA}$	$21 \pm 1 \text{ \AA}$
0,3 M	$21 \pm 1 \text{ \AA}$	$20 \pm 1 \text{ \AA}$	$20 \pm 1 \text{ \AA}$
0,5 M	$21 \pm 1 \text{ \AA}$	$17 \pm 2 \text{ \AA}$	$20 \pm 1 \text{ \AA}$
1,0 M	$20 \pm 1 \text{ \AA}$	$16 \pm 1 \text{ \AA}$	$20 \pm 1 \text{ \AA}$

### IV.3.2 Amostras de BSN preparadas com o método 2

Os padrões de difração da figura IV-18 mostram os resultados obtidos utilizando-se as amostras de BSN preparadas com o método 2, em soluções de NaCl de diversas concentrações. Pode-se observar como o segundo método de preparação de amostra resulta num inchamento expressivo da bentonita sódica em contato com as soluções de NaCl. Isto ocorre porque a fração de tamanho menor que 2  $\mu\text{m}$  concentra partículas muito pequenas de argilominerais, com área específica muito grande e podem produzir uma expansão muito maior do seu volume total. Além disso, a saturação com  $\text{Na}^+$  aumenta o teor de água adsorvida na estrutura destes minerais de maneira muito mais eficiente.

A posição do pico para o material seco é  $12 \pm 0,5 \text{ \AA}$ , o mesmo valor encontrado com a BSN preparada pelo método 1. Este resultado está de acordo com a bibliografia, pois segundo Grim<sup>[52]</sup>, a montmorilonita sódica tem uma distância interplanar regular de 12,4  $\text{\AA}$  com baixo aquecimento. Neste trabalho a argila foi aquecida a 35 °C.

O inchamento da bentonita saturada com  $\text{Na}^+$  é muito sensível à concentração de NaCl na solução. Com as soluções de 1,0 M e 0,5 M, a posição do pico é praticamente a mesma com a amostra sofrendo um inchamento cristalino de aproximadamente 60%. Há um aumento considerável na distância interplanar (001) da bentonita rica em cátions  $\text{Na}^+$  para valores de concentração de soluções de NaCl abaixo de 0,4 M e o inchamento aumenta drasticamente de 60% com 1,0 M e 65% com 0,5 M para 380% com 0,1 M.

A figura IV-18 também mostra como os picos de difração tornam-se mais largos e difusos. Este tipo de inchamento, caracterizado por um intervalo de distribuição de distâncias interplanares, ou seja, uma banda de difração, ao invés de um pico de difração estreito e por um grande aumento nos valores da distância basal (001) (maiores que 20  $\text{\AA}$  para a bentonita sódica), é denominado inchamento osmótico<sup>[25]</sup>.

A largura à meia altura dos picos é função do tamanho da partícula na direção cristalográfica  $c$ , isto explica o alargamento dos picos na figura IV-18. Como o tamanho das partículas não é uniforme, a largura dos picos é maior. A variação no tamanho das partículas é consequência, principalmente, da heterogeneidade na composição de cada amostra. Os cátions das camadas 2:1 podem se deslocar para posições em desequilíbrio e causar deformações na estrutura. Na presença de água, quando ocorre o inchamento, essas deformações são mais evidentes, pois as forças de interação entre as camadas

interplanares são muito fracas. As unidades estruturais não ficam perfeitamente paralelas e a distância interplanar não apresenta um valor único, mas uma distribuição de valores. Uma forma de verificar a mudança do tamanho das partículas das amostras preparadas pelos dois métodos é comparar a largura à meia altura do pico da amostra seca. O valor obtido para a amostra preparada com o método 1 é de 1,0 Å e com o método 2 este valor é de 1,5 Å, ou seja, as amostras do método 2 possuem maior quantidade de partículas com diâmetro nominal inferior.

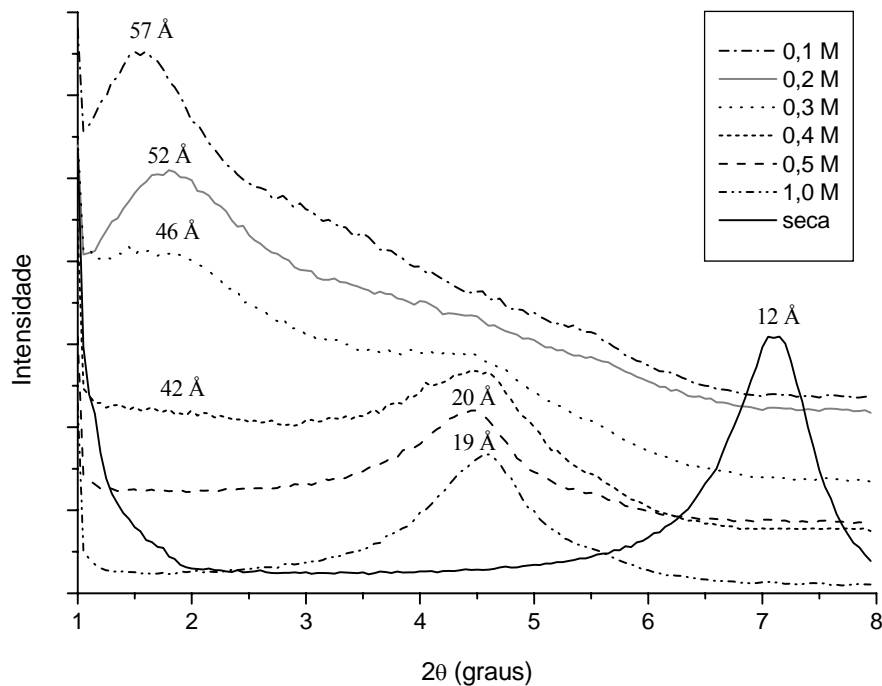


Figura IV-18 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de NaCl.

Pode-se ainda verificar na figura IV-18 a presença de uma segunda banda de difração em 20 Å, para as soluções de 0,3 M e 0,4 M de NaCl. Outros autores<sup>[14,25,30,78,79]</sup> também observaram em seus estudos este duplo comportamento dos argilominerais, apresentando regime osmótico e cristalino ao mesmo tempo. A segunda banda pode ser resultante de inchamento cristalino sofrido pelas partículas maiores dos argilominerais. Outro fator que explica o aparecimento desta banda é o efeito de bordas causado por ligações interrompidas nas extremidades das partículas dos argilominerais. Os átomos se rearranjam para estabelecer o equilíbrio e há a formação de outras estruturas, conseqüentemente as partículas atingem inchamentos diferentes umas das outras.

A figura IV-19 apresenta os perfis de difração para as soluções de KCl. O inchamento da bentonita varia de 30% com 1,0 M para 400% com 0,1 M. Neste caso, entretanto, uma concentração de 0,4 M é suficiente para manter o inchamento da amostra em regime cristalino, abaixo de 17 Å. Isto ocorre porque os cátions  $K^+$  da solução substituem progressivamente os cátions trocáveis  $Na^+$  e os íons  $K^+$  adsorvem menor quantidade de água, reduzindo a expansão volumétrica total. Este comportamento pode ser claramente observado comparando-se as figuras IV-18 e IV-19. Como observado com as amostras sob inchamento cristalino, item IV.3.1, as soluções com KCl controlam melhor o inchamento que as soluções com NaCl. Novamente, para a concentração de 0,1 M ambas as soluções resultaram no mesmo inchamento da bentonita. Isto porque o íon  $Na^+$  inicial é o único cátion trocável disponível. Em contato com soluções de potássio com baixa concentração, a incorporação de  $K^+$  é baixa, resultando em pequenas mudanças no comportamento geral da amostra.

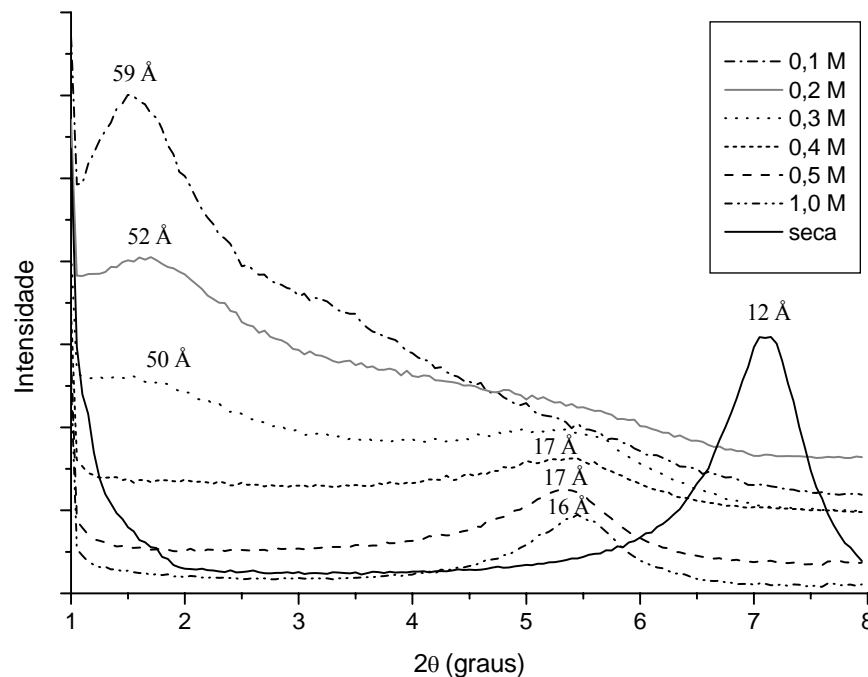


Figura IV-19 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de KCl.

As figuras IV-20 a IV-23 mostram os perfis de DRX da BSN para soluções de  $CaCl_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaCOOH$  e  $KCOOH$ , respectivamente.

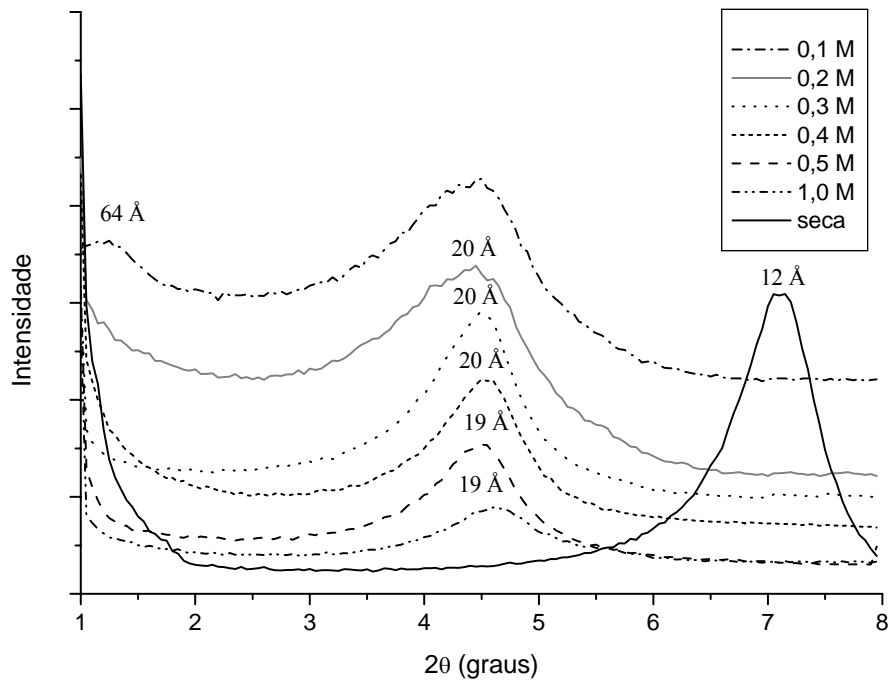


Figura IV-20 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de  $\text{CaCl}_2$ .

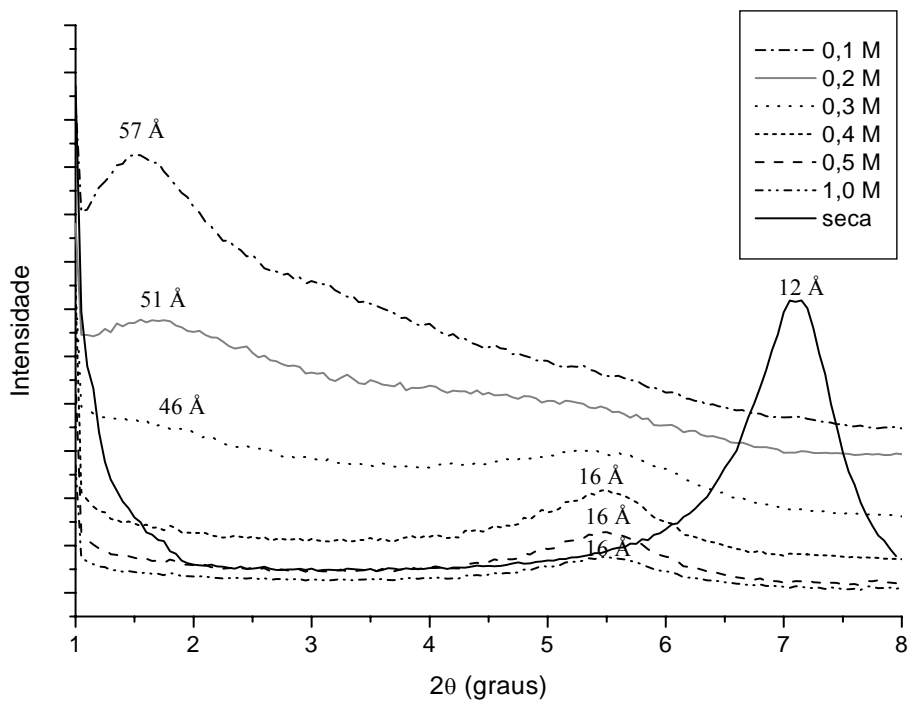


Figura IV-21 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



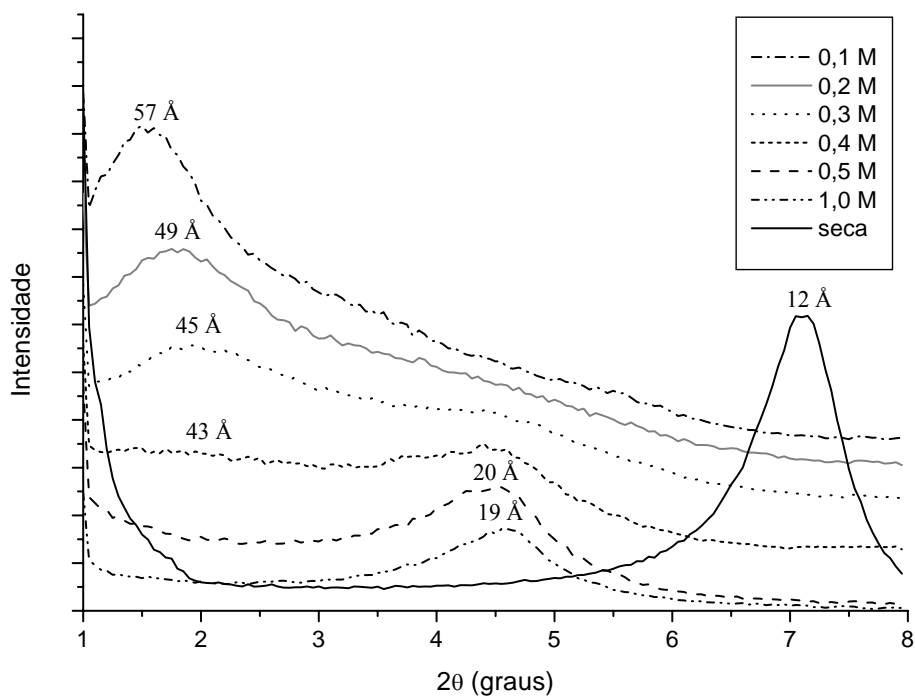


Figura IV-22 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de NaCOOH.

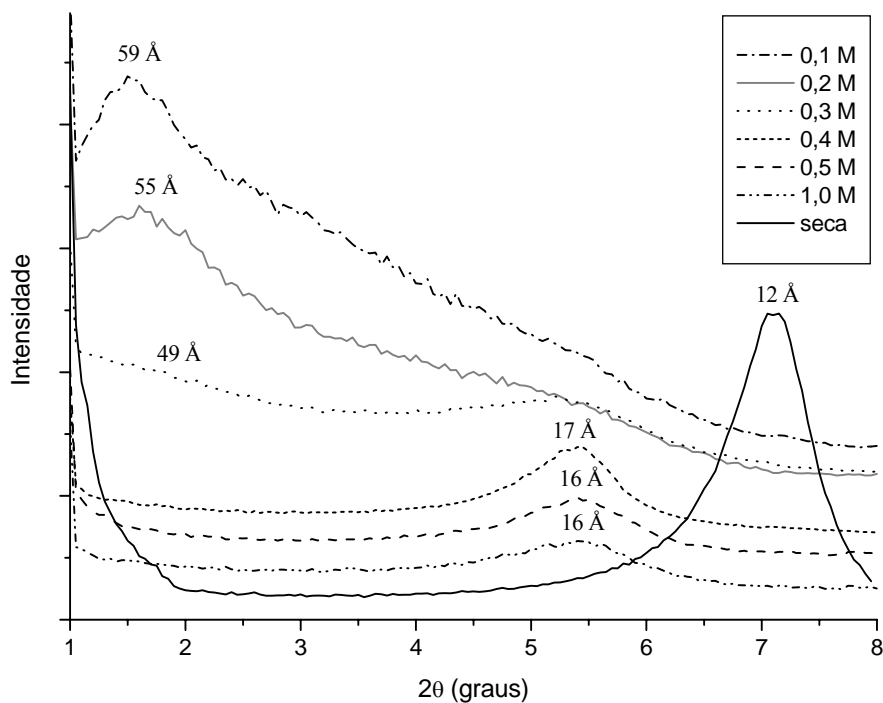


Figura IV-23 – Método 2: difratogramas da fração fina da BSN em soluções de KCOOH.

Tanto o inchamento cristalino quanto o inchamento osmótico podem ser observados nos difratogramas das figuras IV-20 a IV-23 e novamente, em alguns casos, os dois comportamentos são identificados no perfil de DRX de uma mesma pasta. Comparando-se estas figuras pode-se observar que para o  $\text{CaCl}_2$ , o inchamento cristalino é atingido com soluções de baixas concentrações, acima de 0,2 M. Portanto, soluções deste sal parecem controlar melhor o inchamento da bentonita que as soluções de todos os outros sais.

Para cada solução foram realizadas 3 medições com porções diferentes das pastas e os resultados obtidos a partir dos perfis de difração estão apresentados nas tabelas IV-10 e IV-11. O valor de  $d(001)$  foi obtido pela posição central da banda de difração e a incerteza foi calculada através do método sugerido por Klug e Alexander<sup>[77]</sup> para tratamento estatístico de dados das bandas de difração. Os valores em destaque nas tabelas expressam as distâncias interplanares através dos quais pode-se determinar a concentração de sal crítica. Esta é a concentração de sal abaixo da qual os argilominerais passam do inchamento cristalino para o osmótico. De acordo com estas tabelas os valores de CSC são: 0,5 M para o NaCl, 0,4 M para o KCl, 0,2 M para o  $\text{CaCl}_2$ , 0,4 M para o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,5 M para o  $\text{NaCOOH}$  e 0,4 M para o  $\text{KCOOH}$ , baseados em valores de  $d(001)$  de 20 Å. Mohan *et al.*<sup>[18]</sup> encontraram valores semelhantes de CSC para as soluções de NaCl, KCl e  $\text{CaCl}_2$ .

Tabela IV-10 – Método 2:  $d(001)$  dos argilominerais da BSN em soluções de NaCl, KCl e  $\text{CaCl}_2$ .

CONCENTRAÇÃO	NaCl	KCl	$\text{CaCl}_2$
0,1 M	$57 \pm 9$ Å	$59 \pm 9$ Å	$68 \pm 10$ Å
0,2 M	$51 \pm 10$ Å	$52 \pm 11$ Å	<b><math>20 \pm 2</math> Å</b>
0,3 M	$46 \pm 12$ Å	$50 \pm 11$ Å	$20 \pm 2$ Å
0,4 M	$42 \pm 12$ Å	<b><math>17 \pm 2</math> Å</b>	$20 \pm 2$ Å
0,5 M	<b><math>20 \pm 2</math> Å</b>	$17 \pm 1$ Å	$19 \pm 1$ Å
1,0 M	$19 \pm 1$ Å	$16 \pm 1$ Å	$19 \pm 1$ Å

Tabela IV-11 – Método 2: d(001) dos argilominerais da BSN em soluções de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCOOH}$ ,  $\text{KCOOH}$ .

CONCENTRAÇÃO	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NaCOOH}$	$\text{KCOOH}$
0,1 M	$57 \pm 9 \text{ \AA}$	$57 \pm 11 \text{ \AA}$	$59 \pm 12 \text{ \AA}$
0,2 M	$54 \pm 10 \text{ \AA}$	$51 \pm 11 \text{ \AA}$	$55 \pm 11 \text{ \AA}$
0,3 M	$47 \pm 15 \text{ \AA}$	$45 \pm 13 \text{ \AA}$	$49 \pm 10 \text{ \AA}$
0,4 M	<b><math>16 \pm 2 \text{ \AA}</math></b>	$40 \pm 15 \text{ \AA}$	<b><math>17 \pm 2 \text{ \AA}</math></b>
0,5 M	$16 \pm 2 \text{ \AA}$	<b><math>20 \pm 2 \text{ \AA}</math></b>	$16 \pm 1 \text{ \AA}$
1,0 M	$16 \pm 2 \text{ \AA}$	$19 \pm 1 \text{ \AA}$	$16 \pm 1 \text{ \AA}$

Segundo MacEwan e Wilson<sup>[80]</sup>, as moléculas de água são estruturadas em folhas na superfície dos argilominerais quando o inchamento da esmectita é inibido por cátions bivalentes ( $\text{Ca}^{++}$ ) e cátions polivalentes ( $\text{Al}_3^+$ ), o que também se aplica aos cátions monovalentes em alta concentração. Isto explica por que as CSC dos outros cloretos apresentam valores tão superiores ao cloreto de cálcio. A tabela IV-12 apresenta uma comparação entre as CSC, e o percentual em massa do respectivo sal na solução. Pode-se observar que embora as CSC apresentem concentrações muito variadas, por exemplo, 0,2 M para  $\text{CaCl}_2$  e 0,5 M para o  $\text{NaCl}$  e o  $\text{NaCOOH}$ , todas as soluções apresentam concentração em torno de 3 g do sal para 100 mL de solução.

Tabela IV-12 – Comparação entre as CSC para os argilominerais da BSN e o percentual em massa de sal nestas soluções.

SAL	CSC	CONCENTRAÇÃO DE SAL NA SOLUÇÃO
$\text{NaCl}$	0,5 M	3%
$\text{KCl}$	0,4 M	3%
$\text{CaCl}_2$	0,2 M	2,3%
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,4 M	2,2%
$\text{NaCOOH}$	0,5 M	3,4 %
$\text{KCOOH}$	0,4 M	3,4 %

O cloreto de amônio apresentou grande eficiência da inibição do inchamento dos argilominerais. No entanto, não é recomendado seu uso em meio alcalino e em altas

temperaturas, devido à possibilidade de desprendimento de gás de amônia ( $\text{NH}_3$ )<sup>[81]</sup>. Por este motivo este sal não foi utilizado com as amostras brasileiras.

A partir da tabela IV-10 foram confeccionados gráficos da distância interplanar em função do inverso da raiz quadrada da concentração de NaCl, KCl e  $\text{CaCl}_2$  da BSN, que são apresentados nas figuras IV-24 a IV-26.

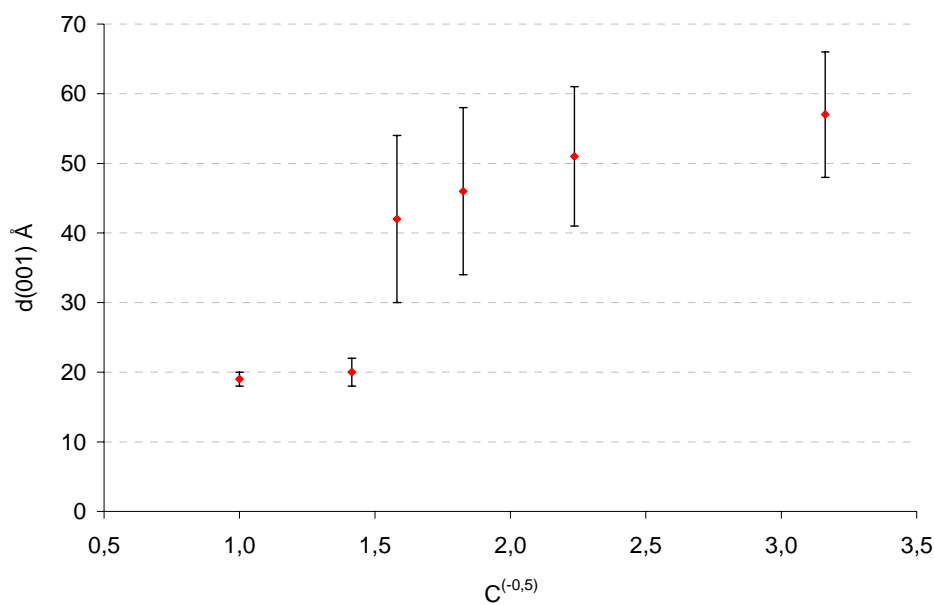


Figura IV-24 – Variação de  $d(001)$  com a concentração de NaCl na solução.

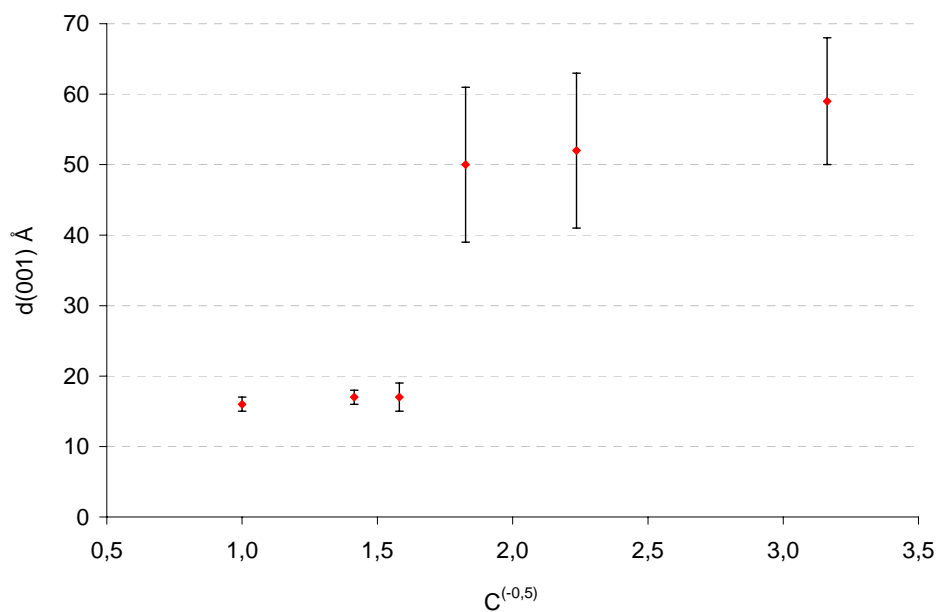


Figura IV-25 – Variação de  $d(001)$  com a concentração de KCl na solução.

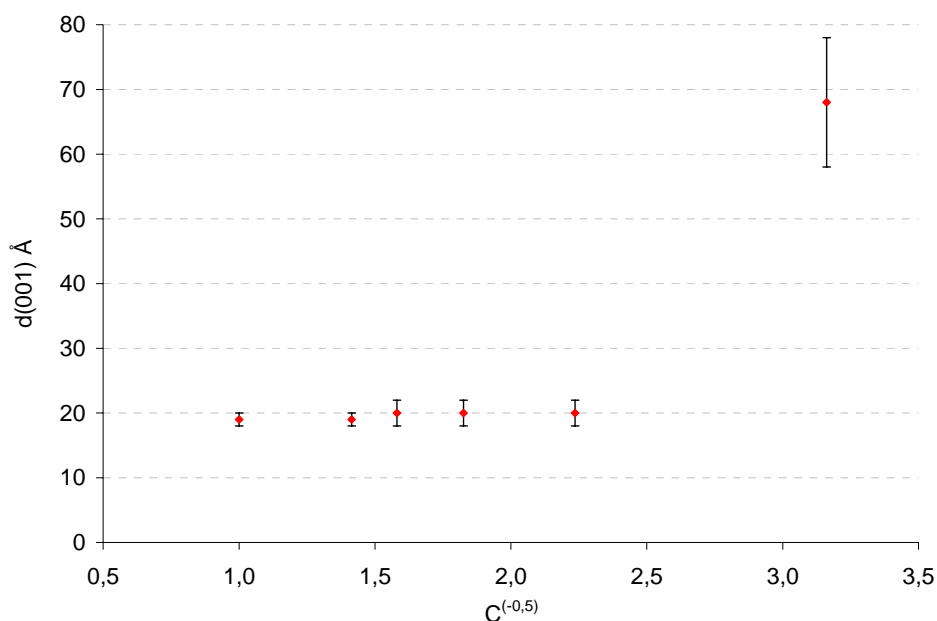


Figura IV-26 – Variação de  $d(001)$  com a concentração de  $\text{CaCl}_2$  na solução.

O gráfico da figura IV-24 é semelhante ao encontrado por Norrish<sup>[25]</sup>, apresentado anteriormente na figura II-13. Resultados semelhantes foram obtidos por Norrish e Rausell-Colom<sup>[27]</sup>, Foster *et al.*<sup>[26]</sup> e Mohan *et al.*<sup>[32]</sup>.

Os gráficos das figuras IV-24 a IV-26 evidenciam a mudança brusca entre o inchamento cristalino e o inchamento osmótico, citado no capítulo II. Os valores da distância interplanar se mantêm próximos até uma determinada concentração dos sais, a partir da qual saltam bruscamente para valores muito elevados, adotando um comportamento aproximadamente linear com o inverso do quadrado da concentração do sal na solução. Os últimos pontos dos gráficos apresentam uma incerteza muito grande, pois o ângulo de difração é muito baixo e, de acordo com a Lei de Bragg, a variação da distância interplanar é muito grande.

### IV.3.3 Amostras brasileiras preparadas com o método 2

#### IV.3.3.1 Amostras da Formação Calumbi

As argilas CAL3 e CAL5 provenientes da Formação Calumbi, na Bacia Sergipe-Alagoas, apresentaram padrões de difração muito semelhantes entre si para todas as

soluções analisadas, pois a mineralogia dos argilominerais das duas amostras é praticamente a mesma. Como um exemplo, as figuras IV-27 e IV-28 mostram os perfis de DRX das amostras secas e em soluções de NaCl para comparação.

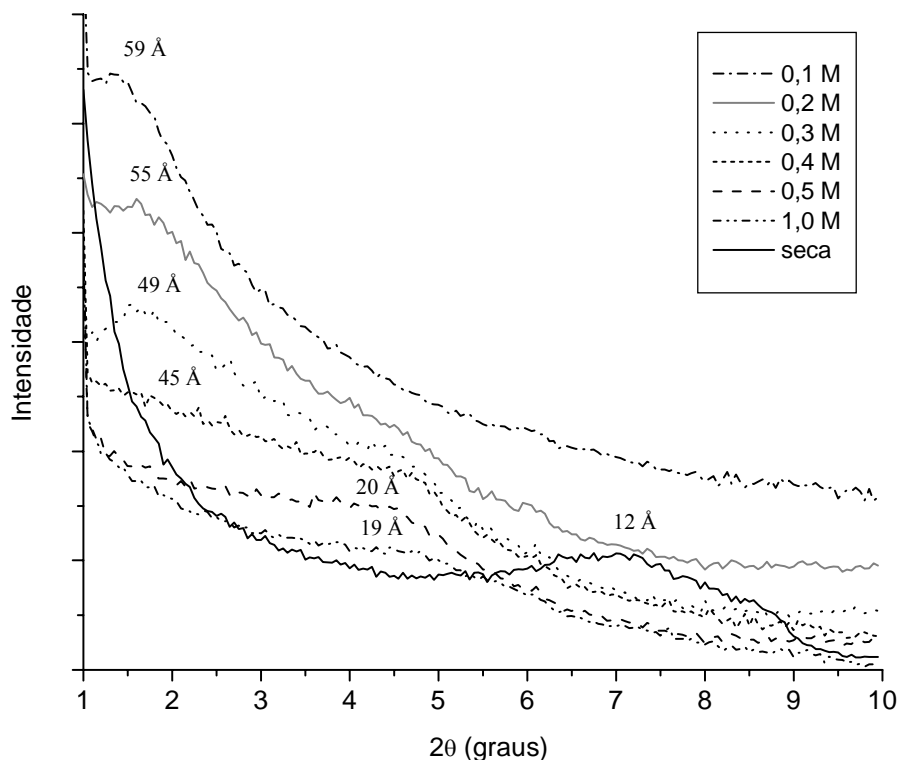


Figura IV-27 – Método 2: difratogramas da fração fina da CAL3 em soluções de NaCl.

As figuras IV-27 e IV-28 mostram como os picos das amostras secas são mais largos e menos definidos que o pico da BSN seca, pois CAL3 e CAL5 são compostas por diversos argilominerais além do interestratificado ilita-esmectita expansivo. Entretanto, a variedade na composição argilomineral das amostras não impossibilitou a obtenção dos picos de DRX em baixos ângulos. Os difratogramas dos argilominerais de CAL3 e CAL5 para as soluções de KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaCOOH e KCOOH foram omitidos neste capítulo, mas podem ser consultadas no Apêndice 1.

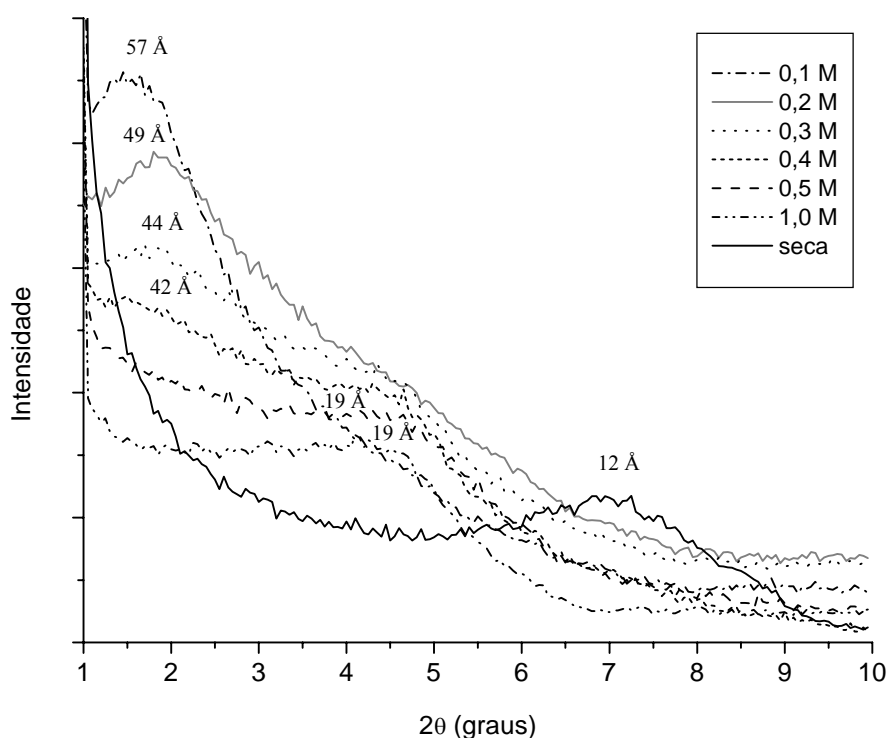


Figura IV-28 – Método 2: difratogramas da fração fina da CAL5 em soluções de NaCl.

As bandas de difração observadas nos difratogramas dos argilominerais expandidos também são mais largas e difusas que as obtidas com a BSN. Isto pode ser verificado facilmente comparando-se as incertezas nas medidas de  $d(001)$  dos argilominerais de CAL3 e CAL5, tabelas IV-13 e IV-14, e aquelas obtidas para a BSN, tabelas IV-10 e IV-11.

Tabela IV-13 – Valores de  $d(001)$  dos argilominerais expansivos da CAL3 nas soluções avaliadas.

CONCENTRAÇÃO	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	NaCOOH	KCOOH
0,1 M	59 ± 16 Å	53 ± 15 Å	61 ± 12 Å	62 ± 13 Å	61 ± 12 Å
0,2 M	55 ± 18 Å	49 ± 16 Å	<b>20 ± 2 Å</b>	57 ± 16 Å	55 ± 12 Å
0,3 M	49 ± 20 Å	44 ± 13 Å	20 ± 2 Å	55 ± 13 Å	52 ± 15 Å
0,4 M	45 ± 15 Å	<b>16 ± 3 Å</b>	20 ± 3 Å	49 ± 14 Å	<b>16 ± 3 Å</b>
0,5 M	<b>20 ± 2 Å</b>	16 ± 3 Å	20 ± 3 Å	<b>20 ± 2 Å</b>	16 ± 2 Å
1,0 M	19 ± 3 Å	16 ± 3 Å	19 ± 3 Å	19 ± 2 Å	16 ± 2 Å

Tabela IV-14 – Valores de  $d(001)$  dos argilominerais expansivos da CAL5 nas soluções avaliadas.

CONCENTRAÇÃO	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	NaCOOH	KCOOH
0,1 M	57 ± 15 Å	55 ± 13 Å	60 ± 12 Å	59 ± 14 Å	59 ± 11 Å
0,2 M	49 ± 16 Å	50 ± 14 Å	<b>20 ± 2 Å</b>	55 ± 14 Å	53 ± 13 Å
0,3 M	44 ± 18 Å	45 ± 13 Å	20 ± 2 Å	52 ± 16 Å	46 ± 16 Å
0,4 M	42 ± 12 Å	<b>16 ± 3 Å</b>	20 ± 3 Å	48 ± 15 Å	<b>17 ± 2 Å</b>
0,5 M	<b>19 ± 2 Å</b>	16 ± 3 Å	20 ± 3 Å	<b>19 ± 3 Å</b>	16 ± 2 Å
1,0 M	19 ± 2 Å	16 ± 3 Å	19 ± 3 Å	19 ± 3 Å	16 ± 2 Å

Os valores em destaque nas tabelas IV-13 e IV-14 estabelecem o limite entre o inchamento cristalino e o inchamento osmótico dos argilominerais. Através deles pode-se obter os valores de CSC para CAL3 e CAL5. Estes resultados estão resumidos na tabela IV-15 e são compatíveis com os valores de CSC obtidos para a BSN.

Tabela IV-15 – Valores de CSC para os argilominerais de CAL3 e CAL5.

SAL	CAL3	CAL5
NaCl	0,5 M	0,5 M
KCl	0,4 M	0,4 M
CaCl <sub>2</sub>	0,2 M	0,2 M
NaCOOH	0,5 M	0,5 M
KCOOH	0,4 M	0,4 M

#### IV.3.3.2 Amostras da Formação Açú

Entre as rochas avaliadas neste trabalho, a amostra da Formação Açú é a que apresenta menor teor do argilomineral expansivo esmectita, sendo composta por teores elevados de caulinita, illita e interestratificadi illita-esmectita rico em illita. Conseqüentemente, o difratograma da amostra seca apresentou um pico de difração bastante largo e pouco definido. No entanto, as bandas de difração das pastas desta amostra podem ser visualizadas mesmo para ângulos baixos. A figura IV-29 apresenta



os difratogramas da amostra AÇU seca e em soluções de NaCl. Os padrões de DRX desta amostra com as outras soluções são apresentados no Apêndice 1.

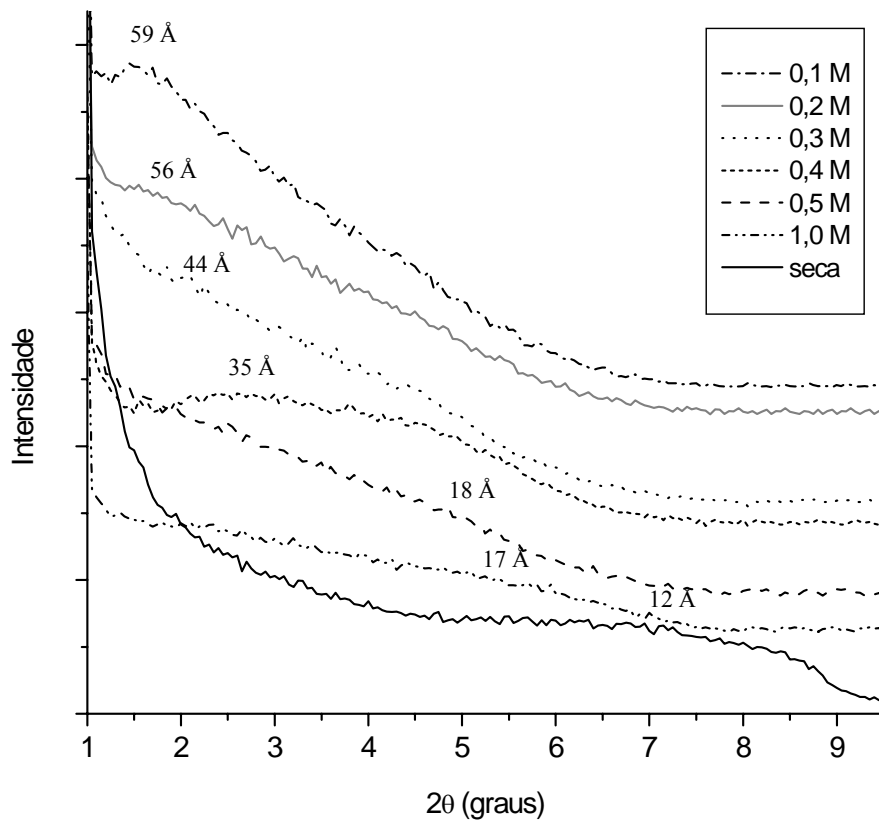


Figura IV-29 – Método 2: difratogramas da fração fina da AÇU em soluções de NaCl.

A tabela IV-16 apresenta os valores das distâncias interplanares (001), obtidas dos difratogramas da amostra AÇU dispersa em soluções de NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaCOOH e KCOOH. Os resultados incluem as incertezas das medidas e pode-se verificar pelos valores encontrados como as bandas de difração são mais largas que as outras amostras.

Tabela IV-16 – Valores de d(001) dos argilominerais expansivos da AÇU nas soluções avaliadas.

CONCENTRAÇÃO	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	NaCOOH	KCOOH
0,1 M	59 ± 21 Å	57 ± 18 Å	59 ± 22 Å	55 ± 16 Å	59 ± 22 Å
0,2 M	56 ± 21 Å	49 ± 20 Å	22 ± 7 Å	49 ± 22 Å	55 ± 22 Å
0,3 M	44 ± 16 Å	40 ± 21 Å	<b>20 ± 6 Å</b>	40 ± 22 Å	35 ± 15 Å
0,4 M	35 ± 18 Å	<b>16 ± 3 Å</b>	19 ± 6 Å	37 ± 18 Å	<b>17 ± 3 Å</b>
0,5 M	<b>18 ± 3 Å</b>	16 ± 3 Å	18 ± 5 Å	<b>19 ± 6 Å</b>	17 ± 4 Å
1,0 M	17 ± 4 Å	15 ± 4 Å	17 ± 4 Å	18 ± 4 Å	15 ± 3 Å

Através dos resultados mostrados na tabela IV-16 foram obtidos os valores de CSC para a amostra AÇU, apresentados na tabela IV-17. Para a solução de 0,2 M CaCl<sub>2</sub>, a amostra apresentou d(001) de 22 ± 7 Å. Embora o inchamento da amostra não seja expressivo, a largura da banda abrange valores de muito elevados para serem considerados como resultantes do inchamento cristalino. A CSC da amostra para o sal CaCl<sub>2</sub> foi considerada como sendo 0,3 M. para os outros cloretos e formiatos os valores de CSC obtidos para a amostra AÇU são compatíveis com os valores encontrados para a BSN, CAL3 e CAL5.

Tabela IV-17 – Valores de CSC para os argilominerais da AÇU.

SAL	CSC
NaCl	0,5 M
KCl	0,4 M
CaCl <sub>2</sub>	0,3 M
NaCOOH	0,5 M
KCOOH	0,4 M

#### IV.3.3.3 Amostras da Formação Sergi

As amostras da Formação Sergi, na Bacia do Recôncavo, são compostas predominantemente por quartzo, 85% da amostra total. Porém, os argilominerais da

amostra são predominantemente do interestratificado I/S irregular, de características expansivas. O interestratificado illita-esmectita da amostra de depósito eólico Sergi5 tem em sua composição 90% de esmectita, ou seja, a fração argila (fração fina) desta amostra é comparável à fração fina da BSN. O interestratificado de SRG2 também é bastante rico em esmectita, porém apresenta um teor de illita um pouco maior que SRG5.

Os difratogramas de SRG2 e SRG5 em soluções de NaCl estão representados nas figuras IV-30 e IV-31, respectivamente. Os difratogramas para as soluções de KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaCOOH e KCOOH podem ser consultados no Apêndice1.

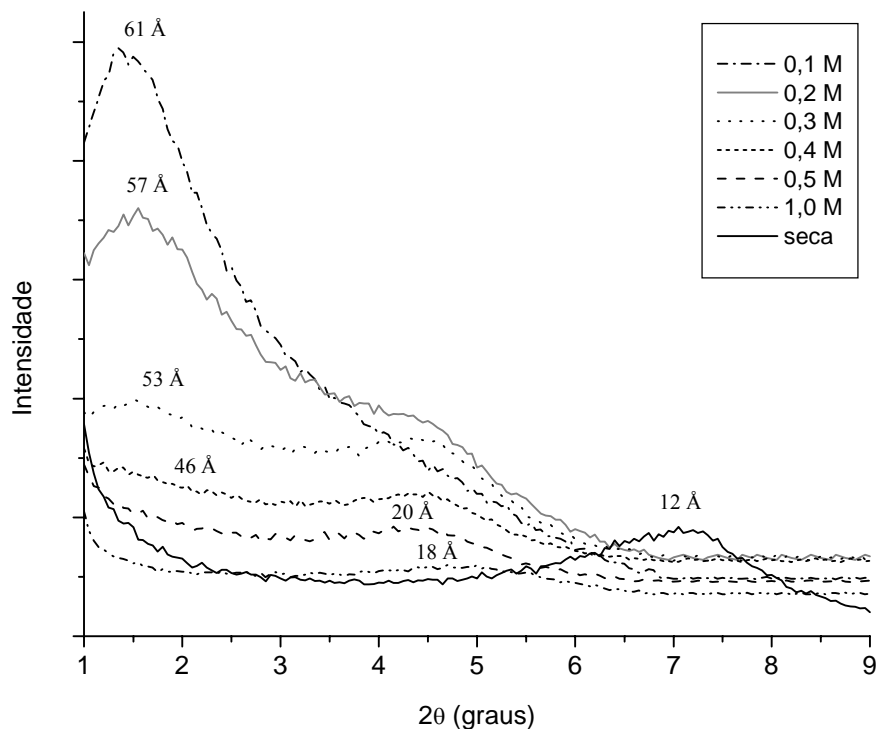


Figura IV-30 – Método 2: difratogramas da fração fina da SRG2 em soluções de NaCl.

Pode-se observar na figura IV-30 que o pico da SRG2 seca é sensivelmente largo e difuso com  $d(001)$  de  $12 \pm 2$  Å, no entanto esta amostra apresentou picos de difração bem definidos para as pastas de argila e solução salina, devido à orientação das pastas de amostra. Os padrões de DRX das pastas de SRG2 em soluções de NaCl se assemelham muito aos padrões obtidos com a amostra padrão BSN, como o esperado.

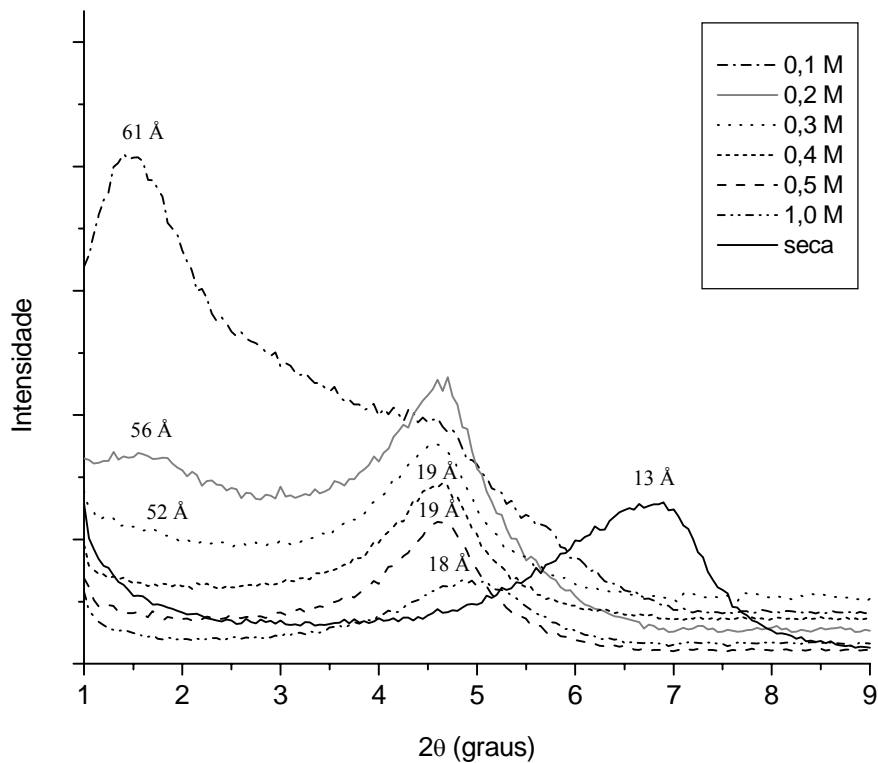


Figura IV-31 – Método 2: difratogramas da fração fina da SRG5 em soluções de NaCl.

Comparando-se as figuras IV-18 e IV-31, pode-se verificar que o pico de difração da SRG5 seca é mais largo e menos definido que o pico da BSN seca, embora seja bastante expressivo, com  $d(001)$  de  $13 \pm 2$  Å. Pode-se ainda observar nestas figuras como os difratogramas das pastas da SRG5 se assemelham aos obtidos para a BSN, com picos estreitos e bem definidos. No entanto, para SRG5 a solução de 0,4 M de NaCl é suficiente para inibir o inchamento osmótico da amostra, mantendo-a em regime cristalino, o que só é observado para a BSN com a solução de 0,5 M de NaCl.

Os valores de  $d(001)$  para SRG2 e SRG5, bem como as respectivas incertezas das medidas, estão listados nas tabelas IV-18 e IV-19.

Tabela IV-18 – Valores de d(001) dos argilominerais expansivos da SRG2 nas soluções avaliadas.

CONCENTRAÇÃO	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	NaCOOH	KCOOH
0,1 M	61 ± 10 Å	61 ± 11 Å	48 ± 14 Å	63 ± 12 Å	65 ± 13 Å
0,2 M	57 ± 14 Å	57 ± 12 Å	<b>20 ± 3 Å</b>	59 ± 14 Å	57 ± 13 Å
0,3 M	53 ± 15 Å	52 ± 13 Å	20 ± 3 Å	49 ± 14 Å	50 ± 14 Å
0,4 M	46 ± 14 Å	<b>17 ± 2 Å</b>	20 ± 3 Å	46 ± 14 Å	<b>17 ± 2 Å</b>
0,5 M	<b>20 ± 3 Å</b>	17 ± 2 Å	20 ± 3 Å	<b>20 ± 3 Å</b>	16 ± 2 Å
1,0 M	18 ± 3 Å	16 ± 2 Å	19 ± 2 Å	19 ± 2 Å	16 ± 2 Å

Tabela IV-19 – Valores de d(001) dos argilominerais da SRG5 nas soluções avaliadas.

CONCENTRAÇÃO	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	NaCOOH	KCOOH
0,1 M	61 ± 12 Å	63 ± 12 Å	52 ± 14 Å	61 ± 12 Å	57 ± 11 Å
0,2 M	56 ± 14 Å	59 ± 15 Å	<b>20 ± 2 Å</b>	55 ± 14 Å	54 ± 14 Å
0,3 M	53 ± 16 Å	42 ± 13 Å	20 ± 2 Å	52 ± 15 Å	44 ± 15 Å
0,4 M	<b>19 ± 2 Å</b>	<b>16 ± 2 Å</b>	20 ± 2 Å	<b>19 ± 2 Å</b>	<b>16 ± 2 Å</b>
0,5 M	19 ± 2 Å	16 ± 2 Å	20 ± 1 Å	19 ± 2 Å	16 ± 2 Å
1,0 M	18 ± 2 Å	16 ± 1 Å	19 ± 1 Å	18 ± 2 Å	16 ± 1 Å

A partir das tabelas IV-18 e IV-19, pode-se obter os valores de CTC para SRG2 e SRG5. Estes resultados estão resumidos na tabela IV-20. A SRG5 apresentou dois valores de CSC diferentes das demais argilas: 0,4 M para as soluções de NaCl e formiato de sódio. Estes valores estão em destaque na tabela.

Tabela IV-20 – Valores de CSC para os argilominerais de SRG2 e SRG5.

SAL	SRG2	SRG5
NaCl	0,5 M	<b>0,4 M</b>
KCl	0,4 M	0,4 M
CaCl <sub>2</sub>	0,2 M	0,2 M
NaCOOH	0,5 M	<b>0,4 M</b>
KCOOH	0,4 M	0,4 M

#### IV.4 Dinâmica do inchamento dos argilominerais por DRX

Dois exemplos do comportamento de inchamento da bentonita sódica ao longo de 72 horas são fornecidos nas figuras IV-32 e IV-33, com amostras preparadas através dos métodos 1 e 2, respectivamente, em soluções de 0,1 M de NaCl. Os gráficos incluem as incertezas das medidas calculadas através do método sugerido por Klug e Alexander<sup>[77]</sup>.

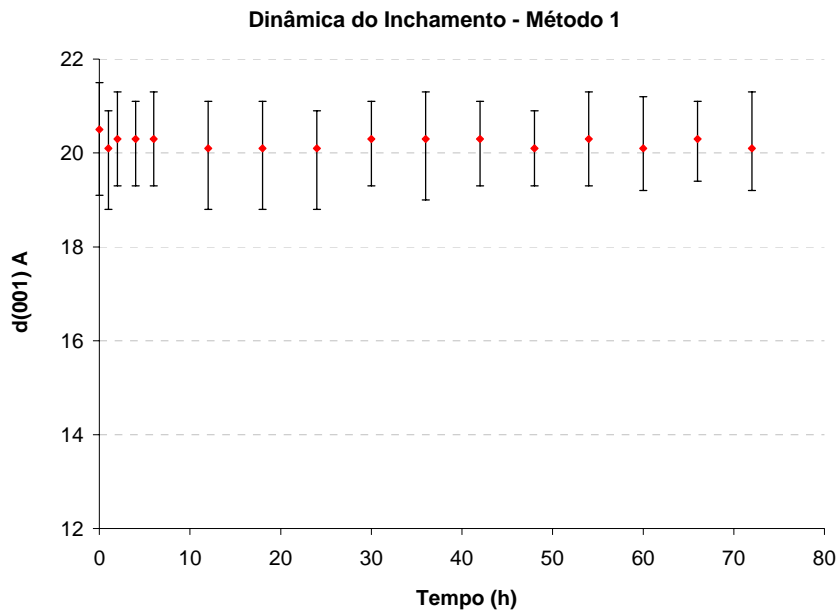


Figura IV-32 – Dinâmica do inchamento da BSN em 0,1 M de NaCl - Método 1.

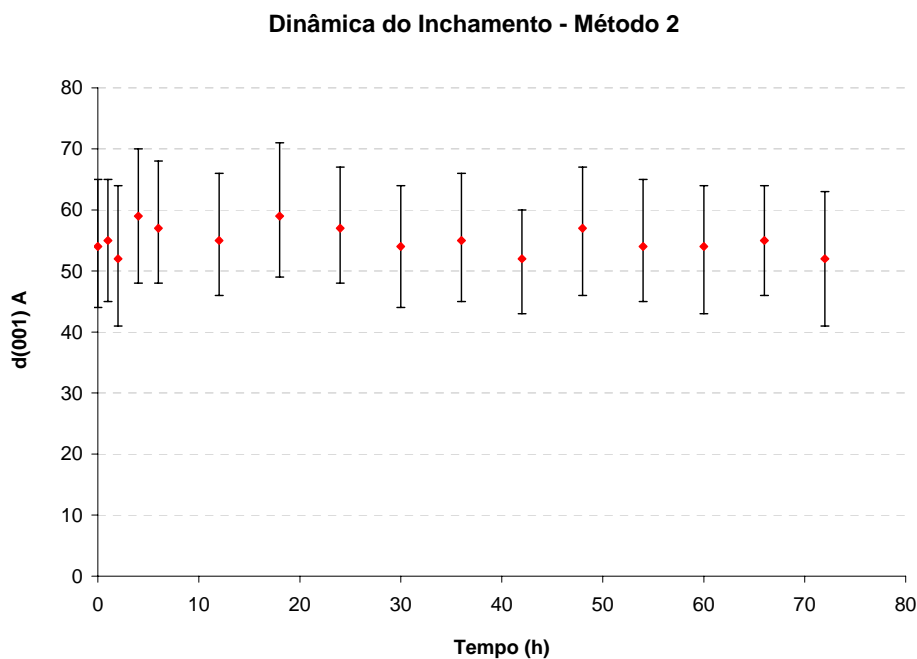


Figura IV-33 – Dinâmica do inchamento da BSN em 0,1 M de NaCl - Método 2.

Pelos gráficos obtidos nas figuras IV-32 e IV-33, a variação de  $d(001)$  parece ser apenas estatística, menor que a incerteza das medidas. Isto mostra que o inchamento dos argilominerais acontece nos primeiros minutos de contato da amostra com a solução, enquanto a pasta é confeccionada e se mantém aproximadamente constante se a amostra for cuidadosamente guardada. Segundo Montes<sup>[9]</sup>, o inchamento dos argilominerais se estabelece nos primeiros dois minutos e estabiliza-se após 4 ou 5 minutos após o contato com a água.

#### ***IV.5 Análise do desempenho de inibidores de argila por DRX***

Nesta etapa do trabalho, avaliou-se o desempenho de quatro inibidores poliméricos catiônicos amplamente utilizados nas operações petrolíferas na Bacia de Campos. Embora a quantidade de amostra das argilas Sergi 2 e Sergi 5 recebida tenha sido igual, a fração fina extraída da amostra bruta de Sergi 5 foi insuficiente para a realização dos testes com os inibidores. Portanto, para analisar o desempenho dos inibidores comerciais foram utilizadas a argila padrão, BSN, e a argila brasileira Sergi 2, altamente expansivas, preparadas através do método 2 para as análises de DRX.

Os padrões de DRX da bentonita sódica em soluções com o inibidor 1 são apresentados na figura IV-34. Nota-se nesta figura que, para todas as concentrações analisadas, os padrões de difração da amostra apresentaram picos acima de 45 Å, comprovando o comportamento em regime de inchamento osmótico dos seus minerais.

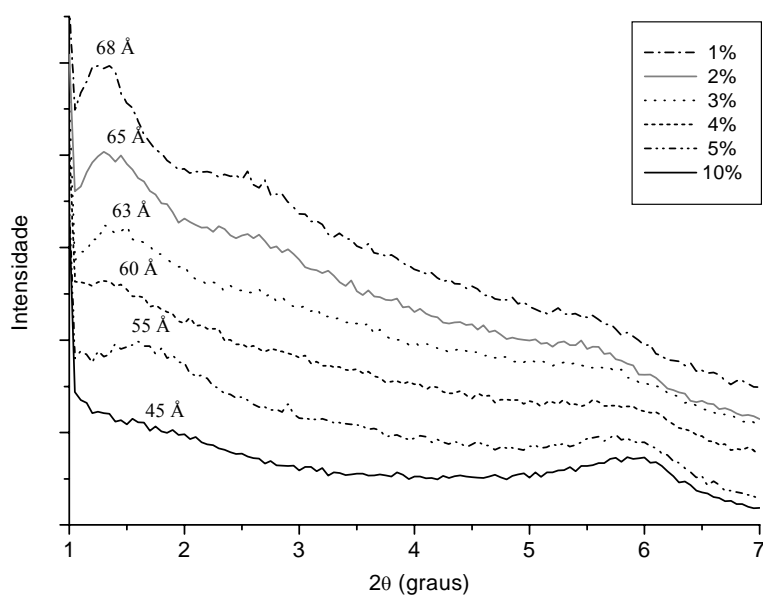


Figura IV-34 – Difratogramas da fração fina da BSN em soluções aquosas do inibidor 1.

Pode-se observar ainda na figura IV-34 que para a concentração de 5% há um segundo pico de difração comprovando que apesar da amostra sofrer inchamento osmótico, uma parcela desta apresenta inchamento cristalino. Para a concentração de 10% este comportamento foi ainda mais acentuado, porém a amostra ainda apresentou uma componente de inchamento osmótico em torno de 42 Å. Portanto, para inibir completamente o efeito do inchamento osmótico, o inibidor analisado deve ser utilizado em concentrações de massa superiores a 10%<sup>[82]</sup>.

Os inibidores de argila são, geralmente, adicionados em soluções de água salgada. Para avaliar o efeito deste conjunto foram obtidos os difratogramas de duas salmouras muito utilizadas na Bacia de Campos, sendo a salmoura 1 uma solução de NaCl equivalente a 9 g de NaCl /350 mL de água destilada e a salmoura 2 resultante da adição de 18 g de NaCl em 350 mL de água. A concentração da salmoura 1 é de aproximadamente 0,45 M. Pode-se observar na figura IV-35 que o perfil de DRX obtido para a BSN em contato com a solução da salmoura 1 é muito semelhante ao da solução de 0,5 M de NaCl obtido anteriormente, figura IV-18. O mesmo foi observado para a salmoura 2 em relação à solução de 1,0 M de NaCl. Ambas as salmouras foram capazes de inibir completamente o inchamento osmótico mantendo a amostra em regime cristalino.

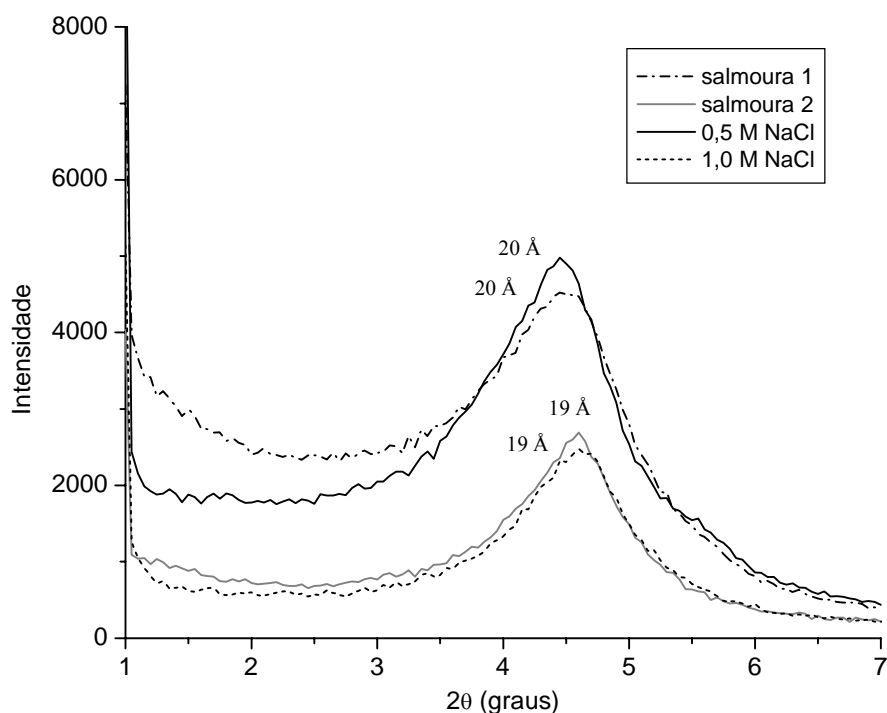


Figura IV-35 – Padrões de DRX da fração fina da BSN em soluções de NaCl.



A figura IV-36 apresenta os difratogramas obtidos com as salmouras 1 e 2 sendo acrescentados a ambas os percentuais de 4% e 6% do inibidor 1 analisado na figura IV-34. Estes percentuais foram escolhidos por serem altamente empregados nos poços de petróleo da Bacia de Campos. Comparando-se as figuras IV-35 e IV-36 pode-se observar que não há mudança nos valores da distância interplanar (001) dos argilominerais da bentonita pelo acréscimo do inibidor à salmoura. A posição dos picos manteve-se a mesma, isto é, 20 Å para a salmoura 1 e 19 Å para a salmoura 2. De acordo com Zhou *et al.*<sup>[30]</sup>, um bom inibidor de argila deve ser capaz de manter o inchamento abaixo de 20 Å. Portanto, ambas as salmouras isoladamente podem ser utilizadas para inibir o inchamento osmótico da bentonita e, desta forma, evitar a ocorrência de danos à formação.

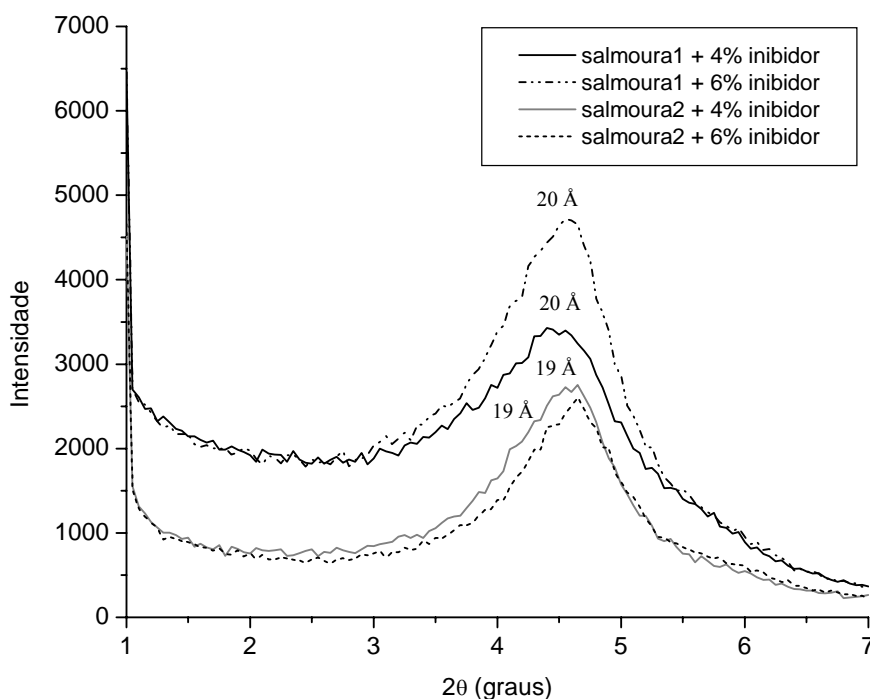


Figura IV-36 – Padrões de DRX da fração fina da BSN em soluções de NaCl e do inibidor 1.

As figuras IV-37 a IV-39 apresentam os padrões de difração da BSN em soluções aquosas dos inibidores 2, 3 e 4 respectivamente. De acordo com os difratogramas destas figuras, dentre os inibidores avaliados, o único que conseguiu controlar o inchamento da BSN foi o inibidor 2, na concentração de 5%. Pode-se verificar pela figura IV-37, que o valor de  $d(001)$  dos argilominerais da BSN para as

concentrações de 5% e 10% do inibidor 1 é de 15 Å. Este foi o menor valor encontrado para  $d(001)$  da BSN. Portanto, acima de 5% o inibidor 1 foi capaz de reduzir a distância interplanar dos argilominerais da amostra para valores inferiores aos alcançados com os sais orgânicos e inorgânicos do item IV.3.2. No entanto para concentrações inferiores a 5% o inibidor 2 não foi capaz de controlar o inchamento osmótico dos argilominerais.

As amostras dos inibidores comerciais avaliadas foram cedidas pela PETROBRAS, estando todas as amostras dentro da validade.

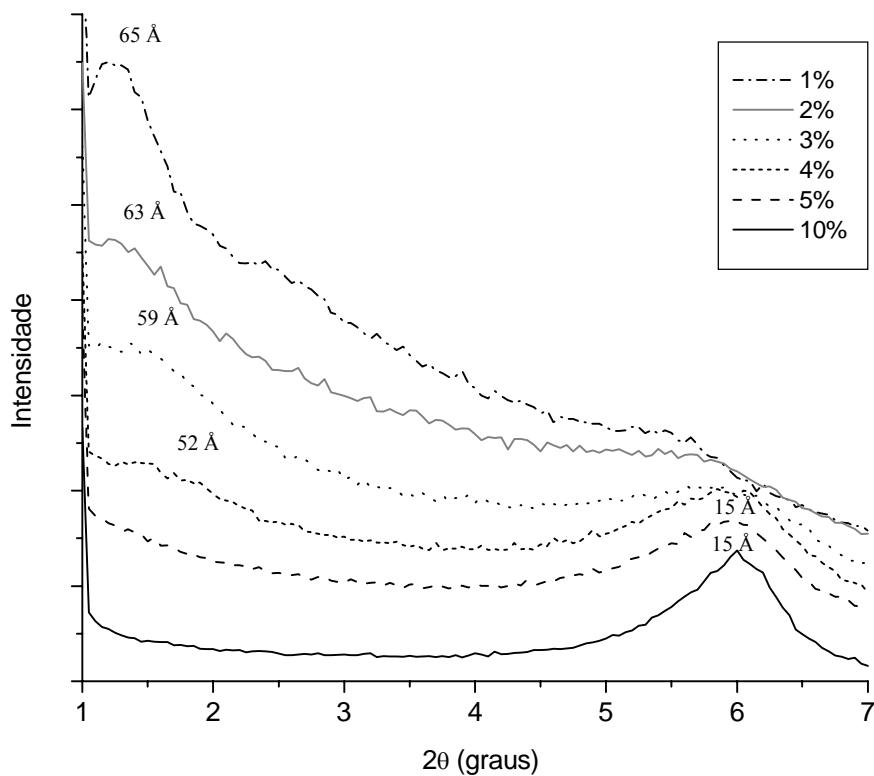


Figura IV-37 – Difratogramas da fração fina da BSN em soluções aquosas do inibidor 2.

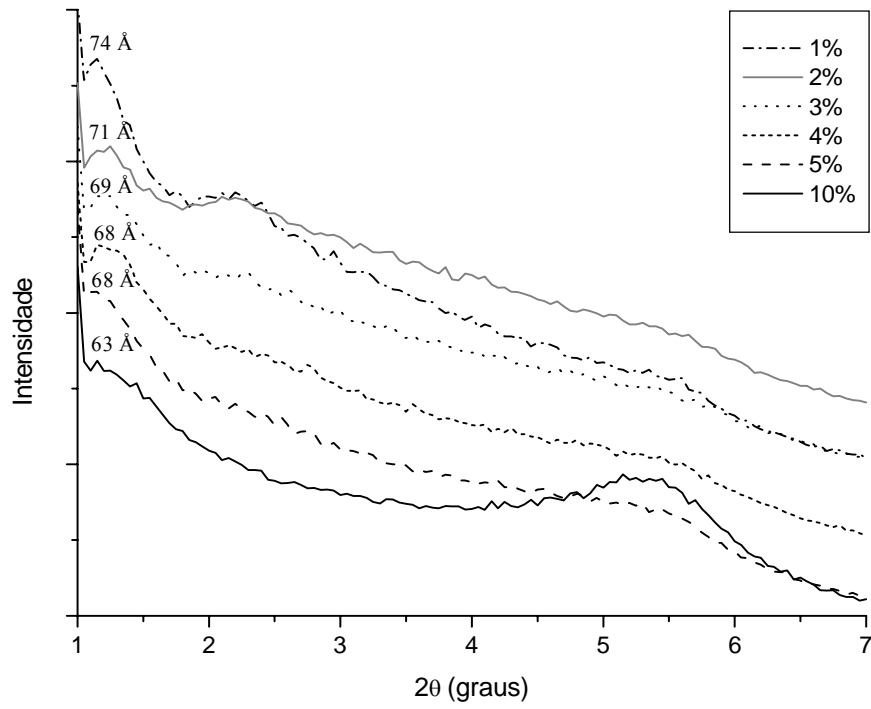


Figura IV-38 – Difratogramas da fração fina da BSN em soluções aquosas do inibidor 3.

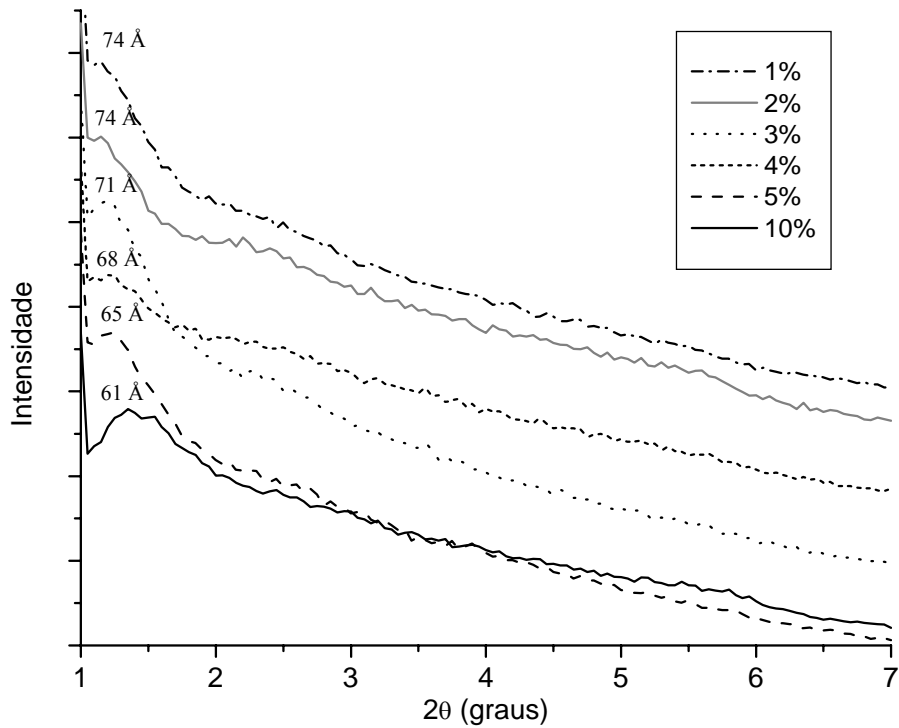


Figura IV-39 – Difratogramas da fração fina da BSN em soluções aquosas do inibidor 4.

Os valores das distâncias interplanares dos argilominerais das amostras obtidos a partir dos difratogramas das figuras IV-36 a IV-39 estão listados na tabela IV-21. O valor em destaque na tabela é a concentração em massa de inibidor, em água destilada, capaz de controlar o inchamento osmótico da bentonita sódica natural.

A tabela IV-21 mostra os valores de  $d(001)$  da BSN para os inibidores avaliados.

Tabela IV-21 – Valores de  $d(001)$  dos argilominerais da BSN em soluções aquosas de inibidores de argila.

CONCENTRAÇÃO	INIBIDOR 1	INIBIDOR 2	INIBIDOR 3	INIBIDOR 4
1%	$68 \pm 13 \text{ \AA}$	$65 \pm 12 \text{ \AA}$	$74 \pm 15 \text{ \AA}$	$74 \pm 15 \text{ \AA}$
2%	$65 \pm 12 \text{ \AA}$	$63 \pm 15 \text{ \AA}$	$71 \pm 15 \text{ \AA}$	$74 \pm 15 \text{ \AA}$
3%	$63 \pm 13 \text{ \AA}$	$59 \pm 15 \text{ \AA}$	$69 \pm 16 \text{ \AA}$	$71 \pm 14 \text{ \AA}$
4%	$60 \pm 14 \text{ \AA}$	$52 \pm 14 \text{ \AA}$	$68 \pm 13 \text{ \AA}$	$68 \pm 16 \text{ \AA}$
5%	$55 \pm 12 \text{ \AA}$	<b><math>15 \pm 1 \text{ \AA}</math></b>	$68 \pm 13 \text{ \AA}$	$65 \pm 16 \text{ \AA}$
10%	$45 \pm 14 \text{ \AA}$	$15 \pm 1 \text{ \AA}$	$63 \pm 16 \text{ \AA}$	$61 \pm 18 \text{ \AA}$

A figura IV-40 apresenta os difratogramas da amostra SRG2 em soluções aquosas do inibidor 1. As figuras com os difratogramas de SRG2 em soluções aquosas dos outros inibidores estão no Apêndice 1.

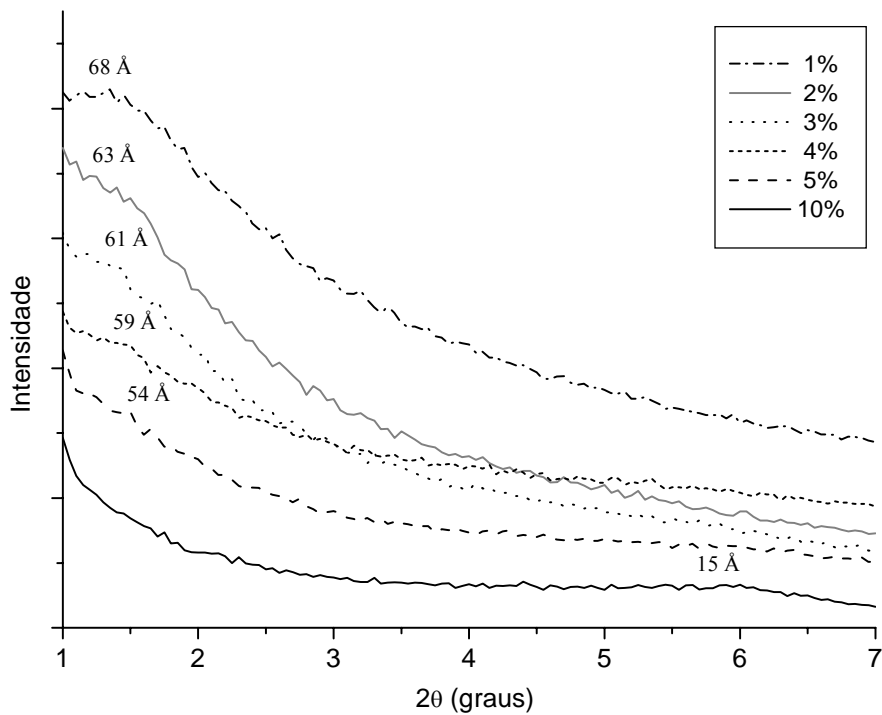


Figura IV-40 – Difratogramas da fração fina da SRG2 em soluções aquosas do inibidor 1.

Os valores de  $d(001)$  da SRG2 para os inibidores avaliados estão listados na tabela IV-22.

Tabela IV-22 – Valores de  $d(001)$  dos argilominerais da SRG2 em soluções aquosas dos inibidores.

CONCENTRAÇÃO	INIBIDOR 1	INIBIDOR 2	INIBIDOR 3	INIBIDOR 4
1%	$68 \pm 16 \text{ \AA}$	$71 \pm 18 \text{ \AA}$	$74 \pm 15 \text{ \AA}$	$68 \pm 18 \text{ \AA}$
2%	$63 \pm 17 \text{ \AA}$	$65 \pm 15 \text{ \AA}$	$68 \pm 18 \text{ \AA}$	$65 \pm 19 \text{ \AA}$
3%	$61 \pm 13 \text{ \AA}$	$55 \pm 17 \text{ \AA}$	$65 \pm 19 \text{ \AA}$	$65 \pm 15 \text{ \AA}$
4%	$59 \pm 15 \text{ \AA}$	$48 \pm 16 \text{ \AA}$	$59 \pm 19 \text{ \AA}$	$61 \pm 16 \text{ \AA}$
5%	$54 \pm 17 \text{ \AA}$	<b><math>15 \pm 2 \text{ \AA}</math></b>	$55 \pm 18 \text{ \AA}$	$61 \pm 13 \text{ \AA}$
10%	<b><math>15 \pm 2 \text{ \AA}</math></b>	$15 \pm 2 \text{ \AA}$	$49 \pm 13 \text{ \AA}$	$61 \pm 18 \text{ \AA}$

De acordo com a tabela IV-22, os inibidores 1 e 2 foram capazes de controlar o inchamento dos argilominerais da SRG2. O inibidor novamente apresentou a concentração mínima de 5% para evitar o inchamento osmótico destes minerais. Por outro lado, o inibidor 1 que não havia conseguido controlar o inchamento osmótico dos argilominerais da BSN, foi capaz de evitar esse comportamento para os argilominerais da SRG2 quando a concentração de massa assumiu o valor de 10%. Estes valores de concentração estão em destaque nesta tabela.

## CAPÍTULO V

### V Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho pode-se observar que o método de DRX empregado permite a quantificação eficiente do inchamento dos argilominerais. Este método tem algumas vantagens sobre os métodos convencionais, pois utiliza uma pequena quantidade de amostras e fornece resultados mais rapidamente.

O método permite a obtenção das CSC para cada sal utilizado. Analisando-se os valores de CSC encontrados, observou-se que para todos os sais analisados, esse valor corresponde a uma concentração entre 3 e 4% do sal na solução. Um bom estabilizador de argila deve manter a distância interplanar dos argilominerais expansivos da bentonita abaixo de 20 Å. Portanto, os sais estudados, em soluções aquosas com concentração de massa de 3%, mostraram-se eficientes no controle do inchamento, mantendo a amostra em regime cristalino. Conseqüentemente, estes sais podem ser utilizados como inibidores dos argilominerais para prevenir o inchamento osmótico em reservatórios ricos em argilominerais, minimizando os danos à formação e evitando a redução da permeabilidade das rochas produtoras de óleo e gás.

As argilas brasileiras apresentaram a mesma magnitude de inchamento e valores de CSC que a argila padrão, a bentonita sódica natural, com exceção da amostra da Formação Açu que apresentou valor de CSC um pouco maior para o cloreto de cálcio e a SRG5 da Formação Sergi que apresentou valores de CSC um pouco menores para o cloreto de sódio e o formiato de potássio. As pastas confeccionadas com soluções dos sais acima das CSC resultaram em inchamento cristalino dos argilominerais, mantendo a distância interplanar destes minerais abaixo de 20 Å, o que é considerado um bom resultado para estabilizadores de argila. Portanto, soluções com estes valores de concentração poderiam ser utilizadas como inibidores de inchamento para prevenir o inchamento osmótico. No entanto, alguns dos sais avaliados podem reagir com outros componentes dos fluidos, especialmente os polímeros, causando a deterioração destes. É o caso, por exemplo, do  $\text{CaCl}_2$  em contato com a goma xantana, viscosificante que melhora o carreamento, isto é, a remoção de sólidos do poço, sendo altamente utilizada nos fluidos de perfuração. A goma xantana tem algumas limitações quando utilizada em salmouras com altas concentrações de cálcio. A temperatura de transição decresce com

o aumento da concentração de sais de cálcio e para temperaturas em torno de 100 °C ou superiores a esse valor os polímeros tendem a se degradar<sup>[83]</sup>. Portanto, embora o  $\text{CaCl}_2$  tenha se mostrado um bom inibidor de inchamento dos argilominerais avaliados, sua utilização em fluidos de perfuração é limitada pela degradação que pode causar aos produtos poliméricos que compõem o fluido e que são essenciais para o seu bom desempenho. As salmouras a base de cloreto de cálcio podem ser utilizadas, no entanto, em condições de baixas temperaturas. Por outro lado, os cloretos de sódio e de potássio são amplamente utilizados em fluidos de perfuração e completação por suas características como inibidores e compatibilidade com os demais componentes destes fluidos. O  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , embora tenha apresentado grande eficiência na inibição do inchamento, não é recomendado para uso em meio alcalino e em altas temperaturas, devido à possibilidade de desprendimento de gás de amônia.

Os sais orgânicos avaliados, os formiatos, estão sendo altamente empregados na composição dos fluidos de perfuração por preencherem todos os requisitos técnicos considerados necessários na seleção de fluidos de qualidade, como por exemplo, estabilização de temperatura, hidráulica, estabilização de folhelhos, tolerância à contaminação, compatibilidade com os materiais e com os reservatórios e reciclagem<sup>[11]</sup>. Estes sais se mostraram muito eficientes na inibição do inchamento das amostras quando atingida a CSC de cada sal.

O estudo da dinâmica do inchamento dos argilominerais mostrou que para ambos os métodos de preparação de amostra utilizados neste trabalho, não houve mudanças consideráveis nos valores da distância interplanar dos argilominerais ao longo do tempo.

Os inibidores comerciais analisados mostraram-se eficazes no inchamento da bentonita somente quando utilizados em concentrações de massa superiores a 10%. Somente um dos quatro inibidores avaliados foi realmente capaz de inibir o inchamento da bentonita para a concentração de massa de 5%. As salmouras utilizadas nas atividades da Bacia de Campos mostraram-se capazes de inibir o inchamento da amostra, até mesmo na ausência dos estabilizadores comerciais.

A tendência ao inchamento osmótico das esmectitas saturadas com sódio é a principal causa de instabilidade de folhelhos nas operações de perfuração de poços de petróleo e podem causar até o colapso e o abandono do poço. O custo que os problemas de instabilidade de poços no mundo para a indústria do petróleo é estimado em 600 milhões de dólares por ano. Por esta razão, um grande número de pesquisas tem sido



realizado com o intuito de inibir o inchamento dos argilominerais de folhelhos das formações petrolíferas. Os sais analisados neste trabalho mostraram-se eficazes na inibição do inchamento da esmectita e podem ser utilizados nos fluidos de perfuração e completação como inibidores de argila. A utilização destes sais, restringido o uso do cloreto de cálcio em fluidos com elementos poliméricos e temperaturas elevadas, é capaz de evitar o inchamento osmótico em reservatórios ricos em argilominerais expansíveis e, conseqüentemente, minimizar os danos à formação.

A continuidade dos estudos apresentados neste trabalho requer a utilização de uma câmara de DRX especial para avaliação do comportamento dos argilominerais expansivos em condições de pressão e temperatura semelhantes às encontradas nos poços brasileiros em águas profundas. Foi realizado um estudo preliminar desta câmara de DRX e os resultados de construção estão apresentados no Apêndice2.

## APÊNDICES

## V.1 Apêndice.1 Difratomogramas das argilas brasileiras

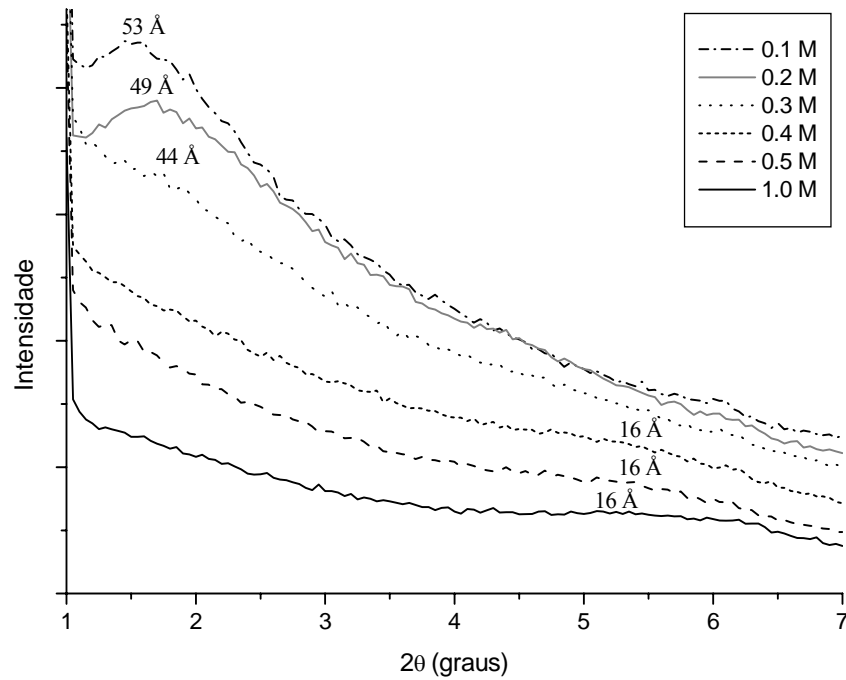
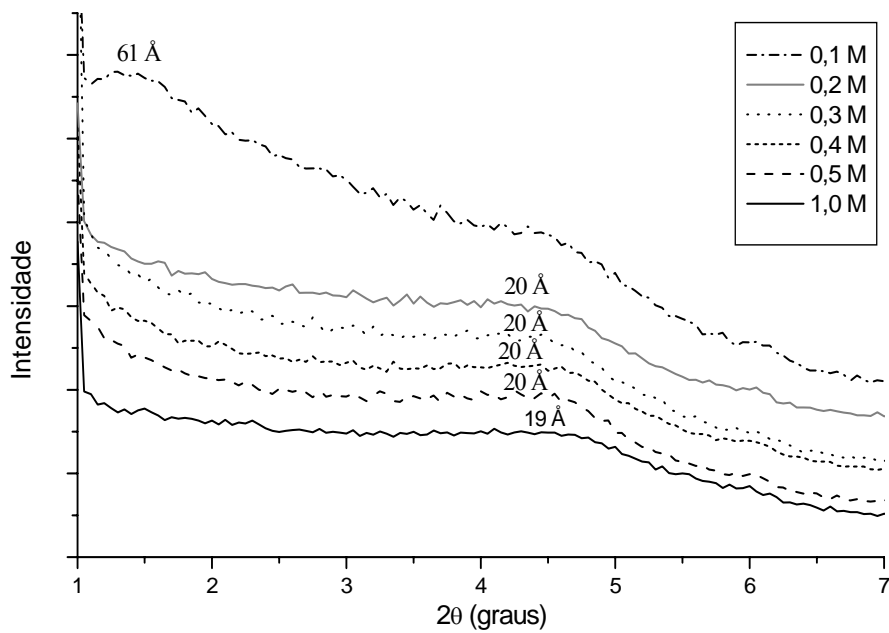


Figura V-1 – Difratomogramas da fração fina da CAL3 em soluções de KCl.

Figura V-2 – Difratomogramas da fração fina da CAL3 em soluções de CaCl<sub>2</sub>.

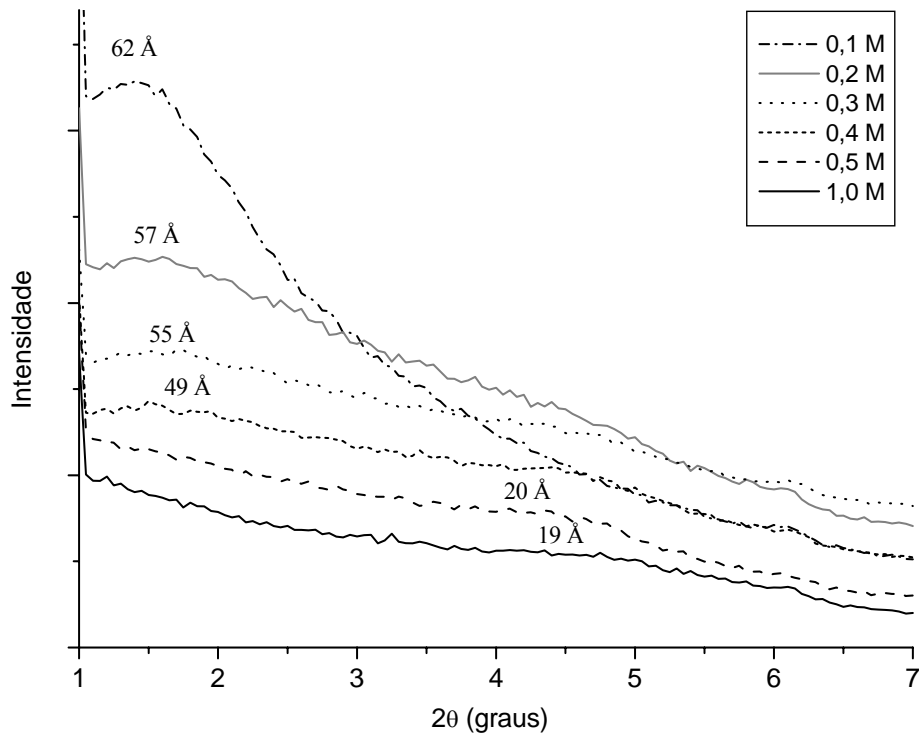


Figura V-3 – Difratoogramas da fração fina da CAL3 em soluções de NaCOOH.

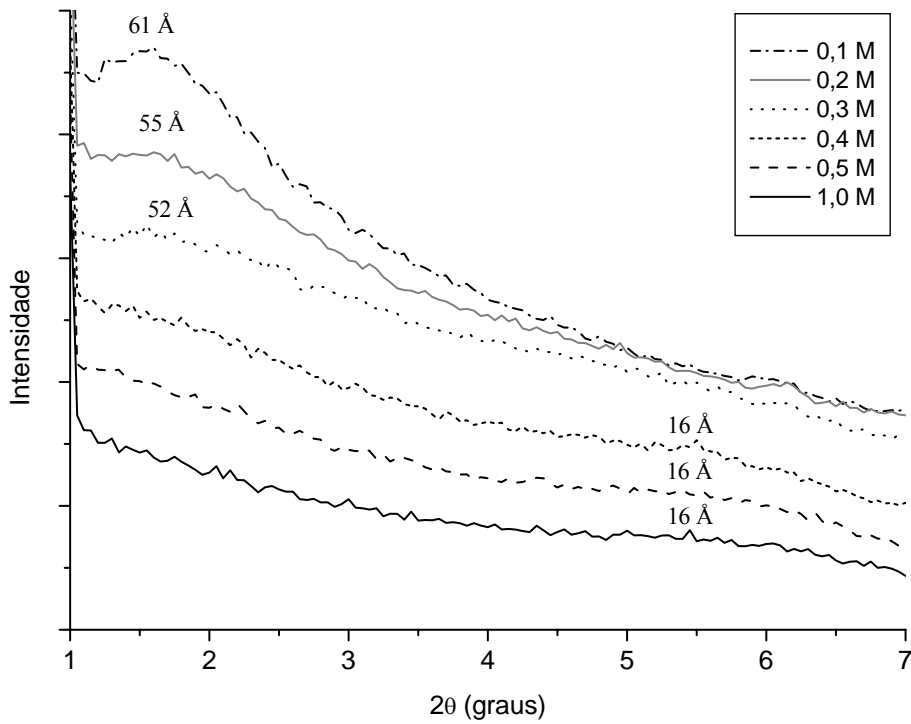


Figura V-4 – Difratoogramas da fração fina da CAL3 em soluções de KCOOH.

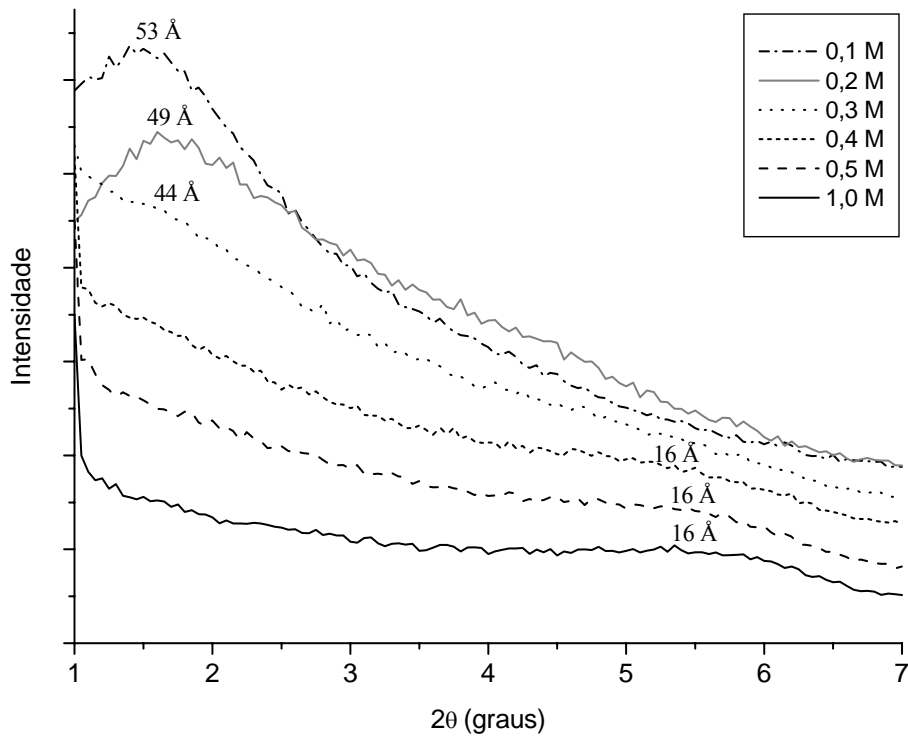


Figura V-5 – Difratogramas da fração fina da CAL5 em soluções de KCl.

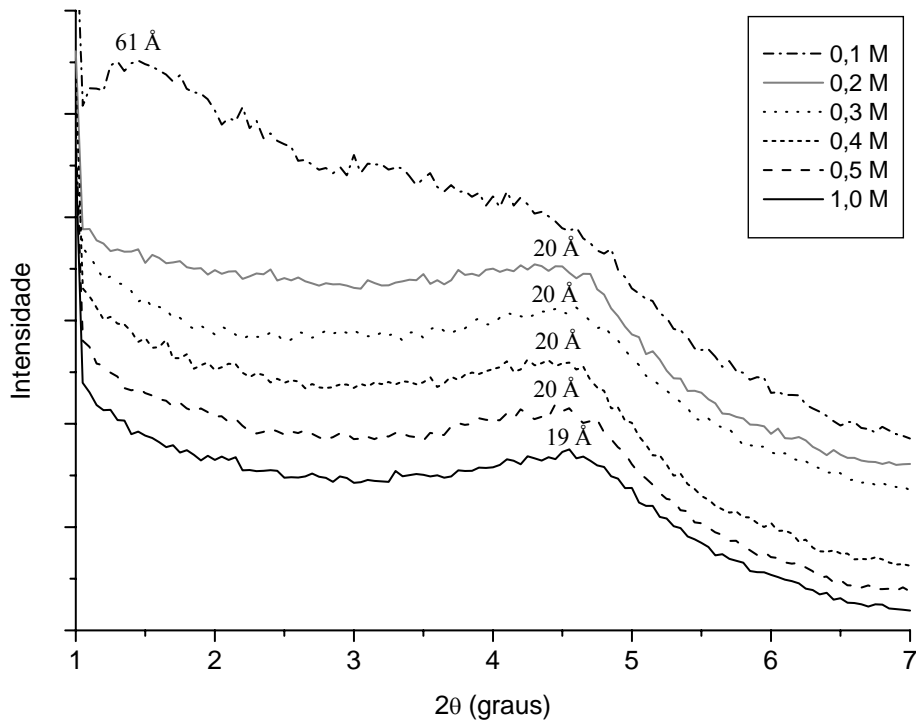


Figura V-6 – Difratogramas da fração fina da CAL5 em soluções de CaCl<sub>2</sub>.

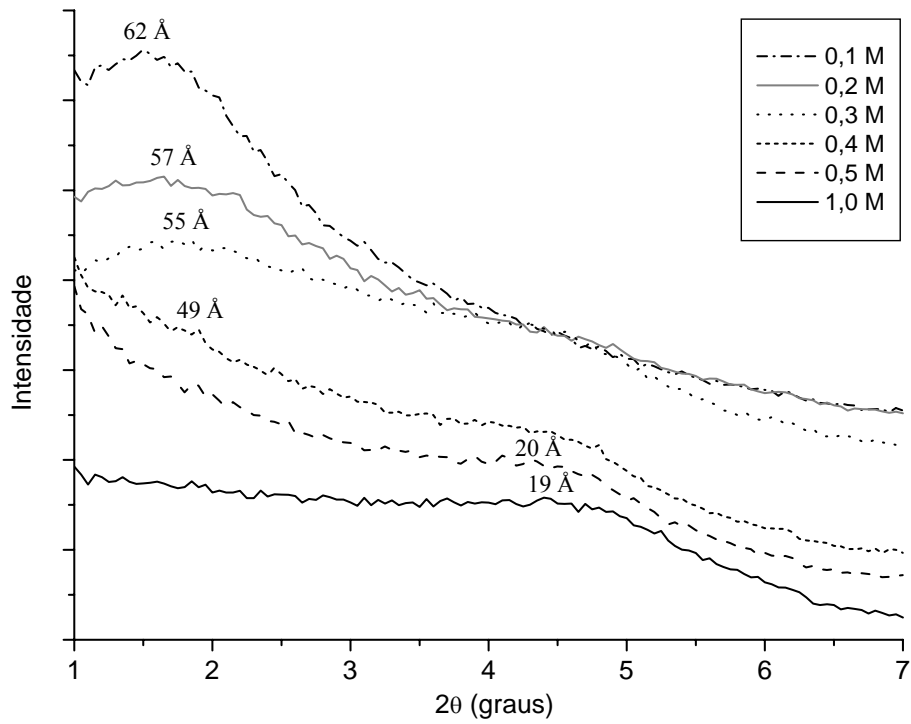


Figura V-7 – Difratogramas da fração fina da CAL5 em soluções de NaCOOH.

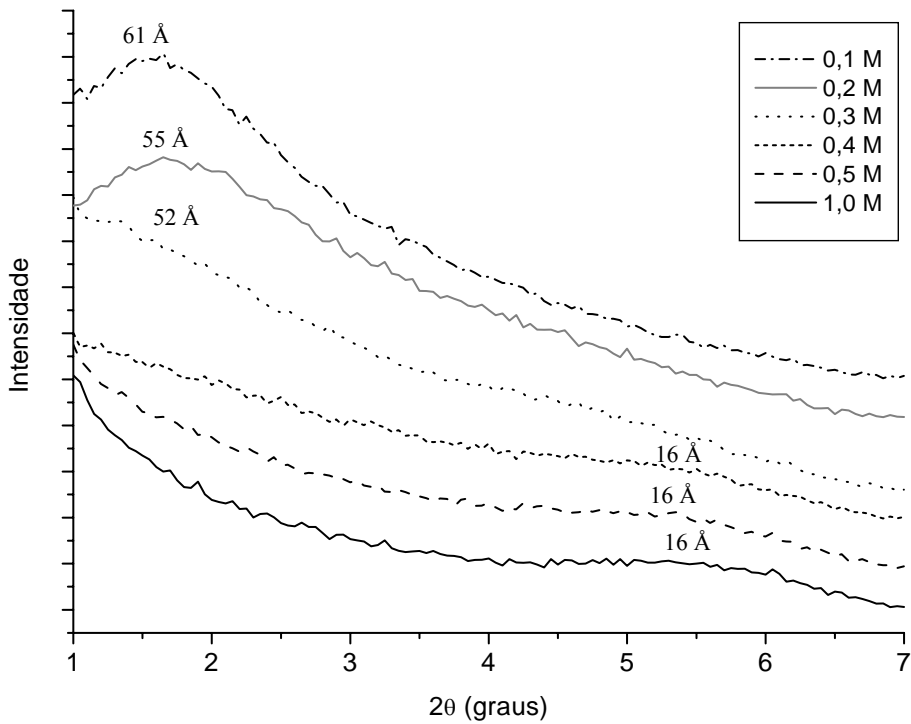


Figura V-8 – Difratogramas da fração fina da CAL5 em soluções de KCOOH.

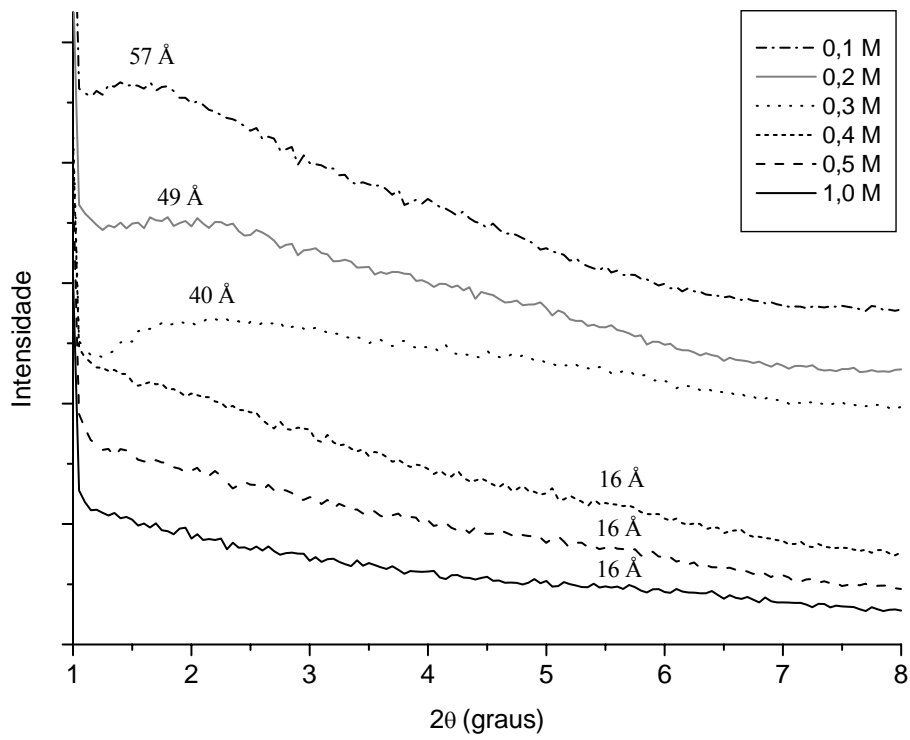
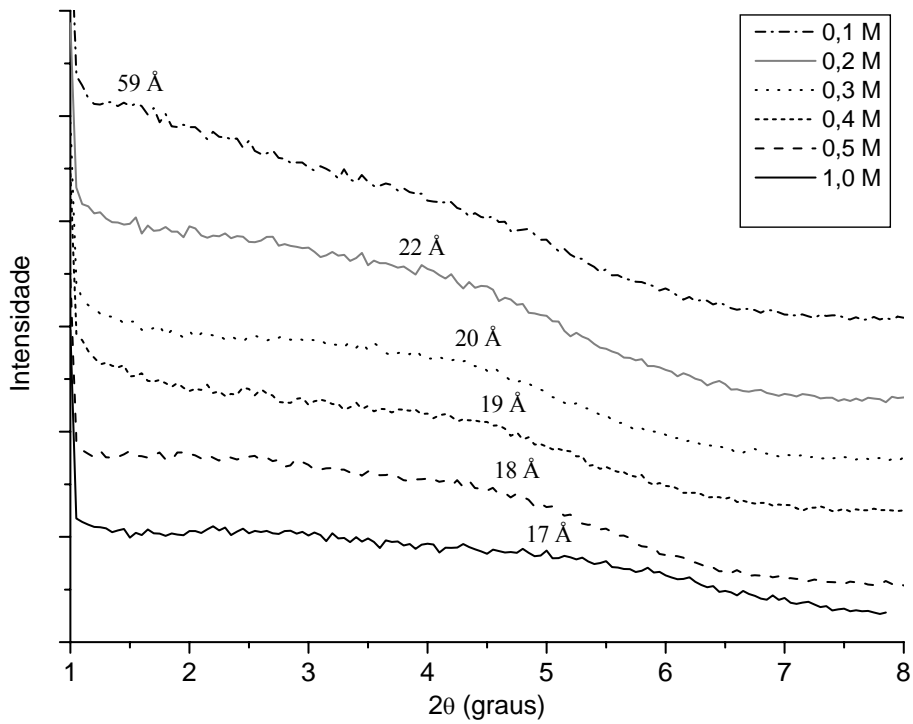
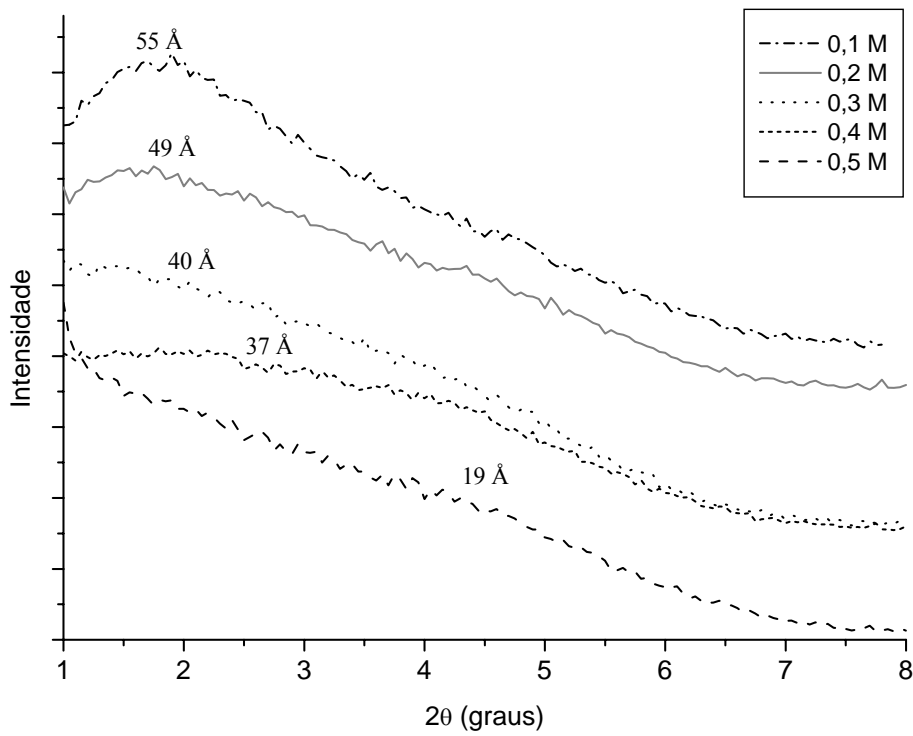
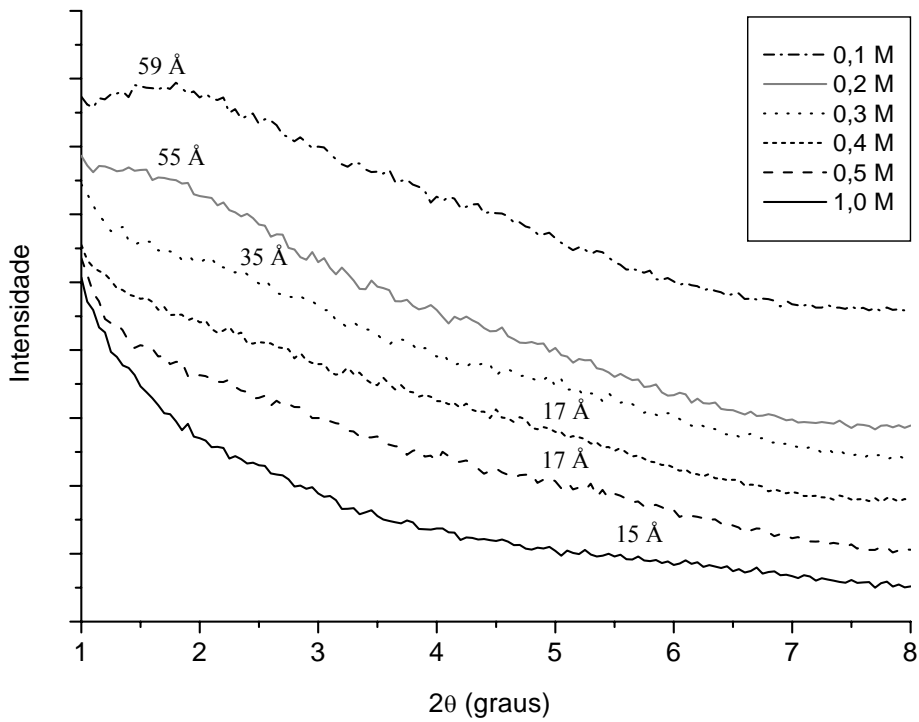


Figura V-9 – Difratogramas da fração fina da AÇU em soluções de KCl.

Figura V-10 – Difratogramas da fração fina da AÇU em soluções de  $\text{CaCl}_2$ .

Figura V-11 – Difratogramas da fração fina da AÇU em soluções de  $\text{NaCOOH}$ .Figura V-12 – Difratogramas da fração fina da AÇU em soluções de  $\text{KCOOH}$ .

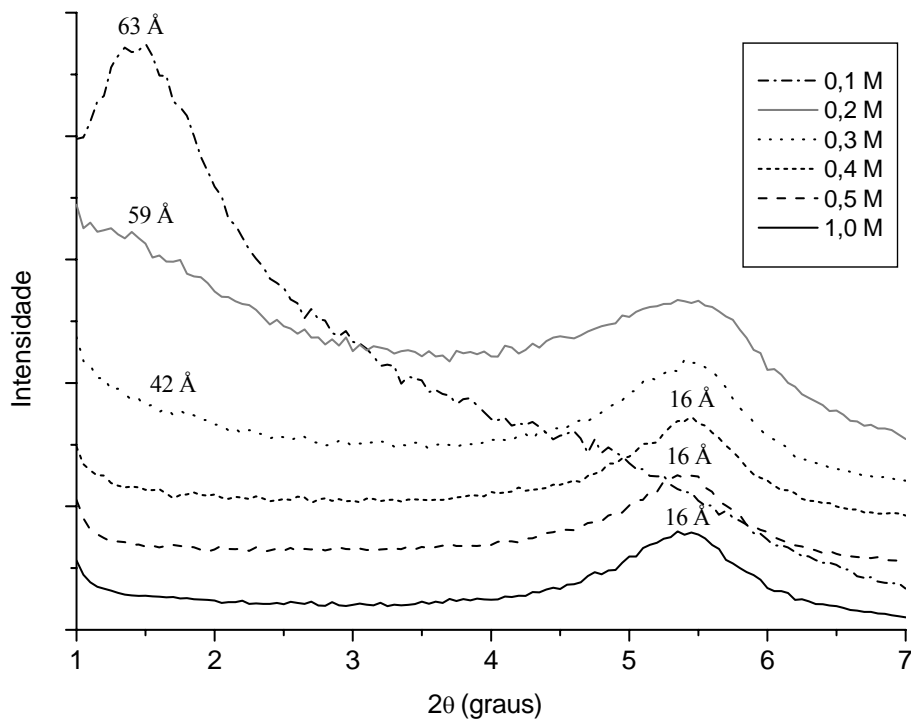
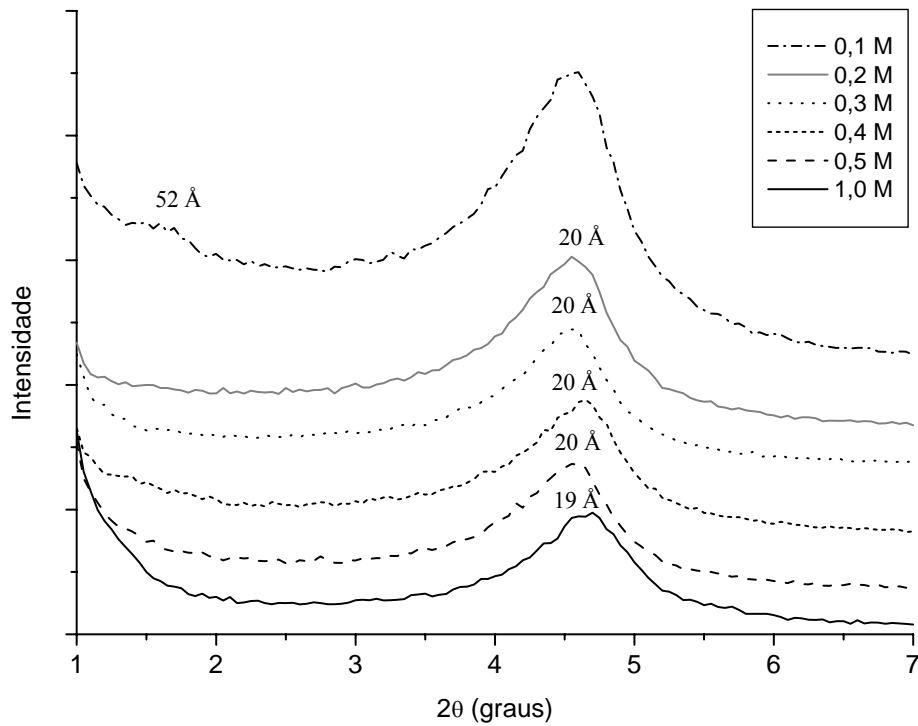


Figura V-13 – Difratogramas da fração fina da SRG5 em soluções de KCl.

Figura V-14 – Difratogramas da fração fina da SRG5 em soluções de CaCl<sub>2</sub>.



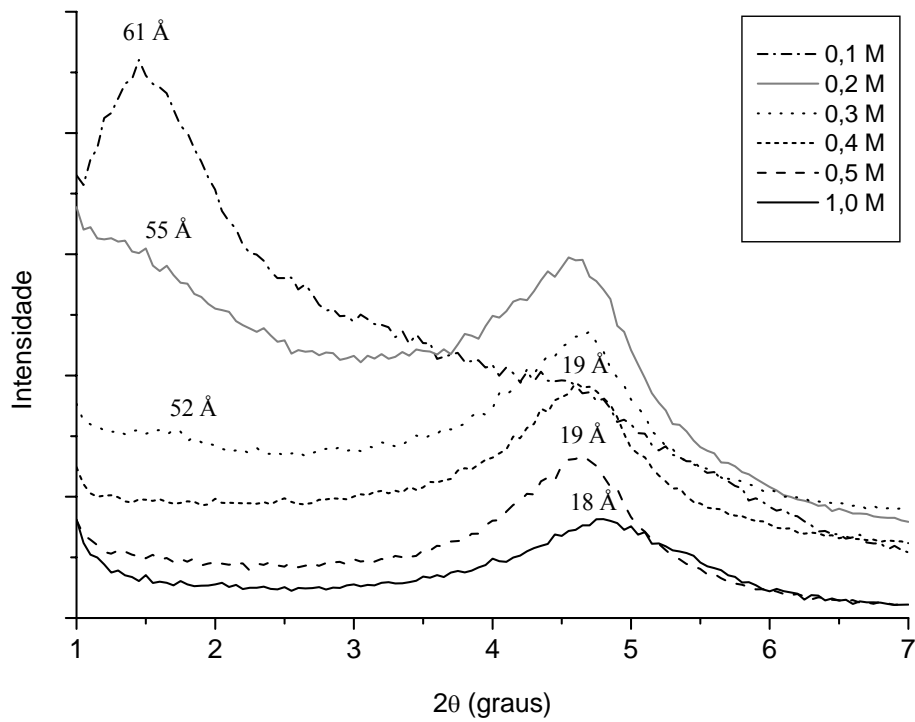


Figura V-15 – Difratoogramas da fração fina da SRG5 em soluções de NaCOOH.

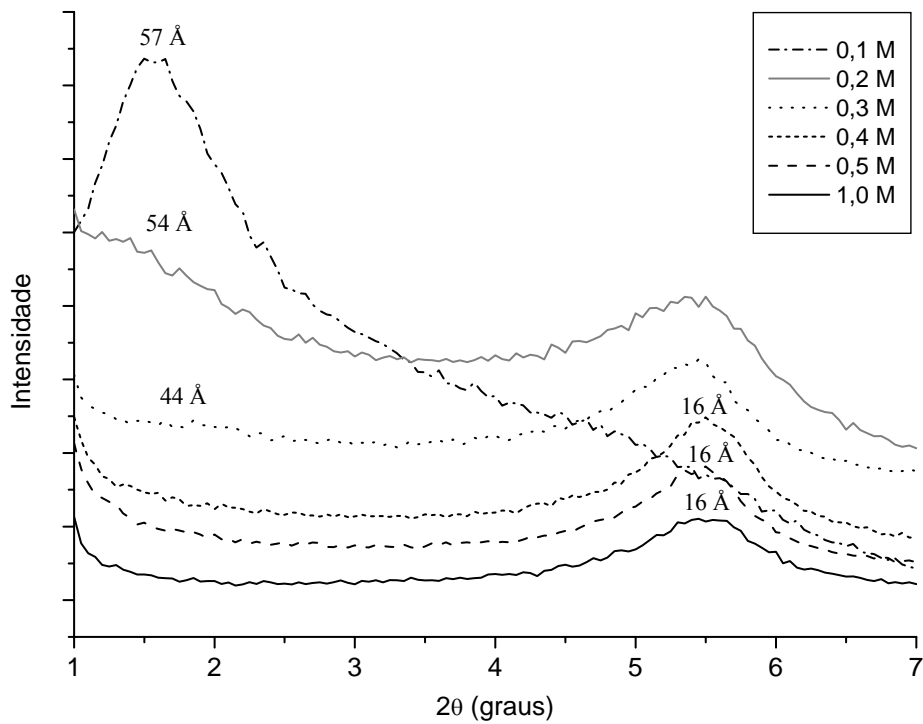


Figura V-16 – Difratoogramas da fração fina da SRG5 em soluções de KCOOH.

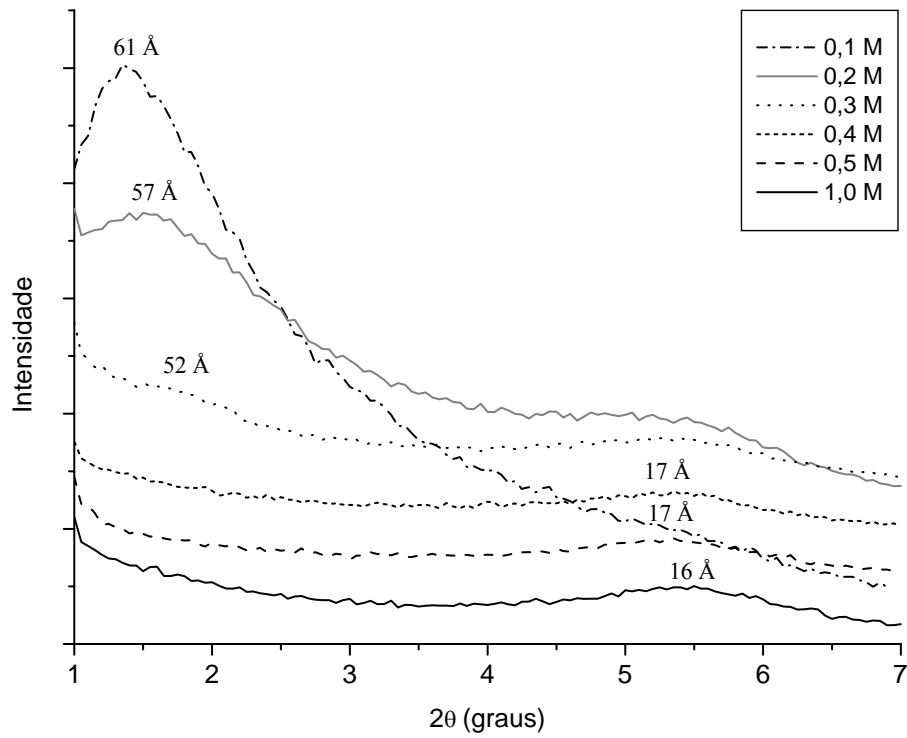
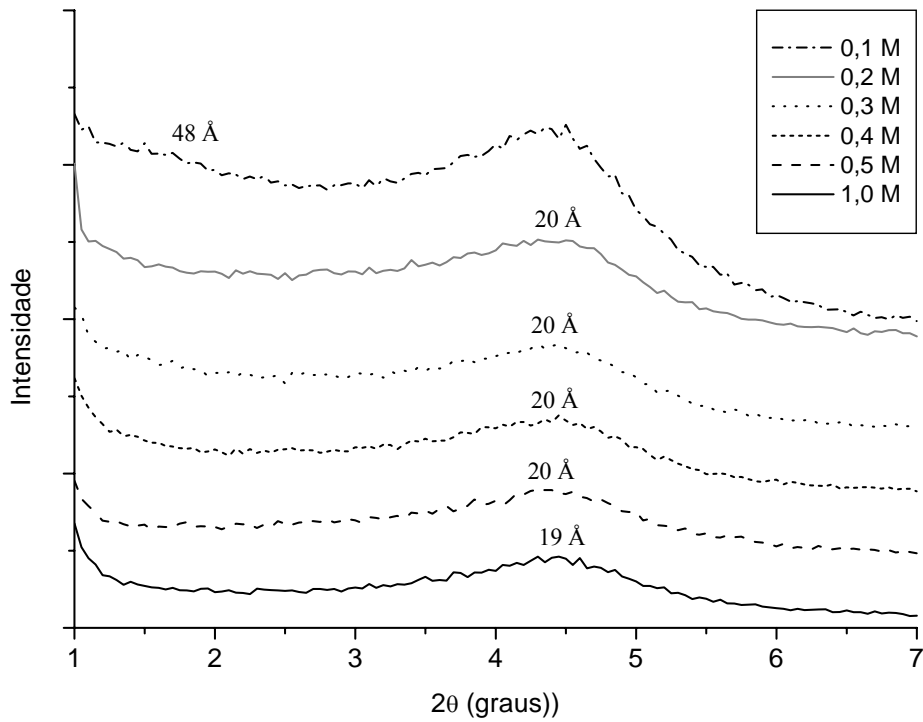
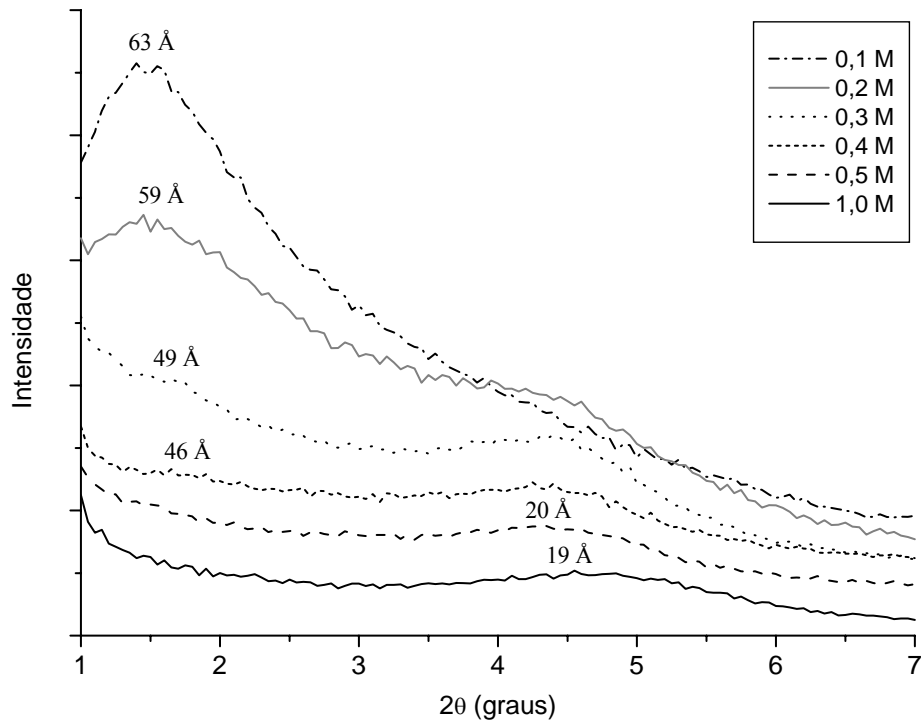
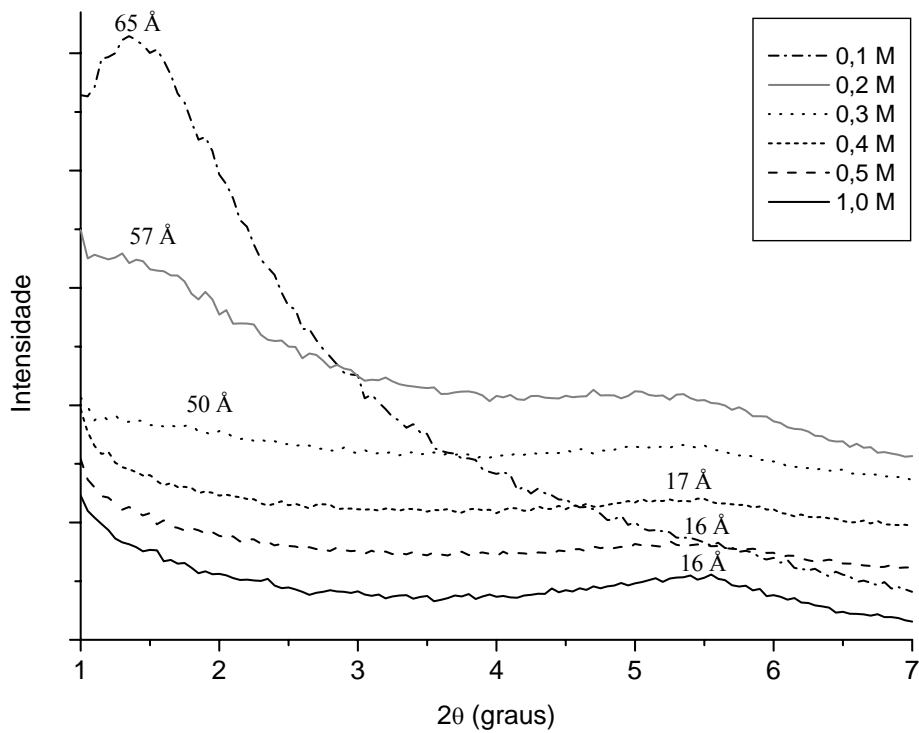


Figura V-17 – Difratogramas da fração fina da SRG2 em soluções de KCl.

Figura V-18 – Difratogramas da fração fina da SRG2 em soluções de  $\text{CaCl}_2$ .

Figura V-19 – Difratogramas da fração fina da SRG2 em soluções de  $\text{NaCOOH}$ .Figura V-20 – Difratogramas da fração fina da SRG2 em soluções de  $\text{KCOOH}$ .

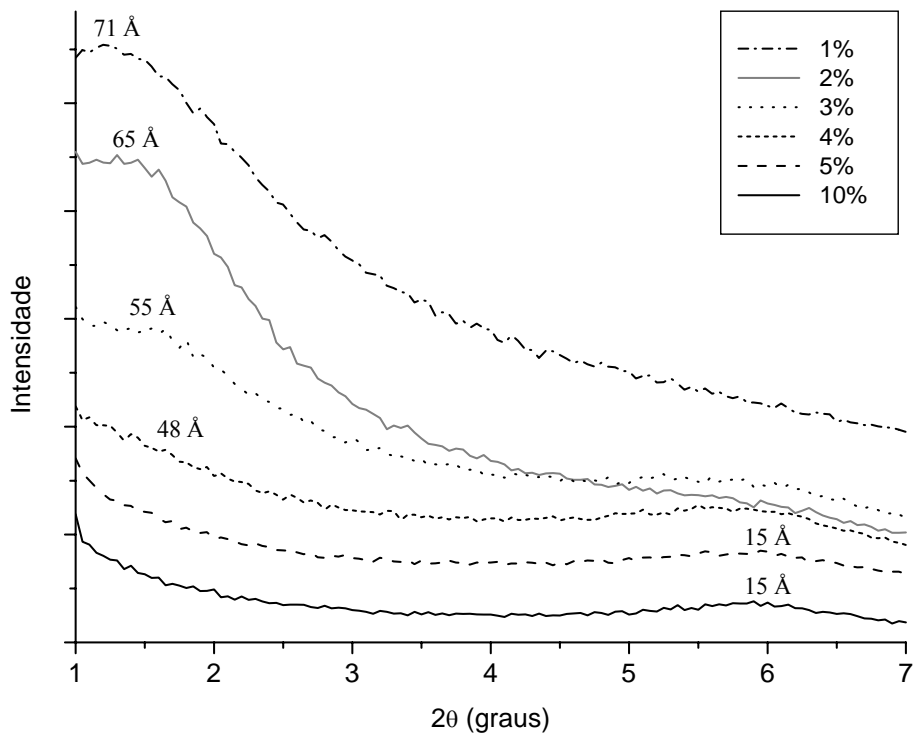


Figura V-21 – Difratogramas da fração fina da SRG2 em soluções do inibidor 2.

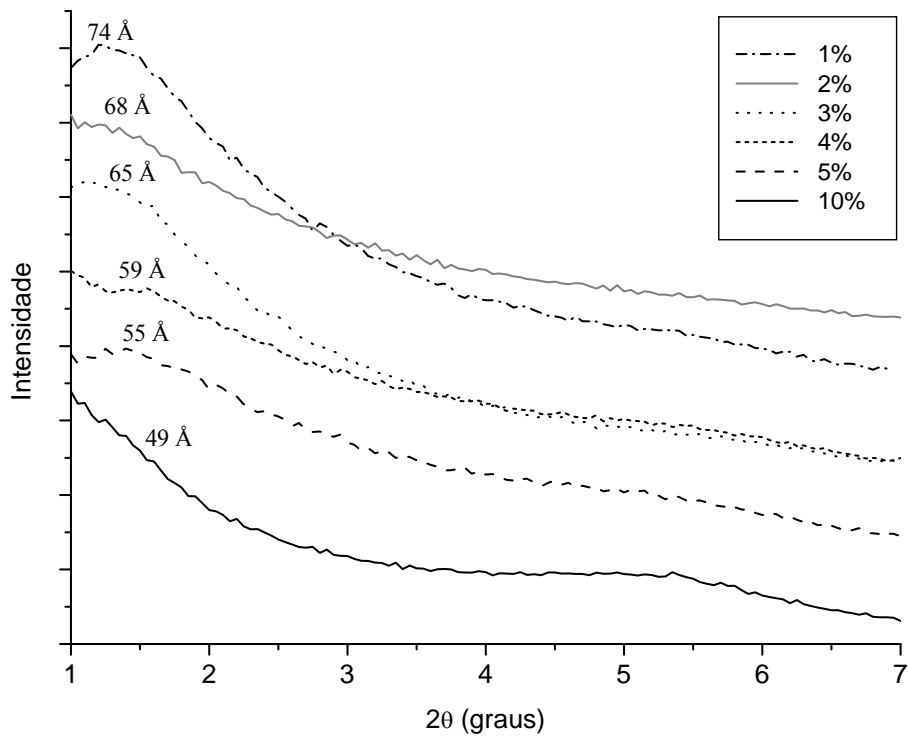


Figura V-22 – Difratogramas da fração fina da SRG2 em soluções do inibidor 3.

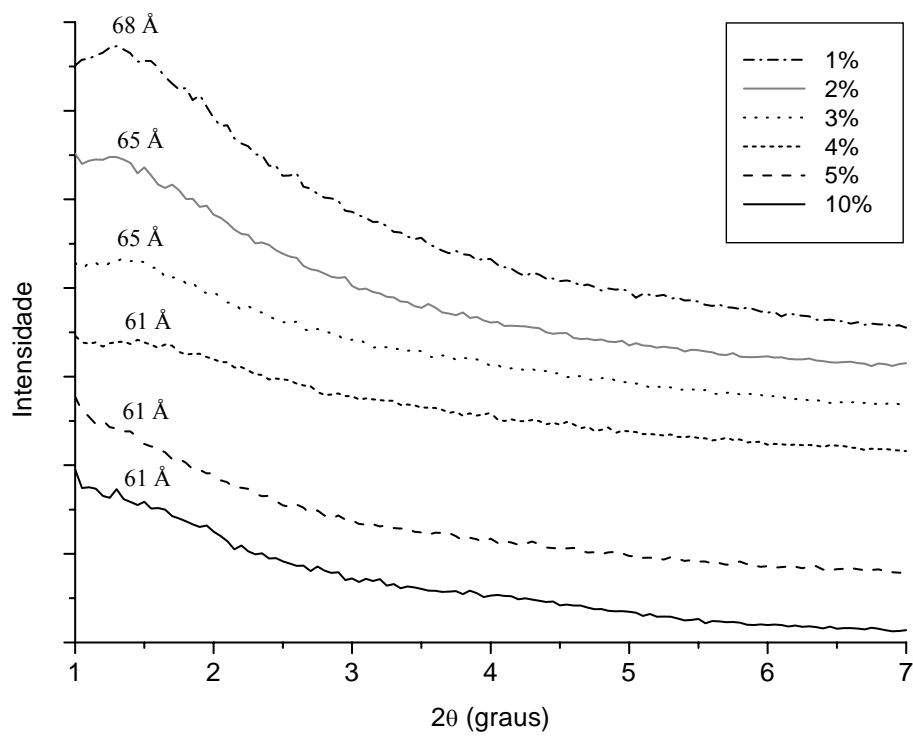


Figura V-23 – Difratomogramas da fração fina da SRG2 em soluções do inibidor 4.

## V.2 Apêndice.2 Câmara de DRX

A câmara de DRX deve ter uma janela de Kapton® para permitir a entrada e a saída do feixe de raios X. Esta janela deve abranger todo o ângulo de incidência dos feixes de entrada e saída. A escolha do Kapton® se deve a diversos fatores, como: a experiência de outros modelos de câmaras de DRX com utilização de pressão, a facilidade na obtenção do material comercialmente disponível, propriedades mecânicas necessárias para se adaptar ao corpo da câmara e resistir às condições de teste, resistência à degradação por exposição aos raios X e baixo coeficiente de atenuação aos raios X.

Foram realizados alguns testes com filmes de Kapton®, simulando a janela para a câmara de DRX. Nestes testes, mediu-se a intensidade do pico (111) do Silício para diferentes espessuras de janela de Kapton®. O filme de Kapton® utilizado tem espessura de 76,2 µm. Foram utilizadas camadas de 1 a 10 filmes sobrepostos. Os resultados destes testes estão apresentados na tabela V-1. A espessura do material, neste caso, é o dobro da espessura da camada de Kapton®, pois o feixe de raios X vai atravessá-la duas vezes, ao entrar e ao sair da câmara.

Tabela V-1 – Variação da intensidade do pico (111) do silício com a espessura do filme da Kapton®.

Espessura do Material (µm)	I (contagens)	I/I <sub>0</sub>
0	10361	1,0000
152,4	9212	0,8891
304,8	8110	0,7827
457,2	7519	0,7257
609,6	6700	0,6467
762,0	5891	0,5686
1524,0	3030	0,2924

A partir destes valores, foi construído o gráfico da variação da intensidade pela espessura da janela, mostrado na figura V-24. Pode-se verificar nesta figura, o comportamento exponencial da curva obtida, obedecendo à relação  $I = I_0 \exp^{-\mu x}$ .

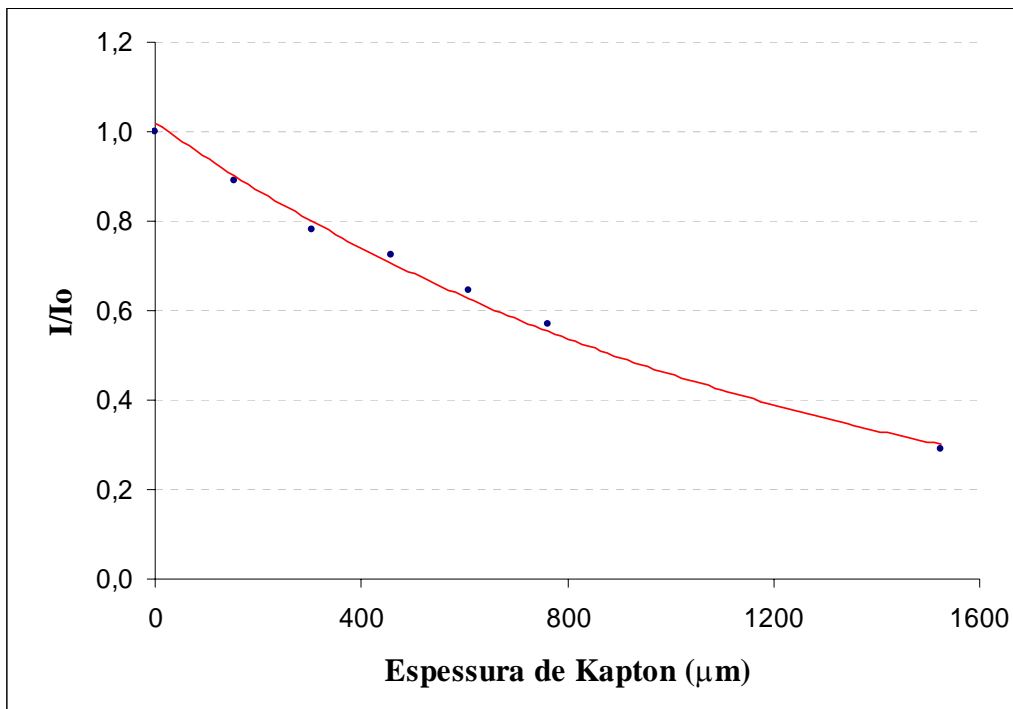


Figura V-24 – Variação da intensidade do pico (111) do Silício com a espessura de Kapton®.

Através destes resultados, foi calculado o valor experimental para o coeficiente de atenuação do material. Os valores obtidos estão apresentados na tabela V-2.

Tabela V-2 – Valores experimentais do coeficiente de atenuação do Kapton®

Espessura do Material (μm)	I/I₀	$\mu_{\text{exp}}$ (cm <sup>-1</sup> )
152,4	0,8891	7,71
304,8	0,7827	8,04
457,2	0,7257	7,01
609,6	0,6467	7,15
762,0	0,5686	7,41
1524,0	0,2924	8,07

A partir dos resultados mostrados na tabela V-2, foi obtido o valor experimental para o coeficiente de atenuação do Kapton® de  $7,57 \pm 0,45 \text{ cm}^{-1}$ . Este resultado está de acordo com o valor de  $7,64 \text{ cm}^{-1}$ , calculado para este material através do software GSAS FPRIME, para a energia de 8,04 keV.

Pode-se verificar pelas tabelas V-1 e V-2 que para uma janela de 10 filmes de Kapton® (762  $\mu\text{m}$ ), a intensidade do feixe sofre uma atenuação de aproximadamente 70%.

De acordo com as características físicas do Kapton® e supondo uma geometria aproximadamente cilíndrica para a câmara de DRX, pode-se determinar através da hipótese de parede fina, o valor de pressão suportado por esta janela. Um exemplo de câmara de pressão para DRX comercialmente disponível, utilizando filmes de Kapton® como janela, permite, segundo o fabricante, a utilização de pressão interna na câmara de aproximadamente 10 atm por filme, com filmes de 127  $\mu\text{m}$ . A partir deste valor, pode-se estimar para o filme de 76,2  $\mu\text{m}$  do mesmo material (avaliados nestes testes), uma pressão de 6 atm por filme. Portanto, a janela com 10 camadas de filme deveria suportar uma pressão de 60 atm, ou seja, aproximadamente 880 psi a 23 °C. Para aumentar a segurança durante os experimentos, é necessária a realização de testes de pressão para verificar a pressão máxima suportada pela câmara. Desta forma, utilizando-se um fator de segurança, pode-se utilizá-la sem causar danos ao equipamento e aos seus operadores.

Para utilizar a câmara nas condições citadas no parágrafo anterior, é necessário verificar se a atenuação sofrida pelos raios X permite a visualização dos picos de difração dos argilominerais da amostra. Foram realizados testes com pastas da SRG2 em solução de 0,1M NaCl, que normalmente apresenta picos a baixos ângulos, numa região bastante crítica devido à incidência de radiação direta no detector. As figuras V-25 e V-26 apresentam os difratogramas para as pastas de SRG2 sem o Kapton® e com janela de 10 filmes de Kapton®, ou seja, 760  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Comparando-se estas figuras, pode-se verificar que a intensidade do pico de DRX obtido com a janela da Kapton® sofreu uma atenuação de aproximadamente 75%. No entanto, é possível visualizá-lo facilmente, pois o pico ainda apresenta-se bem definido, mesmo para a região de baixos ângulos.



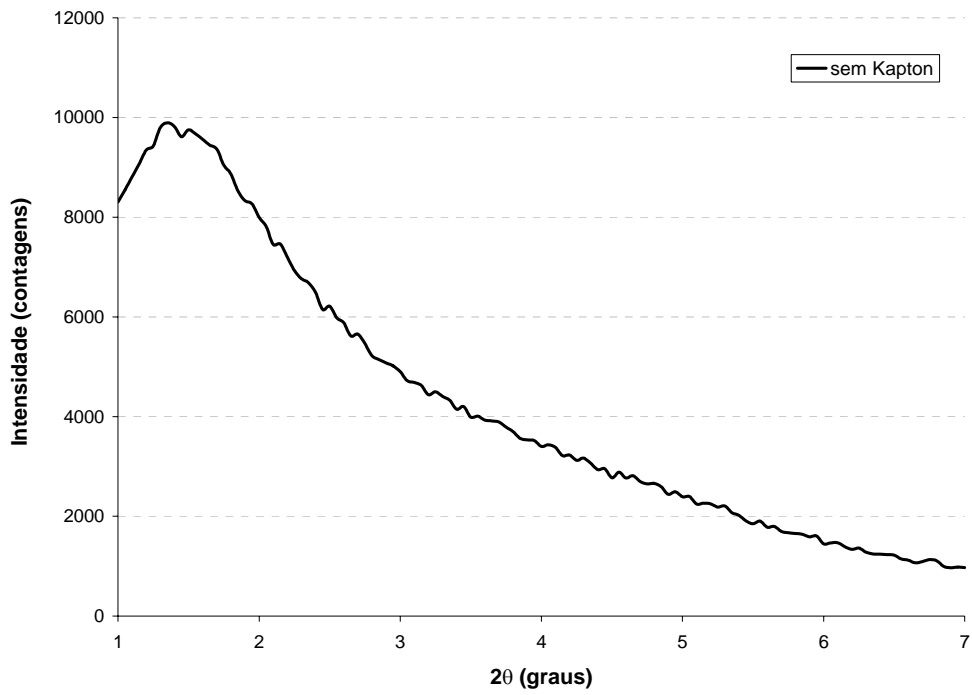


Figura V-25 – Difratogramas dos argilominerais de SRG2 em solução de 0,1 M de NaCl, sem Kapton®.

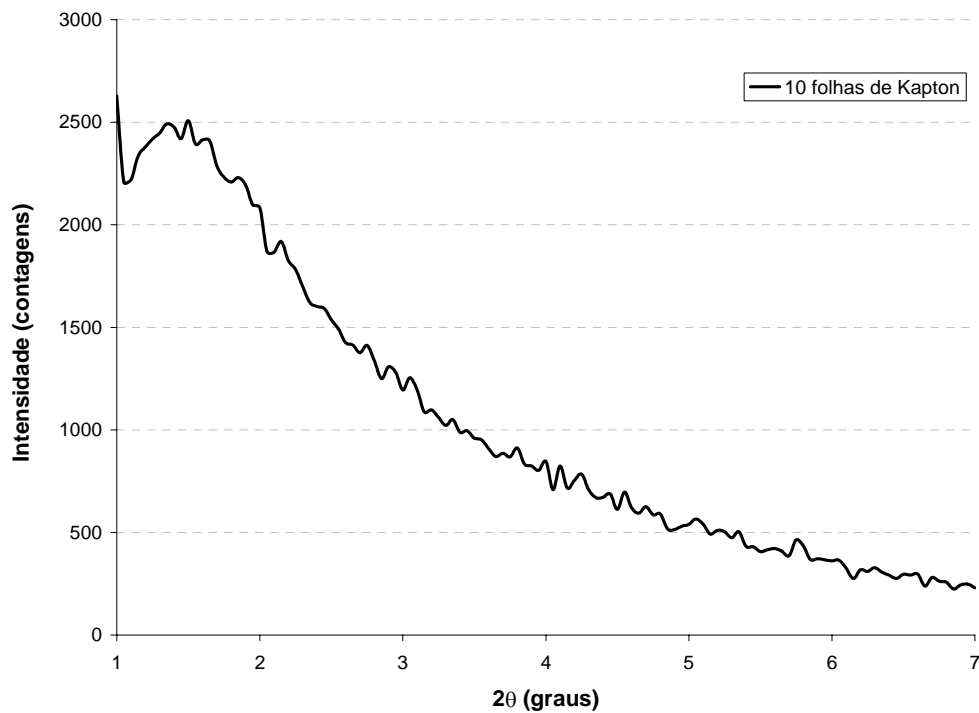


Figura V-26 – Difratogramas dos argilominerais de SRG2 em solução de 0,1 M de NaCl, com janela de Kapton® de 760  $\mu\text{m}$ .

O gás utilizado para os testes de DRX deve ser o hélio. Este gás é, normalmente, utilizado em experimentos como este, garantindo a segurança dos testes, pois não é tóxico, nem inflamável. Além disso, este gás apresenta coeficiente de atenuação muito baixo, mesmo operando sob alta pressão. O gás nitrogênio, altamente utilizado em testes de alta pressão, não deve ser utilizado durante as análises de DRX, pois a atenuação do feixe de raios X, nestes casos é muito elevada.

Com os testes realizados pode-se concluir que uma câmara de DRX cilíndrica, com janela de Kapton® de 760  $\mu\text{m}$ , suportando uma pressão interna de 800 psi, permite a obtenção de difratogramas de pastas de argilominerais para posterior análise do inchamento sofrido por estes minerais.

## Referências Bibliográficas

- [1] Civan, F. *Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment, and mitigation*. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, USA, 2000.
- [2] Zhou, Z. J.; Gunter, W. D.; Kadatz, B.; Cameron, S. “Effect of clay swelling on reservoir quality”, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 35, n.7, p. 18-23, 1996.
- [3] Wenger, L. M.; Davis, C. L.; Evensen, J. M.; Gormly, J. R.; Mankiewicz, P. J. “Impact of modern deepwater drilling and testing fluids on geochemical evaluations”, *Organic Geochemistry*, p. 1-10, 2004.
- [4] Lomba, R. F. T.; Sá, H. M. S.; Perez, R. C. *Desenvolvimento de metodologia de testes para avaliação da interação folhelho-fluido de perfuração*, *Organic Geochemistry*, PETROBRAS, 2000.
- [5] Santos, H. M. R. C. *A new conceptual approach to shale stability*, D.Sc. dissertation, University of Oklahoma, 1997.
- [6] Boek, E. S.; Coveney, P. V.; Skipper, N. T. “Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na-, and K-smectites: understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor”, *J. Am. Chem. Soc.*, n. 117, p. 12608-12617, 1995.
- [7] Eslinger, E.; Pevear, D. R. *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*. SEPT short course notes, n. 22, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Oklahoma, USA, 1988.
- [8] Murray, H. H. “Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview”, *Appl. Clay Sci*, n.17, p. 207-221, 2000.
- [9] Montes-H, G. “Swelling-shrinkage measurements of bentonite using coupled environmental scanning electron microscopy and digital image analysis”, *J. Colloid Interface Sci*, n. 284, p. 271-277, 2005.
- [10] Montes-H, G.; Fritz, B.; Clement, A.; Michau, N. “Modeling of geochemical reactions and experimental cation exchange in MX80 bentonite”, *Journal of Environmental Management*, n. 77, p. 35-46, 2005.
- [11] Howard, S. K. “Formate brines for drilling and completion: state of the art”. In: SPE Annual Technical Conference & Exhibition. Dallas, 1995. *SPE* , n. 30498, p. 483-496, 1995.

- 
- [12] Katti, D.; Schmidt, S.; Ghosh, P.; Katti, K. "Molecular modeling of pyrophyllite clay interlayer and modeling response to applied stress using molecular dynamics". *16<sup>th</sup> Engineering Mechanics Conference*. Univ. of Washington, 2003. American Society of Civil Engineer, 2003.
- [13] Katti, K.; Katti, D. "Effect of clay-water interactions on swelling in montmorillonite clay". *16<sup>th</sup> Engineering Mechanics Conference*. Univ. of Washington, 2003. American Society of Civil Engineer, 2003.
- [14] Viani, B. E.; Roth, C. B.; Low, P. F. "Direct measurement of the relation between swelling pressure and interlayer distance in Li-vermiculite", *Clays and Clay Minerals*, v. 33. n. 3, p. 244-250, 1985.
- [15] Yan, L.; Low, P. F.; Roth, C. B. "Swelling pressure of montmorillonite layers versus H-O-H bending frequency of the interlayer water", *Clays and Clay Minerals*, v. 44, n. 6, p. 749-756, 1996.
- [16] Young, D. A.; Smith, D. E. "Simulations of clay mineral swelling and hydration: dependence upon interlayer ion size and charge", *J. Phys. Chem.*, v. 104, n. 39, p. 9163-9170, 2000.
- [17] Krueger, R. F. "An overview of formation damage and well productivity in oilfield operations", *J. Pet. Tech.*, (feb. 1986), p. 131-152, 1986.
- [18] Mohan, K. K.; Vaidya, R. N.; Reed, M. G.; Fogler, H. S. "Water sensitivity of sandstones containing swelling and non-swelling clays", *Colloids and Surfaces A: Physicichem. Eng. Aspects*, n. 73, p. 237-254, 1993.
- [19] Ngwenya, B. T.; Elphick, S. C.; Shimmield, G. B. "Reservoir sensibility to water flooding: an experimental study of seawater injection in a North Sea reservoir analog", *AAPG Bulletin*, v. 79, n. 2, p. 285-304, 1995.
- [20] Jones, F. O. "Influence of chemical composition of water on clay blockage of permeability", *J. Pet. Tech.*, v. 16, p. 441-446, 1964.
- [21] Energy Highlights. "Formation damage control in petroleum reservoir", article provided by F. Civan. The University of Oklahoma Energy Center, vol. 1, n. 2, p. 5, Summer 1990.
- [22] Reed, M. G. "Water and steam injectivity retention with calcium chloride pretreatments", *Producers Monthly*, v. 32, p. 18-19, 1968.
- [23] Sydanski, R. D. "Stabilizing clays with potassium hydroxide", *J. Pet. Tech.*, v. 36, p. 1366-1374, 1984.

- 
- [24] Ochi, J.; Vernoux, J. F. "Permeability decrease in sandstone reservoirs by fluid injection hydrodynamic and chemical effects", *Journal of Hydrology*, n. 208, p. 237-248, 1998.
- [25] Norrish, K. "The swelling of montmorillonite", *Discussions Faraday Soc.*, v. 18, p. 120-134, 1954.
- [26] Foster, W.R.; Savings, J.G.; Waite, J.M. "Lattice Expansion and Rheological Behaviour Relationships in Water-Montmorillonite Systems", *Clays and Clay Minerals*, v. 3, p. 296-316, 1954.
- [27] Norrish, K.; Rausell-Colom, J. A. "Low angle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite", *Clays and Clay Minerals*, Proc. 10<sup>th</sup> Natl. Conf. , Texas, USA, p. 123-149, 1963.
- [28] Theisen, A. A.; Harward, M. E. "A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-ray diffraction", *Soil Science Society Proc.*, paper n. 1398, p. 90-91, 1962.
- [29] Low, P.F. "Structural component of the swelling pressure of clays", *Langmuir*, v. 3, p. 18-25, 1987.
- [30] Zhou, Z. J.; Cameron, S.; Kadatz, B.; Gunter, W. D. "Clay swelling diagrams: their applications in formation damage control", *SPE Journal*, v. 2, p. 99-106, 1997.
- [31] Mohan, K. K.; Fogler, H. S. "Effect of pH and layer charge on formation damage in porous media containing swelling clays", *Langmuir*, v.13, p 2863, 1997.
- [32] Mohan, K. K.; Fogler, H. S. "Colloidally induced smectitic fines migration- the existence of microquakes", *AIChE J.*, v. 43, n. 3, p. 565-576, 1997.
- [33] Mohan, K. K.; Reed, M. G.; Fogler, H. S. "Formation damage in smectitic sandstones by high ionic strength brines", *Colloid and Surfaces A: Physiochem. & Eng. Asp.*, v. 154, p. 249-257, 1999.
- [34] Guarino, A. W.; Gil, R. A.; Polivanov, H.; Menezes, S. M. "Characterization of a Brazilian smectite by solid state NMR and X-ray diffraction techniques", *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 8, n. 6, p. 581-586, 1997.
- [35] Abdullah, W. S.; Alshibli, K. A.; Al-Zou'bi, M. S. "Influence of pore water chemistry on the swelling behavior of compacted clays", *Applied Clay Science*, v. 15, p. 447-462, 1999.

- 
- [36] Shang, C.; Thompson, M. L. “Transmission X-ray diffraction technique for measuring crystalline swelling of smectites in electrolyte solutions”, *Clays and Clay Materials*, v. 43, n. 1, p. 128-130, 1995.
- [37] Laird, D. A.; Shang, C.; Thompson, M. L. “Hysteresis in crystalline swelling of smectites”, *J. Col. Interface Sci.*, v. 171, p. 240-245, 1995.
- [38] He, H.; Duchet, J.; Galy, J.; Gerard, J. F. “Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane”, *J. Col. Interface Sci.*, v. 288, p. 171-176, 2005.
- [39] [www.seara.ufc.br/especiais/fisica/raiosx/raiosx-6.htm](http://www.seara.ufc.br/especiais/fisica/raiosx/raiosx-6.htm), site acessado em janeiro de 2006.
- [40] [www.cambridgephysics.com](http://www.cambridgephysics.com), site acessado em janeiro de 2006.
- [41] [www.fisicanet/quantica/curso/os\\_raios\\_x.php](http://www.fisicanet/quantica/curso/os_raios_x.php), acessado em janeiro de 2006.
- [42] Cullity, B. D. e Stock, S. R. *Elements of x-ray diffraction*. Third edition, Prentice Hall, Inc., U. S. A., 2001.
- [43] Azároff, L. V. *Elements of x-ray crystallography*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1968.
- [44] Guinier, A. *X-ray diffraction*. W. H. Freeman and Co., 1963.
- [45] [www.icdd.com](http://www.icdd.com), site acessado em janeiro de 2006.
- [46] Schulke, W. “Inelastic X-ray scattering”, *Nucl. Instr. and Meth.*, A 280, p. 338-348, 1989.
- [47] Kane, P. P.; Kissel, L.; Pratt, R. H.; Roy, S. C. “Elastic scattering of  $\gamma$ -rays and X-rays by atoms”, *Phys. Rep.*, v. 140, n. 2, p. 75-159, 1986.
- [48] Barroso, R. C. *Tomografia computadorizada seletiva usando efeitos de interferência em difração de raios X*, Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, 1997.
- [49] Cesareo, R.; Hanson, A. L.; Gigante, G. E.; Predaza, L. J.; Mahtaboally, S. Q. G. “Interaction of keV photons with matter and new applications”, *Physics Reports*, v. 213, n. 3, p. 117-178, 1992.
- [50] Santos, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. Segunda edição, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, Brasil, 1984.
- [51] Brindley, G. W.; Pédro, G. “Rapport du comité international de nomenclature (A.I.P.E.A.)”, *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, v. 25, p. 37-41, 1973.

- 
- [52] Grim, R. E. *Clay Mineralogy*. Second edition, McGraw-Hill Co., New York, 1968.
- [53] Keller, W. D. *Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology*. Second edition, Interscience Publ., New York, v. 4, p. 34, 1949.
- [54] American Ceramic Society – Committee on Geological Surveys of the American Ceramic Society, *Bull. Amer. Ceram.Soc.*, v. 18, p. 213, 1939.
- [55] Damour, A. A.; Salvétat, S. “Et analyses sur un hydrosilicate d’alumine trouvé à Montmorillon”, *Ann. Chim. Phys. Ser.*, v. 3, n. 21, p.376-383, 1847.
- [56] Brindley, G. W.; Brown, G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, 1980.
- [57] Brindley, G. W. *Ion exchange in clay minerals*. Ceramic fabrication processes, MIT Press, Boston, 1958.
- [58] Alves, D. B. *Influência dos tratamentos de dispersão de amostra na análise dos argilominerais por difração de raios X. Aplicação nos folhelhos cretáceos do flanco noroeste na Bacia da Foz do Amazonas*, Tese de doutorado, IG/UFRJ, 1990.
- [59] Chilingarian, G. V. *Drilling and drilling fluids*. Elsevier Scientific Publishing Company, Netherlands, 1981.
- [60] Bailey, S. W. “Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee”, *Clay Science*, v. 5, p.209-220, 1979.
- [61] Bailey, S. W. “Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee”, *Clays and Clay Minerals*, v. 28, p.73-78, 1980.
- [62] Bailey, S. W.; Alietti, A.; Formoso, M. L.; Konta, J.; Koester, H. M.; MacKenzie, R. C.; Morgan, D. J.; Mumpton, F. A.; Nagasawa, K.; Paquet, H.; Rausell-Colom, J. A.; Zvyagin, B. B. “Report of AIPEA nomenclature committee. (Illite, glaucolite, volkonskoite)”, *AIPEA Newsletter*, v. 22, suplement, 1986.
- [63] Brindley, G. W. “Structures and chemical composition of clay minerals”, In: Longstaffe, F.J. (editor), *Short course in clays and the resource geologist*, vol. 7, p. 1-21, Calgary, Canada, Mineralogical Association of Canada, 1981.

- 
- [64] Reynolds, R. C. “Interstratified clay minerals”, In: Brindley, G.W.; Brown, G. (editors), *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, p. 249-304, London, England, Mineralogical Society, 1980.
- [65] Low, P. F. In “NATO Advanced Research Workshop on Clay Swelling and Expansive Soils”, 1992.
- [66] Zhang, Z. Z.; Low, P. F.; Roth, C. B. “Effects of monovalent, exchangeable cations and electrolyte on the relation between swelling pressure and interlayer distance in montmorillonite”, *J. Col. Interface Sci.*, v. 173, p. 34-41, 1995.
- [67] Araújo, A. L. Comunicação pessoal, 2006.
- [68] Lima, M. O. Comunicação pessoal, 2006.
- [69] Lima, M. O. Comunicação pessoal, 2006.
- [70] Alves, D. B. “Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da PETROBRAS”. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, v. 1, n. 2, p. 157-175, 1987.
- [71] Khalil, C. N.; Teixeira, L. C. “Método analítico de determinação da capacidade de troca catiônica de argilominerais”. *Seminário de Química Analítica*, Conservatória, Brasil, 1992.
- [72] Amorim, C. G.; Lopes, R. T.; Barroso, R. C.; Queiroz, J. C.; Alves, D. B.; Perez, C. A. “X-ray diffraction analysis of clay swelling in aqueous solutions”. *IX Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X (SARX)*, Córdoba, Argentina, 2004.
- [73] Amorim, C. L. G.; Lopes, R. T.; Barroso, R. C.; Queiroz, J. C.; Alves, D. B.; Perez, C. A.; Schelin, H. R. “Effect of clay-water interactions on clay swelling by X-ray diffraction”. *10<sup>th</sup> International Symposium on Radiation Physics (ISRP-10)*, Coimbra, Portugal, 2006.
- [74] Jackson, M. L. *Soil chemical analysis: advanced course*. 2<sup>nd</sup> edition, 10<sup>th</sup> printing, Published by the author, Madison, 1975.
- [75] Casanova, F. J. Comunicação pessoal, 2006.
- [76] Moore, D. M.; Reynolds, R. C. *X-ray diffraction and the application and analysis of clay minerals*, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford University Press, New York, 378p., 1997.



- 
- [77] Klug, H. P.; Alexander, L. E. *X-ray diffraction procedures*, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley, New York, 966p., 1974.
- [78] Zhang, Z. Z.; Low, P. F. “Relation between the heat of immersion and the initial water content of Li-, Na- and K- montmorillonite”, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 133, p. 461-472, 1989.
- [79] Wu, J.; Low, P. F, Roth, C. B.. “Effect of 1,4-dioxane on the expansion of montmorillonite layers in montmorillonite/water systems”, *Clays and Clay Minerals*, v. 42, n.2, p. 109-113, 1994.
- [80] MacEwan, D. M.; Wilson, M. J. “Interlayer and intercalation complexes of clay minerals”. In Brindley, G.W.; Brown, G. (eds), *Cristal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Monograph No. 5, Mineralogical Society, London, 1980.
- [81] Khalil, C. N. “Otimização do uso de cloreto de potássio em fluidos de completção”. *XI Seminário de Completção PETROBRAS S.A.*, Natal, Brasil, 1992.
- [82] Amorim, C. L. G.; Lopes, R. T.; Queiroz, J. C.; Barroso, R. C.; Alves, D. B.; Perez, C. A. “Análise do inchamento dos argilominerais em soluções aquosas através da difração de raios X”, *II Seminário de Fluidos de Perfuração e Completção - PETROBRAS*. Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- [83] Davidson, E.; Stewart, S. “Open hole completions: drilling fluid selection”, *SPE/IAC Middle East Drilling Technology Conference*. Bahrain, USA, 1997.