



Formações reativas relacionadas à indústria do petróleo: Uma breve revisão da literatura

D. V. Lucena^{1*}, L. V. Amorim², H. L. Lira³

¹Curso de Petróleo e Gás, Campus Campina Grande – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia - PB, IFPB

²Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Campina Grande

³Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

*Avenida Tranquilino Coelho Lemos, 671, Dinamérica, Campina Grande – PB, CEP 58.432-300

(Recebido em 05/08/2015; aceito em 22/10/2015)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Estudar formações geológicas suscetíveis à hidratação se configura como um desafio por se tratar de um fenômeno responsável por cerca de 90% dos problemas relacionados com a perfuração de poços de petróleo, além de se tratar de um tema que pouco se conhece sobre os mecanismos regem tal fenômeno. A expansão de formações reativas pela absorção de água se trata de um fato de interesse científico que tem grande recorrência proveniente da falta de rigor na análise e conhecimento da natureza das formações perfuradas. As formações expansíveis de maior ocorrência descritas na literatura são apresentadas neste artigo, assim como as interações das mesmas com os fluidos de perfuração comumente utilizados. Por fim, as principais propriedades destas formações são apresentadas, para uma maior compreensão dos fatores causadores da sensibilidade de tais materiais com a água.

Palavras-chave: Formações reativas; folhelhos; hidratação; perfuração.

Abstract:

Study geological formations susceptible to hydration is configured as a challenge, because it is a phenomenon responsible for about 90% of the problems related to the drilling of oil wells, and it is a theme of short knowledge about the mechanisms that govern this phenomenon. The expansion of reactive formations by water absorption it is a fact of scientific interest, which has great recurrence from the lack of rigor in analysis and knowledge of the nature of the drilled formations. The expandable formations higher occurrence in the literature are described in this article, as well as the interactions thereof with commonly used drilling fluids. Finally, the main properties of these formations are presented to a greater understanding of the causal factors of the sensitivity of such materials with water.

Keywords: Reactive formations; shales; hydration; drilling.

1. Introdução

Os problemas de estabilidade de poços, relacionados com o aumento do número de cenários de perfuração envolvendo reservatórios, nos quais é comum a presença de formações geológicas de difícil perfuração, a exemplo de folhelhos de um modo geral, expansivos, é uma das principais dificuldades encontradas na operação de perfuração de poços de petróleo, a grande variação composicional a curtas distâncias e ao longo da profundidade do poço também influenciam nesse contexto de dificuldades na perfuração [1-6].

Segundo Stefan (1956) [7], as formações reativas quando em suspensão aquosa, fixam por adsorção uma quantidade considerável de líquido, com aumento aparente do próprio volume, aumentando a distância interplanar basal das camadas da argila. Esse fenômeno é conhecido como inchamento ou expansão. A magnitude deste fenômeno depende da natureza

dos cátions trocáveis e da estrutura do meio circundante [8,9]. As consequências da expansão variam desde o desmoronamento das paredes e alargamento do poço, até seu completo fechamento. Assim, a estabilidade de poços de petróleo vem sendo estudada considerando os aspectos mecânicos e químicos da rocha, com relação às interações fluido-folhelho [10,11].

Segundo Lopes *et al.*, (2012) [12], a argila bentonítica aparece frequentemente como componente de formações argilosas e causa problemas em perfurações de poços de petróleo. Ao entrar em contato com o fluido à base de água sofre hidratação, podendo reduzir o diâmetro do poço e ter os fragmentos argilosos dispersos e incorporados ao próprio fluido, contaminando-o de modo que importantes parâmetros reológicos, além do peso específico e do volume de filtrado, são alterados. Então, as argilas podem ser benéficas ou danosas aos processos de perfuração e sondagens e sua

*Email: daniellymateriais@yahoo.com.br (D. V. Lucena)

presença pode acarretar em modificação na composição dos fluidos.

O movimento de água no interior dos folhelhos ocorre em função do gradiente de atividade química existente entre os fluidos de perfuração e os folhelhos, devido à pressão osmótica. A atividade química define a salinidade de um fluido de perfuração, sendo assim, um fluido de perfuração que possui alta atividade, apresenta baixa salinidade, fazendo assim, com que ocorra fluxo de água para dentro da formação. Deste modo, a presença de sais (inibidores de expansão) no fluido de perfuração é indispensável para a manutenção da estabilidade de formações reativas [13-15].

Pesquisas realizadas mostraram que as interações entre folhelho e fluido de perfuração podem ser reguladas para aumentar e melhorar a estabilização do poço, além disso, os resultados indicam que os melhores desempenhos foram apresentados pelos inibidores com íons K^+ [16-19].

Vários estudos concluíram que a utilização de técnicas como a difração de raios-x, a análise térmica diferencial e a capacidade de troca de cátions se constituíram em importantes ferramentas para explicar o controle de inchamento promovido pelos inibidores [20-22].

Para um maior entendimento dos fenômenos de interação entre a rocha e o fluido de perfuração é necessário, primeiramente, que se tenha uma descrição completa destas formações ativas, tanto do ponto de vista de seus constituintes individuais quanto da sua microestrutura [23]. Portanto, o objetivo deste trabalho é realizar uma descrição completa das formações reativas para um melhor entendimento do fenômeno de hidratação que ocorre nesse tipo de formação e as interações das mesmas com o fluido de perfuração.

2. Formações hidratáveis

2.1. Argilas bentoníticas

Bentonita é uma argila de granulação fina, composta por argilominerais do tipo montmorilonita, do grupo das esmectitas, constituída por duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2), separadas por uma folha octaédrica de alumina (Al_2O_3), unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. Nas posições octaédricas, o cátion Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} , Fe^{3+} , e nas posições tetraédricas pode ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} [24]. A estrutura da montmorilonita está ilustrada na Figura 1.

Segundo Menezes *et al.* (2009) [26], os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem dentro de sua estrutura cristalográfica elevado grau de substituição isomórfica, o que origina um excesso de carga negativa que são compensadas por cátions interlamelares.

As argilas bentoníticas estão incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial, possuindo um largo campo de aplicação [27]. Podem ser classificadas em função do tipo de cátion trocável predominante. Segundo Ye *et al.* (2010) [28], as bentonitas se caracterizam por apresentarem alta capacidade de troca de cátions, bem como grande área específica.

Segundo Suguio (2003) [29], as argilas bentoníticas são também chamadas de argilas de rede expandida, pois, suas camadas são facilmente separáveis pela água adsorvida. Esta característica está relacionada à facilidade que as argilas pertencentes ao grupo das esmectitas apresentam de entumecer-se quando colocada na água.

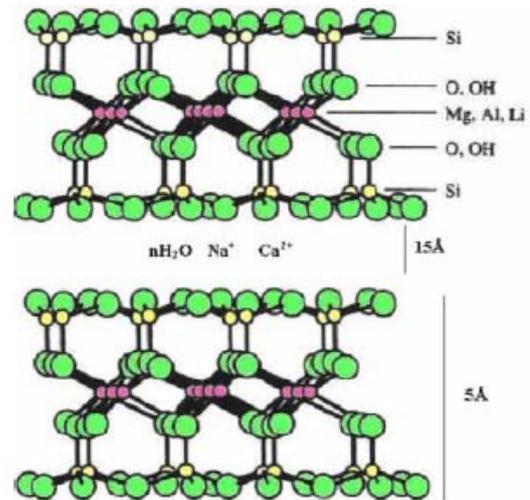


Figura 1. Estrutura de duas lamelas de montmorilonita.

Fonte: Cunha, 2013 [25].

Do ponto de vista geológico, a bentonita é um mineral formado primeiramente pelo intemperismo de rochas vulcânicas e em grande parte composta de esmectitas do tipo montmorilonita. Tem grande capacidade de absorver água e inchar. A origem das bentonitas está relacionada com os processos de intemperismo, erosão e deposição a partir de rochas vulcânicas, ambientes lacustres e marinho profundo [30].

As partículas de esmectitas possuem um caráter bipolar, com cargas negativas localizadas no plano de maior dimensão (face) e cargas positivas na região de menor dimensão (aresta), como mostra a Figura 2.

Segundo Cygan (2009) [31], a expansão de argila na presença de água é um fenômeno bastante complexo. Estudos de adsorção de água pelas camadas de bentonitas evidenciam que a capacidade de hidratação depende fortemente dos cátions trocáveis que as mesmas apresentam, bem como da relação teor de água/ argila.

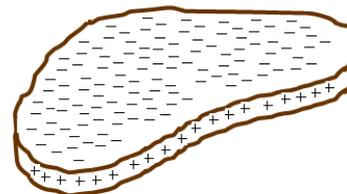


Figura 2. Representação morfológica de uma partícula coloidal de esmectita.

De acordo com Santos (2001) [32], o teor de esmectita presente nos folhelhos é, muitas vezes, a única propriedade do folhelho estudada para definir o tipo de fluido de perfuração escolhido, em função do alto potencial de expansibilidade desses argilominerais com o seu potencial de reatividade. Desta forma, o conhecimento das propriedades apresentadas pelas esmectitas é de grande importância para explicar os fenômenos relativos à hidratação de formações que as contém em grande proporção.

2.2. Folhelhos

Para Fontoura (2012) [33], os folhelhos são, entre as rochas sedimentares, as mais finamente laminadas e que apresentam distintas camadas estratificadas de moderado a alto teor de argila, e concluiu que devido a essas características é que os folhelhos são suscetíveis a diferentes fenômenos que causam instabilidade no processo de perfuração de poços de petróleo e gás.

Segundo Suguio (2003) [30], a sua estrutura que apresenta fissilidade é formada em parte pela compactação e pela existência de minerais placóides (micáceos). Em outra publicação, Suguio (1999) [29] define fissilidade como uma propriedade relacionada à capacidade dos sedimentos se separarem em planos.

Segundo Silva (2005) [34], a composição dos folhelhos pode variar de acordo com a pré-disposição da rocha fonte, controlando a coloração, que varia do vermelho amarronzado ao preto. Para Suguio (2003) ⁽³⁰⁾, os folhelhos normalmente derivam de dois tipos de ambientes: marinhos (ricos e clorita e argilas do grupo da illita) ou lacustres (enriquecidos com esmectita).

Para Al- Bazali *et al.* (2009) [35], os folhelhos tem um papel importante na exploração e produção de petróleo e são comumente encontrados como rochas geradoras.

Cygan (2009) [31] associam as características dos folhelhos como a resistência, tendência à hidratação e a dispersão, com a fração argila e o tipo de argilomineral, ou seja, folhelhos mais hidratáveis e mais facilmente dispersáveis provavelmente apresentam em sua composição mineralógica teores consideráveis de argila reativa. Segundo os autores, através da caracterização dos minerais que os compõem é possível conhecer o potencial de instabilidade dos folhelhos frente à perfuração.

Stefan (1956) [7] observou que as características distintivas de folhelhos são o seu conteúdo de argila e sua baixa conectividade dos poros. Essas características os tornam suscetíveis a fenômenos como a hidratação e inchamento diminuindo assim, a estabilidade do poço.

Para Rabe e Fontoura (2003) [33], os folhelhos em relação à indústria do petróleo, são rochas sedimentares detríticas formadas pelo adensamento e compactação de sedimentos de granulometria fina (argilas e siltes), onde a sua fração argila pode variar entre 15 até próximas a 100%.

Para Van Oort (2003) [19], a estabilidade de folhelhos ricos em argila é profundamente afetada por suas complexas interações físicas e químicas com fluidos de perfuração. Deste modo, essas rochas com alto teor de argila têm mostrado

significativas alterações, tais como expansão ou inchamento, quando colocadas em contato com fluidos aquosos devido à adsorção de moléculas polares de água ou de íons hidratados solubilizados no meio. Essas alterações podem provocar o colapso da rocha durante a perfuração com fluidos à base de água [36].

Silva (2005) [34] estudou a litologia dos folhelhos escuros e constatou que a mesma é rica em matérias orgânicas, em processo de fossilização associadas aos ambientes que alternaram épocas de seca e chuva.

Como estes argilominerais possuem diferentes energias de hidratação, a capacidade de certo folhelho adsorver água é função dos tipos e quantidades dos argilominerais que o compõe [33].

Segundo estudo desenvolvido por Melédez (2010) [37], os principais problemas associados com formações rochosas constituídas por folhelhos são: o alargamento do poço, fechamento do poço e aprisionamento de ferramentas, torque e obstrução, perda de circulação do fluido de perfuração de revestimento e perfilagem.

Segundo Nascimento *et al.* (2010) [38], a prisão mecânica da coluna de perfuração, por sua vez, é causada pela obstrução ou restrição física e ocorre quando a coluna de perfuração está em movimento e a circulação do fluido fica impedida. Os fatores que contribuem para a prisão mecânica são: má limpeza do poço, geometria do poço, acúmulo de cascalhos no espaço anular, desmoronamentos das paredes dos poços e sedimentação de partículas grandes carregadas pelo fluido, ocasionadas, por exemplo, pela incorporação de argila ao fluido. A Figura 3 ilustra a prisão de tubos por prisão mecânica.

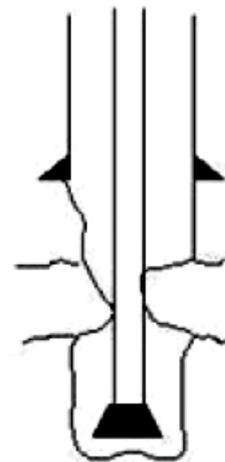


Figura 3. Prisão de coluna de perfuração por inchamento de argila.

Fonte: Nascimento *et al.*, 2010 [38].

3. Interação de formações reativas - fluido de perfuração

Durante a perfuração de poços de óleo e gás diversos tipos de folhelhos são encontrados. Segundo Durand *et al.* (1995) [39], em 75% das formações perfuradas são encontrados folhelhos, sendo que dentre os problemas

relacionados à perfuração, em 90% dos casos os folhelhos são os responsáveis pela instabilidade dos poços. Tais problemas derivam em grande parte do fato de que a absorção de água em folhelho promover a expansibilidade do poço e causar problemas como aprisionamento de coluna causado pelo desmoronamento. Para Zhong *et al.* (2011) [40], a manutenção da estabilidade do poço é um dos aspectos mais críticos de perfuração.

A interação entre o fluido de perfuração aquoso e a zona sensível à água, especialmente formações de folhelhos, se constitui em um dos principais problemas da indústria de petróleo e gás, ocasionando problemas de perda de tempo e custo [18].

Formações reativas tem a propensão de apresentar alterações de sua estrutura na presença de água, o que pode ocasionar grandes deformações das mesmas. São gastos bilhões de dólares todos os anos devido aos danos decorridos do inchamento excessivo de determinadas formações que apresentam certo grau de reatividade [32]. Somente nos Estados Unidos os prejuízos são da ordem de 500 milhões de dólares ao ano. Entende-se por formações reativas aquelas que apresentam alterações significativas de volume por causa da presença de umidade [21].

O estudo realizado por Yang *et al.* (2011) [41] indica que tal problemática tem se tornado maior devido à utilização crescente de fluidos aquosos, já que os fluidos base óleo apresentam restrições devido à poluição dos seus resíduos e concluem que apesar de poluir menos que os outros fluidos, comumente utilizados em perfurações de formações reativas, os problemas físico-químicos têm-se tornados mais acentuados devido ao comportamento de membrana, não ideal dos folhelhos quando em presença destes fluidos.

Segundo Van Oort *et al.* [19], o problema da estabilidade do poço em formações expansíveis tem frustrado engenheiros de campos de petróleo desde o início da operação de perfuração de petróleo e de gás. Esta problemática encontrada nos poços pode ser o resultado de interações ocorridas entre os folhelhos e os fluidos de perfuração e da existência de tensões desfavoráveis (pressão da formação) na rocha ou o resultado da combinação desses dois processos.

O processo de interação fluido aquoso-formações reativas é o resultado de fenômenos físico-químicos e mecânicos que ocorrem durante e após a perfuração. Esta interação pode mudar a magnitude das tensões da formação ao redor do poço, hidratar os argilominerais e aumentar o teor de umidade da formação, que podem conduzir a perda das ferramentas e até ao fechamento do poço [32].

Last e Plum (1995) [42] atribuem os problemas relacionados à falta de estabilidade ao inchamento de argilas e folhelhos expansíveis e propõem como solução a utilização de produtos químicos inibidores da hidratação e da expansibilidade dos folhelhos. Dentre estes produtos, encontram-se as soluções salinas, que tentam reduzir a migração iônica através do equilíbrio químico entre as rochas e os fluidos.

Há algum tempo, vem se estudando a estabilidade de poços de petróleo considerando os aspectos mecânicos e químicos da rocha, sendo este último relacionado às

interações fluido-folhelho [34]. O inchamento das partículas de folhelho quando em contato com fluido aquoso tem sido considerado o principal responsável no aprisionamento de ferramentas, devido à adsorção de moléculas de água ou íons hidratados solubilizados no meio. Em geral, o teor de argilas hidratáveis no folhelho é superior a 50%. A estabilidade das paredes do poço é função da interação rocha-fluido. Como relatado anteriormente, existem aditivos químicos capazes de minimizar essas interações. Esses aditivos alojam-se no espaço basal, fixando-se na superfície das folhas de silicato, impedindo a entrada de moléculas de água [21].

Para Rabe e Cherrez (2009) [13], a compreensão dos fenômenos de transporte e o comportamento do folhelho frente a estes fluidos tem-se mostrado um dos maiores desafios da indústria do petróleo em função da complexidade dos fenômenos que envolvem estas interações.

4. Propriedades dos argilominerais

4.1. Capacidade de troca de cátions e ânions

Os argilominerais têm a capacidade de trocar íons, ou seja, têm íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino. Esta capacidade de troca catiônica surge em função do potencial elevado das argilas de reagirem com cátions presentes em soluções por apresentarem cargas negativas em sua superfície externa. Estas cargas surgem em virtude das substituições isomórficas do Al^{3+} por Mg^{2+} e do Si^{4+} pelo Al^{3+} , por apresentarem ligações partidas dos íons superficiais do cristal, além da substituição do hidrogênio das hidroxilas [13].

Os raios iônicos dos íons são de grande importância, pois, quanto menor o íon, melhor estes se adequam aos espaços existentes nos agrupamentos de moléculas de água e estes íons de pequenos raios iônicos têm um efeito de atração sobre os argilominerais de modo a formar uma estrutura orientada.

A capacidade de troca catiônica ocorre em cada tipo de argilomineral de forma diferente. Nas esmectitas é devida, principalmente, às substituições isomórficas da camada tetraédrica; na caulinita, deve-se, principalmente, às ligações quebradas, e aumenta com a menor cristalinidade deste argilomineral. No caso das ilitas e cloritas, tal capacidade é devida às ligações partidas e à troca de K^+ nas arestas das ilitas ou do Mg^{2+} na superfície das cloritas.

Os cátions trocáveis são mantidos em torno das arestas laterais das partículas dos argilominerais e, no caso das esmectitas, nos próprios planos basais. Os cátions trocáveis estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas, em virtude do desbalanceamento estrutural decorrente das substituições isomórficas e por ligações químicas partidas ao longo das arestas das partículas.

Em relação à capacidade de troca aniônica, esta é ainda pouco conhecida e sem uma metodologia experimental definida. É decorrente da instabilidade de alguns argilominerais no curso de muitas reações químicas de permuta aniônica [43].

Segundo Rabe e Cherrez (2003) [13], a troca de ânions pode ser o resultado de ligações partidas nos bordos das

partículas do argilomineral. O autor ainda indica que a capacidade de alguns ânions reagirem com os argilominerais está relacionada a um ajuste geométrico favorável da estrutura desses íons às unidades do reticulado cristalino dos argilominerais.

Rabe e Cherrez (2003) [13] concluíram que minerais com altos valores da capacidade de troca de cátions (CTC) e superfícies específicas possuem maiores capacidades de hidratação; em outras palavras, maiores capacidades de adsorver água, por conseguinte, possuem maiores taxas de expansão.

A CTC é uma medida de intensidade de carga negativa que envolve as camadas argilosas e, portanto, é a habilidade dos folhelhos atuarem como membranas semipermeáveis, baseados em exclusões elétricas de contra-íons (ânions). Os autores depois de ensaios realizados, concluíram que a eficiência de membrana dos folhelhos se incrementa quando a CTC também é incrementada.

A reatividade do folhelho é, segundo Ismail e Huang (2009) [44], função do tipo e da quantidade de minerais de argila presentes na formação a ser perfurada. A partir disso, os mesmos realizaram um estudo fazendo uso da capacidade da troca de cátions (CTC) para fornecer informações para a classificação da sensibilidade dos folhelhos e concluíram que o folhelho com o maior teor de esmectita em sua composição apresentava também o maior valor de CTC.

5. Observações finais

O conhecimento das formações reativas, das suas propriedades bem como interações com os fluidos utilizados durante a perfuração de poços de petróleo se apresenta como indispensável para que seja possível atenuar e solucionar os problemas advindos dos fenômenos e hidratação e expansão deste tipo de formação. O conteúdo abordado possibilita o êxito das operações de perfuração de poços e evita a necessidade de intervenções em poços para operações de manobra e perdas de brocas bem como aprisionamento de colunas de perfuração.

Referências

- [1] Shuixiang, X., Guancheng, J., Mian, C. An environment friendly drilling fluid system. *Petroleum Exploration and Development*, 38 (3), 369-378, 2011.
- [2] Albano, G. C., Fagundes, F. P., Da Silva, Í. G. M., Araújo, B. A. B. D., Balaban, R. C. Avaliação dos parâmetros cinéticos de inchamento de argilas bentoníticas em fluidos aquosos. *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás- 6º PDPETRO*, Florianópolis, SC, 2011.
- [3] Dye, W., D'augereau, K., Hansen, N., Otto, M., Shoults, L., Leaper, R., Clapper, D., Xiang, T. New water-based mud balances high-performance drilling and environmental compliance. *SPE Drilling & Completion*, 24 (3), 23–25, 2006.
- [4] Montilva, J., Oort, E., Brahim, R., Luzardo, J.P., Mcdonald, M., Quintero, L., Dye, B., Trenery, J. Using a low-salinity high-performance water-based drilling fluid for improved drilling performance in lake Maracaibo. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, California, 2007.
- [5] Anderson, R. L., Ratcliffe, I., Greenwell, H. C., Williams, P. A., Cliffe, S. P., Coveney, V. Clay swelling — A challenge in the oilfield. *Earth-Science Reviews*, 98, 201–216, 2010.
- [6] Ismail, I., Huang, A. P. The application of methyl glucoside as shale inhibitor in sodium chloride mud, *Jurnal Teknologi*, 50, 53–65, 2009.
- [7] Stefan, P. Efeito dos sais de Na, K, Ca, Mg, Ba e Sr sobre as propriedades da lama (drilling mud) nas perfurações profundas de petróleo e sal-gema. 3. ed. Sergipe/SE: Livraria Regina Ltda, 1956.
- [8] Anderson, R. L., Ratcliffe, I., Greenwell, H. C., Williams, P. A., Cliffe, S. P., Coveney, V. Clay swelling — A challenge in the oilfield. *Earth-Science Reviews*, nº 98, p. 201–216, 2010.
- [9] Villar, M.V., Gómez-Espina, R. Report on thermo-hydro-mechanical laboratory tests performed by CIEMAT on FEBEX bentonite, *Informes Técnicos CIEMAT 1178*, Madrid, 2012.
- [10] Muniz, E. S. Desenvolvimento de equipamento e metodologia de testes para avaliação da interação folhelho-fluido de perfuração. Rio de Janeiro, 2003.
- [11] Richard, L. A., Greenwell, H.C., Suter, J.L., Jarvis, R.M., Coveney, P.V. Towards the design of new and improved drilling fluid additives using molecular dynamics simulations. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 82 (1), 43, 2010.
- [12] Lopes, L. F., Silveira, B. M. O., Moreno, R. B. Z. L. Loss circulation and formation damage control on overbalanced drilling applying different formulations of water based drill-in fluids on sandstone reservoir. *31st International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering*, Rio de Janeiro, 2012.
- [13] Rabe, C., Cherrez, J. O. Laboratory Characterization of Norwegian North Sea Shale. *ISRM International Symposium - 5th Asian Rock Mechanics Symposium*, Tehran, 2008.
- [14] Blachier, C., Michot, L., Bihannic, I., Barres, O., Jacquet, A., Mosquet, M. Adsorption of polyamine on clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336, 599–606, 2009.
- [15] Qu., Y., Lai, X. Q., Zou, L., Su, Y. Polyoxyalkyleneamine as shale inhibitor in water-based drilling fluids. *Applied Clay Science*, 44, 265–268, 2009.
- [16] Magalhães, J. Fluidos de perfuração: economia e alto desempenho. *System Mud*. Disponível em: http://www.systemmud.com.br/artigos/fluidos_de_perfuracao_%20economia_e_alto_desempenho.pdf. Acesso em: agosto de 2015.
- [17] Serra, A. C. S., Santos Neto, E. V. A influência de aditivos de lamas de perfuração sobre as propriedades geoquímicas de óleos. *Revista Petroquímica, Petróleo*,

- Gás & Química, 1, 98-102, 2004.
- [18] Bassi, G. L., Federici, F. T. B., Bossi, T., Merli, L., Vigano, L., Bottarello, L. Swelling Inhibitors for Clays and Shales, Patent application USPC Class: 507131, Houston, U.S.A, 2009.
- [19] Van Oort, E. On the physical and chemical stability of shales. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 38, 213–235, 2003.
- [20] Katti, K. S., Katti, D. R. Silica–water interactions in montmorillonite using Fourier transform infrared spectroscopy: relationship to swelling and swelling pressure. *Langmuir*, 22, 532–537, 2006.
- [21] Petit, S., Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Lagaly, G., *Handbook of Clay Science. : Developments in Clay Science*, 1, 909–918, 2006.
- [22] Warr, L., Berger, J. Hydration of bentonite in natural waters: application of “confined volume” wet-cell X-ray diffractometry. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 247–258, 2007.
- [23] Rabe, C., Fontoura, S. A. B. Efeito dos sais orgânicos nas propriedades físicoquímicas de folhelhos. *Anais do Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás – Rio Oil and Gas*. Rio de Janeiro, 2003.
- [24] Souza Santos, P. *Ciência e tecnologia de argilas*, vol.2, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1992.
- [25] Cunha, F. W., Pretto, T. R., Menezes, E. W., Caldas, E. M., Benvenuti, E.V., Costa, T. M. H., Dias, S. L. P., Arenas, L. T. Síntese de carbono cerâmico contendo nanopartículas de prata e sua aplicação na redução do peróxido de hidrogênio. *I Workshop de materiais híbridos funcionais*, Rio Grande do Sul, RS, 2013.
- [26] Menezes, R. R., Campos, L. F. A., Ferreira, H. S., Marques, L. N., Neves, G. A., Ferreira, H. C. Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil. *Cerâmica*, 55, 349-355, 2009.
- [27] Amorim, L. V. **Gomes, C. M., Silva, F. L. H., Lira, H. L., Ferreira, H. C.** Estudo reológico de fluidos de perfuração à base de água: Influência do teor de sólidos, velocidade e tempo de agitação. *Águas Subterrâneas*, 19 (1), 75-85, 2005.
- [28] Ye, W. M., Chen, Y.G., Chen, B., Wang, Q., Wang, J. Advances on the knowledge of the buffer/backfill properties of heavily-compacted GMZ bentonite. *Engineering Geology*, 116, 12–20, 2010.
- [29] Suguio, K., *Geologia sedimentar*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2003.
- [30] Suguio, K., *Dicionário de geologia sedimentar e áreas afins*. BDC União de Editoras S.A., 1998.
- [31] Cygan, R. T., Greathouse, J. A., Heinz, H., Kalinichev, A. G. Molecular models and simulations of layered materials. *Journal of Materials Chemistry*, 9, 2470–2981, 2009.
- [32] Santos, M. I., Garcia, R. B., Girão, J. H. S., Santos, K. P. F., Vidal, E. L. F., Costa, R. M. C., Santos, T. L. P. S. Evaluation of the performance of demulsifiers for completion and stimulation fluids. *Rio Oil and Gas*. Rio de Janeiro, 2012.
- [33] Fontoura, S. A. B. Lade and modified lade 3D rock strength criteria. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 45, 1001-1006, 2012.
- [34] Silva, W. G. A. L., Almeida, R. D. F. Análise de parâmetros Físico-químicos de fluidos de perfuração com aditivos poliméricos. *Rio Oil and Gas*, Rio de Janeiro, 2010.
- [35] Al-Bazali, T. M., Al-Mudhi, S., Chenevert, M. E. An experimental investigation of the impact of diffusion osmosis and chemical osmosis on the stability of shales. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 29, 312-323, 2011.
- [36] Lucena, D. V., Santana, F. R., Amorim, L. V., Barbosa, J. A. Desenvolvimento de fluidos inibidos para perfuração de folhelhos da Bacia do Araripe. 6º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, 6º PDPETRO, Florianópolis, SC, 2011.
- [37] Meléndez, V. M. A. Avaliação Experimental dos Parâmetros de Transporte em Folhelhos. [dissertação de mestrado], Pontifícia Universidade Católica - PUC-Rio, 2010.
- [38] Nascimento, R. C. A., Amorim, L. V., Lira, D. S., Lira, H. L. O fenômeno de prisão diferencial: uma revisão da literatura. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 5, 76-87, 2010.
- [39] Forsans, T., Durand, C., Onaisi, A., Audibert-Hayet, A., Ruffet, C. Influence of clays on borehole stability : a literature survey part one: occurrence of drilling problems. physicochemical description of clays and of their interaction with fluids, *Oil & Gas Science and Technology*, 50 (2) 187-218, 1995.
- [40] Zhong, H., Qiu, Z., Huang, W., Cao, J. Shale inhibitive properties of polyether diamine in water-based drilling fluid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78, 510–515, 2011.
- [41] Yang, L., Phua, S. L., Teo, J. K. H. A biomimetic approach to enhancing interfacial interaction: Polydopamine- coated clay as reinforcement for epoxies resins. *ACS Applied Material & Interfaces*, 3 (8), 3032-3035, 2011.
- [42] Last, N., Plumb, D. Managing wellbore stability in the cusiana field. *The Search, for Oil & Gas in Latin America & the Caribbean*, Slumberger Surency CA., 2, 8–31, 1995.
- [43] Grim, R. E. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill Book Co. New York. 1968. 274p.
- [44] Ismail, I., Huang, A. P. The application of methyl glucoside as shale inhibitor in sodium chloride mud, *Jurnal Teknologi*, 50, 53–65, 2009.

