THAIS BORTOTTI FAGUNDES

**Caracterização de cascalhos de perfuração de poços de petróleo
por técnicas analíticas instrumentais**

São Paulo
2018

THAIS BORTOTTI FAGUNDES

**Caracterização de cascalhos de perfuração de poços de petróleo
por técnicas analíticas instrumentais**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

São Paulo
2018

THAIS BORTOTTI FAGUNDES

**Caracterização de cascalhos de perfuração de poços de petróleo
por técnicas analíticas instrumentais**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de concentração:
Engenharia de Petróleo

Orientador:
Profa. Dra. Carina Ulsen

São Paulo
2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Fagundes, Thais

Caracterização de cascalho de perfuração de poços de petróleo por técnicas analíticas instrumentais / T. Fagundes -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
221 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo.

1.cascalho de perfuração 2.caracterização 3.difração de raios X 4.análise estatística multivariada 5.difratômetro de bancada I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo II.t.

AGRADECIMENTOS

À Deus por andar sempre comigo e me conduzir pelos melhores caminhos.

Aos meus pais por todo amor e dedicação, por me apoiarem e incentivarem mesmo nas minhas maiores loucuras. Ao meu irmão, que mesmo sendo o caçula, sempre me guiou. Ao meu companheiro de vida, por sempre me encorajar. Impossível colocar em palavras o que vocês significam para mim.

Ao Prof. Dr. Marcio Yamamoto pela confiança e oportunidade no início dessa jornada. À minha orientadora Profa. Dra. Carina Ulsen por me acolher, orientar e me permitir crescer profissionalmente. Ao prof. Dr. Henrique Kahn, coordenador do Laboratório de Caracterização Tecnológica, pela oportunidade de me deixar aprender.

À Dra. Juliana Antoniassi, que me apoiou e me guiou nessa jornada e por todo tempo dedicado ao meu aprendizado. Ao MSc. Guilherme Nery, por todo conhecimento dividido.

Ao Danilo Bittar, diretor da Bruker no Brasil, por possibilitar a realização deste estudo cedendo à oportunidade de execução de parte das análises de difratometria de raios X no laboratório de aplicação da Bruker. Ao Renato Silva, especialista em aplicação, por toda orientação e dedicação no tempo que estive por lá.

Ao Prof. Dr. Luigi Jovane, responsável pelo Laboratório de Geoprocessamento (LabGeo) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, que gentilmente cedeu à oportunidade de execução de parte das análises de difratometria de raios X.

A todos do LCT que contribuíram com o meu aprendizado, técnico ou pesquisador.

RESUMO

O presente trabalho visou a caracterização dos cascalhos de perfuração de um poço de petróleo pertencente à Bacia de Santos, utilizando diferentes técnicas analíticas instrumentais. O enfoque foi dado a aplicação da difração de raios X como alternativa às práticas de estudo rotineiramente aplicadas na cabine de *mud-logging*, onde essencialmente são efetuadas classificações visuais das unidades litológicas do poço e geralmente em amostras de granulação fina, conferindo incertezas às descrições.

Um total de 164 amostras de cascalhos foram analisadas quimicamente por espectroscopia por fluorescência de raios X e classificadas de acordo com suas similaridades mineralógicas utilizando o recurso de análise estatística multivariada de dados de difração de raios X. Esse recurso permitiu minimizar o conjunto de amostras para os estudos seguintes de caracterização. A definição e a quantificação dos minerais constituintes das amostras, assim como a determinação dos tamanhos e das formas das partículas por análise dinâmica de imagens foram efetuadas apenas em amostras representativas de cada um dos grupos de similaridades definidos. Os resultados foram comparados com os dados do perfil de acompanhamento geológico (dados de perfuração) e com as interpretações realizadas na cabine de *mud-logging* pelo geólogo, sendo identificada uma elevada correlação entre esses dados.

A avaliação da viabilidade de utilização de difratômetros de bancada durante a etapa de perfuração de um poço de petróleo foi também verificada considerando o levantamento de procedimentos de preparação amostras viáveis de serem aplicados no local (tempo adequado de pulverização e eventuais erros de amostragem) e a qualidade das respostas obtidas por diferentes equipamentos de difração de raios X (condições de análise e resolução de picos). O uso de difratômetros de bancada no estudo de cascalhos de perfuração se mostrou viável do ponto de vista operacional, trazendo diversas vantagens para a correta caracterização dos fragmentos, com melhor acurácia nos resultados, diminuição das incertezas e se mostrando uma ferramenta muito ágil.

Palavras chave: cascalho de perfuração, caracterização, difração de raios X, análise estatística multivariada, difratômetro de bancada.

ABSTRACT

The present research aimed at characterization of the drill cuttings of an oil well belonging to the Santos Basin, using different instrumental analytical techniques. The main focus was given to the application of X-ray diffraction as an alternative to the routinely applied *mud-logging* study practices, where essentially visual classifications of the lithological units of the well are carried out and generally in fine granulation samples, giving uncertainties to the descriptions.

A total of 164 samples of drill cuttings were chemically analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy and classified according to their mineralogical similarities using the multivariate statistical analysis of X-ray diffraction data. This feature allowed minimizing the sample set for subsequent characterization studies. The identification and quantification mineral phases present in all samples, as well as the determination of the sizes and forms of the particles by dynamic images analysis, were carried out only in representative samples of each one of the defined groups of similarities. Results were compared with the data of the geological monitoring profile (drilling data) and the interpretations carried out in the mud-logging unit by geologist, and a high correlation between these data was identified.

The viability of using a bench scale diffractometers during the drilling stage of an oil well was also studied considering the feasibility study on representative samples to be applied on site (adequate pulverization time and possible sampling errors) and quality of the results obtained by different X-ray diffraction equipment (collecting conditions and resolution of spikes). The use of bench diffractometers in the study of drill cutting proved to be feasible from the operational point of view, bringing several advantages for the correct characterization of the fragments, with better accuracy in the results, decrease of the uncertainties and a very agile tool.

Keywords: drill cuttings, characterization, x-ray diffraction, cluster analysis, bench diffractometer.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
1.1	OBJETIVO	11
1.2	RELEVÂNCIA DO ESTUDO	11
2	PETRÓLEO NO BRASIL.....	14
3	GEOLOGIA DO PETRÓLEO.....	16
3.1	BACIAS SEDIMENTARES DA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA	16
3.1.1	<i>Bacia de Santos</i>	20
3.1.2	<i>Rochas ígneas, sedimentares e calcárias</i>	25
4	EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO	28
4.1	PROSPECÇÃO DE PETRÓLEO	29
4.2	PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	29
4.2.1	<i>SONDA DE PERFURAÇÃO - MODU</i>	32
4.2.2	<i>COLUNA DE PERFURAÇÃO</i>	33
4.2.3	<i>BROCAS</i>	34
4.2.4	<i>FLUIDO DE PERFURAÇÃO</i>	39
4.2.5	<i>SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO</i>	41
4.2.6	<i>PERFILAGEM (LOGGING)</i>	48
5	MUD-LOGGING.....	50
5.1	UNIDADE MUD-LOGGING	52
5.2	ANÁLISE DOS COMPONENTES GASOSOS	53
5.3	ANÁLISE DOS CASCALHOS	53
5.4	ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE PERFURAÇÃO	61
6	TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CARACTERIZAÇÃO	64
6.1	AMOSTRAGEM	64
6.1.1	<i>Erro fundamental de amostragem (FSE)</i>	65
6.2	MICROSCÓPIO ESTEREOSCÓPICO - LUPA	66
6.3	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (ANÁLISE QUÍMICA)	66
6.3.1	<i>Fluorescência de raios X e a indústria do petróleo</i>	67
6.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (ANÁLISE MINERALÓGICA)	68

6.4.1	<i>Fatores que interferem no padrão de difração</i>	75
6.4.2	<i>Largura à meia altura (FWHM – Full width at a half maximum)</i>	79
6.4.3	<i>Análise quantitativa por difração de raios X</i>	81
6.4.4	<i>Difração de raios X e a indústria do petróleo</i>	85
6.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA (CLUSTER ANALYSIS)	86
6.6	ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS	89
6.6.1	<i>Análise dinâmica de imagens</i>	90
6.6.2	<i>Espalhamento de luz a laser</i>	93
6.6.3	<i>Análise de tamanho e forma de partícula na indústria de petróleo</i>	95
7	MATERIAIS E MÉTODOS	96
7.1	AMOSTRAS ESTUDADAS	96
7.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	101
7.3	ANÁLISES QUÍMICAS.....	102
7.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA E MINERALÓGICA	103
7.4.1	<i>Análise estatística multivariada</i>	104
7.4.2	<i>Identificação e quantificação mineralógica por difração de raios X</i>	105
7.5	ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS	107
7.6	AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS E EQUIPAMENTOS DE DRX	108
7.6.1	<i>Preparação das amostras</i>	109
7.6.2	<i>Análise do tamanho de partículas nas diferentes pulverizações</i>	110
7.6.3	<i>Cálculo do erro fundamental da amostragem</i>	111
7.6.4	<i>Análise da fração retida em malha 100# Tyler (0,150 mm)</i>	112
7.6.5	<i>Coleta de difratogramas em diferentes equipamentos</i>	112
7.6.6	<i>Largura à meia altura (FWHM – Full width at a half maximum)</i>	117
8	RESULTADOS	119
8.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS	119
8.2	DEFINIÇÃO DE GRUPOS DE SIMILARIDADES MINERALÓGICAS	123
8.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS REPRESENTATIVAS DOS GRUPOS	137
8.3.1	<i>Assembleia mineralógica</i>	137
8.3.2	<i>Quantificação mineralógica</i>	138
8.3.3	<i>Distribuição de tamanho de partícula</i>	142
8.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X EM EQUIPAMENTOS DE BANCADA	146
8.4.1	<i>Distribuição do tamanho de partículas na pulverização</i>	148

8.4.2	<i>Resultado do erro fundamental de amostragem</i>	149
8.4.3	<i>Características da fração retida na malha 100# Tyler (0,150 mm)</i>	150
8.4.4	<i>Resultados dos valores de largura à meia altura do padrão de zinco.....</i>	155
9	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	159
9.1	CORRELAÇÃO ENTRE AS ANÁLISES QUÍMICAS E MINERALÓGICAS	159
9.2	CORRELAÇÃO DO AGRUPAMENTO COM A LITOLOGIA	162
9.3	CORRELAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS COM A LITOLOGIA	166
9.4	EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS DE DRX A SEREM APLICADOS NA SONDA DE PERFURAÇÃO	168
10	CONCLUSÃO.....	170
10.1	SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS	171
11	REFERÊNCIAS	173

APÊNDICE A - Inventário das amostras selecionadas

APÊNDICE B - Controle das massas das amostras representativas pulverizadas em almofariz de ágata e das frações passantes/ retidas em peneira <150 µm

APÊNDICE C - Composição química de todas as amostras analisadas por espectrometria de fluorescência de raios X

APÊNDICE D - Lista das amostras presentes em cada grupo

APÊNDICE E - Difratogramas e identificação dos minerais presentes em cada grupo determinados por difratometria de raios X

APÊNDICE F - Quantificação dos minerais presentes pelo Método de Rietveld

APÊNDICE G - Análise de tamanho e forma de partículas

APÊNDICE H - Difratogramas comparativos obtidos nos equipamentos DBT_{Cobalto}, DB_{Cobre} e DL_{Cobalto} em diferentes alíquotas

APÊNDICE I - Análise de tamanho de partícula – espalhamento a laser de baixo ângulo

ANEXO A - Perfil de acompanhamento geológico do poço de origem das amostras

1 INTRODUÇÃO

Compreender a geologia das bacias sedimentares brasileiras é de fundamental importância para expansão contínua das atividades de Exploração e Produção (E&P) na indústria do petróleo. Com a integração de dados geofísicos e geológicos, obtidos por meio da utilização de técnica e procedimentos analíticos, estudos de caráter exploratório estão possibilitando a descoberta de regiões com maior potencial de acúmulo de petróleo.

Com a consolidação da base de dados exploratórios, inicia-se a elaboração de um prospecto, durante o qual se propõe a perfuração de um ou mais poços exploratórios. Esta é uma das etapas de maior dispêndio de investimento em todo o processo de exploração petrolífera.

A partir da operação de perfuração, inicia-se a aquisição de dados geológicos para identificar a presença de diferentes litotipos constituintes do sistema petrolífero e suas características composicionais. Durante a perfuração, as camadas rochosas são fragmentadas pela ação da rotação e peso aplicados sobre a broca. No jargão da indústria do petróleo, esses fragmentos gerados são chamados de “cascalhos de perfuração” ou “amostras de calha”. As condições de perfuração, o tipo de broca utilizada e a própria rocha podem gerar fragmentos em diferentes granulações (submilimétrica a centimétrica).

Estes fragmentos são transportados continuamente pelo fluido de perfuração chegando à superfície depois de decorrido certo intervalo de tempo para então serem separadas do fluído por meio de operações de separação sólido-líquido. Uma amostra é coletada no anteparo (calha) instalado à frente das peneiras vibratório, e levada à cabine de *mud-logging*, onde é realizada a análise desses fragmentos. A caracterização dos cascalhos, apesar de todo desenvolvimento tecnológico, é realizada essencialmente pela interpretação visual do geólogo em campo, podendo incidir em incertezas com relação à sua descrição.

A correta identificação da composição dos cascalhos de perfuração contribui, de maneira decisiva, para o conhecimento da história deposicional de uma bacia sedimentar e para a localização de acumulações de hidrocarbonetos, além de agregar informações importantes sobre a estabilidade e integridade do poço. Apesar da sua

importância, as ferramentas utilizadas para caracterização desses fragmentos na sonda de perfuração exibiram pouco destaque nos últimos anos.

O sistema *mud-logging* permite aferir e registrar informações que abrangem desde parâmetros operacionais da sonda de perfuração às características geológicas da formação perfurada, sendo uma ferramenta de correlação de dados e fornecimento em tempo real dos registros do poço. O desenvolvimento de sensores, técnicas de amostragem, análises cromatográficas de fluídos e técnicas geoquímicas tornaram o sistema *mud-logging* comum na indústria do petróleo.

A proposta desse estudo foi elaborar um procedimento de caracterização química e mineralógica de cascalhos de perfuração de poços de petróleo utilizando técnicas analíticas instrumentais para classificação de litotipos. Para isso, foram utilizadas técnicas de análises químicas e mineralógicas já consolidadas e comumente utilizadas na indústria mineral, como a difração de raios X e a espectroscopia por fluorescência de raios X, além da análise dinâmica de imagens para caracterização de tamanho e de forma das partículas. Com os resultados das análises químicas e mineralógicas avaliou-se a aplicabilidade do método estatístico multivariado de análise por agrupamento de dados de difração de raios X visando identificar e individualizar padrões que possam ser traduzidos em litotipos.

Nesse sentido, quando presentes equipamentos de difração de raios X, na sonda de perfuração, foram avaliadas as etapas de amostragem e preparação de amostras, assim como os equipamentos de bancada utilizados, sua acurácia e a qualidade dos difratogramas obtidos.

As linhas de pesquisa atuais buscam a utilização de técnicas analíticas para o aprimoramento da aquisição de dados e diminuição da subjetividade na avaliação da formação e identificação das fases. Avanços na aquisição de dados em tempo real pela unidade de *mud-logging* têm auxiliado a avaliação da formação nas etapas da perfuração e na identificação da composição química dos hidrocarbonetos presentes. Porém, a literatura científica é escassa no que se refere ao uso de técnicas analíticas em sonda de perfuração de poços de petróleo. Alguns artigos técnicos abordam essa questão de maneira superficial (LOERMANS et al., 2011; MARSALA et al., 2011a, 2011b; LOERMANS et al., 2012). Sendo assim, esta dissertação visa contribuir com o preenchimento dessa lacuna científica.

O setor petrolífero será fortemente beneficiado com a utilização de processos menos subjetivos de caracterização litológica e com maior resolução. Por coletarem uma grande quantidade de amostra em um curto espaço de tempo, os resultados serão gerados com maior agilidade e as tomadas de decisões que envolvem todas as etapas de perfuração poderão ocorrer em intervalos de tempo menores.

1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicabilidade de técnicas analíticas instrumentais para identificação da composição de cascalhos de perfuração de poços de petróleo e definição de litotipos como alternativa às práticas analíticas rotineiras aplicadas na cabine de *mud-logging*.

O trabalho foi conduzido em amostras de cascalhos da Bacia de Santos; as técnicas analíticas focaram na caracterização química, mineralógica, tamanho e forma de partículas; foi também avaliada a aplicabilidade da análise estatística multivariada (*cluster analysis*) e seus benefícios na análise de um grande número de amostras.

Complementarmente, avaliaram-se, do ponto de vista operacional, os métodos de amostragem e preparação de amostras na unidade de *mud-logging*, buscando o aprimoramento e a confiabilidade nos resultados obtidos, bem como a qualidade dos difratogramas coletados em equipamentos de difratometria de raios X de bancada possíveis de utilização em campo.

1.2 RELEVÂNCIA DO ESTUDO

O uso de técnicas analíticas de caracterização em estudos no setor da indústria de petróleo, principalmente na área de engenharia de exploração e produção, é muito recente. Mesmo com os avanços tecnológicos no setor analítico e com o surgimento de equipamentos portáteis de fácil manuseio e rápida resposta, poucos estudos na área são publicados.

Essas inovações representam grande progresso na análise de identificação de litotipos, uma vez que os fragmentos produzidos pelas novas brocas de perfuração tornaram-se submilimétricos a milimétricos, dificultando ou impossibilitando a interpretação pelo geólogo.

O uso do sistema Scopus, maior base de dados de citações e resumos de literatura revisada mundial (revistas científicas, livros e conferências), permite

compreender a escassez do tema frente à comunidade científica. Uma busca de documentos científicos foi realizada considerando as combinações das palavras como: “*mud logging*” ou “*mud-logging*” e “XRD” ou “XRF” ou “*mineralogy*” ou “*drill cutting*” constantes no título, abstract ou palavras-chaves nos documentos; foram identificados apenas 32 documentos que atendessem a esse recorte de pesquisa.

A maior parte dos documentos identificados foram produzidos nos Estados Unidos da América, seguidos pela China e Arábia Saudita, sem nenhuma participação do Brasil. Destes, 60% foram publicados em anais de conferência e 34% em revistas científicas indexadas; as áreas de maior contribuição foram ciências da terra com 38% das publicações, enquanto o setor de energia ficou com 43,8% das publicações e a engenharia apenas 25% (Figura 1)

Figura 1 – Base de dados do Scopus: (a) país de origem das publicações, (b) principais meios de publicações, (c) tipos de publicações, (d) publicações por área de estudo

Fonte: (SCOPUS, 2017)

2 PETRÓLEO NO BRASIL

O nome petróleo, do latim *petra* – rocha e *coleum* – óleo, foi adotado na Roma Antiga e na Grécia e há registros de sua utilização desde os tempos bíblicos, na antiga Babilônia. Embora conhecido, há milhares de anos, sua utilização em bases industriais e comerciais teve início apenas em 1859, quando o Coronel Edwin L. Drake perfurou o primeiro poço de petróleo, em Titusville, na Pensilvânia (EUA) (LUCCHESI, 1998; MORAIS, 2013; THOMAS, 2004).

No Brasil, o primeiro registro sobre a procura de petróleo aconteceu em 30 de junho de 1864, através do Decreto nº 3.352-A, que concedia a Thomas Denny Sargent a permissão para extrair turfa, petróleo e outros minerais de Camamu e Ilhéus, na Bahia (DE MATTOS DIAS; QUAGLINO, 1993).

A história da exploração, no Brasil, foi marcada pelo conhecimento não científico da existência de óleo e gás, em algumas regiões. Entre 1892 e 1897, em Bofete (SP), o fazendeiro Eugênio Ferreira de Camargo perfurou o que foi considerado o primeiro poço petrolífero do Brasil.

Com a criação do Serviço Geológico e Mineralógico Brasileiro (SGMB) em 1907 e do Departamento Nacional da Produção Mineral DNP, em 1933, as atividades de exploração de petróleo foram mais estruturadas, porém ainda carente de um órgão dedicado à exploração. Em abril de 1939, foi criado o Conselho Nacional do Petróleo (CNP), com atribuições que incluíam desde definição e execução da política de petróleo, controle do abastecimento até as atividades de pesquisa, lavra e industrialização (MORAIS, 2013).

Um projeto de lei que autorizava a União a formar uma sociedade por ações, Petróleo Brasileira S.A., com a Sigla PETROBRAS foi criada para exercer o monopólio de exploração, produção, refino, transporte e comercialização do petróleo e seus derivados. A missão da empresa era suprir o mercado interno com petróleo e seus derivados, pela produção nacional e importação. A Petrobras foi instituída em 12 de março de 1954 e reconhecida pelo governo federal pelo Decreto nº 35.308 de 2 de abril de 1954 (MORAIS, 2013).

Com a Petrobras já estabelecida e estruturada, a atividade de perfuração de poços exploratórios aumentou significativamente. Em 1968, foi criado o primeiro Centro de Processamento de Dados Sísmicos da Petrobras, sondas marítimas foram

contratadas e os dois primeiros poços *offshore* foram perfurados, no Espírito Santo e em Sergipe. O primeiro campo de petróleo - campo de Guaricema – foi então descoberto e a plataforma Petrobras P-I construída pela Companhia de Comércio e Navegação no Estaleiro Mauá, em Niterói/ RJ.

O campo de Garoupa (1974), na Bacia de Campos, foi a primeira descoberta, com volume comercial significativo, e marcava o início de um novo ciclo, renovando as esperanças pela autossuficiência de petróleo. Foram descobertas mais 30 acumulações de óleo e gás, e no final de 1974, a produção de petróleo estavam em 182 mil barris por dia (LUCCHESI, 1998).

A Petrobras exerceu por mais de 40 anos (1954 a 1997) o regime de monopólio quanto a exploração, produção, refino e transporte do petróleo no Brasil. Em 1997, o presidente Fernando Henrique Cardoso sancionou a Lei nº 9.478 (Lei do Petróleo) regulamentando o artigo 177, § 1º, da Constituição da República, que admitiu o regime de livre concorrência na exploração e processamento do petróleo e de outras fontes de energia, sem a pretensão de quebrar o monopólio. Foram criados o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e a Agência Nacional do Petróleo (ANP), órgãos responsáveis pelas concessões de exploração do petróleo, agora em regime de livre iniciativa (ALKIMIM, 2004).

A partir de 1998, surgiu os Contratos de Concessão entre as empresas petrolíferas e a ANP, onde fica estabelecida, entre outras atribuições, a realização de Programas Exploratórios Mínimos (PEM), proposta de trabalho de exploração apresentadas pelas empresas a ANP, que deve ser executada em um período de tempo estipulado no Edital de Licitação. Os prazos vigentes englobam períodos de exploração, de três a oito anos, e outro de produção, de 27 anos que podem ser reduzidas ou prorrogadas (GOMES, 2009; RIBEIRO, 2011).

3 GEOLOGIA DO PETRÓLEO

Geologia do petróleo é a aplicação da geologia na exploração e produção de óleo e gás, baseada na química, mineralogia, física e biologia das rochas e a aplicabilidade dos conceitos na avaliação dos dados exploratórios adquiridos. No passado, os dados eram basicamente observacionais e subjetivos, porém avanços na exploração de petróleo têm promovido o desenvolvimento de várias técnicas de prospecção.

3.1 BACIAS SEDIMENTARES DA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA

O estudo das bacias sedimentares da margem continental brasileira é de fundamental importância para expansão contínua das atividades de Exploração e Produção (E&P) de hidrocarbonetos. O Brasil possui uma das maiores extensões de margem continental do mundo, com uma grande diversidade de bacias sedimentares (DANA, 1855; TEIXEIRA et al., 2001).

As bacias sedimentares da margem continental brasileira apresentam quatro fases tectônicas diferentes: Pré-rifte, Rifte, Proto-oceânico (Pós-Rifte) e Marinho Aberto (Pós-rifte). Existem diferentes modelos e interpretações quanto à evolução da margem do Oceano Atlântico Sul e, o mais aceito, atualmente, baseia-se em conceitos tecnofísicos, em que se admite um estiramento litosférico e afinamento da crosta e litosfera que ocorre durante a fase Rifte, seguida por uma fase de subsidência termal associada ao resfriamento da astenosfera (PAPATERRA, 2010).

O estágio pré-rifte é marcado pela deposição de sedimentos de leques aluviais, fluviais e eólicos, que teria ocorrido em uma grande depressão indicada atualmente como a porção leste-nordeste do Brasil e oeste-sudoeste da África. Entretanto, a existência desse estágio associado à evolução da margem continental não é sustentada nos dias de hoje, pois a natureza dos depósitos está descrita com idades entre 290 a 224 milhões de anos.

A fase rifte aconteceu há 133 milhões de anos, no estágio de vulcanismo, onde atualmente é ocupada pela região das bacias de Santos e Campos. É formada por uma região de paleotopografia em blocos altos e baixos, onde na parte baixa foram depositados sedimentos lacustres, principalmente folhelhos ricos em matéria orgânica (fitoplâncton) e arenitos que foram transportados por rios que formavam deltas. Nas partes rasas houve a deposição de rochas carbonáticas com acumulações de conchas

de invertebrados, denominadas microbialitos (*sag*) (RICCOMINI; GOMES; ANNA, 2012).

O estágio pós-rifte é apontado pela entrada periódica de um mar ao sul, onde o contínuo afundamento do assoalho da bacia, o clima quente, a salinidade da água e altas taxas de evaporação proporcionaram a criação de uma formação de pacote de sal, uma espessa sucessão de evaporitos (halita) com até 2.500 m de espessura, depositados em um intervalo de tempo aproximado de 119 e 112 milhões de anos atrás (CHANG et al., 1992).

No estágio pró-océânico inicia-se a separação entre os continentes sul-americano e africano e a formação do Oceano Atlântico Sul, que teve início há cerca de 112 e 111 milhões de anos e perdura até hoje. Houve a deposição de sedimentos marinhos, folhelhos, arenitos e turbiditos sobre evaporitos do estágio pós-rifte.

Um modelo esquemático da evolução das bacias da margem continental atlântica apresenta eventos tectônicos marcantes, representados pela Figura 2, com as seguintes etapas:

- i. Início do rifteamento da margem ocorreu em 170 Ma (*mega-age*) sedimentos eólicos;
- ii. Formação de depocentros lacustres (130 Ma), rifte, folhelhos ricos em matéria orgânica (rocha geradora), rochas coquinas, conglomerados e vulcânicas;
- iii. Início das transgressões marinhas, com deposição de evaporitos e formação de centro de espalhamento oceânico (120 Ma);
- iv. Início da deriva continental (105 Ma), plataforma de sedimentação carbonática pós-sal;
- v. Separação das bacias de margem conjugada, sedimentação de turbiditos clásticos (MOHRIAK; SZATMARI; ANJOS, 2008).

Figura 2 – Evolução geotectônica de uma bacia Rifte, i. início do rifteamento, ii. formação de depocentros lacustres, iii. início das transgressões marinhas, iv. início da deriva continental, v. separação das bacias de margem conjugada.

Fonte: (MOHRIAK; SZATMARI; ANJOS, 2008)

As principais bacias sedimentares, formadas pela separação das placas sul-americana e africana, estão ilustradas na Figura 3 e estão relacionadas com a ruptura do supercontinente Gondwana, mostrando que os riftes da margem continental brasileira, principalmente Sergipe-Alagoas e Santos, foram formados em consequência dos processos extensionais datados de Jurássico Superior ao Cretáceo Inferior. O estiramento da crosta e manto litosférico terrestre, ocorre durante o processo de formação dos riftes e evolui para ruptura continental e formação do oceano. A formação dos extensos reservatórios do pré-sal está diretamente ligada ao processo de tectônica de placas (BIZZI et al., 2003).

A bacia evaporítica aptiana entre o Brasil e a África foi reconstituída pela ocorrência de uma larga faixa com sal na Bacia de Santos, em contraste com a margem conjugada na África (DAVISON, 2007). A importância dos evaporitos na exploração de petróleo baseia-se no fato de que espessas camadas de anidrita e sais solúveis formam um excelente selo para os reservatórios subjacente, além disso, sua mobilidade tende a formar importantes caminhos de migração e armadilhas para os hidrocarbonetos (MOHRIAK; SZATMARI; ANJOS, 2008).

Figura 3 - Mapa de localização do Atlântico Sul, (a) reconstrução tectônicas das bacias sedimentares (b) principais feições tectônicas

Fonte: (BIZZI et al., 2003)

De maneira geral, as principais diferenças entre as bacias meso-cenozóicas ao longo da margem leste brasileira estão mostradas na Figura 4, destacando-se:

- i. Variação da espessura e tipo de sedimentação da fase rifte;
- ii. Variação do aporte de sedimentos ao longo da margem, deformação halocinética diferenciada em função das fisiografias distintas do pré-sal;
- iii. Acomodação sedimentar diferenciadas na seção da fase Pós-rifte.

formações: Camboriú, Piçarras e Itapema – fase rifte e Barra Velha e Ariri – fase pós-rifte. A Formação Camboriú é composta por basalto e cretáceos, que preenche quase toda Bacia de Santos, enquanto que a formação de Piçarras é composta por leques aluviais de conglomerados e arenitos constituídos de fragmentos de basalto, quartzo, feldspato, siltitos e folhelhos. Já a formação Itapema é caracterizada por intercalações de calcirruditos e folhelhos escuros, informalmente denominados “sequência das coquinas”¹. Este conjunto de rochas pode atingir espessura de alguns milhares de metros e destaca-se por conter excelente teor de matéria orgânica para geração de hidrocarbonetos, constituindo as rochas geradoras da camada pré-sal (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 2009).

Figura 5 - Mapa de localização e limites da bacia de Santos que se estende do alto de Florianópolis até o Alto de Cabo Frio

Fonte: (PAPATERRA, 2010)

A supersequência pós-rifte é constituída pelas sequências das formações de Barra velha e Ariri, depositadas entre 123 e 112 Ma. A porção inferior da Formação

¹ “Coquina é uma palavra de origem espanhola, derivada do latim “concha”, e é definida como qualquer acumulação relativamente densa de partes duras biológicas, independente da sua composição taxonômica, estado de conservação, ou grau de modificação pós-morte”. (THOMPSON; STILWELL; HALL, 2014). Tipicamente, é rocha sedimentar de origem bioquímica pertencente às rochas calcárias, composta de agregados não consolidados, mal cimentados de conchas de moluscos, algas corais e outros restos orgânicos, com diferentes proporções de material clástico e diversos graus de compactação.

Barra Velha é marcada por um ambiente transicional com deposição de calcários microbiais, estromatólitos, laminitos e folhelhos, além de *grainstone*² e *packstones*³ associados. A porção superior da Formação Barra Velha é formada por evaporitos, que marca a passagem sedimentar clástica/ carbonática para um ambiente evaporítico. Essa formação é caracterizada pela ocorrência de calcários microbiais intercalados a folhelhos (MOREIRA et al., 2007).

Os evaporitos da Formação Ariri, ainda na supersequência pós-rifte, tem seu limite inferior dado pelo contato com os carbonatos e seu limite superior à passagem entre os evaporitos e os sedimentos siliciclásticos/ carbonáticos das formações Florianópolis e Guarujá. Os evaporitos dessa formação são compostos por halita e anidrita, além de sais solúveis, como, taquidrita, carnalita e silvinita (MOHRIAK; SZATMARI; ANJOS, 2008).

A supersequência Drifte é composta pela parte inferior da Formação Florianópolis, Formação Guarujá e porção basal da Formação de Itanhaém. Corresponde aos sedimentos continentais de ambiente de plataforma rasa e talude, depositados no Albiano, e os sedimentos marinhos de ambiente costeiro, plataforma, talude e profundo, depositados no final do Albiano, Paleógeno e Neógeno. Podem atingir mais de 6.000 m de espessura. Seu limite inferior é o topo das anidritas da Formação Ariri e o seu limite superior pela Formação Itanhaém. A Formação de Florianópolis é constituída por conglomerados, arenitos e folhelhos. A Formação Guarujá tem como característica a existência de uma plataforma carbonática, onde existe a presença de folhelhos e calcilutitos. A Formação de Itanhaém é composta por folhelhos radioativos e margas calcilutitos (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 2009).

A passagem do cretáceo inferior para o Cretáceo superior engloba unidades dos grupos Camburi (formações Florianópolis e Itanhaém) e Frade (formações Santos, Juréia e Itajaí-Açu e Membro de Ilhabela), representando o maior registro

² *Grainstone*: pela classificação de Dunham (1962), baseada essencialmente na textura deposicional da rocha carbonática, *grainstones* são carbonatos que não apresentam lama (suportado por grãos) (DUNHAM, 1962).

³ *Packstone*: pela classificação de Dunham (1962), baseada essencialmente na textura deposicional da rocha carbonática, *packstones* são carbonatos lamosos (contém lama na matriz), porém suportados por grãos.

sedimentar marinho. A formação da Juréia é caracterizada pela presença de sedimentos arenosos, folhelhos, siltitos e argilitos, podendo ocorrer níveis de coquina e calcilutitos intercalados, além disso, um intenso vulcanismo extrusivo é observado. A formação de Itanhaém constitui-se de argilitos e folhelhos com conteúdo carbonático. A formação Itajaí-Açu é representada por folhelhos e argilitos cinza-escuros depositados nos ambientes de plataforma distal, talude e bacia. O Membro Ilhabela é representado por arenitos resultantes de fluxos turbidíticos relacionados a escavações no talude da plataforma (MOREIRA et al., 2007).

Sedimentos depositados, no início do Paleoceno, englobam unidades da base do Grupo Itamambuca, representado pelas formações Ponta Aguda, Marambaia e Membro Maresias. A formação Ponta Aguda é caracterizada por arenitos avermelhados, depositados em leques aluviais, sistemas fluviais e depósitos costeiros. Siltitos, folhelhos, diamictitos e margas depositadas nas regiões da plataforma distal constituem a Formação Marambaia. O Membro de Maresias é constituído por arenitos de fluxos turbidíticos, resultado do desenvolvimento de cânions no interior da formação (CHANG et al., 2008).

Um significativo vulcanismo extrusivo de caráter basáltico-alcálico ocorre na bacia de Santos entre o final do Eoceno inferior e o Eoceno médio, permitindo o reconhecimento de cones vulcânicos e derrames submarinos, sendo mais comum à medida que se aproxima do alto de Cabo Frio.

A Formação Sepetiba, que corresponde aos sedimentos do Pleistoceno e Plioceno, é representada por arenitos cinza esbranquiçados de granulometria grossa a fina por vezes glauconítico e coquinas de moluscos, briozoários e foraminíferos.

Os eventos magmáticos pós-Aptianos foram identificados nos eventos: Albiano Santoniano, Maastrichtiano, Paleoceno e Eoceno. Os poços perfurados nas bacias de Santos e Campos são constituídos, principalmente, de hialoclastitos e rochas vulcanoclásticas. Os hialoclastitos são rochas esverdeadas, formadas pelo súbito resfriamento da lava em contato com a água do mar. Já as rochas vulcanoclásticas estão relacionadas a múltiplos processos (MOREIRA et al., 2007).

A coluna litológica e tectono-magmática que compõe a carta estratigráfica da bacia de Santos e a variabilidade na representação das seções sedimentares estão representadas na (Figura 6).

Fonte: (MOREIRA et al., 2007)

3.1.2 Rochas ígneas, sedimentares e calcárias

Rochas são denominadas produtos consolidados, resultante da união natural de minerais, sendo eles reconhecidos como essenciais e acessórios. Minerais são definidos como um sólido de ocorrência natural, com composição química definida (mas, comumente, não fixa) com um arranjo atômico altamente ordenado e geralmente formado por processos inorgânicos (DANA, 1855; TEIXEIRA et al., 2001).

Um dos principais critérios de classificação das rochas está relacionado com a gênese das mesmas e dessa maneira são agrupadas, de acordo com o seu modo de formação. Assim, dividem-se em rochas ígneas ou magmáticas, sedimentares e metamórficas.

A formação da rocha ígnea, como o nome sugere (“ígneo”, do latim *ignis*, faz referência àquilo que tem origem no fogo), se deu em altas temperaturas (700 – 1.200° C), a partir de matéria mineral fundida em grandes profundidades, denominada magma e entre outras relevâncias por possuir propriedades mecânicas importantes na formação de reservatórios de petróleo.

A composição mineralógica das rochas ígneas (minerais constituintes e composição química) é de extrema importância para classificação petrográfica e sua nomenclatura, estando intrinsecamente relacionada com a composição do magma, a partir do qual cada rocha foi consolidada (TEIXEIRA et al., 2001). Um parâmetro útil na caracterização das rochas é a descrição petrográfica feita por microscópio óptico de luz transmitida e de luz refletida, onde é possível descrever aspectos mineralógicos e texturas magmáticas. Esse método simples é possível identificar o tipo de rocha coletada. Não havendo a possibilidade de se fazer uma seção polida, outros métodos para identificação de minerais são necessários, como difração de raios X (BEST, 2003).

Os principais minerais formadores de rocha ígnea incluem olivinas, piroxênios (ortopiroxênio, clinopiroxênio, anfibólios), biotita, plagioclásio, k-feldspato, mica (muscovita), quartzo. Como minerais acessórios temos os minerais de óxidos de Fe-Ti (magnetita, ilmenita), apatita, monazita, titanita, entre outros (BEST, 2003).

A classificação química média dos tipos de rochas feitas por Clarke, em 1924, (Tabela 1) pode ser utilizada como complementação na identificação e classificação dos diferentes tipos de rochas.

Tabela 1 – Composição química média das rochas

Óxidos	Rochas ígneas	Arenitos	Folhelhos	Calcários
SiO ₂ (%)	59,1	78,3	58,1	5,19
TiO ₂ (%)	1,05	0,25	0,65	0,06
Al ₂ O ₃ (%)	15,4	4,77	15,4	0,81
Fe ₂ O ₃ (%)	3,08	1,07	4,02	0,54
FeO (%)	3,80	0,30	2,45	--
MgO (%)	3,49	1,16	2,44	7,89
CaO (%)	5,08	5,50	3,11	42,5
Na ₂ O (%)	3,84	0,45	1,30	0,05
K ₂ O (%)	3,13	1,31	3,24	0,33
H ₂ O (%)	1,15	1,63	5,00	0,77
P ₂ O ₆ (%)	0,30	0,08	0,17	0,04
CO ₂ (%)	0,10	5,03	2,63	41,5
SO ₃ (%)	--	0,07	0,64	0,05
C (elementar)	--	--	0,80	--
Total	99,5	99,9	99,9	99,8

Fonte: (CLARKE, 1924)

As rochas sedimentares são formadas, subsequentemente, às etapas de erosão, transporte e sedimentação, onde será desenvolvido no seu destino final, o depósito. O material sedimentar pode ser dividido em terrígeno, com a presença de feldspatos, micas e argilominerais ou carbonático, podendo estar presentes, ainda sulfatos, fosfatos, nitratos e sais haloides. A história sedimentar não termina na deposição, pois uma vez depositado, o material passa a responder às condições de um novo ambiente, o de soterramento e por uma ação denominada diagênese, na qual passa por processos de compactação, dissolução, cimentação e recristalização diagenética.

Existem critérios e termos usuais na classificação de rochas sedimentares terrígenas e carbonáticas, como textural, mineralógico e geométrico e critérios de granulação, proporção de matriz, arredondamento, fissilidade, relação calcita/dolomita, entre outros. Existe ainda a classificação de arenitos, de acordo com o diagrama criado por Dott, em 1964, onde o critério mais importante é a composição mineralógica (DOTT, 1964).

As rochas calcárias constituem cerca de 1/5 de todas as rochas sedimentares, estando compreendidas por mais de 50% de minerais de carbonato, principalmente calcita, dolomita e aragonita, além de minerais secundários como anidrita, gesso,

siderita, quartzo, argilominerais, pirita, óxidos e sulfatos. (STOW, 2010). São depositadas em ambientes marinhos ou continentais podendo se formar pela erosão ou lixiviação e transporte de material carbonático de zonas dissolução a zonas de precipitação. Os carbonatos apresentam um meio poroso complexo, com uma ampla porosidade e tamanho de porosos causados por fatores que influenciam sua gênese. Atualmente, há diversas classificações para as rochas carbonáticas, como por exemplo, classificação Folk de 1962, que leva em consideração o tipo de grão, a matriz e o cimento e ou espaço poroso, podendo ser classificados, segundo granulação e distinguidas pelo prefixo rudito⁴, arenito⁵ e lutito⁶ (DUNHAM, 1962; TEIXEIRA et al., 2001).

⁴ Rudito vem de rudáceo (de rude, grosso), usado para granulação de cascalhos (4,0 – 64 mm).

⁵ Arenito vem de arenáceo (de arena), usado para granulação de areia (0,062 - 1,0 mm)

⁶ Lutáceo (de luto, massa fina e plástica), para lama (0,004 – 0,062 mm) (STOW, 2010).

4 EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

A Exploração e Produção de Petróleo integram a base da indústria petrolífera. Grandes investimentos são despendidos no desenvolvimento tecnológico, na ampliação dos conhecimentos geológicos e na formação de uma cadeia de bens e serviços que dê suporte à atividade exploratória.

As atividades de exploração e produção de petróleo são regulamentadas, de acordo com as necessidades e especificidades de cada país. Cada marco regulatório é diferente, comportando adoção de um ou mais sistemas: concessão, partilha de produção e cessão onerosa.

No Brasil, a União é a proprietária do petróleo e a extração só poderá ser feita por empresas ou consórcios mediante algumas formas de pagamentos. O regime de concessão estabelecido, a partir de 2010, é regulamentado pelas leis nº12.276 e nº12.351, instituindo o sistema de cessão onerosa e partilha de produção (ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 2016; PETROBRAS, 2017).

As principais etapas do processo para concessão de áreas exploratórias envolvem o anúncio da rodada de licitação pela ANP das áreas potenciais; qualificação das companhias interessadas em participar dos leilões; aquisição de pacote de dados técnicos; apresentação da oferta pelas companhias qualificadas; e por fim, assinatura do contrato de concessão que tem duração de 27 anos e que pode ser renovado com aprovação da ANP (RODRIGUEZ; JR; SUSLICK, 2008).

Com o direito de exploração da área de interesse pela companhia, tem início a fase exploratória. A primeira etapa compreende a aquisição, processamento e interpretação de dados geológicos e geofísicos de uma determinada área. Após a construção de um poço pioneiro, confirmação do acúmulo de hidrocarbonetos e teste para verificação de produtividade do poço, a Operadora dá início à análise técnico-econômica. Neste período, mais poços exploratórios de extensão são construídos, delimitando a extensão do reservatório e diminuindo as incertezas sobre os volumes da reserva. Com os dados de reservatório coletados, a operadora toma a decisão de desenvolver ou não o campo. Se a decisão for desenvolver o campo, a Operadora entra com pedido de declaração de comercialidade na ANP e dá-se início o desenvolvimento da produção (PETROBRAS, 2015).

4.1 PROSPECÇÃO DE PETRÓLEO

A etapa de prospecção de petróleo tem como objetivo localizar, dentro de uma bacia sedimentar, situações geológicas favoráveis à acumulação de petróleo e evidenciar a mais favorável para ocorrência de hidrocarbonetos (THOMAS, 2004).

O levantamento geofísico utiliza uma técnica que determina propriedades magnéticas, acústicas e densidade da área em estudo fornecendo, assim, informações sobre a presença, posição e natureza das estruturas geológicas. Dentre os métodos geológicos de subsuperfície mais utilizados na etapa de exploração, tem-se magnetometria, gravimetria e sísmica.

Na gravimetria, são criados mapas de intensidade de campo gravimétrico, o qual é diretamente proporcional à densidade das formações. As variações de densidades podem ser atribuídas às mudanças dos tipos de rochas, grau de saturação, zonas de falhas, variância de espessuras de sedimentos não consolidados. Anormalidade na atração gravitacional da Terra pode estar relacionada com domos de sal, altos e baixos estruturais, rochas ígneas, ou possíveis acumulações de petróleo (ASSAAD, 2009).

A magnetometria mede pequenas variações na intensidade do campo magnético terrestre, fornecendo estimativas de profundidade do embasamento cristalino, espessura de sedimentos, altos estruturais do embasamento e presença de rochas ígneas. Identifica uma acumulação potencial de hidrocarbonetos, uma vez que as rochas sedimentares têm uma suscetibilidade magnética muito baixa.

Os métodos sísmicos analisam a velocidade das ondas sísmicas refletidas e refratadas que atravessam diferentes tipos de rochas, sendo possível determinar a distribuição de velocidade e a localização das interfaces de subsuperfície. O método sísmico de reflexão é o mais utilizado pela indústria de petróleo, isso porque fornece feições geológicas, em alta definição, a um custo relativamente baixo (THOMAS, 2004).

4.2 PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

A construção de poços de petróleo ocorre tanto na fase de Exploração como na fase de desenvolvimento. A fase de desenvolvimento começa com a declaração de comercialidade, ou seja, quando a extensão do reservatório de hidrocarbonetos foi

delineada, os volumes de hidrocarbonetos foram estimados e a viabilidade comercial confirmada. Após a consolidação e interpretação da base de dados geológicos e geofísicos, inicia-se o Programa Exploratório Mínimo exigido pela ANP. Durante o processo de licitação define a quantidade de poços exploratórios.

O primeiro poço a ser construído num prospecto é chamado “Poço Exploratório Pioneiro”. Caso os dados adquiridos indiquem a presença de hidrocarbonetos com potencial de produção, “Poços Exploratórios de Extensão” são construídos para confirmar a extensão e conectividade do reservatório. Como existem variados tipos de perfuração de poços de petróleo para diferentes finalidades, foi criada uma classificação, regulamentada pela Resolução nº 49 e aprovada pela ANP em 20/09/2011, tratando do procedimento para Codificação de Poços perfurados, durante as Fases de Exploração e Produção dos Contratos de Concessão (DOU de 21/09/11, MME) (FERNÁNDEZ, 2011).

A perfuração é realizada por uma sonda, constituída por vários sistemas com funções específicas. A energia necessária para perfurar as diversas formações rochosas é proveniente do movimento de rotação e peso aplicados sobre a broca que, quando transferidas às rochas, promovem sua ruptura e desagregação em forma de pequenas lascas, ou cascalhos, que são removidos do fundo do poço e carregados até a superfície pelo fluxo do fluido de perfuração.

A rotação é transmitida à coluna de perfuração no seu topo, através de uma mesa rotativa ou Top Drive. A perfuração também pode ser feita sem a rotação da coluna. Neste caso, o Motor de Fundo, instalado na coluna logo após a broca, gera a rotação necessária utilizando o fluxo do fluido de perfuração pelo interior da coluna. Nos dias atuais, é comum a combinação de rotação da coluna e do motor de fundo para se alcançar altas taxas de rotações, aumentando consequentemente a taxa de perfuração.

A coluna de perfuração é composta por duas seções: tubos de perfuração e a composição de Fundo de Poço (BHA - *Bottom Hole Assembly*). Os tubos de perfuração são elementos tubulares e estruturais responsáveis pela rigidez axial e possui torção necessária para sustentar o BHA e transmitir rotação do topo da coluna até a broca, respectivamente. Os principais componentes do BHA são broca de perfuração, comandos, estabilizadores, LWD (*Logging While Drilling* – ferramenta de

perfilagem do poço em tempo real), MWD (*Measuring While Drilling* – ferramenta de monitoramento contínuo de parâmetros mecânicos, torque, rotação, peso sobre a broca e carga de gancho, além de parâmetros hidráulicos, como vazão e pressão de bombeio), entre outros (THOMAS, 2004).

Ao atingir uma determinada profundidade, a coluna de perfuração é retirada e uma coluna de revestimento de aço, de diâmetro inferior ao da broca, é descida. A perfuração dos poços é feita em fases, onde o número delas e o comprimento das colunas de revestimento são determinados em função das pressões de poros e de fratura previstas. As colunas de revestimento têm como função prevenir o desmoronamento das paredes do poço, evitar contaminação da água potável dos lençóis freáticos mais próximos à superfície, permitir o retorno do fluido de perfuração à superfície, impedir a migração de fluido das formações para o interior do poço, sustentar os equipamentos de segurança de cabeça de poço, etc. O primeiro revestimento é o condutor, com finalidade de sustentar sedimentos superficiais não consolidados. Em seguida temos o revestimento de superfície, com função de proteger os horizontes superficiais de água e prevenir o desmoronamento das formações inconsolidadas. O revestimento intermediário visa proteger zonas de alta ou baixa pressão. O *liner* é uma coluna curta de revestimento que pode ou não ser instalado, visando cobrir a parte inferior do poço (Figura 7) (GATLIN, 1960; THOMAS, 2004).

O anular entre as colunas de revestimento e as paredes do poço é preenchido com cimento, de modo a fixar a tubulação e evitar migração de fluido entre as diversas zonas permeáveis atravessadas pelo poço, por trás do revestimento. Após a operação de cimentação, a coluna de perfuração é novamente descida no poço, tendo na sua extremidade uma broca com diâmetro menor do que a do revestimento para o prosseguimento da perfuração.

Após a perfuração das fases mais profundas do poço, ferramentas de perfilagem geofísicas são descidas dentro do poço para medir algumas propriedades das formações localizadas no poço aberto. Estas medições são fundamentais para a caracterização da formação e avaliação econômica (THOMAS, 2004).

Figura 7 - Revestimento de poços e suas fases

Fonte: (THOMAS, 2004)

4.2.1 SONDA DE PERFURAÇÃO - MODU

Sonda de perfuração ou MODU (*Mobile Offshore Drilling Unit*) é a estrutura que permite a operação de perfuração. Equipada com tecnologia e material destinado a perfuração, é responsável pelo armazenamento dos equipamentos e alojamento da equipe (BOURGOYNE JR et al., 1991).

Existem diferentes tipos de MODU e uma tabela comparativa (Tabela 2) foi criada para ilustrá-las. Além disso, a seleção está relacionada a diversos parâmetros, como lâmina d'água, condições marítimas, finalidade do poço, características do fundo do mar, disponibilidade de apoio logístico e relação custo/benefício.

Os equipamentos, presentes na sonda de perfuração - MODU, possuem funções específicas e são agrupados nos chamados "sistemas", sendo os principais: sustentação de cargas, de geração e transmissão de energia, de movimentação de carga, de rotação, de circulação, de segurança do poço, de monitoração e sistema de posicionamento, no caso de plataformas flutuantes.

Maiores detalhes sobre as principais funções e os equipamentos constituintes de cada sistema são discutidos por Gatlin (1960), Bourgoyne Jr et al. (1991), Bradley (1992) e Thomas (2014).

Tabela 2 - Comparativo entre diferentes MODU

MODU	Tipo	Lâmina d'água (m)	Características	Vantagem
Auto elevável (<i>Jack up</i>)	≤ 150 m	Tem pernas que se auto elevam. Ao chegar à locação, um mecanismo faz as pernas descenderem e serem assentadas no solo marinho.	Facilidade para mudar de locação
Semissubmersível	≥ 2.000 m	Plataforma flutuante, estabilizada por colunas. Pode ser ancorada no solo marinho ou dotada de sistema de posicionamento dinâmico	Projetada para ter pouco movimento
Navio Sonda	≥ 2.000 m	Plataforma flutuante com casco em forma de navio, usada para perfuração de poços. Pode ser ancorada ou dotada de sistema de posicionamento dinâmico.	Maior autonomia para perfurar em grandes distâncias da costa

Fonte: (PETROBRAS, 2016)

4.2.2 COLUNA DE PERFURAÇÃO

A coluna de perfuração é responsável pela energia, em forma de rotação e peso sobre a broca, promovendo a ruptura e desagregação da formação. Está sujeito a vários esforços dinâmicos, como flexão, torção, força normal e força cisalhante. É composta pelos comandos (*drill collars*), tubos pesados (*heavy weight drill pipes*) e tubos de perfuração (*drill pipes*) (BOURGOYNE JR et al., 1991).

Drill Collars (DC) são fabricados em aço forjado, usinados, podendo ser lisos ou espiralados, e possuem elevado peso linear devido à grande espessura da parede (Figura 8). Sua principal função é fornecer peso sobre a broca e promover rigidez à coluna, permitindo melhor controle da trajetória do poço.

Figura 8 - *Drill collars*

Fonte: (DRILCO/ SCHLUMBERGER, 2014)

Heavy Weight Drill Pipes (HWDP) são elementos tubulares de aço forjado e usinado, com maior espessura das paredes e uniões mais resistentes. São revestidos por metal duro (*hard facing*) e possuem reforço central no corpo do tubo revestido (Figura 9). Tem como principal função promover uma transição de rigidez entre os comandos e os tubos de perfuração, diminuindo a possibilidade de falha por fadiga (THOMAS, 2004).

Figura 9 - Heavy Weight Drill Pipe

Fonte: (DRILCO/ SCHLUMBERGER, 2014)

Drill Pipes (DP) são tubos de aço sem costura, com aplicação de resina para diminuir o desgaste interno e prevenir corrosão. *Tool joints* são soldadas nas extremidades do seu corpo (Figura 10).

Figura 10 - Drill pipe

Fonte: (DRILCO/ SCHLUMBERGER, 2014)

Acessórios da coluna de perfuração são substitutos da coluna com funções específicas, como por exemplo, estabilizadores, substitutos (subs), amortecedores de choque (*shock sub*), percussores (*reamers*), alargadores (*under reamers*) e substitutos conversores de roscas (*x-over*).

4.2.3 BROCAS

A broca é a ferramenta de corte mais básica da engenharia de perfuração. Está localizada no extremo inferior da coluna de perfuração, com a função de promover a ruptura, desagregação e fragmentação da formação rochosa durante a

perfuração. Seu desempenho e economicidade são os fatores mais importantes na perfuração dos poços de petróleo.

As características da rocha da formação que se deseja perfurar, principalmente o grau de dureza e abrasividade, irão ditar o princípio de ataque e o tipo de broca a ser utilizado. Os princípios fundamentais utilizados para vencer os esforços da rocha estão baseados na forma de ataque, podendo ser por acunhamento, cisalhamento, esmerilhamento, esmagamento e até mesmo erosão por ação de jatos de fluido.

De maneira geral, as brocas são constituídas pelo corpo, estrutura cortante que pode ser de aço, carbureto de tungstênio, diamante natural ou diamante sintético, e jatos ou canais preferenciais que permitem o escoamento do fluido de perfuração e a limpeza do fundo do poço à medida que vai sendo perfurado. As brocas de perfuração, normalmente, são classificadas de acordo com o seu design e, em função do critério da mobilidade de suas partes, podem ser brocas sem partes móveis (*drag bits*) e brocas com partes móveis (*rolling cutter bits*) (BOURGOYNE JR et al., 1991).

4.2.3.1 Brocas sem partes móveis

As brocas sem parte móveis são constituídas por elementos de corte integrados em um só corpo, e giram à medida que a coluna de perfuração gira. O mecanismo de perfuração é acompanhado da ação da força normal, devido ao peso sobre a broca, e uma “raspagem” no fundo do poço. Nesta classe de brocas incluem-se as brocas integrais de lâmina de aço (*FishTail*), as brocas de diamantes naturais e brocas de diamante artificiais, as chamadas brocas PDC (*Polycrystalline Diamond Compact*).

O mecanismo de ação das brocas de diamante natural, diamante impregnado e PDC está ilustrado na Figura 11. Na broca de diamante natural, o mecanismo de ação é a raspagem, enquanto que na broca de diamante impregnado acontece um esmerilhamento da formação com um rebolo diamantado. Já nas brocas de PDC ocorre um cisalhamento da formação por promover um efeito de cunha. O mecanismo é um fator determinante no tamanho e formato dos cascalhos gerados durante a perfuração. E um exemplo de cascalhos coletados da mesma formação, com a utilização de diferentes tipos de broca está mostrado na Figura 12 (BESSON et al., 2000; KARIMI, 2013).

As brocas PDC surgem como alternativa para perfuração de formações não abrasivas, brandas, semiduras e firmes, e têm sido muito utilizadas pela sua versatilidade e economicidade. Possuem uma camada diamantada fina composta por cristais de diamante e cobalto e um suporte de carbureto de tungstênio (BOURGOYNE JR et al., 1991).

Figura 11 - Mecanismo de ação das brocas sem partes móveis – Diamante Natural e Diamante Impregnado

Fonte: (BESSION et al., 2000)

Figura 12 - Granulometria de diferentes tipos de brocas com a mesma litologia, (a) PDC convencional e (b) PDC StingBlade

Fonte: (SMITH BITS SCHLUMBERGER, 2014)

Brocas de diamante natural e diamante impregnado são brocas utilizadas em formações semiduras a extremamente duras, de moderadas a extremamente

abrasivas. Os diamantes são configurados na superfície ou dispersos na matriz de carbetto de tungstênio, próximo à superfície da lâmina. As brocas híbridas possuem pinos com diamante impregnado, que dividem cargas com os principais elementos de corte da PDC (Figura 13)(BESSON et al., 2000).

Figura 13 - Tipos de brocas sem partes móveis

Fonte: (BESSON et al., 2000)

4.2.3.2 Brocas com partes móveis

As brocas com partes móveis possuem dois ou mais cones integrados com elementos cortantes. Cada cone gira em torno do seu próprio eixo à medida que ocorre a rotação da broca. A classe mais comum é a tricônica (Figura 14a), formada por três peças soldadas, onde cada uma dispõe de uma haste encaixada aos cones. As brocas tricônicas são as mais utilizadas por contarem com uma melhor eficiência e menor custo inicial, quando comparado aos demais tipos de broca (THOMAS, 2004).

As classificações das brocas tricônicas estão relacionadas de acordo com o material dos insertos e a geometria do cone. Existe um sistema padronizado para classificação das brocas tricônicas estabelecido pela IADC (*International Association of Drilling Contractors*), que leva em consideração várias características da broca. (BESSON et al., 2000).

A ação da estrutura cortante das brocas tricônicas envolve a combinação de ações de raspagem, goivagem, esmagamento e erosão por impacto dos jatos de fluido

de perfuração (Figura 14b). Nas formações rochosas duras, as estruturas de corte da broca devem promover o esmagamento por compressão, e por isso, os dentes da broca se apresentam sem corte, são curtos e espaçados. Em formações suaves, os dentes da broca precisam ser afiados, longos o suficiente para penetrar na rocha e remover o material por goivagem e raspagem. A geometria dos cones afeta a forma como os dentes cortam a formação, os ângulos do cone variam de 0° para formações duras e 5° para formações moles (BESSON et al., 2000; THOMAS, 2004).

A Figura 15 apresenta uma comparação entre ação cortante das brocas tricônicas e as brocas de PDC, quanto à rotação e à granulometria dos cascalhos gerados durante a perfuração, que reflete na identificação e correta interpretação da litoestratigrafia do poço. As brocas tricônicas geram cascalhos entre 0,062 mm e 256 mm, já as brocas de PDC geram cascalhos ainda mais finos, menor que 0,062 mm (GRAVES, 1986).

Figura 14 - Broca Tricônica e a ação cortante

Fonte: (BESSON et al., 2000)

Figura 15 - Ação cortante das brocas *versus* granulométrica dos cascalhos

Fonte: (GRAVES, 1986)

4.2.4 FLUIDO DE PERFURAÇÃO

O fluido de perfuração é definido pelo *American Petroleum Institute* – API, como um fluido de circulação utilizado em perfurações para desempenhar funções que demandam a operação de perfuração (LUMMUS, J. L.; AZAR, 1986).

4.2.4.1 Tipos de fluido de perfuração

Os fluidos de perfuração podem ser de base aquosa, utilizados isoladamente ou estar saturada com uma série de aditivos, como barita (adensante) e a bentonita (viscosificar); produtos químicos, como anticorrosivos; e etc. O fluido de base aquosa, é considerado um fluido de baixo custo que causa menor impacto ambiental, porém tem como desvantagem a expansão das argilas hidrofílicas presente no fluido e/ ou na formação (GROWCOCK; HARVEY, 2005).

Os fluidos de perfuração base óleo (derivados do petróleo) e sintética (reações químicas) são utilizados em perfurações de folhelhos altamente reativos, a fim de garantir a estabilidade do poço; em poços com grande inclinação e em poços de alta pressão e temperatura (DARLEY; GRAY, 1988). Apresenta como desvantagem o fato de ser um contaminante agressivo no descarte do cascalho gerado e ter um elevado custo.

Os fluidos à base ar/ gás (ar comprimido ou nitrogênio) são utilizados em zonas com perdas de circulação severas e formações produtoras com pressão muito baixa com grande suscetibilidade a danos (THOMAS, 2004).

4.2.4.2 Função dos fluidos de perfuração

As principais funções dos fluidos de perfuração:

- i. Carrear os cascalhos de perfuração e permitir sua separação na superfície;
- ii. Resfriar e lubrificar a broca e a coluna de perfuração;
- iii. Reduzir o atrito entre a coluna de perfuração e as paredes do poço;
- iv. Manter a estabilidade do poço – conservando a pressão de poros menor que a pressão hidrostática e a pressão de circulação menor que a pressão de fratura;
- v. Formar um filme de baixa permeabilidade (*filter cake*) nas paredes do poço, prevenindo influxo de hidrocarboneto para dentro do poço e o fluxo do fluido de perfuração na formação.
- vi. Não interferir na identificação e correta interpretação da litoestratigrafia do poço (DARLEY; GRAY, 1988).

4.2.4.3 Característica dos fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração devem ser especificados, de maneira a garantir uma perfuração rápida e segura. Assim, é desejável que apresente as seguintes características:

- i. Ser quimicamente estável;
- ii. Estabilizar mecanicamente e quimicamente as paredes do poço;
- iii. Facilitar a separação dos cascalhos na superfície;
- iv. Manter os sólidos em suspensão;
- v. Ser inerte quanto aos danos à formação;
- vi. Aceitar qualquer tratamento físico e químico;
- vii. Ser bombeável;
- viii. Apresentar baixo grau de corrosão e abrasão (GROWCOCK; HARVEY, 2005).

4.2.4.4 Circulação do fluido de perfuração

O fluido de perfuração é armazenado no tanque de lama (*mud tanks*), passa pelo tanque de sucção (*suction tank*) e por fim é bombeado para dentro da coluna de perfuração pela bomba de lama (*mud pumps*) (Figura 16). O mesmo desempenha sua função junto às brocas e retorna à superfície pelo anular carreando os fragmentos de rocha que seguem por uma calha, por isso o nome “amostra de calha” e quando chega à superfície, passa por um processo de separação sólido-líquido (GROWCOCK; HARVEY, 2005; SEUBERT, 1995).

Figura 16 - Circuito do fluido de perfuração durante a operação de perfuração até a unidade *mud-logging*

Fonte: (ABLARD et al., 2012)

4.2.5 SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

A separação sólido-líquido é utilizada nas operações de perfuração e tratamento dos seus resíduos, tendo por finalidade promover a máxima recuperação do fluido de perfuração para posterior reutilização e a máxima limpeza do cascalho para posterior descarte.

Um volume ínfimo do cascalho que vem para a superfície é utilizado para descrição das litologias e características da rocha perfurada, mas um grande volume deve ser descartado como resíduo do processo e, por isso, ter controlado os teores de contaminantes que possam inviabilizar ou encarecer seu descarte (principalmente, hidrocarbonetos).

A separação sólido-líquido é realizada de acordo com as operações unitárias: a) peneiramento, b) ciclonagem, c) centrífugas (denominados secadores no jargão da Indústria de Petróleo). Cada equipamento é designado para remover sólidos com uma determinada granulação (ASME SHALE SHAKER COMMITTEE, 2004).

4.2.5.1 Fluxograma do sistema de separação sólido-líquido

Um fluxograma (Figura 17) foi montado para o melhor entendimento do processo de separação sólido-líquido. O fluido de perfuração retorna pelo anular do poço, passando primeiramente pelas peneiras vibratórias com telas de 200 *mesh*, que retêm as maiores partículas dos cascalhos de perfuração. O filtrado das peneiras segue para os tanques de decantação (tanque 1, tanque 2, tanque 3 e tanque 4) e, juntamente com o fluido recuperado da centrífuga decantadora, é encaminhado para o *Mud Cleaner*. O tanque 1 recebe o fluido proveniente das peneiras vibratórias primárias, das centrífugas decantadoras e do *overflow* dos desareiaadores. O tanque 2 é alimentado por transbordo do tanque 1, fornecendo a carga para os desareiaadores e recebendo o *overflow* dos dessiltadores. O tanque 3 é alimentado por transbordo do tanque 2 e fornece a carga do dessiltador. O tanque 4 é alimentado por transbordo do tanque 3 e recebe o fluido recuperado na peneira de tela fina do *Mud Cleaner*. A lama de perfuração armazenada no tanque 4 segue por transbordo até o tanque de sucção, onde o fluido é condicionado e retorna então, para o poço. No *mud cleaner*, o *underflow* dos hidrociclones é processado em uma peneira com tela mais fina, onde as menores partículas retidas nessa peneira (tela fina -200 a 400#) seguem para o secador de cascalho, juntamente com as maiores partículas de cascalho de perfuração retido nas peneiras primárias. No secador de cascalho, o fluido recuperado é processado em outra centrífuga decantadora e o cascalho seco está pronto para ser descartado.

devem ser retirados de qualquer tipo de fluido de perfuração, por essa razão são utilizadas telas API 200 (MERRILL; ROBINSON, 2005).

Nas operações de perfuração de poços de petróleo as peneiras primárias são adequadas para perfuração de superfície em profundidades rasas e intermediárias e a abertura de duas telas variam entre 10 e 40 *mesh* (2,0 e 0,42 mm). Em perfurações de poços profundos e quando se utiliza um fluido de perfuração com custo elevado, são preferíveis telas finas de mais de 200 *mesh* (0,074 mm).

Em dezembro de 2004, o *American Petroleum Institute* aprovou e publicou práticas de recomendação API RP 13C (para equipamentos de processo de fluido de perfuração) e a API RP 13E (telas da peneira vibratória) visando proporcionar um método de avaliação do desempenho dos equipamentos de controle de sólidos no campo (MORGAN, 2006).

Figura 18 - Peneira vibratória (*Shale Shaker*) e seus componentes

Fonte: (SWACO, 2014)

4.2.5.3 Hidrociclones

Hidrociclones são equipamentos responsáveis pela remoção, de forma eficiente, de partículas menores que das telas das peneiras (BRICE, 2015; SÁ, 1994). É constituído por uma parte cilíndrica ligada a uma parte cônica com uma pequena abertura no fundo para descarga do *underflow* e uma abertura maior no topo para

descarga do *overflow*. A alimentação é feita, tangencialmente, na parte superior e desenvolve um forte movimento rotatório dentro do ciclone, formando um “vórtex” interno e uma abertura lateral para alimentação no corpo do equipamento próximo ao topo. Um movimento espiral descendente é formado, arrastando as partículas maiores e mais pesadas para a saída inferior do equipamento denominada *underflow* (Figura 19). Já as partículas mais finas e menos densas são arrastadas para o centro do equipamento, formando um movimento espiral ascendente que sai por um orifício denominado *overflow* (PEREIRA, 2010; RAWLINS, 2016).

Figura 19 - Princípio de funcionamento por vórtex do Hidrociclone

Fonte: (RAWLINS, 2016)

4.2.5.4 Desareidores

Desareidores são hidrociclones maiores instalados abaixo da peneira vibratória, utilizados principalmente nas fases iniciais do poço com a finalidade de remover grandes quantidades de sólidos associadas a altas taxas de penetração nas fases de grande diâmetro. São operados com carga de 30 psi e a linha de *overflow* é direcionada para o compartimento seguinte a um ângulo de 45°, evitando vácuo excessivo na cabeça, reduzindo a eficiência dos hidrociclones por empurrar os sólidos para o *overflow*. Processam carga de sólidos na faixa de areia e partículas da perfuração (MORGAN, 2004).

4.2.5.5 Dessiltadores

Os dessiltadores são também são hidrociclones instalados na sequência dos desareiaadores e o *overflow* desses equipamentos é o próprio fluido de perfuração recuperado que retornará ao poço depois de condicionado. São operados com carga de 32 a 40 psi e estão presente em maior quantidade que os desareiaadores, devido a sua baixa capacidade operacional. Processam carga de sólidos na faixa 15 microns (SWACO, 2014).

4.2.5.6 Mud Cleaner

Mud cleaner é conjunto de equipamentos constituídos por hidrociclones e peneira vibratória de alto desempenho (tela fina 200 a 400# - 0,074 a 0,037 mm), instalados logo abaixo dos hidrociclones. Removem partículas finas dos fluidos de perfuração adensados sem perda excessiva de barita e fluido, recuperando aditivos e líquidos para o sistema ativo de circulação (Figura 20) (ROBINSON, 2004). Os sólidos retidos na tela fina são enviados às centrífugas decantadoras, enquanto que os sólidos remanescentes, incluindo a maioria da barita do fluido adensado, retornam para o sistema ativo (PEREIRA, 2010).

Figura 20 - *Mud Cleaner* e seus subconjuntos, como o dessiltador, o desareiaador e as peneiras vibratórias

Fonte: (SWACO, 2013)

4.2.5.7 Centrífuga decantadora

Após o *Mud Cleaner*, é instalado uma centrífuga decantadora com a finalidade de recuperar, ainda mais, fluido de perfuração aderido aos cascalhos. Esse equipamento é projetado para separação de sólidos de baixa gravidade, recuperação de barita e sólidos de até 14 microns. Consiste em uma rosca transportadora, dentro de um tambor rotativo, operando sob o princípio de submeter o fluido processado às altas forças centrífugas, acelerando a taxa de sedimentação dos sólidos e promovendo a separação sólido-líquido (Figura 21) (SWACO, 2014).

Figura 21 - Interior da centrífuga decantadora e o trajeto do fluido

Fonte: (SWACO, 1999)

4.2.5.8 Secador de cascalho

O secador de cascalho tem como objetivo reduzir o volume de resíduos gerados e elevar a quantidade de fluido de perfuração recuperado, tornando os resíduos menos tóxicos. É alimentado na porção superior, onde o resíduo adquire um movimento rotativo de 800 a 1200 rpm, e é arremessado contra uma tela de 10 a 30 *mesh* (2 a 0,59 mm), impedindo a passagem dos sólidos mais grosseiros. Tem capacidade de processar 60 toneladas por hora (PEREIRA, 2010).

O fluido recuperado é estocado e posteriormente processado na centrífuga decantadora. A torta formada sobre a superfície interna é direcionada para parte inferior do equipamento. O cascalho seco é transportado até um compartimento de armazenamento e, depois segue para disposição final. O fluido recuperado no secador ainda contém alto teor de sólidos (45% em massa), sendo então submetido às centrífugas decantadoras (PIPER; HARVEY; MEHTA, 2004).

Figura 22 – Parte interna do secador de cascalho

Fonte: (SWACO, 2014)

4.2.6 PERFILAGEM (LOGGING)

A perfilagem a poço aberto é a imagem de uma ou mais características/propriedades físicas das rochas perfuradas e dos fluidos encontrados na formação, conhecidos como *log*, os quais representam, graficamente, uma função da profundidade ou do tempo. Esses perfis são obtidos por meio do deslocamento contínuo de um sensor de perfilagem (sonda) dentro do poço e os resultados obtidos são chamados de perfis elétricos (*wireline logging* ou *electrical logging*), fornecendo informações que dizem respeito à litologia de cada estratigrafia e identificam a presença de fósseis, incluindo dados relacionados à porosidade, permeabilidade e à saturação fluídica.

Essas informações adquiridas *in situ* pelos perfis elétricos são alternativas muito eficientes que auxiliam geólogos na correta interpretação dos cascalhos de perfuração, principalmente no que diz respeito à sua profundidade de origem. Os principais (básicos) tipos de perfis elétricos são:

- Potencial espontâneo (SP – *Spontaneous potencial*): mede a diferença de potencial natural ou espontâneo que existe entre as formações adjacentes ao poço, determinando a diferença de salinidade entre a lama e a água na formação, delineação de zonas permeáveis, faz correlação litológica e determina a resistividade da água intersticial (R_w).
- Raios gama (GR): detecta elementos radioativos naturais como urânio, tório e potássio, existindo uma correlação empírica entre a radioatividade e a presença de folhelhos, argilas e areia argilosa.

- Neutrônio (NPHI): combinados com a densidade (RHOB) são usados para identificação de hidrocarbonetos e determinação da litologia, onde neutrões são emitidos por uma fonte e percorrem o interior do poço e a formação ao redor. Os nêutrons interagem com os hidrogênios, que podem estar na forma de hidrocarbonetos ou água, que tende a ocorrer nos espaços porosos, por isso a correlação com a porosidade da formação.
- Sônico (DT): mede a velocidade de uma onda mecânica através da rocha, estimando a porosidade e o grau de compactação das rochas, além de detectar fraturas.
- Densidade (RHOB): detecta raios gama defletidos pelos elementos que compõem a rocha. Estimando a densidade, possibilita calcular a porosidade e identificar zonas de gás, petróleo e água.
- Resistividade (*resistivity logging*): é usada para calcular os níveis de saturação de água, óleo e gás. Altas resistividades indicam a presença de petróleo e gás (BARBATO et al., 2006; LILEY et al., 1988; SERRA, 1984).

Nas últimas décadas, a tecnologia da Ressonância Magnética (NMR *well-logging*) vêm ganhando espaço pela sua capacidade de fornecer dados quantitativos e qualitativos de diferentes propriedades das formações próximas ao poço, como por exemplo, porosidade, qualidade do reservatório, permeabilidade, identificação e caracterização de hidrocarbonetos (viscosidade do óleo), entre outras (HEATON et al., 2002).

5 MUD-LOGGING

O sistema *mud-logging* foi comercialmente introduzido nas sondas de perfuração - MODU, em meados de 1939. Inicialmente, era constituído pelo monitoramento de parâmetros mecânicos e hidráulicos da perfuração. A partir da década de 50, passou a incorporar análise de amostras de calha e a análise de gás coletado do fluido de perfuração na superfície.

Por volta de 1970, com a chegada dos sistemas computadorizados, equipamentos mais sofisticados e automatizados foram introduzidos aos equipamentos de perfuração, aumentando a aquisição de dados e, conseqüentemente, aprimorando a operação de perfuração; além de contribuir para o desenvolvimento de novos sensores e acurácia nos parâmetros registrados (WHITTAKER, 1987).

Na década de 80, a aplicação generalizada de técnicas de *mud-logging* em sondas de perfuração de poços de petróleo, no Brasil, teve início com a Petrobras, porém o conjunto de parâmetros medidos ainda era reduzido e as informações eram registradas em papel na forma de cartas (TAVARES, 2006).

Atualmente, é possível monitorar e controlar vários poços em um centro de controle de dados, utilizando um *software* analítico. Além disso, houve integração dos dados de perfilagem e dos dados obtidos na unidade *mud-logging*, acrescentando rapidez no processo de avaliação do poço. Houve, ainda, uma mudança no método de análise de hidrocarboneto e análise geológica, o qual continua sendo um denominador comum de todo serviço de *mud-logging*. Técnicas melhoradas de amostragem, cromatografia e outras técnicas geoquímicas reforçam a importância desse sistema. Esses progressos fizeram com que o seu uso se tornasse comum na indústria de óleo e gás (ABLARD et al., 2012)

O serviço de *mud-logging* pode ser agrupado de acordo com as disciplinas tradicionais em um campo de petróleo:

- Serviços de avaliação de formação: análise de hidrocarboneto, análise geológica e geoquímica.
- Serviços de engenharia de petróleo: avaliações petrofísicas e geopressões.

- Serviço de engenharia de perfuração: aquisição e análise de dados de perfuração.

Os serviços de registro, oferecidos por qualquer companhia de *mud-logging*, podem variar de básicos, com utilização de equipamentos mais antigos a estudos mais avançados, com a utilização dos mais modernos. Da mesma maneira, o “*mud logger*” pode ser um geólogo, um engenheiro ou um técnico com vários níveis de experiência.

O sistema *mud-logging* visa garantir um desempenho adequado da operação de perfuração e, identificar formações potencialmente produtivas de hidrocarbonetos e, formações geológicas, além de fornecer dados que proporcionam melhorias na segurança e economia operacional. Outra importante função do sistema *mud-logging* é a detecção precoce do *kick*⁷, baseado na observação dos volumes, peso e densidade dos fluidos de perfuração no tanque de lama. As ações realizadas para cumprir esses objetivos incluem:

- Coleta de cascalhos provenientes da perfuração;
- Identificar os minerais presentes;
- Descrever a litologia do cascalho;
- Estimar propriedades, como a porosidade e permeabilidade da formação perfurada;
- Dar suporte e monitoramento dos equipamentos de perfuração e sensores de segurança;
- Estimar a pressão de poro da formação perfurada;
- Coleta, monitoramento e avaliação de hidrocarbonetos contidos na formação;
- Avaliar a produtividade de hidrocarbonetos contidos na formação;
- Registrar os parâmetros da perfuração (DRIA, 2007).

O sistema de *mud-logging* é parte integrante do sistema de circulação, apresentado na seção 4.2.4. Além disso, conta com uma ampla série de sensores distribuídos ao longo do sistema operacional da sonda de perfuração - MODU. Os dados coletados pelos sensores são enviados para um sistema computacional, onde

⁷*Kick* é o influxo indesejável de fluido da formação para dentro do poço durante a sua construção. Se não controlado haverá perda de controle do poço, evoluindo para uma erupção.

são processados e exibidos, em tempo real, por monitores instalados na cabine de *mud-logging*, podendo ser enviado para unidades em terra de qualquer parte do mundo.

O sistema de aquisição de dados está conectado a vários sensores, posicionados em locais estratégicos. Seu arranjo está interligado com a base de dados da empresa contratante do serviço de *mud-logging*. Conforme Whittaker (1987), podem ser observados parâmetros de perfuração, desde parâmetros mecânicos relacionado com os equipamentos utilizados durante a perfuração, até parâmetros físicos do fluido de perfuração (ABLARD et al., 2012; BRADLEY, 1987; WHITTAKER, 1987).

5.1 UNIDADE MUD-LOGGING

O trabalho de coleta e observação dos parâmetros na sonda de perfuração é centralizado em uma cabine (*container*) da empresa prestadora de serviço, chamada de Unidade *mud-logging*, ilustrada na Figura 23. É equipada para receber e analisar dados geológicos adquiridos durante a perfuração, parâmetros provenientes do poço e da superfície.

A unidade *mud-logging* é constituída pelos seguintes equipamentos:

- Equipamentos para análises de gás (FID THD – Analisador total de hidrocarboneto, FID Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, Detector de CO₂, Detector de H₂S);
- Registrador gráfico e gravadores contínuos de gráficos;
- Lupa;
- Insumos para análise química e tratamento do cascalho de perfuração, para posterior análise;
- Monitores para visualização de dados;
- Caixa de luz ultravioleta;
- Estufa para secagem da amostra (ABLARD et al., 2012).

Figura 23 - Unidade *mud-logging*

Fonte: (ABLARD et al., 2012)

5.2 ANÁLISE DOS COMPONENTES GASOSOS

Há inúmeras análises técnicas utilizadas na sonda de perfuração que mensuram a composição molecular dos fluidos de reservatório e suas concentrações, conduzidos para superfície junto ao fluido de perfuração. O sistema *mud-logging* realiza análises quantitativas de C1 a C5 e informações qualitativas sobre componentes C6 a C8, além de aromáticos leves. Coeficientes de alguns destes gases de hidrocarbonetos leves são usadas para determinar o tipo de produção possível (por exemplo: petróleo, gás, condensado ou água).

A detecção e análise de hidrocarbonetos mais pesados como C6 e C8 podem fornecer informações adicionais sobre a localização de reservatórios e os tipos de hidrocarbonetos presentes (DEMBICK JR., 1986). Os resultados são registrados, processados e analisados em um “*Fluid Facies log*”, que corresponde a uma carta ilustrando os componentes presentes, sua quantidade (ppm ou porcentagem), relacionados com a litologia e profundidade.

5.3 ANÁLISE DOS CASCALHOS

Depois da análise dos fluidos presentes na formação, a mais importante função do sistema *mud-logging* é a amostragem e a avaliação dos cascalhos, sendo um material básico para tomada de decisões durante e após a conclusão da perfuração do poço. Sua identificação e correta interpretação contribuem, de maneira decisiva, para o conhecimento da história deposicional de uma bacia sedimentar e o entendimento e localização de acumulações de hidrocarbonetos. Sua análise permite

o reconhecimento dos diferentes tipos litológicos constituintes em um poço, do conteúdo fossilífero, do potencial gerador e de indícios da existência de hidrocarbonetos.

Cascalho foi uma tradução para o termo em inglês “*rock cutting*” e corresponde a fragmentos de rochas deslocados pela broca de perfuração e carregados para superfície pelo fluido de perfuração. Pode ser denominado por “amostra de calha”, “cascalho de perfuração”, “*rock cutting*”, “*drill cutting*” e “*cutting*”. No entanto, a definição de cascalho, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas, está relacionada à granulação (ABNT/NBR 6502/95 – Rochas e Solos). No “jargão” da indústria do petróleo, o termo cascalho é utilizado independente da granulometria do sedimento, seja fina ou de granulometria mais grossa.

“Solos formados por minerais ou partículas de rocha, com diâmetro compreendido entre 2,0 mm e 60 mm. Quando arredondados ou semi-arredondados, são denominados cascalho ou seixo”. (ABNT NBR 6502, 1995).

A classificação granulométrica de sedimentos clásticos (ou detríticos) foi determinada por diversos autores, dentre os quais se destaca o geólogo americano William Christian Krumbein (1902–1979), que se dedicou ao estudo da sedimentologia. A classificação adotada pelo autor e demais sedimentologistas é apresentada na Tabela 3. Embora as escalas utilizadas possam se diferenciar, as variações são pequenas (vide a granulação de cascalho como sendo de 2 a 64 mm ou 2 a 60 mm segundo a NBR 6502).

Tabela 3 - Nome dos agregados em função de sua granulação

Dimensões	Nome dos agregados	Dimensões	Nome dos agregados
> 256 mm	Rocha	1–2 mm	Areia muito grossa
64–256 mm	Seixos	½–1 mm	Areia grossa
32–64 mm	Cascalho muito grosso	¼–½ mm	Areia média
16–32 mm	Cascalho grosso	125–250 µm	Areia fina
8–16 mm	Cascalho médio	62.5–125 µm	Areia muito fina
4–8 mm	Cascalho fino	3.9 –62.5 µm	Silte
2–4 mm	Cascalho muito fino	< 3.90625 µm	Argila
		< 1 µm	Coloidal

Fonte: (ABNT, 2003)

➤ **Amostragem do cascalho**

As amostras do cascalho de perfuração são coletadas em intervalos regulares, previamente definidos pela operadora. O mais usual é a coleta de cascalhos de perfuração em intervalos de 9 em 9 m fora da zona de interesse, e em intervalos de 3 em 3 m nas zonas de maior interesse. Intervalos da coleta de amostra podem ser encurtados, quando são observadas alterações nos parâmetros de perfuração e mudanças das propriedades do fluido de perfuração.

Como apresentado anteriormente, as condições da perfuração, o tipo de broca utilizada e a rocha a ser perfurada geram fragmentos de diferentes granulações (submilimétricas a centimétricas). Sendo assim, a escolha das telas das peneiras vibratórias é de grande importância para garantir a representatividade da amostragem durante a perfuração e deve ser verificada a compatibilidade das telas das peneiras vibratórias com as litologias esperadas. A escolha adequada da abertura de malha das telas das peneiras é feita normalmente pelo técnico de fluido de perfuração com a colaboração da equipe de geologia, e levando-se em consideração o prospecto geológico do poço e as correlações com as formações que serão perfuradas.

Há, ainda, outra importante questão quanto à representatividade do cascalho de perfuração e a correta identificação da profundidade onde foi gerado. Para isso, é utilizado um cálculo teórico denominado *lag time*, que nada mais é do que o cálculo do intervalo de tempo que o cascalho demora a chegar à superfície, levando em consideração dados da geometria do poço, a vazão imposta pelas bombas de lama e as características reológicas do fluido de perfuração (WHITTAKER, 1987). Este cálculo é considerado preciso em poços verticais (na ordem de centímetros), mas pode apresentar erros significativos em poços direcionais e horizontais.

Durante a perfuração, é possível ainda haver instabilidade mecânica do poço, podendo causar desmoronamento das paredes da formação anteriormente perfurada, o que compromete a representatividade da amostra. Além disso, variações no diâmetro nominal do poço acarretam acumulação de cascalho em diferentes trechos do mesmo, havendo a necessidade de bombeamento de fluido de perfuração mais viscoso para limpeza do anular, comprometendo o transporte dos cascalhos.

A integração dos dados feita em tempo real é de fundamental importância para validar, com consistência, a representatividade dos cascalhos coletados. Marsala *et*

al., (MARSALA et al., 2013) sugere a utilização de medições espectrais de raios gamas como solução para diminuir as incertezas da profundidade dos cascalhos de perfuração.

A coleta das amostras dos cascalhos de perfuração é feita a partir de fragmentos acumulados na extremidade das peneiras vibratórias, em um anteparo instalado à frente da mesma (INTERNATIONAL LOGGING, 2001). Estudos recentes veem mostrando que quanto mais próximos da *flowline* os cascalhos forem coletados, mais representativas serão as amostras, como mostra a Figura 24 do estudo de Karimi (2013), em que é possível observar que as amostras coletadas no topo da peneira vibratória (*possum belly*) apresentam fragmentos submilimétricos, pois ainda não passaram pelo processo de peneiramento. No entanto, as amostras coletadas, no anteparo (calha) instalado à frente das peneiras, apresentam uma grande quantidade de aglomerados e representam apenas a fração retida na peneira vibratória, descaracterizando o cascalho de perfuração pela perda de fragmentos submilimétricos como, por exemplo, argilas e siltes passantes pelas telas da peneira. (KARIMI, 2013).

Figura 24 – Amostragem: (a) coleta no *possum belly* e (b) coleta no anteparo da peneira vibratória

Fonte: (KARIMI, 2013)

➤ **Análise dos cascalhos pelo geólogo**

Uma quantidade representativa de cascalho deve ser coletada e levada para unidade de *mud logging*, onde será preparada para posterior análise pelo geólogo responsável. As amostras são peneiradas sob um jato moderado de água para remoção do fluido de perfuração (fração mais fina); as telas mais comuns são 2,38 mm (8# Tyler) e 0,177 mm (80# Tyler). Os cascalhos retidos em 2,38 mm são considerados cascalhos de desmoronamentos, devendo ser separados, preparados e, posteriormente, analisados pelo geólogo, quando serão utilizados para análise litológica. Os cascalhos passantes em 2,38 mm e retidos em 0,177 mm, constituem a maior parte da amostra para análise. As amostras passantes na malha de 0,177 mm são descartadas. No processo de lavagem, pode haver perda de minerais presentes na amostra, principalmente dos mais finos e sais, fator esse que deve ser levado em consideração pelo geólogo. Depois de lavadas, as amostras são levadas ao forno para secagem e colocadas em sacos de algodão, devidamente identificadas para posterior análise do geólogo (INTERNATIONAL LOGGING, 2001).

Depois da devida preparação das amostras, as mesmas são encaminhadas para análise e descrição do geólogo responsável. A descrição é feita em uma lupa binocular, que permite o reconhecimento geral da amostra, quando em fração granulométrica adequada. Um diagnóstico inicial dos diferentes tipos de rochas presentes na amostra é feito, porém são subjetivas e podem ter diferentes interpretações em função da experiência do profissional.

Diversos fatores podem levar à baixa precisão na interpretação feita pelo geólogo, como o fenômeno denominado *drill-bit metamorphism* ou *bit-induced metamorphism*, quando a interação das brocas do tipo diamante impregnado e turbina (motor de fundo) com as seções carbonáticas mais argilosas associada a uma elevada rotação da broca e consequente produção de elevada energia térmica, promovem a fusão dos fragmentos da rocha com o fluido de perfuração, alterando a coloração, aspecto e dureza dos cascalhos de perfuração, sendo descritas erroneamente pelos geólogos como folhelhos, margas e/ou matéria orgânica (TAYLOR, 1983; WENGER et al., 2009). Outro fator está associado ao uso da broca PDC, que por gerarem cascalhos submilimétricos (<0,062 mm) dificultam a avaliação na lupa, levando a uma baixa precisão na estimativa de porosidade e permeabilidade, além de dificultar a identificação de alguns minerais presentes na amostra.

A descrição da amostra segue o protocolo abaixo descrito e, geralmente, é utilizado um guia de comparação e descrição padrão na unidade *mud-logging* (INTERNATIONAL LOGGING, 2001):

- i. Classificação da rocha e a forma de ocorrência dos minerais na amostra - primeiramente são descritos os minerais que ocorrem em maior quantidade na calha, procedendo assim até descrever todas as fases presentes.
- ii. Cor e tonalidade – propriedade importante, porém bastante variável, podendo sofrer alteração após coletadas. Além disso, fragmentos metálicos (lascas das brocas) podem alterar a coloração da amostra. As cores são descritas conforme coloração dos grãos, cimento ou matriz. Uma tabela pode ser utilizada como guia para determinação das cores.
- iii. Granulometria e cristalinidade dos minerais – o tamanho dos grãos que compõem a rocha reflete o ambiente deposicional e, além disso, possui uma relação direta com a porosidade e permeabilidade da rocha. A classificação dos grãos é baseada em uma das escalas comparativa Escala Wentworth e pode ser utilizada pelo geólogo como um comparador. Os tamanhos mínimos e máximos dos grãos devem ser descritos.
- iv. Seleção – indica a dispersão da distribuição dos granulométrica dos grãos. A seleção é função da forma, composição, densidade e, tamanho dos grãos. São classificados em: boa seleção, 90% dos grãos estão em uma ou duas classes de tamanho; seleção regular, 90% dos grãos estão em três classes de tamanho; e má seleção, quando 90% dos grãos estão em quatro ou mais classes de tamanho.
- v. Forma do grão/ arredondamento – o formato do grão, seu arredondamento e esfericidade indicam a distância de transporte do mesmo, porém uma descrição difícil de ser determinada e com alto grau de subjetividade.
- vi. Dureza – é a resistência ao risco, é o parâmetro físico relacionado com o processo pelo qual o sedimento é transformado em uma rocha sedimentar, denominada diagênese.

- vii. Brilho – define as características de superfície do cascalho sob luz refletida, sendo observada a olho nu e na lupa.
- viii. Hidratação e inchaço – propriedade determinada após adição de água ao cascalho, auxiliando na identificação de argilas que sofrem expansão.
- ix. Composição mineralógica – refere-se aos constituintes da rocha e divide-se em principal e acessória. Segue uma padronização pré-especificada para cada poço.
- x. Matriz e cimento – a presença variada de matriz e cimento afetam a porosidade e permeabilidade das rochas.
- xi. Porosidade – função da forma, seleção e empacotamento dos grãos. Sendo difícil observar essa característica, torna-se muito subjetiva.

A observação da amostra, sob a lupa, permite um reconhecimento geral da amostra, qualitativo e, subjetivo, mas suficiente para um diagnóstico inicial dos minerais presentes e da textura da rocha. Dados com fator significativo na avaliação da recuperação de hidrocarboneto, relacionados com a porosidade e permeabilidade e, consequentemente, com o volume de hidrocarboneto contido nos espaços porosos e suas interligações, tornam-se extremamente subjetivos quando feitos por geólogo utilizando apenas essa ferramenta (INTERNATIONAL LOGGING, 2001).

Correlações com o ambiente deposicional, litologia e processos físicos ocorridos somam um fator significativo na compreensão da estratigrafia da bacia e dados de distribuição granulométrica auxiliam nesse processo. Dado esse, que não é possível ser obtido em formato de gráfico, com análises realizadas apenas na lupa.

A forma do grão indica a distância de transporte do mesmo. No formato, a esfericidade e o arredondamento também fazem parte da avaliação. Esfericidade refere-se à área superficial volumar de uma esfera pela área superficial da partícula, e está representada pela eq. 1. Arredondamento refere-se à extensão a que originalmente bordas angulares e cantos do grão ou sedimentos foram arredondados, e está representado pela eq. 2 (ALLEN, 1990). Um gabarito para avaliação visual da esfericidade e arredondamento das partículas, representada pela Figura 25 é utilizada pelo geólogo. Esse método de avaliação é extremamente obsoleto, impreciso e possui baixa reprodutibilidade e representatividade, uma vez que depende de interpretação visual e pessoal.

$$\psi = \left(\frac{\text{diâmetro}_{vol}}{\text{diâmetro}_{\text{área}}} \right)^2 \quad \text{eq. 1}$$

$$\text{arredondamento} = \frac{\text{perímetro}^2}{4 \times \pi \times \text{área}} \quad \text{eq. 2}$$

Outra importante informação proveniente da avaliação do formato do cascalho relaciona-se à presença de material resultante de desmoronamento da parede do poço de camadas, anteriormente, perfuradas. Os fragmentos desabados são, normalmente, maiores que os provenientes do fundo do poço, apresentam-se pontiagudos e não mostram sinais de trituração causados pela broca. Deve ser notado que o item acima depende da característica mineralógica da formação, das propriedades físicas e químicas do fluido de perfuração e da geometria do poço em regime de fluxo do fundo.

Figura 25 - Avaliação visual da esfericidade e arredondamento das partículas

Fonte: (KRUMBEIN; SLOSS, 1953)

Em situações de *underbalance*, quando a pressão anular no interior do poço é menor que a pressão da formação, levando ao influxo do fluido da formação para dentro do poço, indica aumento da pressão da formação, gerando fragmentos de rocha mais pontiagudos, alongados e com a superfície ligeiramente côncava, tal como mostrado na Figura 26a (ABLARD et al., 2012; SANTARELLI et al., 1997)

Instabilidade mecânica no poço (pressão hidrostática insuficiente no interior do poço) pode levar ao desmoronamento das paredes da formação, provocando aumento da quantidade dos cascalhos que retornam à superfície, e alterações na granulação e forma dos mesmos (Figura 26b).

Figura 26 – Formato de cascalhos em situações de *underbalance* (a) e desmoronamento das paredes do poço (b)

(a) formato do cascalho em situações de underbalance

(b) formato do cascalho em situações de desmoronamento

Fonte: (WHITTAKER, 1987)

A avaliação dos indícios da presença de hidrocarbonetos na amostra é feita pela fluorescência da mesma sob a luz ultravioleta. Uma técnica simples e extremamente sensível, em que são observadas a intensidade, distribuição e coloração da amostra. Essas características são variáveis e dependem das propriedades físicas, químicas e biológicas de cada acumulação de petróleo. Sua observação pode ser dificultada pela presença de fluido de perfuração ou pela lavagem em excesso das amostras, mascarando ou eliminando a evidência da presença de hidrocarbonetos. Por isso, devido à sua subjetividade, as amostras que apresentam alguma fluorescência são encaminhadas para análises mais específicas com aplicação de solventes, sendo necessária muitas vezes análise dos testemunhos (TIAB; DONALDSON, 2004).

5.4 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE PERFURAÇÃO

Os sensores do sistema de *mud logging* estão espalhados em diversos pontos na sonda de perfuração e cada um possui um cabo que se comunica à unidade de

mud logging, onde o sinal elétrico será condicionado e interpretado. Conforme observado na Figura 27, alguns dos sensores estão distribuídos entre as peneiras vibratórias (*shale shaker*), o tanque de lama (*mud tank*) e a bomba de lama (*mud pump*). Porém, o local onde os sensores são instalados varia de acordo com a sonda de perfuração monitorada, pois cada MODU apresenta condições diferentes (dificuldade de espaço e acessibilidade) (ABLARD et al., 2012).

As informações monitoradas em tempo real são exibidas em monitores instalados, na cabine da empresa prestadora do serviço e na sala do representante da empresa contratante na sonda. Os sistemas de softwares permitem a programação de alarmes para as variáveis de interesse, em que o principal monitoramento está relacionado com os parâmetros de volume de fluido de perfuração nos tanques de lama, uma variação na ordem de 5 barris no volume de lama, um alerta deve ser emitido imediatamente ao sondador e o fiscal da sonda (possível *kick*).

Figura 27 - Distribuição de sensores

Fonte: (ABLARD et al., 2012)

A análise do tempo de penetração é uma informação útil para equipe de geologia, auxiliando na interpretação litológica e no estabelecimento do topo e espessura das camadas. O tempo para perfuração de um determinado intervalo depende dos parâmetros de perfuração, como tipo de broca utilizada, o peso sobre a broca, rotação, pressão de bombeio e as propriedades do fluido de perfuração. Além disso, as características físicas da rocha também interferem no tempo. Como cada litologia apresenta uma determinada resistência a depender de sua coesão e

porosidade, a taxa de penetração fornece uma boa indicação da litologia que está sendo perfurada.

Juntamente com o serviço de monitoração dos parâmetros de perfuração, o sistema *mud-logging* é capaz de fornecer uma estimativa quantitativa confiável de parâmetros de formações com pressões anormalmente elevadas, denominadas “*overpressure zone*”. As zonas de *overpressure* são encontradas em intervalos de compactação inibida, caracterizado por aumento de porosidade.

O balanço de pressão entre a rocha reservatório e o poço é uma variável de extrema importância, durante a perfuração. Através da análise das geopressões, é possível determinar as curvas de sobrecarga, pressões de poros e fratura, determinando a janela operacional que define o peso específico adequado do fluido de perfuração. O processo de perfuração ocorre sempre em “*overbalance*”, isto é, a pressão do fundo de poço deve ser sempre maior que a pressão da formação para não haver influxo da formação para o poço, ao mesmo tempo em que não deve ultrapassar o valor de fratura da formação.

Indicadores de aumento da pressão de poros podem ser identificados com aumento da resistividade média da formação, encontradas principalmente nos folhelhos e ajudam estabelecer uma linha de tendência de compactação dos poros. Sendo assim, a análise do cascalho, monitoração minuciosa da taxa de penetração (ROP – *Rate of Penetration*), análise da densidade e volume do fluido de perfuração no taque de lama, detectam a transição de condições normais de pressão para condições de *overpressure* (ABLARD et al., 2012; THOMAS, 2004).

6 TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CARACTERIZAÇÃO

No Brasil, o conceito de caracterização tecnológica foi introduzido, pioneiramente, pelo Prof. Paulo Abib Andrey, no início dos anos 70, sendo consagrado com o desenvolvimento contínuo de técnicas instrumentais, até os dias atuais. Inicialmente, os estudos foram aplicados no desenvolvimento de alternativas de processos para o aproveitamento mineral. Já hoje, a caracterização tecnológica desenvolve estudos nas áreas de metalurgia, farmacêutica, alimentícia, na indústria de petróleo, entre outras (KAHN, 1999).

Das diversas técnicas analíticas existentes, neste capítulo, serão abordadas as etapas de preparação de amostra e as técnicas analíticas instrumentais efetivamente aplicadas neste trabalho, para a caracterização das amostras de cascalho provenientes da perfuração de poços de petróleo: difração de raios X, fluorescência de raios X, análise estatística multivariada, análises de tamanho de partículas e análise de imagem em lupa.

6.1 AMOSTRAGEM

Os estudos de caracterização obedecem, de maneira geral, uma sequência lógica de procedimentos que tem início com a amostragem, uma ciência de representar um lote de matéria por uma fração da mesma, de modo que a alíquota obtida tenha as mesmas características do material original (GY, 1979).

A *amostragem primária* constitui a preparação de um lote representativo de material, quando o volume total do mesmo não pode ser manipulado. A preparação de sub amostras para a realização das análises e ensaios específicos a partir da amostra primária é denominada *amostragem secundária*, quando técnicas de divisão das amostras são empregadas.

A amostragem primária pode ser feita aleatoriamente, garantindo que todas as partes do material tenham a mesma probabilidade de serem selecionadas; ou de maneira sistemática, onde a amostra é coletada em intervalos regulares; ou, ainda, de maneira estratigráfica, quando grupos distintos, de acordo com suas próprias características, são selecionados. Deve-se garantir a representatividade da amostra, evitando a segregação causada pela diversidade dos tamanhos de partícula e/ou densidade, sem que ocorram degradação e contaminação do material (SAMPAIO; TAVARES, 2005).

As técnicas empregadas para amostragem secundária visam obter alíquotas de volume adequado para os devidos ensaios de caracterização, podendo ser utilizados diferentes tipos de amostradores, a depender da quantidade de material coletado na amostragem primária e a sua granulometria. Quanto mais fina a granulometria do material, maior o número de partículas contidas por unidade de volume da amostra e maior será a representatividade da mesma (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006).

A amostragem correta e a boa representatividade da amostra são fatores determinantes para a qualidade dos resultados gerados em análises e ensaios laboratoriais, uma vez que pequenos volumes de massas que variam de centenas de gramas até dezenas ou centenas de quilos são utilizados nos ensaios. Entretanto, é importante destacar que, por serem utilizados pequenos volumes de material, em escala laboratorial, os procedimentos efetuados apresentam um tempo de resposta relativamente curto, refletindo em maior agilidade na obtenção de resultados que irão subsidiar importantes tomadas de decisão (KAHN, 1999).

Existem diversos tipos de dispositivos de amostragem por fracionamento, indicados para materiais particulados cuja massa é pequena, dividindo o lote em duas ou mais frações iguais, considerando que todas elas tenham sido selecionadas sob as mesmas condições. Dentre os dispositivos mais comuns, podemos citar: o quarteador Jones, que realiza amostragem por fracionamento e os divisores sensoriais, como o amostrador rotativo.

6.1.1 Erro fundamental de amostragem (FSE)

Erros de amostragem são especificamente influenciados pela heterogeneidade do lote, a partir do qual uma amostra é selecionada. Chamado, “erro fundamental de amostragem – FSE”, esse foi abordado por Pierre Gy (GY, 1979) e é representado por uma equação eq. 3 denominada “Gy”:

$$S_{FSE}^2 = c \cdot f \cdot g \cdot l \cdot d^3 \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_l} \right) \quad \text{eq. 3}$$

sendo S_{FSE}^2 é a variância relativa do possível resultado de teor da amostra; d é o tamanho máximo dos fragmentos; c é o fator de mineralogia (leva em consideração a densidade do material); f é o fator de forma; g é fator granulométrico; l é o fator de liberação; M_s é a massa da alíquota retirada (amostra do estudo) e M_l é a massa do

lote inicial ou da amostra inicial (ambos em grama). Esta fórmula permite o cálculo da massa mínima de amostra M_{min} para uma determinada variância relativa máxima S_{FSE}^2 (PITARD, 1993).

O fator de mineralogia é definido pela seguinte equação:

$$c = \lambda_M \cdot \frac{(1 - a_L)^2}{a_L} + \lambda_g(1 - a_L) \quad \text{eq. 4}$$

sendo λ_M é a densidade do mineral de interesse; λ_g é a densidade do mineral de ganga e o a_L é o teor do lote.

6.2 MICROSCÓPIO ESTEREOSCÓPICO - LUPA

A lupa, microscópio estereoscópico, é um equipamento binocular, que opera com aumentos entre 4 a 300 vezes (usual de 10 a 100 vezes) e possibilita uma visualização tridimensional de áreas relativamente extensas. É constituído por duas lentes convergentes - ocular e objetiva, montadas em posições fixas; a objetiva forma uma imagem real que é visualizada na ocular como imagem virtual e aumentada do objetivo examinado (KLEIN; DUTROW, 2008). Além disso, pode ser combinado com câmeras digitais e softwares, fornecendo medições e avaliações detalhadas do material em estudo.

As observações na lupa permitem a análise das amostras, sem a necessidade de preparação das mesmas (confecção de secções polidas ou lâminas). Os minerais são identificados pela cor, brilho, hábito, clivagens, fratura.

6.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (ANÁLISE QUÍMICA)

A espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica, multielementar, não destrutiva, que permite identificar e estimar as concentrações dos elementos químicos presentes em uma ampla variedade de tipos de amostras, estando ela em estado sólido, líquido ou gasoso. Desempenha um papel fundamental, especificamente na geoquímica de minerais e rochas (GOMES; DUTRA, 1984).

A técnica consiste na irradiação e excitação de um determinado elemento químico, por meio de um feixe de raios X, emitido por um tubo operado em condições de alta voltagem, que como resultado produz uma radiação secundária (fluorescência) característica dos elementos presentes na amostra. Conhecendo-se os ângulos de reflexão e as intensidades dessa radiação, é possível determinar qualitativamente e

quantitativamente os elementos constituintes a partir de cristais analisadores (função de difratar) e detectores (converte a energia dos fótons de raios X em pulsos elétricos). Os detectores captam a radiação fluorescente característica do átomo que a emitiu e conseguem distinguir diferentes radiações características pelas suas energias (DUTRA; GOMES, 1984)

Existem dois tipos de análises em espectrometria de raios X, ambas adequadas para análises qualitativas dos elementos:

- Dispersão de energia (EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*): capacidade para determinação de teores de 0,1 a 100%; é mais utilizado quando a análise qualitativa ou semi-quantitativa é mais importante do que a quantificação.
- Dispersão por comprimento de onda (WDS – *Wavelength Dispersive Spectrometer*): determinação de teores na ordem de dezenas a centenas de partes por milhões ($> 0,01\%$).

A princípio, ambos os equipamentos analisam quase todos os elementos da tabela periódica, desde o berílio (Be) até urânio (U).

Atualmente, a instrumentação de FRX pode ser dividida em espectrômetros de laboratório e os portáteis. Os espectrômetros de laboratório têm a vantagem de possuírem alta sensibilidade, já os portáteis uma menor sensibilidade e resolução, mas que possibilitam a análise *in situ*.

6.3.1 Fluorescência de raios X e a indústria do petróleo

A utilização da técnica de fluorescência de raios X para análise de amostras de cascalho de perfuração tem ganhado destaque nos últimos tempos, principalmente devido ao uso de brocas impregnadas com diamantes naturais, na matriz de carbeto de tungstênio, associado a motor de fundo, que gera cascalhos de granulometria extremamente finos, que dificultam e até impossibilitam a identificação e caracterização dos tipos litológicos. Além disso, para poços exploratórios, com grandes limitações de correlações, a técnica pode ser suficiente para identificação de pontos estratégicos da perfuração, e principalmente para identificação de rochas ígneas, com a determinação de altas concentrações de Fe, Al, Ti e Na.

Estudos recentes, com destaque para Marsala (2011) e Loermans (2012), vêm mostrando bons resultados na aplicação da técnica de fluorescência de raios X durante a operação de perfuração de poços de petróleo, pois auxiliam na identificação de litologias e topos de formações. O objetivo é tornar preciso a determinação da composição química das amostras de cascalho. Os autores compararam o uso de equipamentos de laboratório e equipamentos portáteis, e obtiveram resultados satisfatórios com o uso de equipamentos portáteis (LOERMANS et al., 2012; MARSALA et al., 2011).

Atualmente diversas empresas possuem equipamentos portáteis que oferecem flexibilidade analítica de fluorescência de raios X, capazes de quantificar ou qualificar praticamente qualquer elemento químico, do magnésio ao urânio.

6.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (ANÁLISE MINERALÓGICA)

Desde a sua descoberta, em 1912, por Max Von Laue, a difratometria de raios X vem sendo uma das técnicas analíticas mais relevantes de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, sejam eles compostos orgânicos ou inorgânicos (CULLITY, 1978). Sua aplicação abrange diversos campos do conhecimento, mais particularmente a geociência, ciência de materiais e engenharias de minas, metalúrgica, química e, mais recentemente, engenharia de petróleo.

Os raios X, descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen são ondas eletromagnéticas com comprimentos na ordem de 0,1 a 100 Å, geradas toda vez que uma partícula de alta energia cinética é rapidamente acelerada ou desacelerada. A geração dos raios X acontece pelo impacto dos elétrons de alta energia com um alvo metálico, sendo a maior parte da energia convertida em calor e, portanto, o ânodo deve ser continuamente resfriado com água (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005).

O filamento de tungstênio é utilizado como cátodo, onde os elétrons são emitidos e acelerados em direção ao ânodo metálico (Cu, Cr, Fe, Co), por um alto potencial eletrostático (30 a 60 kV), mantido entre eles. Quando os elétrons se chocam com o ânodo, eles perdem energia cinética, cedendo energia aos elétrons que estão presentes nos átomos do ânodo. Esses elétrons são então acelerados e emitem ondas eletromagnéticas, denominada de radiação X. Os raios X gerados saem do tubo pelas janelas de berílio, como ilustrado na Figura 28. A fonte mais simples e mais

utilizada em laboratórios é o tubo de raios X, que nada mais é que uma cápsula a vácuo, podendo ser de vidro ou metal. A corrente típica em um tubo de raios X é entre 10 e 50 mA (CULLITY, 1978; PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005).

O tipo de ânodo está relacionado com a natureza do material a ser analisado, quando se busca a conjugação do ânodo/ amostra que apresente o menor coeficiente de absorção de massa e a melhor relação resolução *versus* intensidade de picos no difratograma.

Figura 28 – Corte transversal de um tubo de raios X

Fonte: (CULLITY, 1978)

Os comprimentos de onda dos materiais mais comumente utilizados como ânodos variam entre 0,5 e 2,5 Å (Tabela 4), uma vez que são da mesma ordem de grandeza que as distâncias interatômicas mais comumente observadas em materiais orgânicos e inorgânicos (CULLITY, 1978; PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005)

Tabela 4 - Comprimento de onda dos materiais mais comumente utilizados como ânodos e seus respectivos filtros

Metal	Comprimento de onda (Å)				Filtro β
	$K\alpha^a$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	
Cr	2,29105	2,28975	2,293652	2,08491	V
Fe	1,93739	1,93608	1,94002	1,75664	Mn
Co	1,79030	1,78900	1,79289	1,62082	Fe
Cu	1,54187	1,5405929	1,54441	1,39225	Ni
Mo	0,71075	0,7093171	0,71361	0,63230	Nb, Zr

Fonte: (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005)

Os raios X geram um espectro (Figura 29a) constituído por várias intensidades de picos (linhas espectrais) sobrepostas em uma linha contínua, o *background*. O espectro não é monocromático e apresenta radiação tanto do material empregado como ânodo, quanto do espectro contínuo emitido pelo tubo, emitindo três comprimentos de onda característicos: $K\alpha$, $K\alpha_2$ e $K\beta$ que são correspondentes aos diferentes intervalos de energia e as emissões de radiação entre os orbitais atômicos no ânodo, dos níveis mais elevados (L, M, N, O, P, Q) para o nível mais baixo (K) (Figura 30b) (DINNEBIER; BILLINGE, 2008; PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005).

A radiação característica de interesse da técnica de difratometria de raios X é a $K\alpha_1$, sendo necessária a utilização de filtros para remoção da radiação $K\alpha_2$ e $K\beta$ e também parte do espectro contínuo emitido pelo tubo. Para isso, são utilizados, por exemplo, monocromador e/ou filtro de Ni para radiação $\text{CuK}\beta$.

Figura 29 – Típico espectro de raios X (a) (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005) e os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação referente a cada transição (b)

Fonte: (DINNEBIER; BILLINGE, 2008)

➤ **Princípio da difração de raios X**

A difração de raios X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos que compõem um material, relacionado ao espalhamento coerente⁸ (espalhamento Thompson). Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura

⁸ Espalhamento coerente é a interação do fóton com o átomo como um todo, em que não ocorre transferência de energia para o meio (não causa ionização) (JENKINS; SNYDER, 1996).

crystalina, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que o fenômeno de difração dos raios X é observado em vários ângulos de incidência do feixe.

A Figura 30 ilustra a difração de dois planos de dispersão separados pela distância interplanar (d) e interceptada pelo comprimento de onda da radiação X (λ) no ângulo incidente θ . A localização dos planos é definida por uma função periódica cujo comprimento de onda está relacionado às dimensões da célula unitária e à orientação hkl (índice de Miller⁹) específica da estrutura cristalina. Admitindo que um feixe monocromático com um determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , tem-se a equação de Bragg (eq. 5):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{eq. 5}$$

Onde, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e os determinados planos do cristal, n à ordem de difração e d à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (CULLITY, 1978).

Figura 30 - Ilustração do fenômeno de difração de raios X - Lei de Bragg

Fonte: (CULLITY, 1978)

Materiais com as mesmas dimensões de célula unitária produzem o mesmo padrão de reflexão de raios X, porém as intensidades relativas das várias reflexões de hkl são dependentes do número de elétrons no átomo. Dessa maneira, os vários

⁹ Índices de Miller correspondem ao recíproco da intersecção dos planos cristalinos com os eixos de coordenação (a , b , c) do retículo cristalino, equivalendo ao inverso do valor em que o plano corta os eixos convencionais. São utilizados para indicar o plano cristalino da estrutura (BLEICHER, LUCAS; SASAKI, 2000; CULLITY, 1978).

planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos e elétrons, o que faz com que as intensidades difratadas sejam específicas para seus diversos planos cristalinos. Assim, cada composto cristalino possui um padrão característico único e a sua correta identificação se dá por meio das posições angulares e as intensidades relativas dos feixes difratados.

➤ **Difratômetros de raios X**

Os difratômetros são os instrumentos de medida da difração de raios X pelo método pó e obedecem a geometria parafocal Bragg-Brentano ilustrada na Figura 31, onde os feixes divergentes de radiação proveniente do tubo gerador de raios X (L) atravessam a fenda *soller* (G) e o conjunto de fendas divergentes (B), irradiando a superfície da amostra (C) tangencialmente ao círculo focal. Os raios difratados em um ângulo 2θ convergem para a fenda de recepção (D), responsável por captar a radiação proveniente da amostra em direção ao detector (T). Um segundo conjunto de colimadores (E) e uma fenda de anti-espalhamento (F) podem ser colocados antes ou depois da fenda de recepção, excluindo toda radiação de fundo não proveniente da amostra. Além disso, monocromador e filtros podem ser colocados após a fenda de recepção com o objetivo de remover radiações sem interesse, além de auxiliarem na redução do *background* quando da existência de fluorescência (JENKINS, 1989).

A geometria parafocal dá origem a dois círculos ilustrados pelas linhas pontilhadas K - círculo focal e H - círculo do goniômetro. A fonte L, a amostra P e o detector D, contidos no círculo focal, possuem raio variável, ficando a amostra situada no centro do goniômetro, de raio fixo, em um suporte que pode conter um sistema giratório horizontal com diferentes velocidades (*spinner*). Tanto a fonte quanto o goniômetro, movem-se com velocidade angular ($2\theta/s$) sobre o eixo perpendicular à amostra.

Figura 31 - Geometria parafocal Bragg-Brentano

Fonte: (JENKINS; SNYDER, 1996)

O sistema de detecção tem como função converter fótons individuais de raios X em pulsos de voltagem, que são contados e/ou integrados pelo equipamento. Nas últimas décadas, a introdução de detectores sensíveis à posição (linear), de alta velocidade de varredura, fez com que o tempo requerido de análise de difração de raios X fosse drasticamente reduzido (1/100 do convencional). Várias fendas de recepção funcionam simultaneamente, o que possibilitou maior difusão do emprego da técnica (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005).

A representação esquemática do funcionamento de um difratômetro está ilustrada na Figura 32, onde mostra a trajetória do feixe de raios X, gerado pela fonte (A), passando pela janela de berílio em forma de linha ou ponto, atravessa a fenda *soller*, segue pela fenda divergente e máscara, responsável pelo controle da área de raios X incidentes sobre a amostra (B). O feixe difratado passa pelas fendas anti-espalhamento, de recebimento e *soller* e, após passar pelo monocromador, incide no detector (C).

Figura 32 – Representação esquemática da trajetória do feixe de raios X

Fonte: (GOBBO, 2009)

Fendas divergentes reduzem a dispersão angular do feixe de raios X incidentes perpendicularmente ao eixo do goniômetro, já a fenda *soller* controla a divergência angular na direção paralela ao eixo do goniômetro, por isso são fabricadas a partir de um conjunto de placas de metal fino, paralelas e espaçadas como mostra a Figura 32. Em conjunto, fazem com que a amostra receba o máximo possível de irradiação, ao mesmo tempo em que evitam a irradiação do porta-amostra. As fendas *soller*, quando utilizadas tanto no lado incidente quanto no lado difratado, contribuem com a simetria do pico. A máscara tem como função limitar a área linear iluminada sobre a amostra (BISCH; POST, 1989; PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005). Detalhes sobre a influência da fenda *soller* e das fendas divergentes fixa e automática são mais bem discutidas e ilustradas por Gobbo (2009).

Como resultado, o feixe difratado detectado é transformado pelo detetor em forma de contagem de pontos (*counts*), e é expresso através de picos que se destacam do *background* (linha de base), registrados em um gráfico de intensidade versus ângulo 2θ (ou d), representando o padrão difratométrico. Cada pico do difratograma representa a reflexão dos raios X, nos planos do retículo cristalino das fases que compõe a amostra, e apresenta altura de intensidade, área, posição angular, com largura e caudas que decaem, gradualmente, à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico (JENKINS, 1989). A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg, I_{hkl} . Cada composto cristalino

apresenta um padrão difratométrico característico que está intrinsecamente relacionado às suas dimensões cristalográficas.

A Figura 33 traz um exemplo de um difratograma obtido (cor preta), onde são assinaladas as linhas de difração correspondente(s) à(s) fase(s) identificada(s) (cada fase em uma cor distinta).

Figura 33 – Padrão difratométrico de uma amostra composta por três fases

Fonte: (Autor, 2017)

A análise de identificação de fases cristalinas (qualitativa) é feita através da comparação do padrão difratométrico com padrões de referência, disponíveis em bancos de dados que são mantidos, atualizados e disponibilizados pelo ICDD - *International Centre for Diffraction Data*, sendo possível obter informações cristalográficas e propriedades físicas de mais de 298.258 compostos cristalinos entre orgânicos e inorgânicos – PDF-2 (COCKCROFT; BARNES, 2016; JENKINS; SNYDER, 1996).

6.4.1 Fatores que interferem no padrão de difração

A intensidade, posição e perfil dos picos em um padrão difratométrico são fortemente influenciados por algumas propriedades intrínsecas ao material, por fatores instrumentais e fatores associados à preparação da amostra. A relevância dessas propriedades está relacionada, por exemplo, com a largura e a forma dos picos difratados, que são de extrema importância na medida do tamanho do cristalito. Por

sua vez, o deslocamento de posição é significativo na determinação correta de espaçamentos interplanares, constantes reticulares ou mesmo tensão residual.

➤ **Fatores instrumentais**

Os fatores instrumentais estão relacionados, principalmente, com o desalinhamento do difratômetro, que levam a deslocamento de picos e interferem na linha de base, e com o uso de fendas e comprimento de ondas inadequadas, resultando em aumento das intensidades. Os efeitos de natureza física da difração decorrentes de condições do difratômetro podem ser controlados por meio de configurações do equipamento e sua calibração.

O fator de polarização (fator de Lorentz), de natureza física, é fortemente dependente do ângulo de Bragg, referindo-se a um fator geométrico, em que a passagem dos raios X na amostra, quando incidentes no cristal, divide-se em duas direções, tendo a causa atribuída à falta de paralelismo entre o feixe incidente e os planos de reflexão, causando a diminuição de intensidade dos picos (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005).

A radiação K_{α} , formada por $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, possui comprimentos de onda muito próximos e, por esse motivo, nem sempre é individualizado em picos separados, principalmente em baixo ângulo, levando a assimetria dos picos. A utilização de filtros específicos elimina o dubleto K_{α} .

A fluorescência secundária emitida pelos componentes da amostra produz alta intensidade de *background*, distorcendo a relação pico/linha de base. Para minimizar esse feito, é indicado o uso de monocromador ou outro tipo de radiação, como por exemplo, a de cobre.

A utilização de fendas de recepção mais estreita aprimora a resolução, porém compromete as intensidades difratadas, sendo indicada a utilização de fendas com largura próxima ao do feixe difratado. Quanto às fendas divergentes, o uso de uma abertura maior para o feixe incidente resulta em aumento da intensidade, já fendas estreitas garantem a não iluminação do porta-amostra, evitando assim radiações de fundo a baixos ângulos.

➤ **Fatores intrínsecos à amostra**

A intensidade da difração depende da densidade de elétrons em um dado plano cristalino, além disso, outras variáveis devem ser levadas em consideração.

A temperatura da amostra interfere no padrão difratométrico, pois levam em conta as vibrações dos átomos em suas posições médias na cela unitária. Os átomos passam por uma vibração térmica mesmo no zero absoluto, e a amplitude desta vibração cresce à medida que a temperatura aumenta. Como consequência, há uma expansão da cela unitária, levando a mudanças nos planos dos espaçamentos (*d spacing*), diminuição das intensidades e aumento do *background* (CULLITY, 1978).

O fator de multiplicidade (*p*), pode ser definido como a proporção relativa de planos que contribuem para a mesma reflexão, colaborando com a intensidade dos picos difratados. Outro fator que interfere na intensidade dos picos está relacionado com o fator estrutura (*F*), que considera a eficiência do espalhamento pelos elétrons de um átomo e a posição dos mesmos na estrutura cristalina (KLUG; ALEXANDER, 1974).

A orientação preferencial corresponde à tendência dos cristalitos de apresentarem planos, preferencialmente, paralelos à superfície do porta-amostra e leva à alteração das intensidades relativas das reflexões, sendo comumente encontrado em materiais laminados, como os filossilicatos. A interferência maior pode ocorrer nos resultados quantitativos, por afetar inadequadamente a intensidade dos picos. A etapa de fixação da amostra (prensagem) pode intensificar a orientação preferencial do material e, para minimizar esse efeito, é utilizada a metodologia *back loading*, onde a prensagem é efetuada do lado oposto à face da amostra a ser analisada.

Por fim, a existência de material amorfo tem como consequência a mudança da linha de base dos difratogramas, em que é possível observar um arqueamento do *background*, dificultando a observação de picos pouco intensos. Já em substâncias cristalinas, o *background* se apresenta horizontalizado e os picos destacados.

➤ **Preparação de amostras**

Os fatores relacionados à preparação de amostras são as maiores fontes de erro relacionado com a posição angular, intensidade e perfil do pico. Dentre eles, podemos citar: área de amostra insuficiente, pois a área irradiada aumenta com

ângulos decrescentes de 2θ , sendo importante garantir que o feixe de raios X esteja totalmente dentro da amostra, mesmo em muito baixo ângulo.

A superfície da amostra deve estar idealmente plana e sem rugosidades, sem inclinação e curvaturas, pois qualquer alteração pode levar a desvios nas posições e amplitudes dos picos observados. Além disso, deslocamentos relacionados à altura da amostra no porta-amostra estão entre os mais comuns na difratometria de raios X pelo método pó. Quando a altura da amostra está abaixo do porta-amostra é possível observar um deslocamento de todos os picos do difratograma para o lado esquerdo Figura 34 –Figura 34a. Já quando a amostra ultrapassa a altura do porta-amostra, é possível observar um deslocamento para a direita Figura 34b.

Figura 34 – Deslocamentos de picos relacionados com a altura da amostra no porta-amostra, na figura (a) deslocamento do difratograma para a direita; (b) deslocamento do difratograma para esquerda

Fonte: (Autor, 2017)

Outra fonte importante de erros relaciona-se com a granulometria do material. Segundo Post e Bish (1989), a amostra em forma de pó deve conter partículas menores que 10 μm , pois partículas pouco pulverizadas apresentam problemas quanto à baixa estatística de partículas e micro-absorção. Por outro lado, a pulverização excessiva pode levar à alteração das dimensões cristalográficas dos cristais, influenciando em alargamento de picos e aumento da largura máxima à meia altura (FWHM – *Full width at a half maximum*), além da eventual formação de fase amorfa (BISCH; POST, 1989). Na prática utiliza-se pulverização abaixo de 74 μm (passante na peneira de malha 200 *mesh*), sendo o ideal entre 45 e 38 μm (325 e 400 *mesh*), quando estatística de grãos será feita por meio de mais tempos de coleta ou a utilização de *spinner*, sistema giratório horizontal da amostra que viabiliza a coleta de maior área iluminada, aumentando a intensidade dos picos e tornando a coleta mais representativa.

6.4.2 Largura à meia altura (FWHM – *Full width at a half maximum*)

Embora a intensidade seja um fator fundamental na difratometria de raios X pelo método pó, a facilidade de interpretação é invariavelmente dependente da resolução do padrão difratométrico. Um difratograma composto por linhas largas e sobrepostas e *background* alto e variável, se torna muito mais difícil de interpretar quando comparado com espectros com linhas bem definidas e *background* baixo e plano (BISCH; POST, 1989).

A definição do pico é resultado de diferentes contribuições decorrentes de múltiplas convoluções¹⁰. A forma do pico pelo Teorema do Limite Central¹¹ se aproximaria de uma distribuição normal se os picos gerados pela difração de raios X não possuíssem formas assimétricas e caudas maiores do que as similares gaussianas (YOUNG, 1995).

Os parâmetros que regem a função da largura à meia altura do pico (FWHM – *full width at a half maximum*) estão relacionados com a intensidade e posição do pico e estão representados pela Figura 35. O I_{max} é a altura máxima do pico, porém não deve ser usado como medida de intensidade difratada; a área do pico (*peak area*) é, geralmente, considerada como a real intensidade do pico, uma vez que representa a soma de todos os nêutrons difratados. Os termos, LHS (*left hand side* – lado esquerdo) e o RHS (*right hand side* – lado direito), correspondem às metades das áreas por onde passa um eixo vertical na altura máximo do pico e refletem a simetria do pico. As extremidades dos picos quando próximos ao *background* são chamados de “tails”. Os valores de FWHM variam entre 0 e 1, quanto mais próximo do zero, melhor a relação largura à meia altura do pico (COCKCROFT; BARNES, 2016).

Figura 35 – Largura à meia altura de um pico

Fonte:(COCKCROFT; BARNES, 2016)

¹⁰ O processo de convolução é aquele o qual um produto de duas funções é integrado em todo espaço.

¹¹ Teorema do Limite Central diz que se extrairmos uma amostra suficientemente grande de uma população, a distribuição da média amostral é aproximadamente normal, isso nos permite calcular probabilidades para a média amostral (FISCHER, 2011).

Os programas mais utilizados para avaliação do perfil do pico incluem diferentes funções, como pseudo-Voigt, Pearson VII, Lorentzian e Gaussiana. Esta última é, possivelmente, a mais conhecida função de forma, uma vez que muitos processos físicos e químicos são regidos por estatísticas gaussianas.

Existem, pelo menos, três motivos distintos para determinação do formato do pico em um padrão difratométrico. Um relacionado com o refinamento das estruturas cristalinas, pelo método Rietveld; outro para determinação do tamanho de cristalito e seus defeitos estruturais; e mais um ainda para avaliar o desempenho de diferentes difratômetros de raios X.

A largura à meia altura do pico varia com 2θ , devido às condições instrumentais do equipamento, pelas variáveis definidas pelo operador, além das características físicas da amostra, como por exemplo, tamanho do cristalito, efeitos de microtensão, entre outros. Cameron e Armstrong (1988) observaram que, à medida que o passo angular é diminuído, os difratogramas tornam-se mais contínuos. No entanto, no passo angular de $0,05^\circ$ há uma diminuição da linha de base, indicando que tempo por passo maior definem melhor o pico e minimizam o ruído (YOUNG, 1995).

6.4.3 Análise quantitativa por difração de raios X

Os avanços tecnológicos, o desenvolvimento de softwares e processadores de dados computacionais robustos, tudo isso fez com que o método de Rietveld - que tem por base a simulação do perfil difratométrico, por meio das estruturas das fases que compõe uma amostra - ganhasse destaque. Permitiu que mais informações pudessem ser extraídas dos difratogramas, em que todo o padrão difratométrico pode ser analisado juntamente com as intensidades individuais de cada passo angular, permitindo o refinamento de estruturas cristalinas complexas e a determinação da proporção das fases presentes na amostra.

O método foi desenvolvido na década de 60 por Hugo Rietveld e tem como base a simulação de todo o difratograma, em que todos os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetro de cela e de perfil), as características cristalográficas e instrumentais são refinadas, ajustando um perfil calculado aos dados observados. Rietveld comparou o espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases, sendo essa comparação feita ponto a ponto

e onde as diferenças encontradas são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados (YOUNG, 1995).

A aplicação do método só é possível com a prévia identificação das fases presentes na amostra, além de dados difratométricos de boa qualidade. O ajuste é feito, visando minimizar as diferenças entre os difratogramas calculado e observado, sendo a quantidade minimizada no refinamento função residual S_y (eq. 6) dada por:

$$S_y = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{eq. 6}$$

sendo:

$W_i = 1/y_i$ – intensidade observada no i ésimo passo,

y_{ci} = intensidade calculada no i ésimo passo, e

$\sum$ é a soma sobre todos os pontos.

O melhor ajuste será conseguido para todos os y_i simultaneamente.

Parâmetros globais e específicos de cada fase e, parâmetros instrumentais que interferem no difratograma podem ser considerados, calculados e compensados durante o refinamento. Os parâmetros individuais para cada fase incluem:

- i. x_j , y_j e Z_j que são posições atômicas, B_j denominado parâmetro termal isotrópico e N_j que é o multiplicador de ocupação do átomo, todos para $j^{\text{iésimo}}$ átomo na cela unitária;
- ii. fator de escala, que corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado;
- iii. parâmetros de largura de perfil de picos (L e G);
- iv. parâmetros de cela unitária, que podem ser corrigidos pela Lei de Bragg, em que o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller;
- v. fator de temperatura global;
- vi. parâmetro termal anisotrópico individual;
- vii. orientação preferencial, se a orientação preferencial dos cristalitos é completamente aleatória, OP é igual a 1 para todas as orientações;
- viii. tamanho de cristalitos e micro-tensões (parâmetros de perfil de pico).

Parâmetros globais:

- i. zero do goniômetro (2θ -zero);
- ii. perfil instrumental;
- iii. assimetria do perfil;
- iv. linha de base (*background*), é função polinomial em 2θ ;
- v. comprimento de onda;
- vi. deslocamento da amostra, parâmetro de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro;
- vii. transparência da amostra, erro que ocorre porque os fótons incidentes de raios X penetram muitas camadas abaixo da superfície da amostra;
- viii. absorção (YOUNG, 1995).

McCusker *et al.* (1999) desenvolveu um guia de refinamento pelo método Rietveld, "*Rietveld refinamento guidelines*", em que são apresentados como cada parâmetro contribui para um refinamento satisfatório. Além disso gráficos ilustram diferenças entre o padrão calculado e o padrão observado permitindo ao leitor uma análise visual dos parâmetros que precisam ser aprimorados (Figura 36).

Figura 36 – Exemplo de desvios do perfil calculado e do observado para o mesmo pico e as características instrumentais ou de preparação

Fonte: (MCCUSKER et al., 1999)

A qualidade do refinamento é verificada, mediante indicadores numéricos estatísticos utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e na finalização, para verificar se o refinamento está sendo satisfatório. Cálculos como R- fator de estrutura (R_F), R- Bragg (R_B), R-perfil (R_P), R-esperado (R_e) podem ser avaliados, porém os mais utilizados são:

$$\begin{array}{l} R\text{-perfil} \\ \text{ponderado} \end{array} \quad R_{wp} = \left\{ \sum W_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2 / \sum W_i (y_i(\text{obs}))^2 \right\}^{1/2} \quad \text{eq. 7}$$

$$\begin{array}{l} \text{Goodness of} \\ \text{Fit} = \text{GOF} = S \end{array} \quad S = \left[S_y / (N - P) \right]^{1/2} = R_{wp} / R_e \quad \text{eq. 8}$$

sendo, I_K é a intensidade da reflexão de Bragg no final de cada ciclo de refinamento; obs, de observado; N é o número de parâmetros sendo refinados; P é o número de observações.

Matematicamente, o índice R_{wp} (*R-weighted pattern*) é o que melhor reflete o progresso do refinamento, isso porque tem no numerador o resíduo a ser minimizado. Bons resultados fornecem valores de R_{wp} na ordem de 2 a 10%, mas tipicamente se encontram entre 10 e 20%. Outro importante critério numérico é o “*goodness off it*” que deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, porém na prática valores menores que 5,0 refletem refinamentos otimizados (BISCH; POST, 1989; GOBBO, 2009; YOUNG, 1995).

Atualmente, diversos programas comerciais estão disponíveis no mercado e se referem normalmente a fornecedores de equipamentos de difração de raios X. Os mais conhecidos são *Topas* (Bruker), *HighScore Plus* (Panalytical), o *Siroquant* (CSIRO), do centro de pesquisa em Brisbane na Austrália e o GSAS (*General Structure Analysis System*), criado por Allen C. Larson e Robert B. Von Dreele, do Laboratório Nacional de Los Alamos, da Universidade da Califórnia.

6.4.4 Difração de raios X e a indústria do petróleo

Recentemente, a técnica de difratometria de raios X vem sendo utilizada por empresas prestadoras de serviço de *mud-logging*, com o objetivo de caracterizar mineralogicamente as rochas e identificar litologicamente a formação, dando suporte em tempo real às operações realizadas, durante a perfuração do poço (em tempo real). Sua utilização tem ganhado destaque, por diversos motivos, os mesmos já abordados no item 6.3.1.

Linhas de pesquisa atuais buscam avanços na aquisição de dados em tempo real, na própria unidade de *mud-logging*. A utilização de técnicas analíticas qualitativas e quantitativas, para o aprimoramento na aquisição dos dados, diminuição da subjetividade na avaliação das formações geológicas e na identificação dos minerais,

viabiliza a acurácia nas tomadas das decisões. Poucos artigos técnicos abordam esta questão e alguns estudos vêm sendo desenvolvidos em equipamentos portáteis, porém são abordados de maneira muito superficial (LOERMANS et al., 2011, 2012, MARSALA et al., 2011, 2012).

No mercado, além dos equipamentos de difração de raios X convencionais, de grande porte, utilizados em laboratório, empresas veem desenvolvendo equipamentos portáteis para utilização em campo, com desempenho analítico e funções de um grande equipamento, sendo fácil de transportar e exigindo uma infraestrutura mínima.

6.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA (*CLUSTER ANALYSIS*)

A análise por agrupamento (*cluster analysis*) é um recurso estatístico multivariado que facilita a análise de grande quantidade de dados, estabelecendo similaridades ou dissimilaridade entre os mesmos. Difere de outras ferramentas estatísticas por possibilitar a análise, quando o estudo encontra-se em fase inicial, podendo ser utilizada em diversas áreas do conhecimento (EVERITT et al., 2011; MANLY, 1944).

Existem diversos métodos de agrupamento matemático com finalidades bem distintas entre si, porém quando o interesse é verificar como as amostras se relacionam, ou seja, o quanto estas são semelhantes de acordo com diversas variáveis, utiliza-se a análise por agrupamento hierárquico (HCA). Cada amostra é definida, por meio de recursos matemáticos, como um ponto no espaço multidimensional descritas pelas variáveis (critérios subjetivos) escolhidas no estudo. Quando a amostra ocupa um ponto no espaço das variáveis, é possível calcular a distância deste ponto em relação a todos os outros, construindo uma matriz de correlação. A matriz de correlação passa por uma padronização e escalonamento de dados, para que o valor numérico de cada variável apresente média zero e variância igual a um (auto escalonamento), expressa como um número de desvios padrões da média, denominada *transformação z*.

Existem diversas maneiras de definir o agrupamento dos “indivíduos” no espaço multidimensional e, as mais comuns são: vizinhos mais próximos (*nearest neighbours*), vizinhos mais distantes (*furthest neighbour*), e média dos grupos (*group average*). O método *group-average* é o que melhor trabalha com os dados de difração de raios X (BARR; DONG; GILMORE, 2004a). Por exemplo, no método de

agrupamento utilizando o vizinho mais próximo, os grupos surgirão quando o valor da distância entre qualquer indivíduo do mesmo grupo atingir valor mais próximo, isso quando comparado a qualquer outro indivíduo pertencente a outro grupo (MANLY, 1944).

Não existe um método matemático melhor aceito para o cálculo das distâncias da análise de agrupamento. Diferentes métodos podem ser utilizados, como por exemplo, a distância de Mahalanobis, Chebishev, Manhattan, Minkowsky. Porém, a medida matemática que mais satisfaz o agrupamento pelo método hierárquico é a distância euclidiana, sendo a mais frequentemente utilizada para variáveis quantitativas. O cálculo da distância baseia-se no teorema de Pitágoras, uma interpretação geométrica, podendo ser calculada pela equação (eq. 9):

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^p (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad \text{eq. 9}$$

sendo, x_{ik} é o valor da variável x_k para o indivíduo i e x_{jk} é o valor da mesma variável para o indivíduo j . Quando repetido até que todos os pontos sejam agrupados em um só ponto, o dendrograma é construído (Figura 37). O dendrograma é a representação mais utilizada no método de agrupamento hierárquico, pois além da sequência de agrupamentos, apresenta similaridade com que os agrupamentos são formados.

Figura 37 – Dendrograma, onde no eixo horizontal estão os padrões difratométricos e o eixo vertical representado pelo índice de similaridade

Fonte: (Autor, 2017)

A análise por agrupamento hierárquico interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendrograma em que as amostras semelhantes, de

acordo com as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. Os dendrogramas são interpretados da seguinte maneira, quando menor for a distância entre os pontos, maior a semelhança. O eixo horizontal representa as diversas amostras, já que o eixo vertical é representado pelo índice de similaridade, calculado pela seguinte equação (eq. 10):

$$S_{ij} = 1 - \frac{d_{ij}}{d_{m\acute{a}x}} \quad \text{eq. 10}$$

sendo, d_{ij} é a distância entre os pontos i e j e $d_{m\acute{a}x}$ é a distância máxima entre qualquer par de pontos. Os dendrogramas representam a similaridade entre pares de amostras (ou grupos) em uma escala que vai de um (identidade) a zero (nenhuma similaridade) (MOITA NETO; MOITA, 1998).

Modernos equipamentos de difração de raios X possuem uma ferramenta de análise de *cluster* projetado para processar e analisar os dados de difração de raios X, utilizando o método pó. A análise por agrupamento pode levar em considerações variáveis, como a posição dos picos difratados e as respectivas intensidades difratadas, resultando não somente no agrupamento de assembleias mineralógicas, como também na proporção dos minerais presentes.

Além disso, é possível a identificar o difratograma de raios X mais representativo e o menos representativo de cada grupo. Isso é possível, pois após importação por completo dos padrões difratométricos, cada um dos padrões é comparado com todos os outros presentes, usando uma mistura do coeficiente de Sperman, Pearson, Kolomgorov-Smirnov e correlação dos picos. Uma média ponderada desses coeficientes é utilizada como uma medida geral dessa correlação, e as menores distâncias quando comparada a todas as amostras do grupo é tida como a mais representativa (BARR; DONG; GILMORE, 2004a).

O PolySNAP apresenta, ainda, a escala multidimensional métrica em 3D (*Three-Dimensional Metric Multidimensional Scaling* – 3DMMS), que reescreve as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo e pode ser utilizada com o objetivo de tornar a análise dos dados ainda mais pertinente. Essa ferramenta faz uso das distâncias entre objetos calculados, a partir da matriz de correlação (Euclidiana) e produz uma representação espacial tridimensional das amostras. Cada ponto que aparece nesta representação espacial corresponde a um padrão difratométrico, em

que quanto mais próximo estiver um ponto do outro, mais semelhantes são os padrões difratométrico e quanto mais distante um ponto estiver do outro, menor grau de similaridade é observado (Figura 38) (BARR; DONG; GILMORE, 2004b).

Figura 38 – Gráfico de escala multidimensional métrica (3DMMS), cada esfera representa um único padrão difratométrico e seu respectivo grupo (cores)

Fonte: (Autor, 2017)

Devido ao grande número de amostras geradas, durante a perfuração de um poço de petróleo, para análise mineralógica e química, a análise multivariada por agrupamento representa uma ferramenta estatística interessante, porém não se tem conhecimento do seu uso para amostras de cascalho de perfuração. A conjunção desses parâmetros com a distribuição espacial das amostras coletadas pode definir a variabilidade e as características faciológicas de intervalos estratigráficos em bacias sedimentares.

6.6 ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

A distribuição de tamanho de partículas reflete a variedade de partículas com diferentes tamanhos, segundo algum critério de definição de tamanho para partículas irregulares (maior ou menor comprimento, largura da partícula, diâmetro da esfera com área equivalente, dentre outros). Normalmente é expresso em um gráfico de distribuição ou distribuição acumulada. Existem diversos métodos para análise de tamanho de partícula, o método específico escolhido deve levar em consideração as informações requeridas e as propriedades físicas e químicas da amostra.

6.6.1 Análise dinâmica de imagens

Tamanho e forma de partículas são conceitos distintos e fazem parte da propriedade textural dos grãos. O tamanho é referência métrica externa que determina a magnitude absoluta do grão, já que a forma representa medidas relativas e estabelece sua geometria. A distribuição de tamanho e forma influencia e classifica outras propriedades físicas importantes do sedimento, tais como porosidade, permeabilidade e rugosidade da superfície que fornecem informações importantes sobre sua origem e diagênese, além, é claro, de informações relacionadas ao empacotamento de partículas (MACHADO, [s.d.]).

Diversos métodos e equipamentos podem ser utilizados na determinação da distribuição de tamanho de partículas e sua escolha é baseada no tamanho das partículas, da possibilidade de dispersão em meio aquoso e se há necessidade de fracionamento da amostra. Fazem parte dos sistemas de análise granulométrica o peneiramento (seco ou úmido), a elutrição (*cyclosizer* – úmido), a sedimentação (úmido), a microscopia óptica (seco ou meio líquido), a microscopia eletrônica (seco) e o espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS) (SYVITSKI, 1991).

O surgimento recente de equipamentos de análise dinâmica de imagens viabiliza a caracterização dos parâmetros geométricos, por meio de uma análise de imagens por fluxo de partículas, possibilitando a análise de dezenas de milhares de partículas em poucos minutos. Esta técnica é regulamentada pela norma ISO 13322-2/06, sendo mais precisa e representativa, com excelente reprodutibilidade. No mercado, existem alguns equipamentos que realizam esse tipo de análise, entre eles podemos citar o QICPIC (Sympactec¹²), CAMSIZER (Retsch Technology¹³), CPA (Haver & Boecker¹⁴), RapidVue (Beckman Coulter¹⁵).

O CAMSIZER é um equipamento óptico-eletrônico utilizado para análise da distribuição do tamanho de partícula (*Particle Size Distributions* – PSD), formato e esfericidade, por meio da análise dinâmica de imagens (2D). Seu funcionamento é

¹² <https://www.sympactec.com/EN/ImageAnalysis/QICPIC-R.html>

¹³ <http://www.retsch-technology.com/rt/products/dynamic-image-analysis/>

¹⁴ <http://www.haver-partikelanalyse.com/en/photo-optical-particle-analysis/haver-cpa-models/>

¹⁵ <https://www.beckmancoulter.com/wsrportal/bibliography?docname=br-1.pdf>

relativamente simples: a amostra é transportada para zona de medição, por meio de um alimentador vibratório onde as partículas caem por uma área com uma fonte de luz LED (90 Hz) e duas câmaras digitais captam as imagens, sendo processadas pelo software do equipamento. As imagens captadas pelas câmaras (mais de 60 imagens por segundo) são combinadas por meio de algoritmos que analisam as imagens e transformam as informações em dados numéricos de tamanho e forma de partículas (Figura 39).

Figura 39 - Princípio de funcionamento do analisador de imagem por fluxo dinâmico, onde as partículas caem através da luz de LED e câmaras captam as imagens

Fonte: (RETSCH, 2011)

O CAMSIZER possui duas versões, com limites analíticos diferentes, CAMSIZER-L, que realiza análises de amostras em queda livre (material seco) e possui limite analítico entre 30 μm e 30 mm; e o CAMSIZER-XT, que opera com material seco (queda livre ou a jato – ar comprimido) e também em meio aquoso com alcance de 1 μm a 3 mm.

A análise morfológica realizada pelo CAMSIZER leva em consideração diversos parâmetros, sendo os principais: diâmetro mínimo (x_{min}), área equivalente ($x_{\text{área}}$) e diâmetro de Feret máximo (Fe_{max}), ilustrados na (Tabela 5).

Tabela 5 - Parâmetros considerados em medidas de tamanho de partículas por análise de imagens

<p>$x_{\text{área}}$ = diâmetro de uma partícula calculada pela projeção (2D) da área da partícula</p>
<p>$x_{\text{c min}}$ = menor valor dentre os diâmetros máximos considerando as distintas orientações (parâmetro que mais se aproxima do peneiramento e considera as distintas orientações das partículas; seria a “largura” da partícula)</p>
<p>$x_{\text{fe max}}$ = diâmetro máximo de Feret que consiste na maior distância entre duas retas paralelas que tangenciam a partícula</p>

A determinação da distribuição de tamanho de partícula é feita por meio de um algoritmo que faz uma ponderação por volume, calculada pela projeção da partícula em 2D, utilizando a equação $x_{\text{área}}$:

$$x_{\text{área}} = \sqrt{\frac{4(\text{área da partícula})}{\pi}} \quad \text{eq. 11}$$

A relação de aspecto é de fácil visualização e possibilita a caracterização da forma anisotrópica da partícula, e são calculadas baseadas na equação de b/l , razão entre o menor e maior diâmetro das partículas (eq. 12), e a esfericidade (SPHT – *Sphericity*) (eq. 13). Quanto menores os valores de b/l , mais alongadas serão as partículas e quanto mais próximos de 1, mais próximos de uma esfera serão. A interpretação da esfericidade leva em consideração a angulosidade da partícula, a irregularidade do seu perímetro projetado, isto é, o seu arredondamento. Quanto mais próxima de 1, mais uniforme será a superfície da partícula (Figura 40) (PARK, 2013).

$$b/l = \frac{x_{\min}}{Fe_{\max}} \quad \text{eq. 12}$$

$$SPHT = \frac{4\pi(\text{área da partícula})}{(\text{perímetro da partícula})^2} = \text{circularidade}^2 \quad \text{eq. 13}$$

Figura 40 - Relação entre b/l e a esfericidade medidas pelo equipamento

Fonte: (HAWLITSCHKEK, 2014)

Os parâmetros de forma, relação entre b/l e $SPHT$, variam entre 0 e 1. Desse modo, o impacto de pequenas variações na forma das partículas representa um aumento significativo no alongamento da partícula.

6.6.2 Espalhamento de luz a laser

A técnica espalhamento em baixo ângulo de luz a laser (LALLS – *low-angle laser light scattering*) é um dos métodos mais comumente utilizado para a medida dos tamanhos de partícula e distribuição de tamanho na faixa de 0,1 μm até 2000 μm e está de acordo com a ISO 13320 de 2009. É considerada uma técnica popular devido à sua ampla faixa dinâmica, à sua precisão, além de facilidade do seu uso e sua adaptabilidade para amostras de várias formas.

As medidas de faixa granulométrica são feitas por meio da exposição da amostra a um feixe de luz, em que são observados os padrões angulares da luz

espalhada pelas partículas de tamanhos diferentes (Figura 41). Os padrões produzidos são bem característicos do tamanho da partícula, e uma análise matemática desses padrões de espalhamento de luz fornece uma medida exata e reproduzível da distribuição de tamanho (HOLLER, 2009).

O feixe de um laser de onda contínua é colimado e passa através da amostra, ocorrendo o espalhamento a partir das partículas. O feixe é focado em um arranjo de detectores, em que o padrão do espalhamento é medido como um padrão de difração. O padrão de espalhamento é, então, analisado de acordo com os modelos teóricos para fornecer a distribuição do tamanho de partículas.

Figura 41 – Princípio de funcionamento dos equipamentos de espalhamento em baixo ângulo de luz a laser

Fonte: (RAWLE; KIPPAX, 2009)

A maioria dos equipamentos comerciais usam modelos ópticos em seus softwares de análise, que se baseiam em duas teorias distintas: difração de Fraunhofer, que considera as partículas transparentes, esféricas e muito maiores do que o comprimento de onda do feixe incidente; e a teoria de Mie, que inclui os efeitos da luz transmitida e absorvida, fornecendo uma solução completa para o problema do espalhamento da luz por uma esfera, pois considera as partículas como objetos finitos em que os centros de espalhamento são encontrados em várias regiões das partículas.

Os equipamentos de espalhamento em baixo ângulo de luz a laser, geralmente contam com uma série de acessórios, através dos quais é feita a passagem da amostra pelo feixe de laser, seja em meio líquido ou a seco. Os acessórios são escolhidos em função das características da amostra a ser analisada e das condições de execução do ensaio.

6.6.3 Análise de tamanho e forma de partícula na indústria de petróleo

Na indústria do petróleo, a distribuição de tamanho e forma de partículas dos cascalhos de perfuração se mostram importantes em diferentes etapas da perfuração de um poço de petróleo, na caracterização da formação geológica, na interação da broca de perfuração, da formação litológica, entre outros (YI et al., 2013). Trabalhos como de HOGG; MITCHELL; YOUNG (1996) e BABAK; RESNICK (2014), por exemplo, fazem a relação entre o tamanho e forma das partículas dos cascalhos de perfuração, com os dados gerados pela ferramenta de perfilagem do poço em tempo real que estima porosidade (LWD), com a finalidade de aferir dados de permeabilidade, permitindo uma melhor decisão sobre a trajetória do poço a fim de garantir melhores níveis de produtividade de hidrocarboneto. Além disso, avaliam a presença de argilo-minerais e a sua cimentação, compactação e diagênese.

Outra aplicabilidade da análise de distribuição de tamanho e forma de partículas, na indústria do petróleo, relaciona-se com técnicas para o controle de areia no poço e o dimensionamento das telas utilizadas no fundo do poço (FISCHER; VINING; CONSTIEN, 2016; ZHANG et al., 2015). Estudos sobre o comportamento reológico do fluido de perfuração (ASGHARI; ESMAEILZADEH, 2014), se mostrou eficiente no controle de danos à formação (DORMAN et al., 2015; MOHAMED, 2011). Há ainda o trabalho de Watts *et al.* (2010) sobre a perda de circulação (WATTS et al., 2010).

A análise de distribuição e forma de partículas do cascalho proveniente da perfuração é de extrema importância, pois auxilia na detecção de anormalidades durante a perfuração, como perda de circulação, desmoronamento do poço, alargamento do poço, acúmulo de cascalho no poço, entre outros. A detecção de fragmentos de formato e tamanho característico, assim como a observação de aumento no retorno do cascalho de perfuração, são indicativos claros desses tipos de anormalidades. Porém verifica-se escassez de estudos científicos no que se refere ao uso de análises granulométricas automatizadas e sua eficiência (TAVARES, 2006).

7 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são abordadas as etapas metodológicas do estudo, envolvendo a aquisição de 164 amostras de calha da Bacia de Santos, a preparação das mesmas e as técnicas analíticas aplicadas.

Sumariamente, as atividades englobam:

- seleção das amostras de cascalho de perfuração;
- amostragem e preparação das amostras para as análises;
- determinação da composição química das amostras por fluorescência de raios X;
- determinação de grupos de amostras com similaridades mineralógicas, por análise estatística multivariada (*cluster analysis*);
- caracterização dos grupos mineralógicos identificados: identificação e quantificação de minerais por difração de raios X e determinação da forma e tamanho das partículas por análise de dinâmica de imagens;
- avaliação de procedimentos e equipamentos de difração de raios X a ser possivelmente aplicados na sonde de perfuração de petróleo.

Os procedimentos laboratoriais foram desenvolvidos nas dependências do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica, da Universidade de São Paulo.

7.1 AMOSTRAS ESTUDADAS

Foram selecionadas amostras de fragmentos de rochas de perfuração (amostras de calha) de um poço pioneiro, pertencente à bacia de Santos, no polígono do Pré-Sal. O campo selecionado tem área de 738 km² e está localizado a aproximadamente, 170 km do litoral do Rio de Janeiro, em lâmina d'água entre 1050 e 1750 m. O poço selecionado para o estudo faz parte do acervo de dados públicos (fora do período de confidencialidade), divulgado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) de acordo com a Resolução ANP nº 1 (2015).

O acervo dispõe do perfil de acompanhamento geológico da perfuração do poço (Anexo A) e dos seguintes parâmetros: peso sobre a broca (kb/s), torque da coluna de perfuração, rotação por minuto da coluna de perfuração (rpm), taxa de

penetração da perfuração (min/m), detector de gás (UGT – unidade de gás total), profundidade (m), avanços diários por profundidade, litologia presente e o percentual, indícios na fluorescência, descrição litológica/ tipo de formação, composição do fluido de perfuração utilizado por profundidade. Na perfuração do poço em estudo foi utilizado fluido à base água, catiônico, tratado com polímeros e salgado com KCl e alguns trechos foram utilizados fluído a base óleo, além de brocas tipo PDC e tricônicas.

Foram selecionadas 164 amostras, ao longo do intervalo de profundidade entre 2.328 m e 5.493 m do poço, não tendo atingido o reservatório por ocorrência de *kick*. A seleção das amostras foi baseada na heterogeneidade e variação de características no perfil de acompanhamento geológico do poço, tais como aumento do tempo à penetração a broca, aumento da detecção de gás total, constatação do topo da formação, entre outros. O inventário das amostras selecionadas está no Apêndice A. Neste trabalho, as amostras são identificadas de acordo com a sua respectiva profundidade.

Nos intervalos selecionados, foram amostradas, aproximadamente, 100 gramas por amostra, buscando a obtenção de material representativo do total da amostra inicial (de 200 a 400 g). De maneira geral, as amostras se apresentam com coloração semelhante (bege a acinzentadas) e granulometria fina (submilimétrica); uma das amostras apresenta um nível de contaminação de material não mineral (aparentemente por óleo), mostrando coloração escura (preta), bem discrepante, das demais, como observado na Figura 42.

Figura 42 – Amostra de cascalho de perfuração

Alguns exemplos de critérios de seleção de amostras estão apresentados na Figura 43. Entre os intervalos 2.400 m e 2.500 m, por exemplo, há uma região com aumento da detecção de gás total (UGT), sendo selecionadas as amostras nas profundidades 2.421 m, 2.433 m e 2.454 m. No intervalo de troca da broca de perfuração (entre 4.950 m e 5.000 m) foram coletadas as amostras 4.956 m, 4.974 m, 4.983 m, 4.986 m e 5.001 m. Já no intervalo em que consta uma heterogeneidade litológica significativa (5.050 m e 5.070 m) foram coletadas as amostras 5.046 m, 5.049 m e 5.067 m.

Figura 43 – Perfil de acompanhamento geológico (exemplo para o intervalo entre 2.400 e 2.480 m de profundidade)

7.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Figura 45 está ilustrado o fluxograma de preparação, amostragem e as técnicas analíticas utilizadas nas amostras de cascalho de perfuração.

Figura 45 – Fluxograma de preparação e amostragem do cascalho de perfuração

Fonte: (Autor, 2017)

A preparação das amostras foi constituída pelas seguintes etapas:

- secagem em estufa a 40^o por 24 horas, e em seguida armazenadas em um ambiente fechado para prevenir contaminação e evitar ganho de umidade;
- desagregação em peneira de malha 8# Tyler (2,36 mm);
- amostragem para obtenção de alíquotas representativas utilizando um divisor de amostras de calhas rifladas (tipo Jones), constituído por uma série de calhas de aço inoxidável, inclinadas e de mesma abertura;

As alíquotas de cada amostra foram inicialmente encaminhadas para as análises de fluorescência de raios X e análise estatística multivariada considerando dados de difração de raios X; posteriormente, e de acordo com os resultados inicialmente obtidos, algumas amostras foram encaminhadas para análise dinâmica de imagens e para os estudos de avaliação de procedimentos e equipamentos de difração de raios X.

7.3 ANÁLISES QUÍMICAS

As análises químicas foram realizadas segundo procedimentos abaixo descritos, considerando controle através de análise de amostras duplicadas. A preparação das 164 amostras foi constituída pelas seguintes etapas:

- secagem das amostras em estufa a 110° C;
- pulverização de 10 gramas de amostra, em moinho de disco e anéis oscilantes HSM-250P (Herzog) por 5 minutos, utilizando recipientes de moagem em carbeto de tungstênio, reduzindo a granulometria <20 µm.
- preparação de pastilhas fundidas com massa controlada por balanças analíticas de quatro casas decimais AE 200 (Mettler) por fusão a gás por 20 minutos, em equipamento Fluxy 10 (Claisse) com três queimadores e com adição de tetraborato de lítio como fundente.
- depois de preparadas, as pastilhas foram colocadas em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi) para a secagem prévia à leitura no espectrômetro de fluorescência de raios X.

A composição química das amostras foi determinada por análise quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), em pastilhas fundidas com tetraborato de lítio anidro¹⁶, na calibração ROC-1 (Rochas), por comparação com materiais de referência certificados. Foram analisados os dez maiores elementos de rochas: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂ e P₂O₅. A determinação da perda ao fogo (perda por calcinação) foi realizada a 1.020°C por 2 horas. As análises foram realizadas no equipamento S8 TIGER da empresa Bruker, utilizando software SPECTRA^{Plus}. Adicionalmente, análises semiquantitativas de elementos

¹⁶ Tetraborato de Lítio 35,3 % é uma mistura eutética, compostos ou elementos químicos, em uma determinada proporção na qual o ponto de fusão é o mais baixo possível.

foram efetuadas para a determinação dos teores de bário e enxofre em amostras específicas.

7.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA E MINERALÓGICA

A análise estatística multivariada (*cluster analysis*) considerou dados de difração de raios X (DRX) para a definição de grupos de amostras, com similaridades mineralógicas (agrupamento de difratogramas).

Inicialmente, as 164 amostras foram preparadas adequadamente e difratogramas de raios X foram coletados conforme descrição abaixo:

- pulverização das amostras com aproximadamente 10 gramas, utilizando moinho planetário, Pulverizette 5 (Fritsch), com placas de aço de volume 300 mL, com bolas de aço (4 com diâmetro de 20 mm e 3 com diâmetro 30 mm), em intensidade de 7 e durante 10 min.
- prensagem manual de pastilhas, em suportes vazados da Panalytical, utilizando-se do método *backloading* (Figura 46).

A coleta dos difratogramas foi efetuada em um equipamento D8 ENDEAVOR da empresa Bruker, com detector LYNXEYE XE (1D mode), com detector sensível a posição (PSD 4,112°), trocador automático, com *spinner* (rotação da amostra), raio do goniômetro de 200,5 mm, uso de Fenda *soller* (abertura 2.3°) e divergente antiespalhamento automática (abertura 2.3°) com iluminação fixa de 10 mm, faca motorizada e filtro de Ni, com as seguintes configurações: tubo de Cobre (comprimento de onda 1,54 Å), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, ângulo inicial de 2° e ângulo final de 70° (2 θ), com passo angular de 0,02°, tempo por passo 0,20 s e tempo total de análise de 640 s.

Figura 46 – Prensagem das amostras já pulverizadas para análise de DRX, (a) materiais necessários, (b) uniformização da amostra no porta-amostra, (c) prensagem, (d) nivelamento da amostra, (e) amostra nivelada para encaixe da parte de trás do porta-amostra, (f) amostras prensadas

Fonte: (Autor, 2017)

7.4.1 Análise estatística multivariada

O emprego da análise estatística multivariada (*cluster analysis*) foi utilizado para a definição de grupos de amostras com similaridades mineralógicas (agrupamento de difratogramas semelhantes), permitindo a identificação de amostras representativas da variabilidade mineralógica observada dentre as 164 amostras.

Esta análise foi realizada por meio de um programa computacional PolySNAP V3 incorporado ao *software* DIFFRAC.EVA da Bruker. A definição dos agrupamentos foi efetuada de modo hierárquico e levando em conta o perfil, a posição e a intensidade dos picos difratados, refletindo os diferentes minerais e suas proporções presentes

nas amostras. Os principais parâmetros empregados no agrupamento encontram-se ilustrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Principais parâmetros utilizados para análise de agrupamento

Tratamento	<i>Allow x-shift</i> ¹⁷ e <i>Check for amorphous</i> ¹⁸
Fonte de dados	Perfil difratométrico + Picos
Figura de mérito	Posição + Intensidade dos picos
Threshold (Limiar)	5%
Condições do agrupamento	
Medida de distância	Euclidiana
Método de agrupamento	Average Link – média das distâncias
Cut-off inicial (manual)	0,063

Fonte: (Autor, 2017)

A escolha inicial do *cut-off* se deu por meio da análise crítica do dendrograma, das distâncias Euclidianas entre os grupos e do número de agrupamentos formados. O programa identificou as amostras representativas de cada agrupamento, e apenas estas amostras foram submetidas aos estudos seguintes.

7.4.2 Identificação e quantificação mineralógica por difração de raios X

Estabelecidas as amostras representativas de cada grupo a partir da análise estatística multivariada, deu-se início a identificação e a quantificação das fases presentes em cada uma delas.

Para a identificação das fases foi utilizado o software DIFFRAC. EVA V4.2, da empresa Bruker, por meio da comparação do difratograma das amostras, com o banco de dados do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*. Tratamentos específicos de glicolagem e calcinação foram efetuados para correta definição das variedades de argilas presentes.

¹⁷ *Allow x-shift*: corrige por meio de equações pequenos deslocamentos nos padrões difratométricos causados por variações de altura na preparação das amostras, por exemplo (BARR; DONG; GILMORE, 2004a).

¹⁸ *Check for amorphous*: monitora e estabelece padrões difratométricos que apresentam características amorfas (BARR; DONG; GILMORE, 2004a).

A quantificação das fases identificadas foi realizada pelo refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld, utilizando o software Topas, da empresa Bruker. Primeiramente, a escolha das estruturas condizentes com as fases identificadas considerou o banco de dados “*TOPAS Structure Database*” da Bruker, no formato *.STR, que contém todas as informações (micro) estruturais relevantes, como informações químicas e bibliográficas, informações cristalográficas (grupo espacial, parâmetros de célula unitária, coordenadas atômicas, fatores de temperatura), entre outras.

A escolha das estruturas foi feita, conforme as fases identificadas a partir dos bancos de dados, citados anteriormente. As seguintes estruturas foram identificadas e selecionadas: quartzo, albita, calcita, microclínio intermediário, muscovita, barita, gipsita, pirita, clinoptilolita, clinocloro, tridimita, hornblenda, lizardita, analcima, prehnita, diopsídio, forsterita e caulinita.

Após a escolha das estruturas, uma sequência padronizada de parâmetros de refinamento se mostrou fundamental para uma quantificação mais precisa, principalmente devido à grande quantidade de fases presentes e a sua complexidade. O refinamento dos difratogramas seguiu as seguintes etapas:

1. Arquivo *RAW inserido;
2. Carregando informações:
 1. perfil de emissão da fonte de raios X (*Emission Profile*): Cuka5.lam;
 2. ajuste *do Background*: polinômio de Chebychev de quinta ordem configurações instrumentais (*Instrument*);
 3. correções: erro de deslocamento da amostra (*sample displacement*) e fator de polarização Lorentz (*LP fator*) usando o ângulo do monocromador de $26.4^\circ(2\theta)$;
3. Carregadas as informações STR(s), foram inseridas todas as estruturas das fases presentes na amostra;
4. As primeiras estruturas a serem refinadas foram as fases que se apresentavam em maior porcentagem. Em seguida, as fases com os menores constituintes, seguindo a seguinte ordem de refinamento:
 1. fator de escala e cela unitária de cada estrutura;
 2. orientação preferencial (hkl);
 3. beq., para ajuste das intensidades dos picos;

4. e quando necessário, o parâmetro “*Crystal size L* e *G*, relacionados com a abertura dos picos.

A qualidade dos resultados foi avaliada pelos índices estatísticos GOF e R_{wp} , levando também em consideração a qualidade do gráfico diferencial gerado durante o refinamento. Os resultados obtidos foram avaliados em associação com os resultados das análises químicas (FRX).

7.5 ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

As amostras representativas de cada grupo, definidas a partir da análise estatística multivariada, foram também analisadas no equipamento óptico-eletrônico de análise dinâmica de imagens, Camsizer® Retsch, segundo procedimento descrito pela norma ISO 13322-2/2006, para obtenção de curvas de distribuição de tamanho de partículas, formato e esfericidade.

O material foi colocado no amostrador automático e transportado para uma zona de medição, por meio de um alimentador vibratório. As partículas dos cascalhos de perfuração, por modo de queda livre, tiveram sua imagem capturada por uma fonte de luz LED e duas câmeras, as imagens foram processadas pelo software do equipamento.

Para obtenção de resultados estatisticamente representativos, as amostras foram previamente pesadas e peneiradas em peneira de malha 35# Tyler (0,50 mm). A fração passante em 0,50 mm foi pesada e analisada a seco, em queda livre, pelo equipamento Camsizer-XT (adequado ao intervalo de tamanho de partículas entre 1µm a 3 mm), enquanto que a fração retida em 0,50 mm foi pesada e analisada a seco, em queda livre, pelo equipamento Camsizer-L (adequado ao intervalo de tamanho de partículas entre 30 µm a 30 mm), seguindo o procedimento descrito pela norma ISO 13322-2/ 2006.

O resultado final da distribuição de tamanho de partículas, formato e esfericidade das amostras foi alcançado a partir da composição dos dados obtidos das frações e respectivos balanços de massa.

Embora a análise de imagens dinâmicas forneça diferentes informações de distribuição de tamanho de partículas, neste trabalho foi utilizado o parâmetro xc_{min} ,

o que mais se aproxima de resultados de peneiramento e que considera as distintas orientações possíveis das partículas.

7.6 AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS E EQUIPAMENTOS DE DRX

Ensaio de difração de raios X em equipamentos de bancada foram efetuados para a avaliação da viabilidade de utilização desta ferramenta durante a etapa de perfuração de um poço de petróleo na sonda de perfuração ou MODU.

As atividades visaram definir e avaliar procedimentos de preparação de amostras (tempo e qualidade da etapa de pulverização e possíveis erros de amostragem) e a sua interferência em um padrão difratométrico, e comparar difratogramas obtidos em dois distintos difratômetros de bancada disponíveis no mercado: Olympus e D2 *Phaser*. Paralelamente, as análises foram também efetuadas no equipamento D8 Endeavor (laboratorial) com a intenção de se comparar resultados gerados em equipamentos de bancada e o equipamento laboratorial; a comparação desses resultados foi efetuada baseando-se no cálculo de parâmetros de largura à meia altura de picos (FWHM - *full width at half maximum*).

Os ensaios efetuados para a avaliação dos procedimentos de preparação de amostras foram efetuados nas amostras representativas, definidas a partir da análise estatística multivariada, enquanto que os ensaios de obtenção de difratogramas em diferentes difratômetros foram executados em uma amostra de padrão de zinco.

As seguintes etapas foram realizadas:

- simulação da preparação das amostras tal como efetuada na sonda de perfuração, com controle de tempo de pulverização e da granulação da amostra (por peneiramento);
- análise da distribuição granulométrica do material pulverizado por espalhamento a laser de baixo ângulo;
- análise do erro fundamental de amostragem;
- coletas de difratogramas em diferentes difratômetros: equipamento de bancada com tubo de cobalto (Olympus), equipamento de bancada com tubo de cobre (D2 *Phaser*) e equipamento de laboratório com tubo de cobalto (D8 Endeavor);

- determinação de parâmetros de largura à meia altura, o FWHM (*full width at half maximum*) de amostras de padrão de zinco;

7.6.1 Preparação das amostras

Procedimentos laboratoriais para preparação das amostras para a análise de difração de raios X em equipamentos de bancada foram definidos considerando práticas viáveis de serem aplicadas em um ambiente de perfuração.

Na sonda de perfuração, as etapas de preparação das amostras para coleta dos difratogramas de raios X (pulverização) geralmente seguem as instruções do fabricante do equipamento utilizado e de modo manual (almofariz de ágata), conforme informação obtida informalmente com técnicos da área. Portanto, para o devido trabalho, foram seguidas as instruções de pulverização sugeridas pelo fabricante do equipamento BTX^{IM} - empresa Olympus, que define que 100% da massa da amostra esteja passante na peneira de malha 100# Tyler (0,150 mm).

As alíquotas das amostras representativas, previamente arquivadas foram retomadas para dar andamento ao estudo, seguindo as seguintes etapas (Figura 47):

- Homogeneização, amostragem e pulverização em almofariz de ágata, com controle de tempo de no máximo 6' (tempo médio utilizado em uma sonda de perfuração, conforme conversas informais com profissionais da área técnica); este tempo é insuficiente para pulverização de toda massa amostrada (aproximadamente 30 gramas, introduzida aos poucos no almofariz) na granulometria abaixo da indicada pelo fabricante do equipamento de bancada BTX^{IM} da empresa Olympus (malha 100# Tyler).
- Após a pulverização, as amostras foram peneiradas a seco e as frações passantes em malha 100# (objeto de estudo na sonda de perfuração) foram pesadas e amostradas em divisor de amostras de calhas rifladas para obtenção de alíquotas de 5 gramas separadas para análise de difratometria de raios X no equipamento de bancada BTX^{IM} da empresa Olympus; e alíquotas de 30 gramas para análise de difratometria de raios X no equipamento de bancada D2 *Phaser* da empresa Bruker. A alíquota de 30 gramas também foi analisada no equipamento D8 Endeavor (laboratorial), para comparativo das possíveis diferenças

entre os equipamentos. As coletas dos difratogramas foram feitas em triplicatas, utilizando a mesma configuração.

- As frações retidas na malha 100# (150 μm) tiveram suas massas pesadas (Apêndice B), e em caráter exploratório foram analisadas em lupa, pulverizadas em moinho planetário e também encaminhadas para análise de difração de raios X.

Figura 47 – Procedimento de amostragem passante na peneira 150 μm

Fonte: (Autor, 2017)

7.6.2 Análise do tamanho de partículas nas diferentes pulverizações

Como discutido no capítulo 6, mais precisamente no 6.3, a granulometria do material em estudo pode interferir na qualidade dos resultados obtidos pela difratometria de raios X. Sendo assim, a técnica de espalhamento de luz à laser de

baixo ângulo foi empregada com o objetivo de avaliar a fração passante na peneira malha 100# Tyler (0,150 mm) das amostras pulverizadas em almofariz, objeto de estudo na sonda de perfuração. Paralelamente, a mesma fração foi também pulverizada em moinho planetário, para uma análise comparativa.

A análise da distribuição de tamanho de partículas foi determinada no equipamento da marca Malvern, modelo Mastersizer 2000, que permite realizar medidas de tamanho de partículas nos intervalos de 0,02 μm a 2,00 mm. O equipamento conta com uma série de acessórios, dos quais é feita a passagem da amostra pelo feixe de laser. Em função das características da amostra, os ensaios foram realizados na célula Hydro 2000MU, utilizando álcool isopropílico como meio dispersante das partículas.

7.6.3 Cálculo do erro fundamental da amostragem

O erro fundamental de amostragem S_{FSE}^2 foi utilizado para possibilitar a avaliação da representatividade das alíquotas analisadas pelos diferentes difratômetros de raios X.

O cálculo, baseado na fórmula de Gy (eq. 3), teve como base as massas quarteadas para coleta do difratograma em cada equipamento, como mostrado anteriormente na Figura 47. O M_L adotado para o equipamento BTX^{IM} foi de 5 g e para os equipamentos D2 *Phaser* e D8 Endeavor foi de 30 g. O M_s adotado é representado pelo volume aproximado de massa adequado a cada porta-amostra dos respectivos equipamentos, onde o M_s adotado para o BTX^{IM} foi de 0,02 g, o M_s do D2 *Phaser* foi de 1 g e do Endeavor 2 g na análise.

Os valores de d (tamanho máximo dos fragmentos), foi cálculo utilizando valores de D_{95} obtidos pela técnica de espalhamento de luz a laser de cada amostra; para f , o fator de forma, foi utilizado o valor indicado na literatura para maioria dos minerais (0,5); g , fator granulométrico, foi adotado o valor para materiais não calibrados (0,25); e para o l , fator de liberação, foi utilizado 0,5.

Para o cálculo do fator de mineralogia (eq.3), os valores adotados de λ_M e λ_G basearam-se nas densidades dos principais minerais presentes nas amostras, menor e maior valor; para a_L foi adotado o menor teor passível de ser detectado pela difratometria de raios X.

Para comparar as diferentes proporções de massa requerida entre os equipamentos utilizados, empregamos a equação abaixo:

$$S_{FSE}^2 = \frac{\left(\frac{1}{M_{sBTX}} - \frac{1}{M_{lBTX}}\right)}{\left(\frac{1}{M_{sDx}} - \frac{1}{M_{lDx}}\right)} \quad \text{eq. 14}$$

sendo, M_{sBTX} e M_{lBTX} são valores relacionados ao equipamento BTX^{IM} e os M_{sDx} e M_{lDx} são valores relacionados ao equipamento D2 *Phaser* e D8 *Endeavor*.

7.6.4 Análise da fração retida em malha 100# Tyler (0,150 mm)

As amostras pulverizadas em almofariz por aproximadamente 6' foram peneiradas em malha 100# Tyler (0,150 mm) adequando a granulometria para as coletas dos difratogramas de raios X no equipamento Olympus (apenas o material passante é analisado). O material retido na peneira, segundo informações obtidas informalmente com a equipe técnica, não seria objeto de estudo, apenas por não estar granulometricamente adequada a análise de DRX.

Neste trabalho, esta fração foi analisada em caráter exploratório em um estereomicroscópio marca Leica, modelo M165 C com câmera Leica MC 190HD e subsequentemente, foram pulverizadas em moinho planetário, prensadas utilizando o método *backloading* e submetidas à coleta de difratogramas.

Os difratogramas foram coletados no difratômetro X'Pert Pro, marca Panalytical e detector sensível à posição (PSD – X'Celerator). Adotou-se as seguintes configurações de coleta: tubo de Cu, 45 kV e 40 mA, monocromador no feixe difratado, fenda automática e máscara de 10 mm, filtro de níquel, ângulo inicial de 2,0° e ângulo final de 70° (2θ), com passo angular de 0,02°, tempo por passo 100 s e tempo total de análise de 3.120 s (56 minutos).

7.6.5 Coleta de difratogramas em diferentes equipamentos

Os estudos comparativos de difratogramas gerados em diferentes difratômetros, de bancada e laboratorial e com diferentes tubos de raios X, consideraram diferentes condições de análise (variação do passo angular e tempo de análise). As especificações de cada equipamento e procedimentos específicos de preparação de amostras estão apresentadas a seguir.

➤ *Difratômetro de bancada, de transmissão e com tubo de raios X de cobalto ($DBT_{Cobalto}$)*

A análise de difratometria de raios X das amostras representativas foi feita no Laboratório de Geoprocessamento do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, no equipamento BTX^{IM} Olympus, utilizando-se tubo de raios X de cobalto. O equipamento possui dimensões de 48,5x39,2x19,2 cm, pesando 14,5 Kg, com bateria de, aproximadamente, 4 horas de autonomia e sistema de resfriamento Peltier¹⁹, eliminando a necessidade de resfriamento externo. Possui preparação simplificada de amostra, que será ilustrada à frente, e utiliza massa de aproximadamente 20 mg para análise, previamente pulverizada e peneirada em malha 100# Tyler (0,150 mm).

Diversas possibilidades de configurações foram previamente analisadas e optou-se pela seguinte configuração: ângulo inicial de 5°, ângulo final de 55° (limite de detecção do equipamento), passo ângulo de 0,05° e 60 exposições, totalizando um tempo de coleta de 800 s. Após a primeira coleta do difratograma, o volume de amostra foi retomado, homogeneizado e mais duas novas preparações e coletas foram realizadas (três montagens diferentes da mesma alíquota), seguindo sempre a mesma metodologia.

A montagem da amostra para análise no $DBT_{Cobalto}$ seguiu os seguintes passos:

- Uma célula composta por duas janelas de polímero, uma interna e externa, além de um espaçador (Figura 48a) devem ser montadas para receber a amostra.
- Inserir a amostra, aproximadamente 20 mg, dentro da célula acoplada ao vibrador externo Figura 48b.
- Inserir o vibrador externo dentro do equipamento e dar início a coleta de dados.

A geometria do equipamento, difração de raios X por transmissão, permite uma fonte de raios X de baixa potência e uma pequena quantidade de amostra (Figura 49),

¹⁹ Sistemas de refrigeração com células de Peltier ou pastilhas termoelétricas são pequenas unidades que utilizam tecnologia de matéria prima condensada para operarem como bombas de calor, constituídas por um “sanduiche” de placas de cerâmicas recheado com pequenos tubos de telureto de bismuto (DING; AKBARZADEH; DATE, 2016)

onde o feixe de raios X atinge a amostra sendo difratado pelos planos atômicos, satisfazendo a lei de Bragg e formando cones de luz (YOUNG; FREEDMAN, 2007). A coleta do difratograma é feita por meio da vibração do local onde a amostra foi inserida, diminuindo a orientação preferencial dos minerais. O detector CCD permite medidas inteiras dos difratogramas em primeira instância e, conforme o número de exposições selecionadas, o difratograma diminui o ruído e melhora a definição dos picos.

Figura 48 – Componentes do BTXTM Olympus, (a) célula composta por duas janelas de polímero (b) célula acoplada ao vibrador interno

Fonte: (Autor, 2017)

Figura 49 – Geometria interna do equipamento BTX Olympus

Fonte: (OLYMPUS, 2016)

➤ *Difratômetro de bancada com tubo de raios X de cobre (DB_{Cobre})*

A análise de difratometria de raios X das amostras representativas no equipamento D2 *Phaser*, foi realizada no Laboratório de Aplicação da Bruker, em Atibaia-SP, utilizando tubo de cobre.

O equipamento D2 *Phaser* da empresa Bruker, é um difratômetro de bancada para aplicações em difração de pó com a geometria de Bragg-Bentano. Possui dimensões de 61x60x70 cm, pesando 95 Kg. É equipado com detectores SSD 160 ou LYNXEYE™ que opera com tubos de raios X de Cr, Co, Cu ou Mo, além de possuir opção manual de troca de amostra ou trocador automático para até 6 amostras e velocidade definida pelo usuário. O sistema de refrigeração é interno, com um reservatório de Etileno glicol (HO-CH₂-CH₂-OH) operando em uma temperatura entre 5°C e 35°C. Possui um monitor de tela integrado, em que a medição e a análise direta são feitas pelo software DIFFRAC.SUITE; para identificação das fases presentes é utilizado o software DIFFRAC.EVA; TOPAS é utilizado para análise do perfil, análise quantitativa e análise de estrutura; para a combinação de padrões e análise de *cluster* é utilizado software PolySNAP e o DQUANT utilizado para a análise quantitativa de fases. Inclui a base de dados de difração ICDD (PDF2/PDF4+/PDF4 Minerais/ PDF4

Base de Dados Orgânicos) e COD, para uma análise quantitativa de fases pelo método de relação de intensidades de referência (RIR) e TOPAS (Método Rietveld).

Foram simuladas condições de análise semelhantes ao DBT_{Cobalto} e optou-se pelos seguintes parâmetros: ângulo inicial de 5°, ângulo final de 55°, passo angular de 0,05°, totalizando um tempo total de 110 s. Cabe salientar que esta não é a melhor condição de operação do DB_{Cobre}, cujos parâmetros foram utilizados unicamente para efeitos comparativos. Foi utilizado detector SSD 160 (Lynxeye com 160 canais) e com 4,86° de abertura do detector, sem trocador automático devido incompatibilidade do método de prensagem da amostra, porém foi utilizado *spinner*, raio do goniômetro de 141,5 mm, uso de fenda *soller* primária (abertura 2,5°) e secundária (abertura 2,5°), com iluminação de 0,6 mm dada pela fenda divergente (0,6 mm), faca manual de 1 mm e filtro de níquel, com as seguintes configurações: tubo de Cobre (comprimento de onda de 1,54 Å), voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA.

Para preparação da amostra, foi utilizado o método de prensagem com a técnica por *backloading*, com suporte Bruker (volume aproximado de 1g de amostra), (ilustrados na Figura 50). Foram coletados três difratogramas da mesma montagem, segundo a condição descrita anteriormente. Após a primeira coleta do difratograma, volume de amostra foi retomado, homogeneizado e mais duas novas prensagens e coletas foram realizada (três montagens diferentes da mesma alíquota), seguindo sempre a mesma metodologia.

Figura 50– Etapas da prensagem das amostras feitas com o suporte Bruker utilizando a técnica por *backloading*, (a) instrumentos utilizados, (b) colocação da amostra dentro do porta-amostra, (c) prensagem, (d) amostra prensada, (e) colocação da parte de trás do porta-amostra, (f) porta-amostra montado

Fonte: (Autor, 2017)

➤ *Difratômetro laboratorial com tubo de raios X de cobalto ($DL_{Cobalto}$)*

Para a avaliação dos procedimentos de preparação de amostras com pulverização manual e dos resultados obtidos nos difratômetros de bancada, foram coletados difratogramas no equipamento D8 Endeavor, com tubo de cobalto, com comprimento de onda de $1,79 \text{ \AA}$, com detector LYNXEYE XE (1D mode), com trocador automático, com *spinner*, raio do goniômetro de 200,5 mm, uso de fenda *soller* (abertura 2.3°) e divergente automática antiespalhamento com iluminação fixa de 10 mm, faca motorizada e filtro $K\beta$, voltagem de 35kV e corrente de 40 mA. Para ser possível comparar os resultados a coleta foi realizada conforme as condições selecionadas para análise no DB_{Cobre} , resultando em um tempo de coleta de 104 s.

A prensagem da amostra foi feita pelo método *backloading*, conforme ilustrado na Figura 46, utilizando o porta-amostra da marca Panalytical com aproximadamente 2 gramas de amostra. Seguindo a mesma metodologia adotada para o $DBT_{Cobalto}$ e o DB_{Cobre} , onde foram coletados três difratogramas da mesma montagem. Após a primeira coleta do difratograma, o volume de amostra foi retomado, homogeneizado e mais duas novas prensagens e coletas foram realizadas.

7.6.6 Largura à meia altura (FWHM – *Full width at a half maximum*)

A comparação dos difratogramas obtidos nos diferentes difratômetros foi feita a partir do cálculo da largura à meia altura de picos (FWHM), considerando a análise de um padrão de zinco da NIST (*National Institute of Standards and Technology*), com cristalito isento de deformação. O cálculo do FWHM foi realizado pelo software DIFFRAC.EVA, onde o difratograma é inserido e um pico de interesse é selecionado.

A linha equidistante do *background* e a altura máxima do pico são definidos pelo operador (sem o ajuste do perfil), sendo posteriormente acionado o comando de fixar a área e calculado o valor do FWHM. O cálculo foi efetuado para três os picos principais do padrão de zinco, entre a faixa angular de 36° e 44° de 2θ no tubo de cobalto, e entre 31° e 38° de 2θ no tubo de cobre.

A coleta desses dados foi efetuada em diversas condições de acordo com o equipamento utilizado. No $DBT_{Cobalto}$, para as três coletas foram utilizados, ângulo inicial de 5° e ângulo final de 55° , sendo que para a primeira coleta utilizou-se passo angular de $0,02^\circ$ e 100 exposições, na segunda, passo angular de $0,05^\circ$ e 100 exposições; e na terceira coleta, foi mantido o passo angular e optado por 60 exposições.

No DB_{Cobre} e $DL_{Cobalto}$, as três coletas foram feitas com o ângulo inicial de $2,5^\circ$ e ângulo final de 70° . Na primeira coleta, foi utilizado passo angular $0,05^\circ$ e tempo por passo 0,10 s e, nas coletas subsequentes foi usado passo angular de $0,02^\circ$, alternando apenas o tempo por passo, na primeira utilizou-se passo 0,05 s e, depois, 0,02 s.

8 RESULTADOS

8.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

Um sumário da composição química das amostras, determinada pela espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX; >0,01%), está apresentado na Tabela 7, considerando os principais constituintes das mesmas: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e CaO. Uma tabela com todos os demais constituintes se encontra no Apêndice C, juntamente com a análise sem padrões efetuada para determinação dos teores de bário e enxofre em determinadas amostras.

Tabela 7 – Principais óxidos presentes nas amostras (FRX; %)

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
2.328	37,6	8,41	4,57	18,8	3.687	73,1	9,77	2,36	3,88
2.358	44,4	9,48	4,45	15,5	3.726	73,1	9,99	2,39	3,70
2.376	47,6	9,83	4,19	13,1	3.735	68,9	10,5	3,54	4,03
2.391	48,8	10,2	4,28	12,8	3.741	73,6	10,1	2,29	2,66
2.421	50,7	9,55	5,85	10,5	3.753	70,8	10,5	3,21	3,36
2.433	52,4	8,95	4,80	7,93	3.771	73,2	10,6	2,17	2,75
2.454	75,2	9,82	1,49	2,94	3.780	73,4	10,7	2,29	2,71
2.505	65,6	8,37	2,44	5,05	3.789	76,1	10,6	1,38	2,31
2.529	68,0	7,44	2,54	4,80	3.825	66,8	9,82	3,69	4,24
2.547	67,0	8,96	2,92	4,49	3.837	65,7	10,0	4,32	4,29
2.577	70,2	9,51	2,24	3,24	3.867	71,5	9,46	2,73	3,82
2.607	53,0	8,74	3,29	11,4	3.891	69,3	8,73	2,31	6,83
2.640	58,1	10,0	3,85	7,85	3.894	71,4	9,14	2,03	5,47
2.652	60,3	10,8	3,86	5,39	3.930	61,3	7,13	4,63	9,37
2.667	59,1	10,7	4,16	5,68	3.945	51,9	6,24	6,26	14,4
2.685	59,8	10,8	4,20	4,93	3.975	58,1	10,6	7,00	5,34
2.700	60,6	11,3	4,48	4,27	4.017	56,6	10,9	7,27	7,35
2.733	60,7	11,8	4,58	3,36	4.089	57,7	9,20	5,58	9,66
2.769	61,9	12,0	4,53	3,06	4.101	57,2	8,62	5,40	10,2
2.796	62,5	12,0	4,34	3,32	4.167	55,6	7,26	4,97	13,6
2.844	63,2	11,3	4,02	3,90	4.203	51,9	7,31	4,88	15,7
2.871	67,0	8,72	2,86	6,40	4.257	49,7	7,67	4,95	17,0
2.883	67,4	6,53	2,04	8,40	4.305	49,8	7,18	4,56	17,6
2.925	65,4	8,19	3,10	7,08	4.347	53,8	7,42	4,30	15,8
2.931	61,9	9,08	3,57	7,56	4.398	56,7	9,35	5,50	11,0
2.937	63,1	8,51	2,98	8,42	4.409	53,5	9,55	5,38	12,3
2.949	63,4	8,66	2,45	8,77	4.449	53,4	10,7	5,27	11,5
2.955	59,8	10,0	2,79	8,19	4.503	55,1	10,7	4,91	10,7
2.961	65,0	10,5	2,20	5,98	4.551	53,7	10,8	5,75	11,2
2.973	65,4	11,0	2,22	5,27	4.605	47,6	9,30	9,52	14,2
2.985	65,1	10,9	2,44	5,24	4.650	45,9	10,4	6,13	15,4
2.994	66,6	10,9	2,52	4,65	4.707	51,9	11,7	6,57	10,4
3.006	63,2	10,9	2,70	5,10	4.752	55,8	12,9	6,79	6,82
3.021	69,1	10,6	2,28	4,52	4.755	56,6	12,7	7,32	6,03
3.030	71,2	10,2	2,04	3,48	4.758	55,1	12,8	7,15	6,71
3.039	70,9	9,85	2,11	3,78	4.785	51,9	14,5	8,56	7,50
3.048	74,2	9,75	1,79	3,07	4.824	50,2	14,0	8,76	8,14
3.057	74,2	9,68	1,88	3,22	4.830	49,0	13,5	9,09	8,39
3.069	74,6	9,67	1,97	3,20	4.842	46,2	11,5	11,0	7,30
3.075	76,7	9,64	1,81	2,76	4.902	50,5	10,3	10,7	5,37
3.081	73,8	9,56	2,90	2,86	4.908	55,5	10,4	9,12	4,70
3.087	76,6	8,91	2,62	2,55	4.914	55,2	10,3	9,70	4,66
3.093	75,8	9,20	2,07	2,75	4.920	58,0	10,6	8,18	4,14
3.096	76,0	9,09	1,99	2,70	4.929	59,9	10,7	6,83	3,69
3.102	77,3	8,70	2,07	2,23	4.956	54,7	10,9	8,89	5,00

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
3.117	65,9	9,70	3,47	5,41	4.974	51,4	11,1	8,11	7,88
3.141	71,4	10,8	3,04	3,51	4.983	51,0	10,7	8,45	9,12
3.147	69,0	10,7	3,20	4,36	4.986	48,3	10,2	8,70	11,3
3.177	69,6	9,61	2,77	5,55	5.001	48,9	9,77	6,52	12,9
3.186	73,3	9,12	2,68	4,10	5.022	49,1	9,85	6,84	12,3
3.189	72,2	9,47	2,26	4,72	5.046	48,8	9,94	7,09	12,6
3.192	74,7	9,57	2,24	3,51	5.049	46,2	9,79	7,56	14,0
3.201	70,7	9,76	2,55	4,33	5.067	47,1	8,80	7,48	14,2
3.213	70,0	9,25	2,10	5,87	5.079	47,9	8,93	6,06	14,7
3.225	65,8	9,13	2,21	7,76	5.082	49,9	8,80	5,69	14,4
3.231	66,2	9,25	2,27	7,57	5.094	51,3	8,79	6,32	12,9
3.237	67,9	9,46	2,13	6,48	5.112	58,9	8,92	5,30	8,83
3.246	70,2	9,31	2,20	5,74	5.118	52,8	8,99	5,70	12,2
3.255	72,1	9,30	1,95	4,76	5.121	52,9	9,28	5,93	12,3
3.267	74,5	8,86	2,11	3,73	5.130	57,2	9,14	4,97	9,77
3.276	73,3	8,40	1,78	3,98	5.139	58,6	8,99	4,78	9,95
3.285	74,5	8,30	1,94	3,91	5.142	56,2	8,98	5,23	10,5
3.291	75,0	8,14	2,10	4,02	5.145	65,4	9,03	4,30	7,04
3.297	76,1	8,48	2,15	3,24	5.172	69,1	9,26	3,32	5,34
3.312	73,1	8,19	2,20	5,20	5.180	51,1	9,03	5,80	13,1
3.339	78,5	7,00	1,64	4,01	5.181	59,1	9,35	4,96	9,21
3.351	75,3	6,84	1,40	5,67	5.202	60,5	9,13	4,01	9,22
3.363	74,4	7,05	1,65	5,53	5.223	53,7	8,54	4,29	12,4
3.375	75,3	7,20	1,44	5,66	5.229	42,0	7,67	5,29	21,0
3.381	74,0	7,49	1,48	5,91	5.244	34,0	7,41	4,98	24,8
3.387	76,0	7,24	1,63	4,77	5.271	31,9	7,22	5,07	27,0
3.405	67,8	8,22	2,60	6,95	5.280	29,7	7,26	4,77	27,5
3.417	61,1	9,38	5,84	6,36	5.295	29,9	7,13	4,89	27,5
3.429	62,0	9,68	4,79	6,30	5.310	36,7	7,23	5,36	24,2
3.453	72,8	9,55	2,41	4,05	5.349	27,9	6,92	4,61	29,8
3.513	74,5	8,90	1,97	3,96	5.379	27,4	6,86	4,69	30,4
3.543	67,2	9,98	3,76	5,01	5.400	28,0	7,33	4,87	29,1
3.564	75,3	9,91	1,71	2,78	5.415	29,9	7,74	5,09	27,8
3.591	77,9	9,09	1,40	2,40	5.418	27,8	7,32	4,84	29,5
3.615	76,2	10,2	1,65	2,48	5.451	26,1	7,18	5,24	30,4
3.630	75,6	10,1	1,74	2,65	5.487	26,1	7,32	4,96	31,7
3.657	75,7	10,1	1,71	2,81	5.493	27,4	7,73	5,12	29,7

Fonte: (Autor, 2017)

O comportamento dos principais óxidos constituintes dos cascalhos de perfuração ao longo do poço encontra-se ilustrado na Figura 51, onde é possível observar o óxido predominante nas amostras, o SiO₂, seguido dos teores de Al₂O₃ e CaO, além de ser significativo o valor da perda a fogo (PF). Em menor proporção estão os óxidos Fe₂O₃, MgO, K₂O, Na₂O e TiO₂. Óxidos como MnO, BaO e P₂O₅ estão presentes em proporções mínimas.

O Figura 51 mostra ainda que existe uma tendência de aumento dos teores de SiO₂ com o aumento da profundidade, desde 37,6% em 2.328 m até 71,4% em 3.894 m. Entre 3.930 e 5.223 m de profundidade, este teor é reduzido para valores entre 61,3 e 53,7%, chegando a cerca de 26% a partir de 5.229 m.

Comportamento oposto é observado para os óxidos de Fe₂O₃ e CaO. Tendem a diminuição com a profundidade, desde 1,49% de Fe₂O₃ e 2,94% de CaO a partir da

profundida 2.454 m, e aumentam a partir de 3.930 m com Fe_2O_3 chegando a 14,5% e CaO 17,6%.

Os teores de Al_2O_3 apresentam uma variação de 6,24 e 10,9% entre as profundidades 2.328 e 4.650 m, com um aumento entre os trechos 4.752 e 4.986 m chegando a teores de 14,5% de Al_2O_3 , e a partir de 5.001 m há uma queda dos teores até 6,86% de Al_2O_3 .

Os maiores teores de MgO apresentam-se entre as profundidades de 4.824 m e 4.983 m, onde chegam a 13,0%, quando em média nas demais profundidades se apresentam abaixo de 5%.

O óxido de titânio apresenta seus maiores teores entre as profundidades 4.017 e 4.902 m, 1,10% e 1,02% respectivamente, chegando a teores de 1,80% na profundidade 4.758 m.

Figura 51 - Principais óxidos constituintes nas amostras estudadas

8.2 DEFINIÇÃO DE GRUPOS DE SIMILARIDADES MINERALÓGICAS

O agrupamento resultante da análise estatística multivariada retrata as variações das assembleias mineralógicas e do conteúdo dos minerais presentes nas amostras (variabilidade mineralógica). Os difratogramas de raios X das amostras (posição e intensidade de picos) foram processados, sem prévio tratamento dos mesmos ou identificação/ conhecimento das fases presentes.

A aplicação da análise estatística multivariada, com as devidas condições analíticas e valor de *cut-off* empregados, permitiu a definição de 14 grupos distintos de similaridades mineralógicas, entre as 164 amostras, conforme dendrograma ilustrado na Figura 52. No dendrograma encontram-se indicados os grupos definidos e identificados de A a N, bem como as amostras inseridas em cada grupo, apontando similaridades e dissimilaridades entre as mesmas.

Os grupos B e F são os grupos mais expressivos no universo amostrado, visto que o grupo B é composto por 39 amostras (24% do total das amostras) e o grupo F é composto por 53 amostras (32% do total das amostras). Já o grupo N é representado por apenas uma amostra, diferente das demais (*outlier*). Uma tabela com as amostras pertencentes a cada grupo encontra-se no Apêndice D.

Figura 52 – Dendrograma da análise por agrupamento das 164 amostras de cascalho, segundo *cut-off* de 0,063. Definidos 14 grupos, identificados de A a N.

A Figura 53 ilustra as 164 amostras ordenadas pela profundidade e sua respectiva classificação, nos grupos da análise estatística multivariada, sendo possível observar a semelhança e, conseqüentemente, o agrupamento de amostras estratigraficamente próximas. Amostras pertencentes ao grupo A, por exemplo, encontram-se entre 2.328 m e 2.391 m; o grupo E é composto pelas amostras 2.640 m a 2.844 m; já o grupo L é composto pelas amostras entre 5.229 e 5.493, o que evidencia um bom agrupamento, quando considerada a litoestratigrafia da Bacia.

Figura 53 – Agrupamento das amostras pela profundidade

Fonte: (Autor, 2017)

A Figura 54 apresenta a sobreposição dos difratogramas, dispostos em cada grupo definido, sendo possível observar a similaridade entre as posições e as intensidades relativas dos picos dos difratogramas agrupados. De maneira geral, os difratogramas das amostras se mostram semelhantes. A diferenciação entre os grupos se fez, essencialmente, com base no conteúdo relativo dos principais minerais constituintes das amostras, sendo eles quartzo, feldspato, calcita e filossilicatos, os quais serão detalhados nos capítulos seguintes. Além disso, um gráfico circular, justaposto ao difratograma, ilustra os valores médios dos principais óxidos presentes nas amostras, obtidos pela espectrometria de fluorescência de raios X, pertencentes ao seu respectivo agrupamento.

Figura 54 – Sobreposição dos difratogramas e proporção média dos óxidos (FRX) presentes nas amostras de cada grupo

Fonte: (Autor, 2017)

O software de análise estatística multivariada nos fornece, ainda, um diagrama de escala multidimensional métrica 3D MMS (Figura 55), que faz uso das distâncias entre os objetos calculados a partir da matriz de correlação, sendo possível observar os eixos x, y e z em diferentes ângulos de visão. Cada ponto que aparece na representação espacial corresponde a um difratograma. Quanto mais semelhantes são os padrões difratométricos, mais próximos um dos outros esses pontos estarão representados no diagrama, estando as cores correlacionadas aos agrupamentos observados no dendrograma.

Na Figura 55a é possível observar, no sentido horizontal, à esquerda, um aumento de quartzo e plagioclásio com diminuição de calcita e filossilicatos. Na Figura 55b, no sentido vertical, nota-se uma diminuição do feldspato potássico.

Uma pequena marcação, no canto superior esquerdo, dá indicação do “goodness of fit” do agrupamento, $\text{Fit}=0,97$, estando acima dos níveis indicados no software ($>0,8$). Além disso, a escala multidimensional métrica 3DMMS ilustra a amostra mais representativa de um determinado grupo por meio de quatro pontas na esfera, e a amostra menos representativa com apenas duas pontas na esfera, conforme destacado na Figura 55a.

Figura 55 – Escala multidimensional métrica 3DMMS, (a) vista de frente e (b) vista rotacional

(a)

(b)

Fonte: (Autor, 2017)

A Tabela 8 apresenta as amostras mais representativas de cada grupo, identificadas estatisticamente pelo próprio software, as quais foram objeto de identificação e quantificação de minerais por DRX e o método de Rietveld, além dos estudos de forma e tamanho de partículas.

Tabela 8 – Amostras mais e menos representativas de cada grupo

Grupo	Amostra mais representativa	Amostra menos representativa
A	2.376	2.328
B	5.142	5.172
C	2.433	3.930
D	2.529	2.547
E	2.700	2.640
F	3.201	3.177
G	3.312	3.297
H	3.543	2.454
I	3.564	3.630
J	4.758	4.755
K	4.920	4.902
L	5.400	5.229
M	4.824	4.830
N	4.842	*

Fonte: (Autor, 2017)

A Tabela 9 correlaciona os principais óxidos presentes nas amostras, com o agrupamento estabelecido pela análise estatística multivariada, sendo possível observar que os grupos D e J possuem desvio padrão abaixo de 1% entre os teores dos elementos, os grupos E, G, I, K e M apresentam desvio padrão entre 2% e 3% e os grupos A, B, C, F e L têm desvio padrão iguais ou próximos a 5% quando comparado os teores do silício, o que indica um bom agrupamento. O grupo H possui o maior desvio padrão entre os teores de SiO₂, de quase 7%, porém quanto aos outros óxidos apresenta um desvio padrão abaixo de 3%. Além disso, a média dos óxidos dos elementos de cada grupo está mais próxima dos valores das amostras representativas e mais distantes das amostras menos representativas.

Essa avaliação é mais um item que fundamenta a análise estatística multivariada, pois mesmo o software não tendo sido alimentado com os resultados obtidos na análise química, observou-se uma coerência no agrupamento de amostras relativamente semelhantes entre si (mineralogicamente e quimicamente).

Tabela 9 – Principais óxidos identificados por grupo

Grupo	Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	PF (%)
A	2.328 (– representativa)	37,6	8,41	4,57	18,8	21,4
	2.376 (+ representativa)	47,6	9,83	4,19	13,1	15,6
	Média do grupo	44,6	9,48	4,37	15,1	17,5
	Desvio padrão	4,35	0,67	0,15	2,40	2,37
B	5.172 (– representativa)	69,1	9,26	3,32	5,34	5,26
	5.142 (+ representativa)	56,2	8,98	5,23	10,5	9,78
	Média do grupo	53,5	9,32	5,86	11,8	11,5
	Desvio padrão	5,00	1,07	1,35	2,75	2,38
C	3.930 (– representativa)	61,3	7,13	4,63	9,37	10,4
	2.433 (+ representativa)	52,4	8,95	4,80	7,93	17,1
	Média do grupo	53,9	8,12	4,97	10,7	14,2
	Desvio padrão	3,80	1,24	1,04	2,18	2,23
D	2.547 (– representativa)	67,0	8,96	2,92	4,49	8,58
	2.529 (+ representativa)	68,0	7,44	2,54	4,80	10,5
	Média do grupo	66,9	8,26	2,63	4,78	9,93
	Desvio padrão	0,98	0,63	0,21	0,23	0,96
E	2.640 (– representativa)	58,1	10,0	3,85	7,85	11,7
	2.700 (+ representativa)	60,6	11,3	4,48	4,27	9,52
	Média do grupo	60,7	11,2	4,22	4,64	9,31
	Desvio padrão	1,54	0,64	0,26	1,44	1,34
F	3.177 (– representativa)	69,6	9,61	2,77	5,55	6,13
	3.201 (+ representativa)	69,1	10,6	2,28	4,52	5,93
	Média do grupo	70,1	9,60	2,49	4,75	5,88
	Desvio padrão	4,25	0,81	0,55	1,74	2,06
G	3.297 (– representativa)	76,1	8,48	2,15	3,24	5,03
	3.312 (+ representativa)	73,1	8,19	2,20	5,20	7,31
	Média do grupo	74,4	7,71	1,83	4,90	6,49
	Desvio padrão	2,43	0,60	0,35	1,04	1,03
H	2.454 (– representativa)	75,2	9,82	1,49	2,94	0,00
	3.543 (+ representativa)	72,8	9,55	2,41	4,05	4,61
	Média do grupo	65,8	9,81	4,31	5,00	6,97
	Desvio padrão	6,83	0,42	2,07	1,33	2,42
I	3.630 (– representativa)	75,6	10,1	1,74	2,28	2,51
	3.564 (+ representativa)	75,3	9,91	1,71	2,49	2,90
	Média do grupo	75,4	10,1	1,76	2,58	2,79
	Desvio padrão	1,49	0,47	0,32	0,17	0,56
J	4.755 (– representativa)	56,6	12,7	7,32	6,03	6,48
	4.758 (+ representativa)	55,1	12,8	7,15	6,71	6,90
	Média do grupo	55,8	12,8	7,09	6,52	6,86
	Desvio padrão	0,61	0,08	0,22	0,35	0,30
K	4.902 (– representativa)	50,5	10,3	10,7	5,37	3,96
	4.920 (+ representativa)	58,0	10,6	8,18	4,14	3,75
	Média do grupo	55,6	10,5	8,90	4,59	3,98
	Desvio padrão	2,92	0,22	1,21	0,55	0,32
L	5.229 (– representativa)	42,0	7,67	5,29	21,0	18,2
	5.400 (+ representativa)	28,0	7,33	4,87	29,1	24,7
	Média do grupo	30,3	7,31	4,98	27,9	23,5
	Desvio padrão	4,34	0,26	0,22	2,80	2,04
M	4.830 (– representativa)	49,0	13,5	9,09	8,39	4,67
	4.824 (+ representativa)	50,2	14,0	8,76	8,14	4,54
	Média do grupo	50,4	14,0	8,80	8,01	4,52
	Desvio padrão	1,19	0,41	0,22	0,37	0,13
N	Grupo composto por apenas uma amostra (4.842)					

Fonte: (Autor, 2017)

8.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS REPRESENTATIVAS DOS GRUPOS

8.3.1 Assembleia mineralógica

A assembleia mineralógica, presente nas amostras representativas, identificada por difratometria de raios X (software DIFFRAC.Eva), está indicada na Tabela 10.

Tabela 10 – Minerais identificados nas amostras representativas

Mineral	Fórmula química teórica
<i>Maiores constituintes</i>	
- quartzo	SiO_2
- calcita	CaCO_3
- plagioclásio (albita e/ou anortita)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ $\text{CaAlSi}_3\text{O}_8$
- feldspato potássico (ortoclásio e/ou microclínio)	KAlSi_3O_8
- mica (biotita, muscovita e/ou flogopita)	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ $\text{KAl}_2(\text{Al}, \text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$
<i>Menores constituintes</i>	
- anfibólio (tremolita e/ou hornblenda)	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ $(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5\text{Si}_6(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- clinocloro	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{++})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- lizardita	$\text{Mg}_3\text{SiO}_5(\text{OH})_4$
- clinoptilolita	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$
- olivina	$(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$
- diopsídio	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
- barita	BaSO_4
- pirita	FeS_2
- prehnita	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- tridimita	SiO_2
- rutilo	TiO_2
<i>Possível presença</i>	
- gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
- analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fonte: (Autor, 2017)

As amostras são compostas, em sua maioria, por quartzo, calcita, plagioclásio, feldspato potássico e mica. Em menor proporção estão presentes anfibólio, diopsídio, caulinita, lizardita, clinocloro, clinoptilolita, prehnita, olivina (forsterita), tridimita, barita, rutilo e pirita, além de, possivelmente, minerais como gipsita e analcima. A Figura 56 apresenta exemplos da análise de identificação de fases efetuadas para os grupos F

(a) e M (b). No Apêndice E estão apresentados os difratogramas interpretados das demais amostras representativas de cada grupo.

Figura 56 – Análise mineralógica das amostras pertencentes ao grupo F -3.201 m (a) e ao grupo M - 4.842 m (b)

Fonte: (Autor, 2017)

8.3.2 Quantificação mineralógica

A quantificação dos minerais identificados no item 8.3.1 foi efetuada por difratometria de raios X utilizando o refinamento pelo método Rietveld e os resultados

são apresentados na Tabela 11. Juntamente com as proporções de cada mineral são também expostos os índices de GOF e Rwp alcançados no refinamento.

Tabela 11 – Quantificação das proporções minerais por difração de raios X com o método Rietveld

Minerais (%)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Nº de amostras por grupo	4	39	5	3	9	53	12	5	7	3	6	14	3	1
Quartzo	17	25	28	19	19	35	50	33	45	14	17	12	6	9
Calcita	21	18	10	8	4	7	12	9	4	6	1	53	2	1
Plagioclásio	27	21	26	17	28	27	8	20	23	33	33	10	33	30
Feldspato potássico	13	11	14	12	16	21	17	20	22	11	11	8	6	2
Mica	12	7	14	7	17	6	5	11	4	6	2	10	3	3
Anfibólio		13			5					25	17	4	14	18
Clinocloro		2								4	2	3	6	5
Caulinita	1				2	3	7	5	2					
Gipsita	<1		<1			<1	1		<1					
Lizardita		2								3	2		1	4
Clinoptilolita	2		2	3	5	1								
Diopsídio											11		14	14
Barita	3		4	3	4			1						
Olivina e/ou											2		7	3
Prehnita											1		9	8
Pirita	1		2				1	1						
Tridimita				31										
Rutilo										<1				
Analcima										<1	<1		<1	<1
GOF	0,77	0,82	0,86	0,69	0,94	1,06	0,95	0,79	1,38	0,70	0,91	0,76	0,80	1,02
Rwp (%)	12,9	13,2	13,9	10,5	14,7	16,0	14,4	12,8	19,1	11,3	14,0	13,4	13,2	16,2

Fonte: (Autor, 2017)

Os resultados mostram diferenças consideráveis na proporção dos principais minerais constituintes das amostras. O quartzo, por exemplo, se apresenta entre 12 e 19% nos grupos L, E, J, A, K e D; proporções entre 35 e 48% nos grupos F, H, I e G; e os grupos B, com 25% e C, com 29%; além, dos grupos com menor quantidade de quartzo, M e N, com 6 e 7% respectivamente.

Diferenças significativas podem ser observadas em relação à calcita, há grupos com proporções entre 1 e 3%, N, K, M e I; grupos com frações entre 6 e 12%, E, J, F, H, D, C e G; além de grupos com uma quantidade um pouco maior, A e B, 22 e 19%. Destaca-se o grupo L, que apresenta 53% de calcita.

A diferença expressiva nas proporções do plagioclásio encontra-se entre as amostras D, G e L (8 e 17%) e as amostras J, K, M e N (31 e 33%). Quanto às micas,

grupos com proporções entre 5 e 7% (B, D, F, G, I e J) se diferem das amostras pertencentes A, C, E, H e L (10 e 17%), destacando-se o grupo K que possui apenas 2% de mica.

Os índices de medida de qualidade de refinamento, *Goodness off it* (GOF) e *Weighted-profile R* (Rwp), estão ilustrados na Tabela 11, sendo possível observar que os grupos E, F, G, K e N apresentaram valores de GOF mais próximos a 1,0 e Rwp entre 14,2 e 16,2%, ao final do refinamento. Valores um pouco mais distantes de 1,0 são obtidos nos refinamentos dos grupos A, B, C, J, L e M, ficando entre 0,7 e 0,86, podendo indicar um modelo que contém mais parâmetros do que possa ser justificado pela qualidade dos dados; e valores de Rwp entre 11,3 e 13,9%. O grupo D apresenta o menor valor de GOF e Rwp, 0,69 e 10,5% respectivamente.

A Figura 57 apresenta o difratograma refinado das amostras pertencentes aos grupos D e F, representado pela cor azul e onde são assinaladas as linhas de difração correspondentes às fases identificadas (cada fase possui uma coloração distinta). Em vermelho, é apresentado o difratograma calculado pelo software Topas, sendo o cinza o diferencial obtido no refinamento pelo método de Rietveld. No Apêndice F, estão apresentados os refinamentos das demais amostras representativas.

Figura 57 – Difratoograma diferencial obtido no refinamento pelo método de Rietveld pertencentes às amostras do grupo D (a) e F (b)

Fonte: (Autor, 2017)

8.3.3 Distribuição de tamanho de partícula

A determinação da distribuição de tamanho e da forma de partículas, realizadas por análise de imagens dinâmicas, a esfericidade e a relação de aspecto das amostras representativas de cada grupo está apresentada na Tabela 12 e na Figura 58. Embora a técnica permita diferentes resultados a partir de diversos parâmetros, foi considerada a medida o xc_min , pois como já mencionado é o parâmetro que melhor se aproxima do peneiramento. Resultados de outros parâmetros podem ser visto no Apêndice G.

Tabela 12 – Sumário da distribuição de tamanho e da morfologia das partículas das amostras representativas de cada grupo

Grupo	D[10]	D[50]	D[90]	D[médio]	SPAN	Esfericidade (SPHT)	Relação de aspecto (b/l)
A - 2.376	286,6	531,8	1010,6	588,2	1,8	0,787	0,712
B - 5.142	345,5	763,4	1430,5	828,6	1,8	0,765	0,681
C - 2.433	169,3	325,0	682,4	375,5	1,8	0,783	0,707
D - 2.529	268,3	468,3	913,4	534,8	1,8	0,758	0,687
E - 2.700	273,8	512,7	1091,8	599,1	1,9	0,792	0,708
F - 3.201	311,2	562,7	1257,0	678,5	1,9	0,777	0,700
G - 3.312	353,8	661,8	1342,3	759,0	1,9	0,778	0,706
H - 3.543	315,5	665,0	1171,2	713,2	1,9	0,776	0,712
I - 3.564	167,0	321,1	597,2	352,4	1,6	0,789	0,711
J - 4.758	339,7	698,8	1434,5	805,5	2,1	0,745	0,684
K - 4.920	335,1	654,4	1292,7	732,9	1,7	0,765	0,682
L - 5.400	521,3	1107,4	2105,5	1222,5	1,7	0,785	0,668
M - 4.824	392,1	719,1	1554,0	865,0	2,0	0,750	0,678
N - 4.842	356,0	642,8	1362,7	757,6	1,8	0,755	0,677

xc_min . = largura da partícula; menor valor dentre os diâmetros máximos para distintas orientações de medida.

D[X]= diâmetro xc_min / X_área abaixo do qual estão X% das partículas, expresso em μm .

D[médio] = diâmetro xc_min / X_área médio, expresso em μm .

SPAN = descrição da largura da distribuição granulométrica, definido por $(D[90] - D[10]) / (D[50])$

Esfericidade (SPHT) = relação entre a área da partícula e seu perímetro.

Relação de aspecto (b/l) = razão entre o maior e o menor diâmetro da partícula.

Fonte: (Autor, 2017)

O sumário da distribuição de tamanho das partículas mostra cinco grupos distintos, C e I apresentam D[médio] 352,4 e 375,5 μm , respectivamente; A, D e E apresentam D[médio] entre 534,8 e 599,1 μm ; um grupo maior, apresentado por F, G, H, K e N com tamanho de partícula (D[médio]) entre 678,5 e 759,0 μm ; B, J, M exibem D[médio] entre 805,5 e 865,0 μm ; representado apenas por L, a amostra com maior granulometria, D[médio] de 1.225,5 μm .

As amostras apresentam distribuições granulométricas distintas, estando 60% das partículas pertencentes aos grupos A, B, D, E, F, G, H, J, K, e N entre 700 μm e, aproximadamente, 1.500 μm (Figura 58a). Quatro amostras se diferem das demais, a amostra pertencente ao grupo C (2.433 m) e ao grupo I (3.564 m) que apresentam 60% das partículas acima de 400 μm ; e as amostras do grupo L (5.400 m) em que 60% das partículas apresentam-se acima de 2.000 μm .

Na Figura 58b, observa-se que 75% das partículas das amostras apresentam esfericidade acima de 0,745. A Tabela 12 assinala, como menos esférica, o grupo J (4.758 m) e a mais esférica o grupo E (2.700 m), sendo a diferença de 0,047.

A Figura 58c evidencia dois grupos distintos, um grupo em que, aproximadamente, 65% das partículas estão abaixo de 0,70, representadas pelas amostras dos grupos J, M, N, K, B e L presentes no intervalo de profundidade entre 4.758 m e 5.400 m, com um valor médio de b/l de 0,678. Destacando-se, como, o menor valor, a amostra pertencente ao grupo L (4.920 m), com 0,668. O outro grupo é composto por partículas em que mais de 50% das mesmas estão acima de 0,70, estando os maiores valores de b/l (0,712) pertencentes às amostras do grupo A (2.376 m), grupo H (3.543 m) e grupo I (3.564 m) e os menores valores (0,687) pertencentes à amostra do grupo D (2.529 m).

Figura 58 – (A) Distribuição de tamanho de partículas acumuladas abaixo, (B) esfericidade - SPHT e (C) relação de aspecto - b/l

Fonte: (Autor, 2017)

A Tabela 13 correlaciona os valores D[10], D[50], D[90] e D[médio] do parâmetro xc_min, a litologia descrita pelo geólogo no perfil geológico do poço, formação perfurada e a broca de perfuração utilizada. As amostras foram colocadas em ordem de profundidade, para possibilitar a comparação com a formação a ser perfurada e a broca utilizada.

Tabela 13 – Principais parâmetros associados à distribuição granulométrica (μ), litologia e broca de perfuração utilizada

Grupo	D[10]	D[50]	D[90]	D [médio]	Litologia	Formação	Broca
A - 2.376	287	532	1011	588	FLH	Marambaia	PDC I
C - 2.433	169	325	682	375	FLH/ ARN	Marambaia	PDC I
D - 2.529	268	468	913	535	ARN/ FLH/ CLU	Marambaia	PDC I
E - 2.700	274	513	1092	599	FLH/ ARN / SLT	Marambaia	PDC I
F - 3.201	311	563	1257	679	ARN/ FLH	Juréia	PDC II
G - 3.312	354	662	1342	759	ARN/ CLU	Juréia	PDC II
H - 3.543	315	665	1171	713	ARN/ CLU	Itajaí - Açú	PDC II
I - 3.564	167	321	597	352	ARN/ CLU	Itajaí - Açú	PDC II
J - 4.758	340	699	1435	805	ARN/ FLH/ INI/ CLU/ MRG	Itanhaém	Tricônica I
M - 4.824	392	719	1554	865	ÍNI	Itanhaém	Tricônica I
N - 4.842	356	643	1363	758	ÍNI	Itanhaém	Tricônica I
K - 4.920	335	654	1293	733	ÍNI/ ARN	Itanhaém	Tricônica I
B - 5.142	346	763	1431	829	ARN/ FLH/ MRG/ SLT/ ÍNI	Itanhaém	Tricônica II
L - 5.400	521	1107	2105	1222	CLU/ MRG/ FLH	Itanhaém	Tricônica III

FLH = folhelho/ SLT = siltito/ ARN = arenito/ CLU = calcilutito/ MRG = marga/ INI = ígnea.

Fonte: (Autor, 2017)

De acordo com o perfil geológico, os grupos A, C, D e E pertencem à Formação Marambaia e a perfuração desses intervalos foram feitas utilizando uma broca tipo PDC (PDC I - HTO MX CS 1DT1(12 ¼")). Conforme o resultado gerado pela análise de imagens dinâmicas, as amostras se encontram entre a faixa granulométrica D[médio] entre 535 μ m e 599 μ m, sendo apenas contrastada pelo D[médio] do grupo C, com granulometria de 375 μ m.

Os grupos F e G pertencentes à Formação Juréia e H e I pertencentes à Formação Itajaí-Açú, foram perfurados utilizando outro tipo de broca PDC (PDC II – HTC DP 605) gerando cascalhos com granulometria D[médio] entre 679 μ m e 759 μ m, divergindo apenas o grupo I que apresentou um D[médio] de 352 μ m.

Os grupos J, M, N, K, B e L, todos pertencentes à Formação Itanhaém, foram perfurados com a utilização de três diferentes brocas tricônicas (tricônica I – HR40, tricônica II – MX20GD; e tricônica III – MF20TDD), que geram cascalhos mais grossos, ficando a granulometria D[médio] entre 733 μ m e 865 μ m, e partículas ainda maiores são apresentadas no grupo L (5.400 m), D[médio] de 1222 μ m.

8.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X EM EQUIPAMENTOS DE BANCADA

Com os resultados obtidos nos equipamentos DBT_{Cobalto}, DB_{Cobre} e DL_{Cobalto}, foi possível avaliar os métodos de preparação das amostras (tempo de pulverização e distribuição granulométrica alcançada nesta pulverização), o erro fundamental encontrado em diferentes volumes de amostras requeridas por cada equipamento, os limites de detecção dos equipamentos de bancada, além da acurácia dos resultados.

Um comparativo dos difratogramas das amostras representativas pertencentes ao grupo D, M e K, obtidos na mesma condição de coleta, porém nos três diferentes difratômetros (montagens específicas para cada difratômetro) está ilustrado na Figura 59. Os demais comparativos encontram-se no Apêndice H.

Os valores de contagens (*counts*) encontra-se entre a 900 (grupo N) e 5.000 (grupo G) no equipamento DBT_{Cobalto}, com exceção de uma das coletas pertencente ao grupo K que mostra um valor de 600 contagens. O equipamento DB_{Cobre} atinge valores de contagens entre 1.000 (grupo M) e 4.000 (grupo G), com exceção do grupo D, onde está próximo de 900 contagens.

Comparando as coletas entre os equipamentos DB_{Cobre} e DL_{Cobalto}, do grupo M e K, destaca-se a inversão de intensidades entre os picos próximos a 10° e $30\text{-}35^\circ$ de 2θ , estando o pico próximo a 10° de 2θ , do DB_{Cobre}, com uma intensidade muito maior quando comparado aos picos entre $30\text{-}35^\circ$ de 2θ . No equipamento DBT_{Cobalto} é possível verificar a presença dos picos presentes entre os 5° e 20° de 2θ , porém com uma notável diminuição de intensidade e definição em comparação com os demais equipamentos.

A altura do *background* é outra característica relevante. No DBT_{Cobalto} o *background* tem início próximo a 500 contagens e sofre um declínio com o aumento do ângulo de 2θ . No DB_{Cobre}, o início é próximo a 100 contagens, mostrando uma discreta horizontalidade ao longo do difratograma. O equipamento DBT_{Cobalto} apresenta um nível de ruído considerável, dificultando a identificação dos picos menores.

Outra particularidade ressaltada é a ausência e/ou perda de definição dos picos em baixo ângulo do equipamento DBT_{Cobalto}, principalmente as regiões entre 5° e 20° de 2θ , além de um alargamento considerável dos principais picos (30° e 35° de 2θ).

Figura 59– Difractogramas obtidos nos três equipamentos, em diferentes montagens dos grupos D, M e K

Fonte: (Autor, 2017)

8.4.1 Distribuição do tamanho de partículas na pulverização

A determinação da distribuição de tamanho de partículas, realizada por espalhamento de luz laser de baixo ângulo para as amostras pulverizadas no moinho planetário, foram plotadas juntamente com o resultado obtido das amostras pulverizadas manualmente (almofariz), possibilitando uma análise comparativa, apresentada no Apêndice I, sendo possível observar um menor tamanho de partículas nas amostras pulverizadas em moinho planetário.

As diferenças apresentadas na granulometria das amostras pulverizadas no moinho planetário e no almofariz estão intimamente relacionadas ao tempo de pulverização adotado e a dureza do material. Isso mostra que o prévio conhecimento do material contribui de maneira significativa para adequação do tempo de pulverização, pois mesmo as pulverizações no moinho planetário não garantiram 100% das partículas abaixo de 45 e 38 μm

Na Figura 60 estão exemplos das curvas de distribuição de tamanho de partículas obtidas para os grupos A, H, I e L. A amostra representativa do grupo A apresenta aproximadamente 80% das partículas abaixo de 63 μm quando pulverizadas no moinho planetário e 80% abaixo de 89 μm quando pulverizadas no almofariz. Na amostra do grupo H, 80% das partículas pulverizadas no moinho planetário estão abaixo de 71 μm e as partículas pulverizadas no almofariz estão abaixo de 80 μm .

O resultado da distribuição de tamanho de partículas do grupo I é semelhante para os dois tipos de pulverização, o que pode ser verificado pela proximidade entre as curvas para as diferentes pulverizações, onde 80% das partículas encontram-se abaixo de 126 μm . Entretanto, um comportamento contrário é observado nas amostras do grupo L, sendo possível identificar uma maior discrepância entre as pulverizações, onde 80% das partículas situam-se abaixo de 56 μm quando pulverizadas no moinho planetário e abaixo de 112,5 μm para a pulverização no almofariz.

As diferenças apresentadas na granulometria das amostras pulverizadas no moinho planetário e no almofariz estão intimamente relacionadas ao tempo de pulverização adotado em cada metodológica e a dureza do material. Isso mostra que a prévia avaliação visual do material contribui de maneira significativa para adequação

do tempo de pulverização, pois mesmo as pulverizações no moinho planetário não garantiram 100% das partículas abaixo de 45 e 38 μm .

Figura 60 - Curva de distribuição de tamanho de partícula acumulada abaixo de 150 μm das pulverizações realizadas em moinho planetário *versus* almofariz

Fonte: (Autor, 2017)

8.4.2 Resultado do erro fundamental de amostragem

O cálculo do erro fundamental de amostragem (S_{FSE}^2), comparando as massas requeridas para as análises de difratometria de raios X nos equipamentos BTX^{IM}, D2 Phaser e D8 Endeavor, encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Resultados do cálculo do erro fundamental de amostragem para os equipamentos DBT_{Cobalto}, DB_{Cobre} e DL_{Cobalto}

Grupo	D[95]	M_L (g)		S_{SFE}^2 (%)		
		DBT _{Cobalto}	DB _{Cobre} / DL _{Cobalto}	DBT _{Cobalto}	DB _{Cobre}	DL _{Cobalto}
A	0,0142	5	30	0,0726	0,0014	0,0007
B	0,0200	5	30	0,2051	0,0040	0,0019
C	0,0178	5	30	0,1452	0,0028	0,0014
D	0,0178	5	30	0,1452	0,0028	0,0014
E	0,0142	5	30	0,0728	0,0014	0,0007
F	0,0200	5	30	0,2051	0,0040	0,0019
G	0,0178	5	30	0,1452	0,0028	0,0014
H	0,0159	5	30	0,1028	0,0020	0,0010
I	0,0224	5	30	0,2897	0,0056	0,0027
J	0,0050	5	30	0,0032	0,0001	0,0000
K	0,0200	5	30	0,2051	0,0040	0,0019
L	0,0224	5	30	0,2897	0,0056	0,0027
M	0,0178	5	30	0,1452	0,0028	0,0014
N	0,0178	5	30	0,1452	0,0028	0,0014

Fonte: (Autor, 2017)

Os resultados mostram que em condições controladas, com uma pulverização adequada seguida da amostragem, as massas de 0,20 g, 1 g e 2 g dos respectivos equipamentos mostram valor de S_{FSE}^2 abaixo de 1%

As relações de proporções entre as diferentes massas, dos respectivos equipamentos, em que foi empregue a (eq. 14), apresentaram os mesmos resultados para as 14 amostras. Obtendo as seguintes relações:

- S_{FSE}^2 entre DBT_{Cobalto} e DB_{Cobre} de 51%
- S_{FSE}^2 entre DBT_{Cobalto} e DL_{Cobalto} de 102%
- S_{FSE}^2 entre DB_{Cobre} e DL_{Cobalto} de 2%.

8.4.3 Características da fração retida na malha 100# Tyler (0,150 mm)

Os resultados das observações em microscópio óptico e de difração de raios X, efetuadas nas frações retidas na malha 100# Tyler das amostras representativas, estão na Figura 61. São exemplificadas as amostras representativas dos grupos C, I e L, que apresentam respectivamente 10,6, 45,5 e 3,1% de massa retida nesta fração, conforme apresentado no Apêndice B. A seleção dos grupos C, I e L se deu conforme a porcentagem da fração retida, sendo selecionados grupos com menor e maior porcentagem de fração retida entre os grupos.

De acordo com a Figura 61, a amostra representativa do grupo C apresenta uma maior quantidade de grãos translúcidos intercalados com grãos de coloração mais escura (observações em lupa). Quando comparado o difratograma desta fração retida, com o da fração passante e o da amostra total é possível notar que as amostras passante e total são relativamente semelhantes para todos os grupos. No entanto, quando comparados os três difratogramas nota-se na fração retida uma diferença de intensidades entre os picos e até mesmo ausência de alguns. Foi possível observar na fração retida, um aumento nas intensidades dos picos de quartzo e pirita, e uma diminuição dos picos de calcita, barita e das micas.

No grupo I, a imagem mostra a presença de quase 100% dos grãos translúcidos, sendo possível observar a presença de alguns grãos de coloração mais rosada. Observando os difratogramas, a mesma tendência dos difratogramas do grupo C, é observada. No difratograma da fração retida, há um aumento na intensidade dos picos de quartzo, e diminuição dos picos de calcita e micas.

Na imagem da lupa da amostra L é possível observar a presença de uma grande quantidade de um pó fino, provavelmente gerado durante a pulverização, bem como a presença de grãos translúcidos (maior quantidade) e grãos esverdeados (menor quantidade). Comparando os difratogramas, é possível notar um aumento nas larguras dos picos, aumento do *background* e uma diminuição de intensidade relativa em todo padrão difratométrico comparativamente com o difratograma da fração passante e da amostra total, provavelmente causado pelo método de preparação da amostra.

Figura 61 – Foto em lupa das frações retidas em 150 μm e comparativo dos difratogramas das frações retida, passante e da amostra total das amostras representativas do grupo C, I e L

L

Fonte: (Autor, 2017)

8.4.4 Resultados dos valores de largura à meia altura do padrão de zinco

O cálculo do parâmetro de largura à meia altura (FWHM) processado pelo software DIFFRACT.EVA teve como base o difratograma do padrão de zinco coletado nos três equipamentos, onde foram feitas as medidas dos três principais picos entre 36° e 44° de 2θ no tubo de cobalto – DBT_{Cobalto} e DL_{Cobalto}, e entre 31° e 38° de 2θ no tubo de cobre – DB_{Cobre}, como dito anteriormente. Os resultados encontram-se na Tabela 15 e são ilustrados na Figura 62.

Os resultados de FWHM obtidos dos difratogramas coletados no equipamento DL_{Cobalto} apresentam um comportamento diferente quando comparados aos equipamentos de bancada. Os menores valores de FWHM estão presentes nas configurações com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo por passo 0,20 s, seguidos pela configuração com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 0,05 s e, por último, pelo passo angular de $0,05^\circ$ e tempo por passo de 0,10 s. Porém, quando se observa a Figura 62c, nota-se o mesmo comportamento para DB_{Cobre}.

Considerando as diferenças observadas entre as variadas condições de coleta efetuadas para um mesmo equipamento, o equipamento DBT_{Cobalto} evidencia um menor valor de FWHM utilizando passo angular de $0,05^\circ$ e 60 exposições, tendo apresentado no 1º pico valor de 0,316, no 2º pico 0,320 e no 3º pico de 0,333; a diferença é mínima quando comparado com o passo angular de $0,02^\circ$ e 100 exposições (1º pico com valor de 0,320, 2º pico 0,327 e 3º pico 0,326). Na configuração de passo angular de $0,05^\circ$ e 100 exposições, esses valores são discretamente elevados. Quando observada a Figura 62a com a comparação desses difratogramas, nota-se que as intensidades das três coletas são bem semelhantes, sendo observada uma discreta diminuição de intensidade com o passo angular de $0,05^\circ$ e 60 exposições.

Para os resultados obtidos entre as coletas no DB_{Cobre}, é possível observar um comportamento semelhante quanto aos valores de FWHM dos três picos; o menor valor encontra-se na configuração com passo angular de $0,05^\circ$ e o tempo por passo de 0,10 s, onde o 1º pico mostra valor de 0,124, o 2º pico de 0,137 e o 3º de 0,138, sendo esses valores discretamente elevados para as configurações com passo angular de $0,02^\circ$ e o tempo por passo de 0,05 s e pela configuração com passo angular de $0,02^\circ$ e o tempo por passo de 0,20 s. Na Fonte: (Autor, 2017)

Figura 62b, é possível observar uma diferença maior entre as intensidades, onde no passo angular $0,02^\circ$ e tempo por passo 0,20 s a intensidade é nitidamente maior, assim como a linha de *background*. Quando comparado às configurações com passo angular $0,05^\circ$ e tempo por passo 0,10 s e passo angular de $0,02^\circ$ e tempo por passo 0,05 s fica perceptível que a intensidade no passo angular $0,05^\circ$ ultrapassa a intensidade com o passo $0,02^\circ$, porém apresenta uma pior definição dos picos.

Os resultados de FWHM obtidos dos difratogramas coletados no equipamento $DL_{Cobalto}$ apresentam um comportamento diferente quando comparados aos equipamentos de bancada. Os menores valores de FWHM estão presentes nas configurações com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo por passo 0,20 s, seguidos pela configuração com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 0,05 s e, por último, pelo passo angular de $0,05^\circ$ e tempo por passo de 0,10 s. Porém, quando se observa a Figura 62c, nota-se o mesmo comportamento para o DB_{Cobre} .

Tabela 15 – Cálculo da largura à meia altura nos três difratômetros

Equipamento	Condições de coleta	Tempo total de coleta (s)	Pico	2 θ inicial	2 θ final	FWHM
DBT _{Cobalto}	Passo angular 0,02° e 100 exposições	1.846	1°	36,320 °	37,620 °	0,320
			2°	39,540 °	40,580 °	0,327
			3°	41,220 °	43,540 °	0,326
	Passo angular 0,05° e 100 exposições	1.323	1°	36,350 °	37,550 °	0,341
			2°	39,500 °	40,600 °	0,346
			3°	41,550 °	42,900 °	0,342
	Passo angular 0,05° e 60 exposições	800	1°	36,400 °	37,500 °	0,316
			2°	39,600 °	40,600 °	0,320
			3°	41,500 °	42,900 °	0,333
DB _{Cobre}	Passo angular 0,05° e tempo por passo de 0,10 s	149	1°	31,447 °	32,279 °	0,124
			2°	34,185 °	34,915 °	0,137
			3°	35,747 °	36,883 °	0,138
	Passo angular 0,02° e tempo por passo de 0,05 s	184	1°	31,285 °	32,299 °	0,135
			2°	33,962 °	34,956 °	0,137
			3°	35,544 °	37,005 °	0,148
	Passo angular 0,02° e tempo por passo de 0,20 s	718	1°	31,356 °	32,319 °	0,148
			2°	34,145 °	34,905 °	0,156
			3°	35,767 °	36,883 °	0,157
DL _{Cobalto}	Passo angular 0,05° e tempo por passo de 0,10 s	137	1°	31,181 °	32,380 °	0,147
			2°	33,829 °	34,928 °	0,149
			3°	35,628 °	37,027 °	0,175
	Passo angular 0,02° e tempo por passo de 0,05 s	160	1°	31,145 °	32,237 °	0,146
			2°	33,908 °	34,850 °	0,148
			3°	35,449 °	36,991 °	0,164
	Passo angular 0,02° e tempo por passo de 0,20 s	640	1°	31,166 °	32,301 °	0,145
			2°	33,950 °	34,871 °	0,147
			3°	35,449 °	37,120 °	0,163

Fonte: (Autor, 2017)

Figura 62 – Padrão de zinco coletado nos três equipamentos e três condições de coletas – (a) DBT_{Cobalto} (b) DB_{Cobre} e (c) DL_{Cobalto}

Fonte: (Autor, 2017)

9 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste item são apresentadas as principais características químicas, mineralógicas e a distribuição de tamanho e forma das partículas de cascalho de perfuração do poço de petróleo levantadas nos estudos de caracterização efetuados a partir das técnicas de espectrometria por fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX), análise estatística multivariada (*cluster analysis*) e análise dinâmica de imagem de tamanho e forma de partículas. Além disso, buscou-se correlacionar os resultados obtidos com a litologia presente, mesmo sabendo a complexidade das amostras de cascalho de perfuração (misturas de rochas provenientes de diversos intervalos perfurados).

Conjuntamente, são apresentadas as principais características dos resultados obtidos em dois dos equipamentos de difração de raios X de bancada disponíveis no mercado, correlacionados com o equipamento laboratorial. Será ainda discutido o erro fundamental de amostragem relacionado com o volume de amostra empregado na coleta do difratograma em cada equipamento, além da metodologia e procedimentos utilizados na sonda de perfuração de petróleo para preparação de amostras.

9.1 CORRELAÇÃO ENTRE AS ANÁLISES QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

As características químicas e mineralógicas das amostras do poço em estudo se mostram bastante distintas entre si, e são observadas diferenças de composição significativas entre amostras pertencentes aos grupos L, M e N, por exemplo. A amostra representativa do grupo L possui teor de CaO de 30,5% e composição mineralógica de 53% de calcita, sugerindo rochas do tipo carbonáticas, diferentemente do grupo I que apresenta teor de CaO de 2,2% e calcita a 3%, mostrando-se rochas sedimentares do tipo arenito, principalmente pela presença de elevados de teores de SiO₂.

A Figura 63 ilustra dois gráficos, um dos principais óxidos presentes em amostras de cascalho de perfuração ao longo da profundidade do poço e outro com as respectivas proporções das fases mineralógicas, sendo possível observar que os resultados de quantificação das fases presentes obtidos pelo método Rietveld seguem a mesma tendência dos resultados obtidos pela espectroscopia de fluorescência de raios X. Observa-se, por exemplo, uma porcentagem de SiO₂ de 75,2% na amostra com profundidade de 2.454 m corroborando com a porcentagem de quartzo de 44%,

destacando-se das amostras presentes entre as profundidades 2.328 e 2.844 m. Sabe-se que não é correto correlacionar a quantidade de SiO_2 apenas com o mineral de quartzo, pois diversos outros minerais presentes nas amostras de cascalho de perfuração também são constituídos por silício (feldspatos e micas, por exemplo).

Outro exemplo encontra-se entre as amostras com profundidade entre 5.229 e 5.493 m, em que o teor de CaO fica entre 21,0 e 31,7 % e as proporções da calcita (CaCO_3) também aumentam, entre 42 e 57%. O aumento crescente na proporção de MgO acontece em conjunto com a proporção de anfibólios entre as profundidades 4.017 e 5.223 m, que volta a decrescer a partir da amostra em 5.229 m.

Figura 63 – Correlação dos principais óxidos e as proporções mineralógicas presentes nas amostras ao longo do poço

9.2 CORRELAÇÃO DO AGRUPAMENTO COM A LITOLOGIA

A análise estatística multivariada concordada com a difratometria de raios X mostrou-se eficiente no agrupamento das amostras de cascalhos de perfuração, em que foi possível observar uma tendência de agrupamentos primeiramente das rochas sedimentares do tipo folhelho, seguidas pelas rochas sedimentares do tipo arenito, rochas carbonáticas e rochas ígneas.

O grupo A apresenta uma menor quantidade de SiO_2 (37,6 – 48,8%) e consequentemente, uma quantidade menor de quartzo (17%); apresenta ainda minerais tidos como acessórios das rochas do tipo folhelho, como o clinocloro, pirita e gipsita (KLEIN; DUTROW, 2008). No perfil de acompanhamento geológico (Anexo A), as amostras pertencentes ao grupo A são descritas como pertencentes à Formação de Marambaia e classificadas como rochas do tipo folhelho (95%), com uma pequena presença de marga, corroborando com os resultados das análises mineralógica e química das mesmas. Os grupos A e B estão mais próximos no dendrograma gerado, pela análise estatística multivariada (Figura 52), porém só irão se agrupar se o *cut-off* for levado a 0,10, indicando que mesmo próximos no dendrograma a similaridade entre eles não é suficientemente pequena para agrupá-los.

Quimicamente, as amostras pertencentes ao grupo B apresentam uma quantidade considerável de óxido de magnésio, chegando a teores de 7,27%, o que justifica a quantidade de anfibólio de 13%, além da presença de lizardita e clinocloro de 2%. O perfil de acompanhamento geológico mostra que as amostras pertencentes ao grupo B fazem parte das Formações Itajaí-Açu e Itanhaém, compreendendo até 70% de folhelho, com presença de marga, calcilutito, arenito, siltito e rochas ígneas (não sendo informado que tipo de rocha ígnea).

Os grupos C, D e E apresentam uma menor distância euclidiana no dendrograma, evidenciando características de uma maior similaridade. São constituídos por assembleias mineralógicas, como quartzo, calcita, albita, microclínio, muscovita, clinoptilolita e barita. Quimicamente, os três grupos apresentam proporções semelhantes de SiO_2 , Al_2O_3 , e K_2O , com algumas diferenciações entre os demais elementos. O grupo C, por exemplo, apresenta uma maior quantidade de Fe_2O_3 , justificando a presença da pirita, diferenciando-se também pela presença de gipsita, minerais característicos de rochas sedimentares do tipo folhelho. No perfil de

acompanhamento geológico apresenta trechos com 100% de folhelho e outros com 100% de arenito. Porém, o trecho pertencente à amostra representativa evidencia a transição das rochas do tipo folhelho para rochas do tipo arenito.

O grupo D é o único que apresenta o mineral tridimita, presente em rochas vulcânicas silicosas, e provavelmente se diferencia dos demais grupos por apresentar picos pouco definidos e alargados entre 18° e 25° de 2θ . No perfil de acompanhamento geológico, é possível observar uma maior proporção de folhelho, com a presença de arenitos, calcilutitos e marga.

Já o grupo E apresenta uma menor quantidade de óxido de cálcio, com amostras chegando a teores de 3,06%, o que fundamenta a diminuição na proporção de calcita. Além disso, apresenta minerais como anfibólio e caulinita. No perfil de acompanhamento geológico, observa-se uma maior quantidade de folhelho, com presença de arenito e mínimas quantidades de siltito, marga e calcilutito.

A junção dos grupos C, D e E no dendrograma, só seria possível com a elevação de *cut-off* a aproximadamente 0,075. Já a elevação a 0,065 agruparia os grupos D e E, mesmo com a presença do mineral tridimita em proporção considerável nas amostras do grupo D.

O grupo com maior porcentagem de amostras, o F (32%), apresenta uma menor distância euclidiana entre os grupos G e H, pois se o *cut-off* for levado a valores próximos de 0,065, lembrando que o *cut-off* selecionado foi de 0,063, eles serão agrupados. O grupo F, G e H apresentam proporções de SiO_2 entre 58,1 e 78,5%, proporções de Al_2O_3 (6,33 e 10,6%) e K_2O (2,62 e 4,75%), o que evidencia uma diferença relevante. As proporções de CaO variam pouco em relação ao grupo G e H (2,94 e 6,95%), enquanto que as proporções de Fe_2O_3 variam bastante entre os grupos, sendo que as maiores proporções se encontram no grupo H com até 7%. Quanto às proporções das assembleias mineralógicas, o grupo G possui maior quantidade de quartzo (50%), quando comparado aos grupos F (35%) e H (33%), e I (45%), uma característica das rochas sedimentares do tipo arenito. Os grupos F e G são constituídos por gipsita, sendo comumente encontrada em rochas sedimentares. Analisando o perfil de acompanhamento geológico observou-se a presença de rochas do tipo arenito em maiores proporções nos grupos F e H, e presença de calcilutito e folhelho em menores proporções. Já o grupo H apresenta, ainda, marga e rocha ígnea

em mínimas quantidades. As amostras pertencentes ao grupo G apresentam, em mais de 90% rochas do tipo arenito na sua composição, o que justifica o grupo com maiores proporções de quartzo e SiO_2 .

O grupo I também apresenta uma grande quantidade de quartzo e SiO_2 e possui uma distância euclidiana não tão distante dos grupos F, G e H. Porém, se diferencia dos demais grupos pelo aumento da quantidade de feldspato potássico e a presença de gipsita em proporções de até 3%. É o grupo com menor proporção de CaO (2,06 e 2,80%). O perfil de acompanhamento geológico evidencia a presença de mais de 90% de arenito, com traços de calcilutito e folhelho.

As amostras pertencentes aos grupos J, K, L, M e N fazem parte da população com maior dissimilaridade. Os grupos J, K, M e N apresentam uma quantidade significativa de Al_2O_3 e de TiO_2 , destacando-se as amostras pertencentes ao grupo M com proporções de óxido de alumínio entre 13,5 e 14,5% e de titânio entre 1,46 e 1,80%.

O grupo J, além de proporções consideráveis de Al_2O_3 (12,8%), apresenta grandes proporções de MgO (8,52%) e Na_2O (3,72%), justificando as grandes proporções de plagioclásio e anfibólio. O perfil de acompanhamento geológico evidencia proporções quase similares de arenito, folhelho e calcilutito e uma pequena quantidade de marga, relevando a presença de argilo minerais como clinocloro (4%) e a lizardita (3%) em maiores proporções quando comparadas aos demais grupos, o que evidencia uma zona de transição entre as rochas sedimentares e a rocha ígnea.

O grupo K apresenta proporções significativas de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgO justificando a grande proporção de plagioclásio, anfibólio e diopsídio, além da presença de olivina, analcima e prehnita, minerais frequentemente encontrados em rochas ígneas. O perfil de acompanhamento geológico mostra uma região com a presença de rochas ígneas e rochas sedimentares do tipo arenito.

Os grupos J e K só se agrupariam com os demais, se o *cut-off* fosse elevado a 0,142, aproximadamente. Porém, os dois se agrupariam se o *cut-off* fosse elevado cerca de 0,09.

As amostras pertencentes ao grupo L, são as com menor proporção de SiO_2 (26,1 a 42%) e maior proporção de CaO (21 a 31,7%) justificando proporções de

calcita próximas a 53%. O perfil de acompanhamento geológico tem como principal rocha, o calcilutito e marga.

A análise química dos grupos M e N são próximas, as proporções de SiO_2 do grupo M encontra-se entre 49 e 51,9% e o grupo N constituído apenas por uma amostra apresenta 46,2% de SiO_2 . Outra diferença evidente é a proporção de MgO , estando 12,3% na amostra do grupo N e entre 4,31 e 8,16% nas amostras do grupo M. Ambos os grupos apresentam quantidades significativas de TiO_2 (1,33 a 1,80%). As assembleias mineralógicas presentes são semelhantes, apresentando quartzo, calcita, plagioclásio, feldspato potássico, mica, anfibólio, clinocloro, lizardita, diopsídio, prehnita e analcima. O perfil de acompanhamento geológico evidencia a presença de apenas rochas ígneas, justificando a análise química e mineralógica.

Subsequente às análises químicas e mineralógicas de cada grupo foi possível observar que a elevação do *cut-off* próximo a 0,077 subdividiria as 164 amostras em 10 grupos (Figura 64), o suficiente para caracterizar quimicamente e mineralogicamente as rochas pertencentes ao poço em estudo. Agrupando os grupos C, D e E, de maior similaridade, e os grupos F, G e H, que também se mostram bastante similares.

Figura 64 - Dendrograma da análise por agrupamento das 164 amostras de cascalho, segundo *cut-off* de 0,077. Definidos 10 grupos.

9.3 CORRELAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS COM A LITOLOGIA

Com os resultados obtidos com a análise de imagens dinâmicas foi possível estabelecer correlações entre o tamanho e forma das partículas presentes nas amostras representativas de cada grupo, com o tipo de broca utilizada durante a perfuração do poço em estudo e a devida formação geológica, não sendo possível a correlação com a litologia devido a influência preponderante da broca de perfuração na granulometria.

A Tabela 13 mostra populações de tamanho de partícula dividida pelos diferentes tipos de broca e sua formação litológica. A broca tipo PDC I foi utilizada para perfuração da Formação de Marambaia, em que 80% das partículas encontram-se entre 169 μm e 1092 μm (grupos A, C, D e E), sendo as menores partículas encontradas na amostra C. Diferentemente das outras amostras, a amostra C apresenta em sua litologia rochas do tipo folhelho e arenito, com presença em maior proporção de folhelhos. Além disso, no perfil de acompanhamento geológico, é possível observar um aumento da detecção de gás, indício de fluorescência, indicando possível presença de hidrocarbonetos e diminuição no peso sobre a broca e torque. Não se sabe ao certo se a junção de alterações dos devidos parâmetros influencia no tamanho das partículas geradas pela interação da broca, fluido e litologia do poço em estudo, porém não se observou esse tipo de alteração nos outros grupos. Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros de esfericidade e relação de aspecto de partículas, em que é possível observar que os valores de esfericidade se encontram entre 0,758 e 0,792, sendo a amostra pertencente ao grupo E como o mais esférico e a amostra do grupo D, o menos esférico. A relação de aspecto encontra-se entre 0,707 e 0,712, sendo a maior relação de aspecto pertencente à amostra do grupo A e a menor relação, no grupo C.

As amostras perfuradas com a broca tipo PDC II pertencem aos grupos F, G, H e I e apresentam 80% do tamanho das partículas entre 167 μm e 1342 μm , pertencentes à Formação de Juréia e Formação Itajaí - Açu. O grupo com menor tamanho de partículas pertence ao grupo I, que é constituído por rochas do tipo arenito em maior proporção, e calcilutito (20% da amostra). Além disso, apresenta acréscimo do tempo de penetração da broca, com aumentos da rotação por minuto, do torque e da detecção de gás, e também há indício de fluorescência. Quanto à esfericidade, os valores obtidos encontram-se entre 0,776 e 0,789, com o maior valor presente na

amostra do grupo I. Os valores de relação de aspecto encontram-se entre 0,700 e 0,712, sendo o maior valor presente na amostra H.

A broca do tipo tricônica I foi utilizada na perfuração dos grupos J, M, N e K, gerando partículas entre 335 μm e 1554 μm (80% do total da amostra), todas pertencentes à Formação de Itanhaém. O grupo K apresentou os menores tamanhos de partículas e, no perfil de acompanhamento geológico é possível observar aumento do peso sobre a broca entre 50 e 100 klbs. Os valores de esfericidade ficaram entre 0,745 e 0,785 e de relação de aspecto entre 0,677 e 0,684.

A broca do tipo tricônica II utilizada para perfurar a amostra do grupo B, também pertencente à Formação de Itanhaém, gerou 80% de partículas entre 346 μm e 1431 μm . Porém, à essa profundidade de 5.142 m, as rochas de maior proporção são do tipo arenito, e pequenas proporções de folhelho, rocha ígnea, marga e siltito são, também, encontradas. O perfil de acompanhamento geológico mostra diminuição do torque, aumento do peso sobre a broca entre 50 e 100 klbs, aumento do tempo de perfuração, presença de gás e indício de hidrocarboneto pontual. A esfericidade obtida foi de 0,765 e a relação de aspecto 0,681.

A amostra do grupo L, pertencente à Formação de Itanhaém com rochas do tipo calcilitito em maior proporção e pequena quantidade de marga e folhelho, foi perfurada com broca tipo tricônica III. Possui 80% do tamanho das partículas entre 521 μm e 2105 μm , o maior tamanho entre as 14 amostras. O perfil de acompanhamento geológico mostra apenas aumento do torque e peso sobre a broca, sem nenhuma outra alteração. A esfericidade apresentada é de 0,785 e a relação de aspecto de 0,668.

As amostras perfuradas pela broca tricônica apresentaram a menor relação de aspecto, quando comparadas às brocas tipo PDC, mostrando-se mais alongadas com valores entre 0,650 e 0,684. As brocas do tipo PDC, como já mencionado na literatura, apresentaram menor tamanho de partícula quando comparada às partículas das amostras perfuradas pelas brocas do tipo tricônica. Quanto à esfericidade das partículas não se observou nenhuma tendência relacionada às brocas de perfuração.

9.4 EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS DE DRX A SEREM APLICADOS NA SONDA DE PERFURAÇÃO

Como parte do objetivo deste estudo, neste item, são abordados os resultados obtidos da análise de difratometria de raios X efetuadas nos equipamentos de bancada, além de avaliar os procedimentos adotados de preparação de amostras em um ambiente de sonda de perfuração. Porém, deve-se levar em consideração diversos fatores, ao tentar reproduzir um ambiente de sonda, como citados no item 5.3.

Ao tentar reproduzir o procedimento de preparação de amostra utilizado pelas empresas prestadoras de serviço de *mud-logging* é possível que erros de amostragem e pulverização levem à incorreta identificação e quantificação das fases mineralógicas presentes. A pulverização das amostras de cascalho de perfuração com um tempo razoável de 6 minutos, por exemplo, não possibilitou a pulverização de 100% da alíquota abaixo de 150 μm , como indica o fabricante do equipamento de difração de raios X de bancada (Olympus), levando à perda de parte dos minerais presentes.

Outra fonte de erro pode estar relacionada à granulometria do material analisado, conforme visto no item 6.4.1, em que a granulometria ideal indicada na literatura fica entre 45 e 38 μm (passante na peneira 325 e 400 *mesh*) o que não é o caso da pulverização realizada no ambiente de uma sonda de perfuração.

Apesar da dificuldade de se pulverizar manualmente as amostras, o material passante em 150 μm , e que se refere ao objeto para os estudos de DRX nos equipamentos de bancada, se mostrou relativamente semelhante mineralogicamente com a amostra total, conforme comparativos de difratogramas obtidos (Figura 61).

Além disso, o cálculo do erro de amostragem mostrou que em condições controladas (pulverização seguida de amostragem), as massas de 0,20 g, 1 g e 2 g necessárias aos respectivos equipamentos apresentaram um valor de S_{FSE}^2 abaixo de 1%, sendo as alíquotas consideradas representativas. Porém, quando comparado a representatividade entre as diferentes massas, observou-se uma representatividade da massa utilizada no $\text{DL}_{\text{Cobalto}}$ 2% maior em relação ao DB_{Cobre} e quanto comparado ao $\text{DBT}_{\text{Cobalto}}$ essa porcentagem sobe para 102%. Quando comparado às massas do DB_{Cobre} e do $\text{DBT}_{\text{Cobalto}}$ a porcentagem ficou em 51%, evidenciando que quanto maior a massa, mais representativa é a amostragem.

Avaliando a características dos difratogramas coletados nos três equipamentos é possível observar as principais diferenças:

- o *background* gerado pelo equipamento de bancada DBT_{Cobalto} é mais alto e irregular quando comparado aos equipamentos DB_{Cobre} e DL_{Cobalto}, o que pode mascarar e dificultar a identificação de picos menores;
- as intensidades obtidas nos três equipamentos são satisfatórias, ficando na maioria das amostras acima de 1000 *counts*. As diferenças de intensidades observadas nas três coletas, no mesmo equipamento e com prensagens diferentes podem estar relacionadas com a granulometria do material;
- a resolução das reflexões dos difratogramas coletados no equipamento DBT_{Cobalto} é inferior quando comparado aos outros dois equipamentos, além disso, é possível observar um maior alargamento de pico, exigindo maior cuidado na interpretação mineralógica;
- a ausência e/ou perda de definição dos picos em baixo ângulo do equipamento DBT_{Cobalto}, principalmente as regiões entre 5° e 20° (2 θ), é significativa, pois minerais de grande importância para a etapa de perfuração de um poço de petróleo, como por exemplo, argilominerais, podem não ser identificados.

As diferenças encontradas estão fortemente correlacionadas com as configurações de cada equipamento, o DBT_{Cobalto} por ser um equipamento de transmissão possui uma geometria parafocal diferente da geometria Bragg-Brentano dos equipamentos DB_{Cobre} e DL_{Cobalto}, o que interfere no *background*. Além disso, configurações relacionadas ao tubo de raios X utilizado, as fendas e voltagens e correntes utilizadas, interferem na relação da resolução e intensidade das reflexões.

Quanto à avaliação dos resultados dos difratômetros com base nos cálculos do valor de largura à meia altura de picos (FWHM), em amostras de padrão de zinco, nota-se a presença de picos mais simétricos e melhor definidos nos equipamentos DB_{Cobre} e DL_{Cobalto}, melhorando a qualidade dos resultados quando pensado em uma análise de difratometria de raios X quantitativa. Porém, os valores do DBT_{Cobalto} se mostraram suficientes para uma análise qualitativa dos minerais.

10 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados com o uso das técnicas analíticas aplicadas no presente trabalho, para a caracterização das amostras de cascalho provenientes da perfuração de poços de petróleo, se mostraram fundamental na determinação da composição química e mineralógica das mesmas.

O resultado da análise química por fluorescência de raios X proporcionou uma melhor compreensão da litologia e da distribuição dos principais óxidos presentes nas amostras de cascalhos de perfuração ao longo da profundidade do poço.

O recurso estatístico de análise por agrupamento apoiado a difratogramas mostrou-se eficiente e de relevante aplicabilidade para execução de avaliações preliminares de um grande número de amostras, caso esse, dos estudos realizados na unidade de *mud-logging*, em que foi possível diferenciar populações e associar grupos de semelhança, retratando tanto variações de assembleias mineralógicas como proporção dos minerais presentes.

A combinação dos resultados obtidos pela fluorescência de raios X e difração de raios X possibilitou identificar variações mineralógicas e químicas, e auxiliar na identificação de litologias e formações, possibilitando o aprimoramento nas tomadas de decisões, principalmente por serem técnicas de repostas rápidas e precisas.

A análise de tamanho e forma de partícula permitiu a correlação com a broca de perfuração utilizada no poço em estudo e as formações geológicas presentes. Contudo, estudos mais aprofundados correlacionando dados gerados pelas perfilações de poços em tempo real podem contribuir com estimativa de porosidade e permeabilidade das rochas, o que não foi possível com a análise de tamanho e forma de partículas.

O uso de difratômetros de raios X de bancada se mostrou viável do ponto de vista operacional, mesmo apresentando uma menor resolução quando comparado aos equipamentos de laboratório, trazendo diversas vantagens para correta caracterização dos cascalhos de perfuração, como melhor acurácia dos dados, diminuição das incertezas. Sua utilização é particularmente recomendada quando da utilização de brocas de perfuração que geram cascalhos com granulometria submilimétrica a milimétrica, que inviabiliza muitas vezes a avaliação do geólogo.

Quando avaliado o procedimento de amostragem e preparação de amostras para análise de difratometria de raios X na sonda de perfuração, se fazem necessários alguns ajustes, onde a simples implantação de amostradores (tipo Jones) e um pulverizador, como os moinhos planetários de bolas utilizados em laboratórios, tornariam os resultados das análises de raios X ainda mais confiáveis. Dado que o cálculo do erro de amostragem em condições controladas de pulverização seguida de amostragem, as massas de 0,20 g, 1 g e 2 g dos respectivos equipamentos apresentaram um valor de S_{FSE}^2 abaixo de 1% e que quanto maior a massa, mais representativa é a amostragem.

No que se referem à avaliação dos equipamentos de raios X de bancada, os dois equipamentos se mostraram satisfatórios. Dentre as características observadas no DBT_{Cobalto}, podem ser citadas: preparação simples de amostras; menor probabilidade de orientação preferencial dos minerais devido ao diferencial no porta-amostra (pó solto); boa contagem (*counts*), mesmo com 60 exposições; vantagens relacionadas ao tamanho e peso do equipamento, principalmente em uma *Mobile Offshore Drilling Unit*, onde o espaço é limitado. O equipamento DB_{Cobre} da empresa Bruker mostrou como vantagem um menor tempo de coleta com uma melhor resolução dos picos; intensidades relativas satisfatórias; melhor valor de largura à meia altura dos picos; *background* mais horizontalizado; detecção de picos em baixo ângulo, possibilitando a identificação de argilominerais; além disso, mostrou maior representatividade de massa amostrada para análise.

10.1 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos complementares têm-se:

- Avaliação da técnica de difratometria de raios X aplicadas em cascalhos de perfuração provenientes da camada do Pré-Sal, explorando uma maior variabilidade em termos de tipos de rochas (rochas carbonáticas).
- Verificação da aplicação de equipamentos de espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) portáteis e correlacionar os resultados com os alcançados pela difração de raios X, avaliando as limitações e ganhos de cada técnica para identificação de litotipos.
- Investigação do uso de técnicas de análise de tamanho e forma de partículas na sonda de perfuração, para uma possível correlação com

os dados de perfilagem, promovendo uma estimativa de porosidade mais precisa.

11 REFERÊNCIAS

- ABLARD, P. et al. The Expanding Role of Mud Logging. **Oilfield Review**, v. 24, p. 24–41, 2012.
- ABNT. **Composição Granulométrica dos Agregados (NBR NM 248 : 2003)**, 2003.
- ABNT NBR 6502. **Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 6502: Rochas e solos**, 1995.
- ALKIMIM, V. A. **O Histórico da Extração e Exploração do Petróleo no Brasil e o Novo Marco Regulatório do Pré-Sal** VII Fórum Brasileiro sobre as Agências Reguladoras, 2004.
- ALLEN, T. **Particle Size Measurement**. 4^o ed. Wilmington, Delaware: Chapman and Hall, 1990.
- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO E GÁS NATURAL. **Exploração e produção de óleo e gás - ANP**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas>>. Acesso em: 1 jun. 2017.
- ANTONIASSI, J. L. **A Difração de Raios x com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- ASGHARI, I.; ESMAEILZADEH, F. Manipulation of key parameters in RESS process for attapulgite particles utilizing in drilling mud and investigation on its rheological characteristics. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 122, p. 789–799, 2014.
- ASME SHALE SHAKER COMMITTEE. **Drilling Fluid Processing Handbook**. [s.l.] Elsevier Inc., 2004.
- ASSAAD, F. A. **Field Methods for Petroleum Geologists**. Berlin: Springer, 2009.
- BABAK, O.; RESNICK, J. On the Use of Particle Size Distribution Data for Permeability Modeling. **SPE Heavy Oil Conference - Canada**, June, p. 1–18, 2014.
- BARBATO, R. et al. Log Data Preparation: A Real Opportunity To Save Money and Time. **SPE Journal - International Oil Conference and Exhibition**, p. 1–6, 2006.
- BARR, G.; DONG, W.; GILMORE, C. J. PolySNAP: A computer program for analysing

high-throughput powder diffraction data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 37, n. 4, p. 658–664, 2004a.

BARR, G.; DONG, W.; GILMORE, C. J. High-throughput powder diffraction II - Applications of clustering methods and multivariate data analysis. **Journal of Applied Crystallography**, p. 243–252, 2004b.

BESSION, A. et al. On the Cutting Edge rolling. **Oilfield Review**, p. 36–44, 2000.

BEST, M. G. **IGNEOUS AND METAMORPHIC PETROLOGY**. 2^a ed. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications, 2003.

BISCH, D. L.; POST, J. E. **Modern Powder Diffraction**. 1^a ed. Virginia: Mineralogical Society of America, 1989.

BIZZI, L. A. et al. **Geologia, tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. 1^a ed. Brasília: Serviço Geológico do Brasil - CPRM, 2003.

BLEICHER, LUCAS; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios- X em Cristais** Universidade Federal do Ceará, , 2000.

BOURGOYNE JR, A. T. et al. **Applied Drilling Engineering**. 2^a ed. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, 1991.

BRADLEY, H. B. **Petroleum engineering handbook**. 3^a ed. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, 1987.

BRICE, W. **Solids Control Introduction and Theory**. Disponível em: <http://www.welldrilling.com/Solids_Control.htm>. Acesso em: 22 set. 2015.

CHANG, H. K. et al. Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 2, p. 29–46, 2008.

CHANG, H. K. . et al. Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview. **Tectonophysics**, v. 213, n. 1–2, p. 97–138, 1992.

CLARKE, F. W. **THE DATA OF GEOCHEMISTRY**. 5^a ed. Washington: Department of the Interior - Ohio State University, 1924.

COCKCROFT, J. K.; BARNES, P. **Powder Diffraction on the WEB - University College London**. Disponível em: <<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pd/indexnn.htm>>. Acesso em: 12 nov. 2017.

- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 1^a ed. Ontário - Sydney: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.
- DANA, J. D. **Manual of Mineralogy**. 7^o ed. Philadelphia: Durrie & Peck, 1855.
- DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. 5^a ed. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 1988.
- DAVISON, I. Geology and tectonics of the South Atlantic Brazilian salt basins. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 272, n. 1, p. 345–359, 2007.
- DE MATTOS DIAS, J. L.; QUAGLINO, M. A. **A questao do petróleo no Brasil: Uma história da Petrobrás**. 1^a ed. Rio de Janeiro/ RJ: CPDOC: PETROBRAS, 1993.
- DEMBICK JR., H. Oil Show Detection by C5+ Hydrocarbon Mud Logging. **SPE - Formation Evaluation**, p. 331–334, 1986.
- DING, L. C.; AKBARZADEH, A.; DATE, A. Performance and reliability of commercially available thermoelectric cells for power generation. **Applied Thermal Engineering**, v. 102, p. 548–556, 2016.
- DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder Diffraction Theory and Practice**. Cambridge, UK: RSC Publishing, 2008.
- DORMAN, J. et al. Mitigation of Formation Damage and Wellbore Instability in Unconventional Reservoirs Using Improved Particle Size Analysis and Design of Drilling. **SPE European Formation Damage Conference**, 2015.
- DOTT, R. H. Wacke, Greywacke and Matrix - What Approach to Immature Sandstone Classification? **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 34, p. 625–632, 1964.
- DRIA, D. . Mud Logging. In: **Petroleum engineering handbook**. Lake, Larr ed. Richardson, TX, U.S.A.: Society of Petroleum Engineers, 2007. p. 325–398.
- DRILCO/ SCHLUMBERGER. **Premium Tubulars**Houston, TexasDrilling Tools & Remedial Facility - Schlumberger Technology Corporation and Smith International, , 2014.
- DUNHAM, R. J. Classification of Carbonate Rocks according to Depositional Texture. **American Association of Petroleum Geologist**, p. 108–121, jan. 1962.
- EVERITT, B. S. et al. **Cluster Analysis**. 5^a ed. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd., 2011. v. 14

FERNÁNDEZ, E. F. Y. **Regulamento sobre os procedimentos a serem adotados para a codificação de poços perfurados com vistas à exploração ou produção de petróleo e/ou gás.** Brasil, 2011.

FISCHER, C. C.; VINING, C.; CONSTIEN, V. Would You Like Good Lab Results or a Productive Well? Getting Wellbore Cleanup Testing Right! **SPE International Conference & Exhibition on Formation Damage Control**, p. 1–17, 2016.

FISCHER, H. **A History of the Central Limit Theorem - From Classical to Modern Probability Theory**. New York: Springer, 2011.

GATLIN, C. **Petroleum Engineering, Drilling and Well Completions**. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1960.

GOBBO, L. DE A. **Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

GOMES, C. B.; DUTRA, C. V. **Técnicas Análíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. 1º ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1984.

GOMES, C. J. V. **O marco regulatório da prospecção de petróleo no Brasil: o regime de concessão e o contrato de partilha de produção**. 4º Fórum Senado Debate Brasil - Nova Fronteira do Petróleo: os desafios do pré-sal. **Anais...** Brasília - DF: 2009 Disponível em: <http://www.senado.gov.br/conleg/textos_discussao.htm>

GRAVES, W. Bit-Generated Rock Textures and Their Effect on Evaluation of Lithology, Porosity, and Shows in Drill-Cutting Samples. **The American Association of Petroleum Geologists**, v. 7, p. 1129–1135, 1986.

GROWCOCK, F.; HARVEY, T. Drilling fluids. In: **Drilling Fluids Processing Handbook**. 1ª ed. Oxford, UK: ASME Shale Shaker Committee, 2005. p. 15–68.

GY, P. M. **Sampling of Particulate Materials - Theory and Practice**. New York, EUA: Elsevier Science Publishing Company, 1979.

HAWLITSCHKE, G. **Caracterização das propriedades de agregados miúdos reciclados e a influência no comportamento reológico de argamassas**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2014.

HEATON, N. J. et al. Applications of a New-Generation NMR Wireline Logging Tool. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, p. 1–10, 2002.

HOGG, A. J. C.; MITCHELL, A. W.; YOUNG, S. Predicting well productivity from grain size analysis and logging while drilling. **Petroleum Geoscience**, v. 2, n. 1, p. 1–15, 1996.

HOLLER, F. J. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. São Paulo: Bookman Companhia Editora LTDA, 2009.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **CRITÉRIOS GEOGRÁFICOS VIGENTES E MUDANÇAS PROPOSTAS ACERCA DE LIMITES TERRITORIAIS PARA FINS DE DISTRIBUIÇÃO DE ROYALTIES DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL: LEVANTAMENTO E ANÁLISE EM RELAÇÃO AO ESTADO DE SÃO PAULO**São PauloInstituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, , 2009.

INTERNATIONAL LOGGING. **Basic Mud Logging Manual**. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/183549649/Basic-Mud-Logging-Manual-pdf>>.

JENKINS, R. Instrumentation. In: **Modern Powder Diffraction**. Reviews in ed. Washington: Mineralogical Society of America, 1989. p. 19–43.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

KAHN, H. **CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS MINERAIS ASSOCIADAS A COMPLEXOS ALCALINO-CARBONATÍTICOS**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1999.

KARIMI, M. Drill-Cuttings Analysis for Real-Time Problem Diagnosis and Drilling Performance Optimization. **SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition**, p. 1–7, 2013.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **The Manual of Mineral Science**. 23ª ed. Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystal-line and amorphous materials**. 2ª ed. Toronto, Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1974.

KRUMBEIN, W. C. .; SLOSS, L. L. . **Stratigraphy and Sedimentation**. San Francisco, California: W. H. Freeman and Company, 1953.

LILEY, I. J. et al. Reservoir Monitoring and Wireline Logging in Subsea Wells. **SPE European Petroleum Conference**, p. 1–10, 1988.

LOERMANS, T. et al. Advanced Mud Logging (AML) Aids Formation Evaluation and Drilling , and Yields Precise Hydrocarbon Fluid Composition. **SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference**, p. 1–12, 2011.

LOERMANS, T. et al. SUCCESSFUL PILOT TESTING OF INTEGRATED ADVANCED MUD LOGGING UNIT. **SPWLA 53rd Annual Logging Symposium**, p. 1–6, 2012.

LUCCHESI, C. F. Petróleo. **Estudos Avançados**, v. 12, n. 33, p. 17–40, dez. 1998.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. **Drilling Fluids Optimization: A Practical Field Approach**. Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1986.

MACHADO, F. B. **Rochas Sedimentares**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/sedimentares/sedimentares1.html>>. Acesso em: 26 out. 2017.

MANLY, B. F. J. **Multivariate statistical methods: a primer**. 3ª ed. New York: Chapman & Hall, 1944.

MARSALA, A. F. et al. Real-time Mineralogy , Lithology and Chemostratigraphy While Drilling, Using Portable Energy-Dispersive X-ray Fluorescence. **SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition**, n. May 2011, p. 18–24, 2011.

MARSALA, A. F. et al. Portable Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Integrates Mineralogy and Chemostratigraphy Into Real-Time Formation Evaluation. **Petrophysics**, v. 53, n. 2, p. 102–109, 2012.

MARSALA, A. F. et al. Spectral Gamma Ray Complements Innovative Real Time Advanced Mud Logging Characterization While Drilling. 2013.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.

MERRILL, J.; ROBINSON, L. Shale Shakers. In: **Drilling Fluids Processing Handbook**. 1ª ed. Oxford, UK: ASME Shale Shaker Committee, 2005. p. 111–182.

MOHAMED, M. Engineered Particle Size Distribution While Drilling Helped Minimize Wellbore Damage in Sandstone Reservoirs. **SPE European Formation Damage Conference**, p. 1–6, 2011.

MOHRIAK, W.; SZATMARI, P.; ANJOS, S. M. C. **Sal: Geologia e Tectônica**. São

Paulo: Beca, 2008.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467–469, 1998.

MORAIS, J. M. DE. **Petróleo em Águas Profundas - Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. 1ª ed. Brasília - DF: Ipea: Petrobras, 2013.

MOREIRA, J. L. P. et al. **Bacia de Santos** *Boletim de Geociências da Petrobras*, 2007.

MORGAN, M. C. HYDROCYCLONES. In: **Drilling Fluids Processing Handbook**. New York: Elsevier Ltda., 2004. p. 257–282.

MORGAN, M. C. Shaker Screens — API standardizes criteria for solids separation. **Oil & Gas Journal**, p. 1–9, 2006.

OLYMPUS. **BX51-P Clear Observation Images with UIS2 Objective Lens Superior Operability and Optical Performance Large Viewfields and Ergonomic Design**. Disponível em: <<http://www.olympuslatinoamerica.com/portuguese/>>. Acesso em: 27 abr. 2016.

PAPATERRA, G. E. Z. **PRÉ-SAL: conceituação geológica sobre uma nova fronteira exploratória no Brasil**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

PARK, K. **CAMSIZER - Method Development**. Toronto. Horiba, 2013.

PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of**. New York: Springer, 2005.

PEREIRA, M. S. **Caracterização de cascalho e lama de perfuração ao longo do processo de controle de sólidos em sondas de petróleo e gás**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

PETROBRAS. **A descoberta de um campo de petróleo e gás natural em 5 passos**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/a-descoberta-de-um-campo-de-petroleo-e-gas-natural-em-5-passos.htm>>. Acesso em: 1 jun. 2017.

PETROBRAS. **COMPARATIVO ENTRE OS DIFERENTES TIPOS DE PLATAFORMAS**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/infograficos/tipos-de-plataformas/desktop/index.html#>>>. Acesso em: 21 abr. 2016.

PETROBRAS. **Marco Regulatório.** Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/marco-regulatorio/>>. Acesso em: 1 jun. 2017.

PIPER, W.; HARVEY, T.; MEHTA, H. Waste Management. In: **Drilling Fluids Processing Handbook**. New York: Elsevier Inc., 2004. p. 367–412.

PITARD, F. F. **Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice. Heterogeneity, Sampling Correctness, and Statistical Process Control.** 2^o ed. [s.l.] CRC Press, 1993.

RAWLE, A.; KIPPAX, P. **Setting New Standards for Laser Diffraction Particle Size Analysis** International Scientific Communications, Inc., 2009.

RAWLINS, C. H. Design of a Cyclonic-Jetting and Slurry-Transport System for Separators. **Oil and Gas Facilities**, n. October 2013, p. 38–46, 2016.

RETSCH. **Particle Analyzer - Precise measurement of particle size and shape with the CAMSIZER XT** Retisch Technologies Materials, 2011. Disponível em: <www.retsch-technology.com>

RIBEIRO, T. M. **Grupo de economia / fundap.** Disponível em: <http://www.fundap.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/03/boletim_economia_5_setorial_pre-sal.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2017.

RICCOMINI, C.; GOMES, L.; ANNA, S. Pré-Sal: Geologia e Exploração. **Revista USP**, n. 95, p. 33–42, 2012.

ROBINSON, L. Mud Cleaners. In: **Drilling Fluids Processing Handbook**. New York: Elsevier Inc., 2004. p. 283–302.

RODRIGUEZ, M. R.; JR, O. C.; SUSLICK, S. B. Os processos de licitação de áreas exploratórias e áreas inativas com acumulações marginais no Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, p. 63–79, jun. 2008.

SÁ, C. H. M. **Separação de Sólidos. CEN-NOR.** Salvador. Petrobras, 1994.

SAMPAIO, C. H.; TAVARES, L. M. M. T. **Beneficiamento Gravimétrico.** Porto Alegre/RS: UFRGS Editora, 2005.

SANTARELLI, F. J. et al. Formation Evaluation From Logging on Cuttings. **SPE**

Permian Basian Oil and Gas Recovery Conference, n. June, p. 138–244, 1997.

SCOPUS. **Analyze search results.** Disponível em:
 <<https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=ce9942ed1bd8cd37e38d8d8f764fb5e2&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28%22mud+logging%22+OR+%22mudlogging%22+AND+%22XRD%22+OR+%22XRF%22+OR+%22mineralogy%22+OR+%22drill+cutting%22%29&sort=plf-f&sdt=cl&sot=b>>.

SERRA, O. **Fundamentals of Well-Log Interpretation**. New York: Elsevier, 1984.

SEUBERT, B. W. **The Wellsite Guide - An Introduction to Geological Wellsite Operations**. [s.l.] Pt. PetroPEP Nusantara, 1995.

SMITH BITS SCHLUMBERGER. **StingBlade - Conical diamond element bit**, 2014.

STOW, D. A. V. **Sedimentary Rocks in the Field**. Collingwood, Australia: Manson Publishing Ltd, 2010.

SWACO, M. **Centrifuge**, 1999.

SWACO, M. **Mud Cleaner**, 2013.

SWACO, M. **Solids Control, Cuttings Management & Fluids Processing** Houston, Texas, 2014. Disponível em: <www.miswaco.sbl.com>

SYVITSKI, J. P. M. **Principles, methods, and application of particle size analysis**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1991.

TAVARES, R. M. **Interpretação e Análise de Dados de Perfuração em Poços de Petróleo**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2006.

TAYLOR, J. C. M. Bit metamorphism can change character of cuttings. **Oil & Gas Journal**, 1983.

TEIXEIRA, W. et al. **Decifrando a Terra Livro Completo**. 2ª ed. São Paulo/ SP: Oficina de Textos, 2001.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de Petróleo**. 2ª ed. Rio de Janeiro/ RJ: Interciência Ltda, 2004.

THOMPSON, D. L.; STILWELL, J. D.; HALL, M. Lacustrine carbonate reservoirs from Early Cretaceous rift lakes of Western Gondwana: Pre-Salt coquinas of Brazil and

West Africa. **Gondwana Research**, v. 28, n. 1, p. 26–51, 2014.

TIAB, D.; DONALDSON, E. C. Petrophysics. In: **Petrophysics - Theory and Practice of Measuring reservoir Rock and Fluid Transport Properties**. Burlington, MA: Gulf Professional Publishing, 2004. p. 926.

WATTS, R. D. et al. Particle-size distribution improves casing-while-drilling wellbore-strengthening results. **JPT, Journal of Petroleum Technology**, v. 62, n. 11, p. 60–63, 2010.

WENGER, L. M. et al. **Drill-Bit Metamorphism : Recognition and Impact on Show Evaluation**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...**New Orleans, Louisiana: Society of Petroleum Engineers This, 2009

WHITTAKER, A. H. Mud Logging. In: BRADLEY, H. B. (Ed.). . **Petroleum Engineering Handbook**. 3^o ed. Richardson, TX, U.S.A.: Society of Petroleum Engineers, 1987.

WILLS, B. A.; NAPIER-MUNN, T. J. **Mineral Processing Technology**. 7^a ed. New York: Elsevier Ltda., 2006.

YI, S. L. et al. The Fundamental Characteristics on Particle Size Distribution of Drilling Rock-Cuttings. **Applied Mechanics and Materials**, v. 275–277, p. 2411–2414, 2013.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. Diffraction. In: **University physics with modern physics**. 12 th Edit ed. San Francisco, California: Pearson Addison-Wesley, 2007. p. 1234–1267.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York, EUA: Oxford University Press, 1995.

ZHANG, K. et al. Particle-Size-Distribution Measurement Techniques and Their Relevance or Irrelevance to Wire-Wrap-Standalone- Screen Selection for Gradual-Formation- Failure Conditions. **SPE International Conference & Exhibition on Formation Damage Control**, p. 164–174, 2015.

APÊNDICE A

Inventário das amostras selecionadas

Apêndice A – Inventário das amostras selecionadas

Profundidade (m)	Peso Anterior (g)	Peso Coletado (g)	Profundidade (m)	Peso Anterior (g)	Peso Coletado (g)
2.328	316	53	3.687	423	107
2.358	340	64	3.726	400	85
2.376	189	54	3.735	391	94
2.391	297	89	3.741	482	167
2.421	338	102	3.753	456	126
2.433	520	110	3.771	363	85
2.454	317	51	3.780	329	92
2.505	461	108	3.789	449	151
2.529	319	102	3.825	378	108
2.547	473	105	3.837	431	119
2.577	499	100	3.867	375	96
2.607	369	79	3.891	454	121
2.640	301	81	3.894	362	111
2.652	323	87	3.930	324	105
2.667	383	98	3.945	214	60
2.685	313	81	3.975	275	69
2.700	307	105	4.017	338	68
2.733	311	98	4.089	291	126
2.769	321	105	4.101	272	93
2.796	301	92	4.167	357	106
2.844	318	103	4.203	292	111
2.871	494	108	4.257	312	96
2.883	438	120	4.305	365	121
2.925	454	103	4.347	374	122
2.931	385	109	4.398	317	105
2.937	497	119	4.409	347	116
2.949	399	112	4.449	407	120
2.955	496	101	4.503	326	97
2.961	498	103	4.551	396	99
2.973	412	113	4.605	328	129
2.985	510	113	4.650	335	88
2.994	345	109	4.707	408	91
3.006	322	106	4.752	485	96
3.021	482	103	4.755	354	82
3.030	436	101	4.758	406	89
3.039	313	97	4.785	391	110
3.048	440	87	4.824	431	108
3.057	608	104	4.830	450	96
3.069	457	132	4.842	488	109
3.075	473	141	4.902	538	84
3.081	452	95	4.908	339	81
3.087	376	106	4.914	405	108
3.093	390	106	4.920	393	97
3.096	342	105	4.929	356	74
3.102	367	107	4.956	596	121
3.117	346	128	4.974	447	110
3.141	347	123	4.983	385	110
3.147	459	119	4.986	398	99
3.177	379	104	5.001	344	87
3.186	407	181	5.022	445	94
3.189	498	106	5.046	424	114
3.192	374	107	5.049	308	81
3.201	360	106	5.067	349	90
3.213	356	81	5.079	303	95
3.225	441	71	5.082	510	99
3.231	316	65	5.094	612	97
3.237	380	130	5.112	517	95
3.246	298	99	5.118	347	94
3.255	548	112	5.121	387	101
3.267	482	115	5.130	529	90
3.276	392	93	5.139	374	92
3.285	499	125	5.142	299	100

Profundidade (m)	Peso Anterior (g)	Peso Coletado (g)	Profundidade (m)	Peso Anterior (g)	Peso Coletado (g)
3.291	420	114	5.145	364	91
3.297	388	112	5.172	447	93
3.312	318	95	5.180	312	85
3.339	542	183	5.181	486	125
3.351	388	161	5.202	422	111
3.363	346	72	5.223	345	108
3.375	376	129	5.229	461	104
3.381	408	103	5.244	452	103
3.387	447	158	5.271	432	104
3.405	402	129	5.280	349	101
3.417	367	150	5.295	373	97
3.429	390	93	5.310	450	96
3.453	425	126	5.349	363	99
3.513	412	129	5.379	582	109
3.543	519	142	5.400	362	91
3.564	355	81	5.415	462	100
3.591	435	93	5.418	474	105
3.615	444	95	5.451	480	105
3.630	337	109	5.487	384	62
3.657	420	103	5.493	363	111

APÊNDICE B

Controle das massas das amostras representativas pulverizadas em almofariz de ágata e das frações passantes/ retidas em peneira <150 µm

Apêndice B - Controle das massas das amostras representativas pulverizadas em almofariz de ágata e as frações passantes/ retidas em peneira <150 µm

Amostra	Massa total (g)	< 150 µm (g)	> 150 µm (g)	Massa retida (%)
A	22,7	22,5	0,19	0,80
C	51,0	45,6	5,39	10,6
D	44,0	39,7	4,28	9,70
E	44,8	41,1	3,74	8,40
F	57,2	40,4	16,8	29,4
G	54,3	32,4	21,9	40,3
H	45,7	42,5	3,23	7,10
I	43,7	23,8	19,9	45,5
J	44,1	39,8	4,34	9,80
M	50,7	40,6	10,2	20,0
N	58,2	42,5	15,7	26,9
K	51,3	34,6	16,7	32,6
B	47,3	46,6	0,69	1,50
L	42,4	41,1	1,30	3,10

APÊNDICE C

Composição química de todas as amostras analisadas por espectrometria de fluorescência de raios X

Apêndice C - Resultado da análise química por FRX

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	PF (%)
2.328	37,6	8,41	4,57	<0,10	1,72	18,8	2,12	3,44	0,59	0,19	21,4
2.358	44,4	9,48	4,45	<0,10	1,41	15,5	1,73	4,00	0,67	0,18	17,5
2.376	47,6	9,83	4,19	<0,10	1,37	13,1	2,02	3,99	0,70	0,22	15,6
2.391	48,8	10,2	4,28	<0,10	1,41	12,8	2,19	3,74	0,75	0,17	15,6
2.421	50,7	9,55	5,85	<0,10	1,98	10,5	1,53	4,19	0,70	0,26	13,4
2.433	52,4	8,95	4,80	<0,10	1,62	7,93	1,63	3,76	0,57	0,22	17,1
2.454	75,2	9,82	1,49	<0,10	0,50	2,94	2,00	3,54	0,50	<0,10	-
2.505	65,6	8,37	2,44	<0,10	0,87	5,05	1,65	3,77	0,45	0,11	10,7
2.529	68,0	7,44	2,54	<0,10	0,86	4,80	1,31	3,97	0,48	0,11	10,5
2.547	67,0	8,96	2,92	<0,10	0,96	4,49	1,68	4,03	0,57	0,17	8,58
2.577	70,2	9,51	2,24	<0,10	0,72	3,24	2,11	3,82	0,37	0,11	6,31
2.607	53,0	8,74	3,29	<0,10	1,36	11,4	1,83	3,97	0,56	0,14	15,0
2.640	58,1	10,0	3,85	<0,10	1,33	7,85	1,88	4,26	0,68	0,13	11,7
2.652	60,3	10,8	3,86	<0,10	1,36	5,39	2,00	4,73	0,73	0,13	10,0
2.667	59,1	10,7	4,16	<0,10	1,48	5,68	2,03	4,87	0,74	0,13	10,7
2.685	59,8	10,8	4,20	<0,10	1,59	4,93	2,49	4,38	0,74	0,13	9,92
2.700	60,6	11,3	4,48	<0,10	1,59	4,27	2,20	4,69	0,77	0,13	9,52
2.733	60,7	11,8	4,58	<0,10	1,58	3,36	2,22	5,00	0,81	0,13	8,54
2.769	61,9	12,0	4,53	<0,10	1,53	3,06	2,40	4,63	0,78	0,13	8,18
2.796	62,5	12,0	4,34	<0,10	1,42	3,32	2,38	4,55	0,75	0,13	7,59
2.844	63,2	11,3	4,02	0,05	1,37	3,90	2,58	4,21	0,71	0,12	7,61
2.871	67,0	8,72	2,86	0,05	1,03	6,40	1,72	3,51	0,44	0,10	7,98
2.883	67,4	6,53	2,04	0,06	0,96	8,40	1,52	3,16	0,28	0,09	9,36
2.925	65,4	8,19	3,10	0,06	1,24	7,08	1,56	3,39	0,40	0,11	8,78
2.931	61,9	9,08	3,57	0,07	1,36	7,56	1,95	3,71	0,51	0,13	9,98
2.937	63,1	8,51	2,98	0,07	1,21	8,42	1,63	3,46	0,42	0,12	9,80
2.949	63,4	8,66	2,45	0,07	1,07	8,77	1,77	3,72	0,35	0,13	9,64
2.955	59,8	10,0	2,79	0,07	1,22	8,19	2,06	4,32	0,44	0,15	10,4
2.961	65,0	10,5	2,20	0,05	0,88	5,98	2,41	4,14	0,33	0,12	7,95
2.973	65,4	11,0	2,22	0,05	0,85	5,27	2,31	4,27	0,36	0,12	7,31
2.985	65,1	10,9	2,44	0,05	0,91	5,24	2,19	4,37	0,37	0,12	7,32
2.994	66,6	10,9	2,52	0,05	0,91	4,65	2,52	4,17	0,37	0,12	6,89
3.006	63,2	10,9	2,70	0,05	0,98	5,10	2,28	4,75	0,43	0,13	8,22
3.021	69,1	10,6	2,28	0,05	0,70	4,52	2,15	4,01	0,33	0,11	5,93
3.030	71,2	10,2	2,04	0,04	0,66	3,48	2,15	3,92	0,29	0,10	5,01
3.039	70,9	9,85	2,11	0,05	0,67	3,78	1,96	4,14	0,28	0,10	5,36
3.048	74,2	9,75	1,79	0,05	0,43	3,07	2,08	3,75	0,24	0,09	3,88
3.057	74,2	9,68	1,88	0,05	0,46	3,22	1,86	3,80	0,26	0,09	4,14
3.069	74,6	9,67	1,97	0,05	0,43	3,20	1,90	3,80	0,23	0,09	4,05
3.075	76,7	9,64	1,81	0,05	0,39	2,76	1,88	3,73	0,21	0,08	3,26
3.081	73,8	9,56	2,90	<0,10	0,34	2,86	1,87	3,74	0,24	<0,10	4,48
3.087	76,6	8,91	2,62	<0,10	0,26	2,55	1,72	3,63	0,16	<0,10	3,37
3.093	75,8	9,20	2,07	<0,10	0,27	2,75	1,81	3,57	0,18	<0,10	3,42
3.096	76,0	9,09	1,99	<0,10	0,26	2,70	1,90	3,61	0,17	<0,10	3,55
3.102	77,3	8,70	2,07	<0,10	0,23	2,23	1,84	3,46	0,13	<0,10	3,00
3.117	65,9	9,70	3,47	<0,10	0,78	5,41	1,61	3,78	0,39	0,10	8,18
3.141	71,4	10,8	3,04	<0,10	0,52	3,51	2,17	3,51	0,30	<0,10	4,56
3.147	69,0	10,7	3,20	<0,10	0,64	4,36	1,88	3,82	0,38	0,11	5,97
3.177	69,6	9,61	2,77	<0,10	0,38	5,55	1,83	3,74	0,22	<0,10	6,13
3.186	73,3	9,12	2,68	<0,10	0,28	4,10	1,73	3,73	0,16	<0,10	4,52
3.189	72,2	9,47	2,26	<0,10	0,30	4,72	1,89	3,42	0,19	<0,10	4,95
3.192	74,7	9,57	2,24	<0,10	0,25	3,51	1,83	3,79	0,16	<0,10	3,63
3.201	70,7	9,76	2,55	<0,10	0,35	4,33	1,90	3,82	0,27	<0,10	5,63
3.213	70,0	9,25	2,10	<0,10	0,30	5,87	1,89	3,51	0,27	<0,10	6,50
3.225	65,8	9,13	2,21	<0,10	0,35	7,76	1,80	3,47	0,32	0,10	8,53
3.231	66,2	9,25	2,27	<0,10	0,32	7,57	1,88	3,62	0,31	0,10	8,31
3.237	67,9	9,46	2,13	<0,10	0,34	6,48	1,83	3,54	0,31	0,10	7,36
3.246	70,2	9,31	2,20	<0,10	0,32	5,74	1,75	3,45	0,31	0,10	6,75
3.255	72,1	9,30	1,95	<0,10	0,29	4,76	1,71	3,40	0,25	<0,10	6,07

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	PF (%)
3.267	74,5	8,86	2,11	<0,10	0,28	3,73	1,29	3,62	0,25	<0,10	5,12
3.276	73,3	8,40	1,78	<0,10	0,26	3,98	1,12	3,83	0,24	<0,10	6,15
3.285	74,5	8,30	1,94	<0,10	0,23	3,91	0,94	3,49	0,23	<0,10	5,80
3.291	75,0	8,14	2,10	<0,10	0,24	4,02	0,74	3,32	0,26	<0,10	5,60
3.297	76,1	8,48	2,15	<0,10	0,26	3,24	0,78	3,47	0,30	<0,10	5,03
3.312	73,1	8,19	2,20	<0,10	0,24	5,20	0,74	3,12	0,28	<0,10	7,31
3.339	78,5	7,00	1,64	<0,10	0,14	4,01	0,40	2,62	0,20	<0,10	5,34
3.351	75,3	6,84	1,40	<0,10	0,15	5,67	0,40	2,71	0,19	<0,10	6,86
3.363	74,4	7,05	1,65	<0,10	0,17	5,53	0,57	2,95	0,19	<0,10	6,86
3.375	75,3	7,20	1,44	<0,10	0,17	5,66	0,50	2,89	0,17	<0,10	6,69
3.381	74,0	7,49	1,48	<0,10	0,18	5,91	0,54	2,83	0,19	<0,10	7,14
3.387	76,0	7,24	1,63	<0,10	0,19	4,77	0,60	2,94	0,19	<0,10	6,15
3.405	67,8	8,22	2,60	<0,10	0,34	6,95	0,92	3,41	0,30	0,11	9,00
3.417	61,1	9,38	5,84	<0,10	1,03	6,36	1,29	3,67	0,74	0,18	10,1
3.429	62,0	9,68	4,79	<0,10	0,99	6,30	1,69	3,69	0,78	0,20	9,32
3.453	72,8	9,55	2,41	<0,10	0,32	4,05	2,09	3,67	0,21	<0,10	4,61
3.513	74,5	8,90	1,97	<0,10	0,21	3,96	1,97	3,44	0,14	<0,10	3,80
3.543	67,2	9,98	3,76	<0,10	0,81	5,01	1,54	3,50	0,69	0,18	6,86
3.564	75,3	9,91	1,71	<0,10	0,28	2,78	2,49	3,45	0,15	<0,10	2,90
3.591	77,9	9,09	1,40	<0,10	0,23	2,40	2,06	3,36	0,14	<0,10	2,40
3.615	76,2	10,2	1,65	<0,10	0,39	2,48	2,40	3,28	0,18	<0,10	2,47
3.630	75,6	10,1	1,74	<0,10	0,41	2,65	2,28	3,38	0,20	<0,10	2,51
3.657	75,7	10,1	1,71	<0,10	0,36	2,81	2,30	3,30	0,19	<0,10	2,48
3.687	73,1	9,77	2,36	<0,10	0,65	3,88	2,29	3,12	0,29	<0,10	3,87
3.726	73,1	9,99	2,39	<0,10	0,66	3,70	2,32	3,22	0,30	<0,10	3,64
3.735	68,9	10,5	3,54	<0,10	1,15	4,03	2,32	3,44	0,53	0,11	4,68
3.741	73,6	10,1	2,29	<0,10	0,45	2,66	2,41	3,12	0,21	<0,10	3,94
3.753	70,8	10,5	3,21	<0,10	0,91	3,36	2,61	3,28	0,41	<0,10	5,07
3.771	73,2	10,6	2,17	<0,10	0,71	2,75	2,87	3,36	0,29	<0,10	3,16
3.780	73,4	10,7	2,29	<0,10	0,77	2,71	2,77	3,32	0,31	<0,10	2,95
3.789	76,1	10,6	1,38	<0,10	0,38	2,31	2,80	3,21	0,15	<0,10	2,17
3.825	66,8	9,82	3,69	<0,10	1,61	4,24	2,35	3,53	0,70	0,14	5,95
3.837	65,7	10,0	4,32	<0,10	1,72	4,29	2,40	3,45	0,76	0,14	6,34
3.867	71,5	9,46	2,73	<0,10	0,93	3,82	2,28	3,37	0,42	<0,10	4,53
3.891	69,3	8,73	2,31	<0,10	0,76	6,83	2,16	2,91	0,30	<0,10	6,61
3.894	71,4	9,14	2,03	<0,10	0,61	5,47	2,44	2,90	0,25	<0,10	5,32
3.930	61,3	7,13	4,63	<0,10	0,90	9,37	1,99	2,64	0,15	<0,10	10,4
3.945	51,9	6,24	6,26	<0,10	1,21	14,4	1,29	2,54	0,28	0,11	15,0
3.975	58,1	10,6	7,00	<0,10	1,64	5,34	1,78	3,73	0,93	0,13	10,8
4.017	56,6	10,9	7,27	<0,10	1,77	7,35	1,37	3,71	1,10	0,15	9,76
4.089	57,7	9,20	5,58	<0,10	1,47	9,66	1,21	2,97	0,96	0,15	11,5
4.101	57,2	8,62	5,40	<0,10	1,46	10,2	1,10	2,79	0,92	0,15	12,3
4.167	55,6	7,26	4,97	<0,10	1,49	13,6	0,86	2,28	0,74	0,14	13,5
4.203	51,9	7,31	4,88	0,10	1,75	15,7	0,88	2,54	0,75	0,14	15,3
4.257	49,7	7,67	4,95	0,15	1,94	17,0	0,92	2,55	0,78	0,15	15,4
4.305	49,8	7,18	4,56	0,15	1,77	17,6	0,85	2,38	0,67	0,13	16,2
4.347	53,8	7,42	4,30	0,14	1,57	15,8	1,07	2,44	0,59	0,12	13,9
4.398	56,7	9,35	5,50	0,10	1,28	11,0	2,12	2,93	0,58	0,11	10,9
4.409	53,5	9,55	5,38	0,10	1,60	12,3	1,89	3,20	0,72	0,13	12,1
4.449	53,4	10,7	5,27	<0,10	1,86	11,5	2,15	3,56	0,83	0,15	11,6
4.503	55,1	10,7	4,91	<0,10	1,73	10,7	2,37	3,59	0,80	0,15	10,5
4.551	53,7	10,8	5,75	<0,10	1,94	11,2	2,47	3,43	0,79	0,15	11,0
4.605	47,6	9,30	9,52	0,12	1,77	14,2	2,09	2,76	0,62	0,12	13,5
4.650	45,9	10,4	6,13	<0,10	2,54	15,4	2,04	3,44	0,88	0,15	14,6
4.707	51,9	11,7	6,57	<0,10	2,72	10,4	2,50	3,28	0,84	0,15	10,6
4.752	55,8	12,9	6,79	<0,10	3,15	6,82	3,66	2,86	0,89	0,17	7,21
4.755	56,6	12,7	7,32	<0,10	3,25	6,03	4,09	2,76	0,88	0,16	6,48
4.758	55,1	12,8	7,15	<0,10	3,62	6,71	3,72	2,78	0,97	0,17	6,90
4.785	51,9	14,5	8,56	0,11	4,31	7,50	4,39	1,93	1,80	0,35	4,36
4.824	50,2	14,0	8,76	0,11	7,04	8,14	3,84	1,87	1,50	0,26	4,54
4.830	49,0	13,5	9,09	0,11	8,16	8,39	3,51	1,86	1,46	0,25	4,67
4.842	46,2	11,5	11,0	0,14	12,3	7,30	2,59	1,65	1,33	0,21	5,44

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	PF (%)
4.902	50,5	10,3	10,7	0,15	13,0	5,37	2,37	1,79	1,02	0,17	3,96
4.908	55,5	10,4	9,12	0,14	10,4	4,70	2,48	2,11	0,83	0,14	3,75
4.914	55,2	10,3	9,70	0,13	11,2	4,66	2,38	2,02	0,86	0,16	3,62
4.920	58,0	10,6	8,18	0,11	9,12	4,14	2,61	2,36	0,77	0,14	3,75
4.929	59,9	10,7	6,83	<0,10	6,67	3,69	2,77	2,94	0,62	0,12	4,31
4.956	54,7	10,9	8,89	0,12	9,34	5,00	2,45	2,60	0,85	0,16	4,49
4.974	51,4	11,1	8,11	0,12	7,27	7,88	2,19	2,64	0,92	0,17	7,83
4.983	51,0	10,7	8,45	0,12	7,13	9,12	2,16	2,56	0,91	0,16	8,53
4.986	48,3	10,2	8,70	0,12	5,00	11,3	1,97	2,48	0,83	0,14	10,9
5.001	48,9	9,77	6,52	0,10	4,96	12,9	1,70	2,55	0,83	0,16	12,9
5.022	49,1	9,85	6,84	0,10	5,20	12,3	1,73	2,54	0,84	0,15	12,0
5.046	48,8	9,94	7,09	0,10	4,87	12,6	1,83	2,54	0,83	0,14	12,4
5.049	46,2	9,79	7,56	0,11	5,20	14,0	1,62	2,52	0,86	0,15	12,1
5.067	47,1	8,80	7,48	0,11	5,83	14,2	1,48	2,20	0,80	0,14	13,3
5.079	47,9	8,93	6,06	<0,10	4,62	14,7	1,50	2,62	0,79	0,15	14,1
5.082	49,9	8,80	5,69	<0,10	4,29	14,4	1,54	2,51	0,72	0,14	13,4
5.094	51,3	8,79	6,32	<0,10	4,80	12,9	1,62	2,28	0,71	0,13	12,0
5.112	58,9	8,92	5,30	<0,10	3,97	8,83	2,07	2,47	0,56	0,10	8,99
5.118	52,8	8,99	5,70	<0,10	4,39	12,2	1,69	2,50	0,70	0,14	12,0
5.121	52,9	9,28	5,93	<0,10	4,79	12,3	1,86	2,53	0,72	0,15	11,1
5.130	57,2	9,14	4,97	<0,10	3,78	9,77	1,98	2,74	0,60	0,12	9,79
5.139	58,6	8,99	4,78	<0,10	3,54	9,95	1,91	2,54	0,57	0,12	9,09
5.142	56,2	8,98	5,23	<0,10	4,19	10,5	1,78	2,54	0,63	0,13	9,78
5.145	65,4	9,03	4,30	<0,10	2,98	7,04	2,16	2,42	0,45	<0,10	6,34
5.172	69,1	9,26	3,32	<0,10	2,20	5,34	2,40	2,54	0,36	<0,10	5,26
5.180	51,1	9,03	5,80	<0,10	4,57	13,1	1,59	2,56	0,74	0,13	12,2
5.181	59,1	9,35	4,96	<0,10	3,97	9,21	1,95	2,55	0,59	0,12	8,71
5.202	60,5	9,13	4,01	<0,10	2,41	9,22	2,16	2,77	0,43	<0,10	9,05
5.223	53,7	8,54	4,29	<0,10	2,51	12,4	2,03	3,03	0,45	<0,10	12,7
5.229	42,0	7,67	5,29	<0,10	3,16	21,0	1,35	2,23	0,54	0,11	18,2
5.244	34,0	7,41	4,98	<0,10	3,52	24,8	1,28	2,07	0,56	0,13	21,3
5.271	31,9	7,22	5,07	0,12	3,62	27,0	1,14	1,73	0,57	0,12	22,5
5.280	29,7	7,26	4,77	0,12	3,47	27,5	1,15	1,98	0,58	0,13	23,6
5.295	29,9	7,13	4,89	0,12	3,62	27,5	1,04	2,10	0,59	0,13	24,2
5.310	36,7	7,23	5,36	0,11	3,12	24,2	1,08	2,27	0,56	0,11	20,9
5.349	27,9	6,92	4,61	0,10	3,09	29,8	0,88	2,00	0,57	0,14	25,6
5.379	27,4	6,86	4,69	<0,10	2,73	30,4	0,83	1,85	0,54	0,15	25,4
5.400	28,0	7,33	4,87	<0,10	3,42	29,1	0,81	1,94	0,60	0,17	24,7
5.415	29,9	7,74	5,09	<0,10	2,73	27,8	0,98	2,02	0,60	0,24	23,3
5.418	27,8	7,32	4,84	<0,10	2,91	29,5	0,86	1,84	0,58	0,19	24,7
5.451	26,1	7,18	5,24	<0,10	2,23	30,4	0,84	2,42	0,62	0,18	25,3
5.487	26,1	7,32	4,96	<0,10	2,26	31,7	0,69	1,94	0,63	0,19	25,1
5.493	27,4	7,73	5,12	<0,10	2,38	29,7	0,79	2,24	0,66	0,17	23,9

Resultado da análise sem padrões de elementos para determinação dos teores de bário e enxofre

Amostra	BaO (%)	SO ₃ (%)
2.328	2,17	1,34
2.376	1,69	0,91
2.454	1,87	0,23
2.652	1,34	0,75
2.733	1,63	0,64

APÊNDICE D

Lista das amostras presentes em cada grupo

Apêndice D – Tabela de amostras presentes em cada grupo

	Amostras												
Grupos	A	2.328	2.358	2.376	2.391								
	B	4.017	4.089	4.101	4.167	4.203	4.257	4.305	4.347	4.398	4.409	4.449	
		4.503	4.551	4.605	4.650	4.707	4.974	4.983	4.986	5.001	5.022		
		5.046	5.049	5.067	5.079	5.082	5.094	5.112	5.118	5.121	5.130		
		5.139	5.142	5.145	5.172	5.180	5.181	5.202	5.223				
	C	2.421	2.433	2.607	3.930	3.945							
	D	2.505	2.529	2.547									
	E	2.640	2.652	2.667	2.685	2.700	2.733	2.769	2.796	2.844			
	F	3.081	3.087	3.093	3.096	3.102	3.117	3.141	3.147	3.177	3.186	3.189	
		3.192	3.201	3.213	3.225	3.231	3.237	3.246	3.255	3.267	2.577		
		3.657	3.687	3.726	3.735	3.753	3.780	3.825	3.837	3.867	3.891		
		3.894	2.871	2.883	2.925	2.931	2.937	2.949	2.955	2.961	2.973	2.985	
		2.994	3.006	3.021	3.030	3.039	3.048	3.057	3.069	3.075	3.453		
	G	3.276	3.285	3.291	3.297	3.312	3.339	3.351	3.363	3.375	3.381	3.387	
3.405													
H	2.454	3.417	3.429	3.543	3.975								
I	3.564	3.591	3.615	3.630	3.741	3.771	3.789						
J	4.752	4.755	4.758										
K	4.902	4.908	4.914	4.920	4.929	4.956							
L	5.229	5.244	5.271	5.280	5.295	5.310	5.349	5.379	5.400	5.415	5.418		
	5.451	5.487	5.493										
M	4.785	4.824	4.830										
N	4.842												

APÊNDICE E

Difratogramas e identificação dos minerais presentes em cada grupo
determinados por difratometria de raios X

Apêndice E – Análise mineralógica por difratometria de raios X

APÊNDICE F

Quantificação dos minerais presentes pelo Método de Rietveld

Apêndice F – Refinamento pelo método Rietveld - TOPAS

APÊNDICE G

Análise de tamanho e forma de partículas

Apêndice G - Sumário da análise de tamanho e forma de partículas

Amostra	Parâmetros	D[10]	D[50]	D[90]	D [médio]	SPAN	SPHT média	b/l médio
2.376	xc_min	286,6	531,8	1010,6	588,2	1,8	0,787	0,712
2.433	xc_min	169,3	325,0	682,4	375,5	1,8	0,783	0,707
2.529	xc_min	268,3	468,3	913,4	534,8	1,8	0,758	0,687
2.700	xc_min	273,8	512,7	1091,8	599,1	1,9	0,792	0,708
3.201	xc_min	311,2	562,7	1257,0	678,5	1,9	0,777	0,700
3.312	xc_min	353,8	661,8	1342,3	759,0	1,9	0,778	0,706
3.543	xc_min	315,5	665,0	1171,2	713,2	1,9	0,776	0,712
3.564	xc_min	167,0	321,1	597,2	352,4	1,6	0,789	0,711
4.758	xc_min	339,7	698,8	1434,5	805,5	2,1	0,745	0,684
4.824	xc_min	392,1	719,1	1554,0	865,0	2,0	0,750	0,678
4.842	xc_min	356,0	642,8	1362,7	757,6	1,8	0,755	0,677
4.920	xc_min	335,1	654,4	1292,7	732,9	1,7	0,765	0,682
5.142	xc_min	345,5	763,4	1430,5	828,6	1,8	0,765	0,681
5.400	xc_min	521,3	1107,4	2105,5	1222,5	1,7	0,785	0,668
2.376	X_área	330,6	617,5	1148,4	677,6	1,7	0,774	0,687
2.433	X_área	198,8	378,4	773,2	433,0	1,8	0,768	0,677
2.529	X_área	323,6	561,3	1067,1	634,4	1,8	0,739	0,655
2.700	X_área	318,8	596,7	1278,2	695,5	1,8	0,777	0,680
3.201	X_área	365,5	653,7	1411,3	785,7	1,8	0,760	0,673
3.312	X_área	409,4	766,4	1544,9	878,6	1,8	0,765	0,682
3.543	X_área	364,4	766,9	1322,9	815,6	1,8	0,762	0,686
3.564	X_área	196,5	368,2	688,6	407,3	1,6	0,774	0,683
4.758	X_área	404,7	818,8	1695,6	950,9	2,1	0,730	0,656
4.824	X_área	473,1	860,3	1835,5	1025,2	2,0	0,734	0,647
4.842	X_área	433,9	761,2	1610,3	901,4	1,8	0,738	0,645
4.920	X_área	402,5	792,4	1504,1	872,3	1,6	0,748	0,650
5.142	X_área	419,1	917,9	1692,2	988,3	1,7	0,748	0,650
5.400	X_área	637,1	1348,4	2471,3	1474,7	1,7	0,769	0,637
2.376	Fe_máx	388,8	750,1	1406,8	830,1	1,7	0,756	0,664
2.433	Fe_máx	236,8	469,6	969,2	539,0	1,8	0,743	0,646
2.529	Fe_máx	389,3	709,7	1376,7	809,9	1,8	0,713	0,623
2.700	Fe_máx	376,3	728,9	1573,6	856,8	1,9	0,756	0,653
3.201	Fe_máx	433,0	814,8	1754,1	978,8	1,9	0,737	0,647
3.312	Fe_máx	482,4	947,1	1925,2	1088,2	1,9	0,745	0,659
3.543	Fe_máx	434,5	936,1	1629,5	997,6	1,8	0,739	0,660
3.564	Fe_máx	228,4	449,1	858,4	500,4	1,6	0,743	0,650
4.758	Fe_máx	491,9	1035,3	2182,6	1209,5	2,2	0,711	0,634
4.824	Fe_máx	578,2	1107,6	2437,5	1331,7	2,1	0,715	0,623
4.842	Fe_máx	535,5	980,5	2142,4	1172,6	1,9	0,717	0,617
4.920	Fe_máx	493,7	1014,9	1988,8	1131,1	1,7	0,727	0,624

Amostra	Parâmetros	D[10]	D[50]	D[90]	D [médio]	SPAN	SPHT média	b/l médio
5.142	Fe_máx	538,6	1196,8	2206,6	1294,9	1,7	0,726	0,624
5.400	Fe_máx	809,9	1751,9	3222,0	1931,1	1,7	0,754	0,616

Análise do tamanho de partículas acumuladas abaixo x área e Fe_max (μm)

Fator de forma das partículas acumuladas abaixo (Fe_max) relacionado ao SPHT e b/l

APÊNDICE H

Difratogramas comparativos obtidos nos equipamentos DBT_{Cobalto}, DB_{Cobre} e
DL_{Cobalto} em diferentes alíquotas

Apêndice H - Difratogramas obtidos nos três equipamentos e em diferentes montagens

APÊNDICE I

Análise de tamanho de partícula – espalhamento a laser de baixo ângulo

Apêndice I - Curva de distribuição de tamanho de partícula acumulada abaixo de 150 μm das pulverizações realizadas em moinho planetário versus almofariz

Anexo A

Perfil de acompanhamento geológico do poço de origem das amostras

Anexo A– Perfil de acompanhamento geológico