



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

GIUSEPPE ZANELLA SAMPAIO

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A ENERGIA LIVRE
SUPERFICIAL DE *SHALES* E *TIGHT GAS SANDS***

Dissertação submetida ao Programa de
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Celso Peres
Fernandes

Coorientador: Dr. Anderson Camargo
Moreira

Florianópolis
2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A ENERGIA LIVRE
SUPERFICIAL DE *SHALES* E *TIGHT GAS SANDS***

Aluno: Giuseppe Zanella Sampaio
Orientador: Celso Peres Fernandes
Coorientador: Anderson Camargo Moreira

Florianópolis, fevereiro de 2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Sampaio, Giuseppe Zanella

Influência da Temperatura sobre a Energia Livre Superficial de *Shales* e *Tight gas Sands* / Giuseppe Zanella Sampaio ; orientador, Celso Peres Fernandes ; coorientador, Anderson Camargo Moreira. Florianópolis, SC, 2017.

107 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Energia Livre Superficial. 3. , Shales. 4. Tight Gas Sands. I. Fernandes, Celso Peres. II. Moreira, Anderson Camargo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

**Influência da temperatura sobre a energia livre superficial de
Shales e Tight Gas Sands Giuseppe Zanella Sampaio**

Giuseppe Zanella Sampaio

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, sendo aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Celso Peres Fernandes, Dr. Eng.
Orientador

Anderson Camargo Moreira, Dr.
Coorientador

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, DSc.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora

Prof. Fabiano Gilverto Wolf, Dr. – Membro

Prof. Avacir Casanova Andrello, Dr.
Membro Externo

Vanderlei Souza, Dr.
Membro

Florianópolis, 24 de março de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Celso Peres Fernandes, pela função de orientador da dissertação, mas também pela paciência que teve comigo ao longo dos anos.

Ao meu coorientador, o Doutor Anderson Camargo Moreira não só pela sua ajuda e sugestões, mas pela amizade e muitas cervejas.

Aos responsáveis pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSC, principalmente à Rogério Antônio Campos, pela paciência e toda disponibilidade.

A todo pessoal do LMPT, que além de colegas e companheiros de trabalho, foram amigos e parceiros para todas as horas, principalmente para uma cervejinha!

A todos os amigos, Lukita, Maurício, Damian, Jean, Wagner, Amauri, Fred, Salsicha, Matheus, Rodrigo, Victor, Sid, Baraka, Thomé, Léo, e todos os demais que esqueci, mas me deram todo o apoio quando eu precisei.

A minha namorada, Diana, que apesar do pouco tempo que passamos juntos, foi uma aventura singular.

A todo o pessoal do jiu-jitsu, pelas horas suadas de batalhas e alegria.

A toda minha família, pela força e apoio durante todos esses anos.

Aos meus irmãos Giuliano e Gabriela, pelo amor e carinho e risadas.

Aos meus pais, Ariana e José, pelo amor incondicional e oportunidades que me trouxeram.

E em especial à minhas tias Elizabeth e Beatriz, que foram mais que mães, e me permitiram ser cada dia melhor, apesar dos meus defeitos, meu mais sincero obrigado!

O trabalho não precisa ser bom. Ele só precisa ter início, meio e fim.

— **Elizabeth Cecília Zanella**

RESUMO

Com o aumento da necessidade de combustíveis fósseis para impulsionar o desenvolvimento econômico mundial, novas fontes energéticas são cada vez mais exploradas. Dentre elas, gás natural de reservatórios não-convencionais se apresentam como algumas das fontes mais promissoras. No entanto, reservatórios não-convencionais apresentam vários desafios, e um melhor entendimento da interação de fluidos com a superfície se faz necessária. Um dos fatores que regem a interação de fluidos com a superfície de sólidos é sua molhabilidade, que pode ser definida como a afinidade de uma superfície com água. A molhabilidade depende de vários fatores, como a composição química do sólido, os aditivos adicionados ao líquido, pressão, temperatura, e outra miríade de fatores. A temperatura é um dos fatores que apesar de ser bem entendida e controlada, é pouquíssima estudada no contexto de reservatórios não-convencionais. Para um melhor entendimento de como a temperatura modifica a interação de um fluido com a superfície sólida de um reservatório de gás, é necessário estudar como a própria superfície do sólido se altera. Por isso, o entendimento da alteração da energia livre superficial de reservatórios não convencionais com a temperatura pode elucidar vários enigmas quanto ao comportamento destes em relação a diversos líquidos. Este trabalho visa o entendimento de como a temperatura altera a molhabilidade, energia livre superficial e suas componentes, polar e dispersa, de shales e tight gas sands. Quatro amostras de shales e tight gas sands foram submetidas à medidas de ângulos de contato, na faixa de 10 a 90 °C, utilizando água e diiodometano como líquidos no modelo de Owens-Wendt-Rable-Kaelbe (OWRK), e comparadas com uma rocha mais simples, bastante estudada na literatura, a calcita. Utilizando este modelo, foi possível quantificar a variação de polaridade das rochas com a temperatura. Nota-se uma tendência geral para cada grupo de rochas, apesar de haver diferenças entre rochas do mesmo grupo. A composição química de cada grupo foi utilizada para explanar os resultados, e estes comparados com os obtidos na literatura para diferentes materiais sob diversas condições térmicas. A variação da energia livre superficial com a temperatura é discutida com base nos dados da literatura, e com base nesses dados o autor argumenta ser necessário um novo modelo para explicar a variação da energia livre superficial com a temperatura, baseado em mudanças nas interações intermoleculares.

Palavras-Chave: Energia Livre Superficial, Shales, Tight Gas Sands.

ABSTRACT

With the rise in need of fossil fuels to push forward global economic development, new energy sources are explored more thoroughly. Amongst them, non-conventional gas reservoirs are shown to be some of the most promising ones. However, non-conventional gas reservoirs present several challenges, and a better understanding of the fluid dynamics at their surface is required. One of the many factors that dictate the fluid interaction with a solid surface is its wettability, which can be defined as the affinity of a surface with water. Wettability is dependent upon several parameters, like chemical composition, additives added to the liquid, pressure, temperature and a myriad of other factors. Temperature is one of the parameters that, although is well understood and controlled, is very rarely studied in the context of non-conventional reservoirs. To better understand how the temperature affects the interaction of a fluid with the solid surface of a gas reservoir, it is needed to study how the very surface of the solid changes with it. For that matter, the understanding of the change in surface free energy with temperature of non-conventional reservoirs can elucidate countless paradoxes surrounding the behavior of those concerning several liquids. This work seeks to understand how the temperature affects the wettability, surface free energy and their components, polar and dispersive of shales and tight gas sands. Four samples of shales and tight gas sands were subjected to contact angle measurements, in the range of 10 – 90°C, using water and diiodomethane as test liquids with the Owens-Wendt-Rable-Kaelbe (OWRK) model, and compared to a much simpler and well-studied rock, calcite. Using this model, it was possible to quantify the change in rock surface polarity with temperature. A general predisposition for each group of rocks is observed, although there are individual differences between rocks in the same group. Rock chemical composition were used to help explain the results, and compared to other material surfaces from the literature, measured within various different thermal conditions. The change in surface free energy with temperature is discussed based on literature data. This author argues that a new model is necessary to explain the change in surface free energy temperature, based on intermolecular forces.

Keywords: Surface Free Energy, Shales, Tight Gas Sand.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Consumo mundial de combustíveis líquidos e projeções futuras.....	24
Figura 2 -	Sistema idealizado de óleo e gás demonstrando a migração para a rocha reservatório.....	30
Figura 3 -	Menor número de ligações entre os átomos da superfície.....	35
Figura 4 -	Filme líquido sendo estendido em uma armação de arame.....	37
Figura 5 -	Densidade de moléculas na interface líquido-vapor	38
Figura 6 -	Representação do equilíbrio de forças de uma gota de líquidos se espalhando sobre uma superfície sólida.....	42
Figura 7 -	Calcita ortorrômbica utilizada neste estudo.....	46
Figura 8 -	Amostras de rochas utilizadas neste estudo.....	47
Figura 9 -	Politriz Struers Dap-V utilizada na preparação das amostras.....	51
Figura 10 -	Agulha Hamilton Gastight utilizada nas medições	52
Figura 11 -	Goniômetro com câmera de alta velocidade acoplada.....	54
Figura 12 -	Varição do ângulo de contato com o tempo, para uma gota de água sobre um substrato hidrofílico	55
Figura 13 -	Varição do diâmetro de base de uma gota de água com o tempo, para um substrato hidrofílico.....	56
Figura 14 -	Tensiômetro Sigma700.....	57
Figura 15 -	Ângulos de contato de água e diiodometano sobre calcita, de 10 a 90°C.....	59
Figura 16 -	Varição da energia livre superficial da calcita variando a temperatura do sistema de 10 a 90°C.....	60
Figura 17 -	Componentes Dispersas e Polares para a Calcita, variando a temperatura de 10 a 90 °C.....	61
Figura 18 -	Ângulos de contato de água sobre os shales, variando a temperatura de 10 a 90°C.....	62
Figura 19 -	Ângulos de contato de diiodometano sobre shales, variando a temperatura de 10 a 90°C.....	63
Figura 20 -	Componentes polares para os Shales, variando a temperatura de 10 a 90 graus.....	65
Figura 21 -	Componentes dispersos para os Shales, variando a temperatura de 10 a 90 graus.....	65
Figura 22 -	Energia livre superficial para os Shales, variando a	

	temperatura de 10 a 90 graus.....	66
Figura 23 -	Comparação da ELS dos Shales com a da calcita obtidos nesse estudo.....	67
Figura 24 -	Comparação do comportamento média da ELS dos Shales estudados com a calcita.....	68
Figura 25 -	Ângulos de contato de água sobre a superfície dos <i>tight gas sands</i> , variando a temperatura de 10 a 90 graus.....	69
Figura 26 -	Ângulos de contato de diiodometano sobre a superfície dos <i>tight gas sands</i> , variando a temperatura de 10 a 90 graus.....	69
Figura 27 -	Componentes dispersas dos <i>tight gas sands</i> , variando a temperatura de 10 a 90 graus.....	70
Figura 28 -	Componentes polares dos <i>tight gas sands</i> , variando a temperatura de 10 a 90 graus.....	71
Figura 29 -	Energia Livre superficial dos <i>tight gas sands</i> , variando a temperatura de 10 a 90 graus.....	72
Figura 30 -	Ângulo de contato de água sobre quartzo, entre 10 e 50 graus.....	73
Figura 31 -	Ângulos de contato de diiodometano sobre quartzo, de 10 a 50 graus.....	74
Figura 32 -	Comparação da variação da energia livre superficial de folhas de mica (quartzo) com os <i>tight gás sands</i> utilizados no estudo, e uma média de seus valores.....	75
Figura 33 -	Variação da ELS de DLC, Titânio e Aço 304 alterando a temperatura de 20 a 95°C.....	77
Figura 34 -	Variação da componente polar de DLC, Titânio e Aço 304 alterando a temperatura de 20 a 95°C.....	78
Figura 35 -	Variação da componente dispersa de DLC, Titânio e Aço 304 alterando a temperatura de 20 a 95°C.....	79
Figura 36 -	Variação da ELS de todos os materiais deste estudo com a temperatura.....	88
Figura 37 -	Variação da ELS da média de ambos os grupos de rochas com a temperatura.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição e fração volumétrica de vários aditivos utilizados no fluido de fraturamento.....	33
Tabela 2 -	Molhabilidade de um sólido expressa através do seu ângulo de contato com a água.....	43
Tabela 3 -	Mineralogia das rochas utilizadas neste estudo.....	48
Tabela 4 -	Porosidade, distribuição de tamanho de poros e permeabilidade das rochas utilizadas neste estudo...	49
Tabela 5 -	Tensões superficiais e componentes polares e dispersas, para a água e diiodometano, para as temperaturas de 10 a 90°C.....	58
Tabela 6 -	Valores de energia livre superficial (ELS), componente polar (γ_p) e componente dispersa (γ_d) para Dolomita, Quartzo e dois Shales, todos os valores em mN/m.....	81
Tabela 7 -	Valores de ângulos de contato de água sobre a superfície de diversos minerais, a 20°C.....	83
Tabela 8 -	Valores de ângulos de contato de água sobre a superfície das rochas utilizadas nesse estudo, a 20°C.....	84

SIMBOLOGIA

EIA – U. S. Energy Information Organization
OECD – Organization for Economic Cooperation and Development
HGL – Hidrocarbonetos Gasosos Líquidos
EOR – Enhanced Oil Recovery
ELS – Energia Livre Superficial
TGS – Tight Gas Sands
OWRK – Owens-Wendt-Rable-Kaelbe
AEC – Atomic Energy Commission
n – Número de Componentes
 μ - Potencial Químico
A – Área Superficial
 γ – Tensão Superficial
G – Energia Livre de Gibbs
S – Entropia
T – Temperatura
i – Componente i
j – Componente j
F – Força
l – Comprimento
dx – Variação de Área
dW – Trabalho de Expansão
U – Força Total de Ligação
 I_1 – Potencial de Ionização do Átomo 1
 I_2 – Potencial de Ionização do Átomo 2
 α_1 - Polarização de Dipolo do Átomo 1
 α_2 - Polarização de Dipolo do Átomo 2
 m_1 - Carga Eletrostática do Átomo 1
 m_2 - Carga Eletrostática do Átomo 2
 ϵ_0 - Permissividade do Vácuo
 ϵ_r - Constante Dielétrica do Material
 k_b - Constante de Boltzmann
r – Distância entre Moléculas
 γ_{ij} - Energia Livre Interfacial entre i e j

γ^T - Energia Livre Total
 γ^d - Componente Dispersa
 γ^p - Componente Polar
 γ_{SL} - Tensão Interfacial Sólido Líquido
 γ_{SV} - Tensão Interfacial Sólido Vapor
 γ_{LV} - Tensão Interfacial Líquido Vapor
 θ - Ângulo de Contato
Wc – Forças Coesivas do Líquido
Wa – Forças Adesivas entre Sólido e Líquido
Å - Ângstrom
P – Pressão
V – Volume
S* - Parâmetro de Espalhamento
CENPES- Centro de Pesquisas da Petrobras
 γ_w - Tensão Superficial da Água
 γ_D - Tensão Superficial do Diiodometano
DLC – Diamond-like Carbon

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	23
2.	OBJETIVOS.....	27
2.1	Objetivo Geral.....	27
2.2	Objetivos Específicos.....	27
3.	ESTADO DA ARTE.....	29
3.1	Rochas Selantes e o Acúmulo de gás natural.....	29
3.2	Fratramento Hidráulico.....	30
3.3	Energia Livre Superficial.....	35
3.4	Molhabilidade.....	41
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1	Materiais.....	45
4.2	Metodologia Experimental.....	50
4.2.1	Preparação das amostras para medição do ângulo de contato.....	50
4.2.2	Limpeza das vidrarias e materiais de medição.....	51
4.2.3	Controle da temperatura nas medições.....	52
4.2.4	Medidas de ângulos de contato.....	53
4.2.5	Determinação da Energia Livre Superficial.....	56
5.	RESULTADOS.....	59
5.1	Molhabilidade e Energia Livre superficial da calcita.....	59
5.2	Molhabilidade e Energia Livre Superficial para Shales.....	52
5.3	Molhabilidade e Energia Livre Superficial para os Tight Gas Sands.....	68
6.	DISCUSSÃO.....	77
6.1	Comparação com outros materiais.....	77
6.2	Efeito da composição mineral.....	79
6.3	Efeito da Temperatura.....	85
7.	CONCLUSÕES.....	91
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
	ANEXO A.....	101

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de energia é uma preocupação constante da humanidade, desde os tempos da revolução industrial. Apesar das várias formas disponíveis para o uso humano, petróleo e gás se mantêm as principais formas de energia no século 21, e é estimado que continuem. Entretanto, existem vários desafios para a indústria, como o crescimento da demanda, o número decrescente de reservatórios descobertos e a flutuação constante nos preços. Além disso, produtores devem estar conscientes dos danos ambientais, sendo necessários processos mais sustentáveis de exploração e produção de petróleo. A EIA (U.S Energy Information Administration) estima que em 2015, houve um aumento do consumo de 1,4 milhões de barris de petróleo por dia, e se espera o mesmo aumento em 2016 e 2017, sendo alavancados pelo crescimento de países fora da OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) (Alvarez, 2012). Entre estes países, a China e Índia serão os maiores consumidores, com um crescimento de consumo estimado para cada país de 0,4 milhões de barris por dia em 2016 e 2017 (Alcarno, 2002, Alvarez, 2012). Na Índia, o crescimento do consumo é primariamente resultado do uso de combustíveis e o uso de petroquímicos na indústria. Já o crescimento do consumo na China é devido ao uso crescente de gasolina, combustíveis para aviões e hidrocarbonetos gasosos líquidos (HGL) (*Annual Energy Outlook* 2014). O aumento significativo do uso de HGL na China vai aumentar nos próximos anos, com a construção de indústrias de dehidrogenação de propano (Alvarez, 2012).

Consumo Mundial de Combustíveis Líquidos



Figura 1: Consumo mundial de combustíveis líquidos e projeções futuras.

Na figura 1 é possível ver que para os anos seguintes, o consumo de combustíveis líquidos global irá aumentar, sendo necessário a busca por novas fontes de hidrocarbonetos, e uma melhora na extração dos reservatórios previamente encontrados. Além disso, reservatórios que há anos atrás eram considerados impraticáveis, os chamados reservatórios não-convencionais, terão uma importância global cada vez maior (*Annual Energy Outlook 2014*, EIA Report, 2016).

Os métodos mais utilizados para a extração de gás natural de reservatórios não-convencionais se baseiam no fraturamento hidráulico (*fracking*), uma técnica de estimulação de poço que se utiliza de pressão hidráulica para fraturar o reservatório, sendo este de óleo ou gás, a fim de melhorar a extração (Vengosh, 2014). O líquido altamente pressurizado gera rachaduras na rocha, que atua como um poro com altíssima permeabilidade, permitindo os fluidos contidos a escoar mais livremente (Vengosh, 2013). Tipicamente o processo de fraturamento hidráulico pode levar de vários dias a alguns meses (Vengosh, 2013, Charlez, 1997). Esta técnica é muito comum para poços de reservatórios não-convencionais, tais como xistos, *tight oil* e *tight gas* (Alvarez, Vengosh e Charlez). Entretanto, há muita controvérsia quanto a esta técnica, principalmente devido ao seu efeito ambiental. O fraturamento hidráulico requer grandes quantidades de água, e para isso geralmente são utilizadas fontes de água próximos ao reservatório, como aquíferos e rios subterrâneos. Após o fraturamento, a água escoar próxima a região

fraturada e pode contaminar sua fonte com hidrocarbonetos (Vengosh, 2013, Vengosh, 2014).

Apesar dos vários problemas ambientais atribuídos ao fraturamento hidráulico, é o método consolidado para a extração de combustíveis de reservatórios não-convencionais, e por isso são necessários estudos para aumentar sua eficácia, reduzindo o risco de danos ambientais. Metodologias novas em uso nos reservatórios de petróleo são os chamados métodos de *Enhanced Oil Recovery* (EOR), utilizadas para extrair uma quantidade maior de petróleo retido em reservatório (Zou, 2013). Dentre eles, podemos citar o uso de surfactantes (Zou, 2013, Stern, 2014), polímeros (Barry, 2017) e uso de vapor (Zou, 2013). Todos estes métodos têm em comum a modificação superficial do reservatório a nível de poros (escala microscópica) seja ele por aditivos adicionados ou pela transformação dos próprios hidrocarbonetos encontrados no reservatório com a temperatura (Zou, 2013). Um método pouco citado, devido ao alto custo econômico, é a variação da temperatura do fluido de fraturamento. Estudos com a variação das propriedades das rochas com a temperatura são escassos, e possivelmente se tornem importantes no futuro. Neste trabalho, será analisado como a Energia Livre Superficial (ELS), um importante parâmetro na interação sólido-fluido, de três amostras de *Shales* e três amostras de *Tight Gas Sands* (TGS), variam com a temperatura.

2. OBJETIVOS:

2.1 Objetivo Geral:

O objetivo geral deste trabalho é o estudo da influência da temperatura sobre a energia livre superficial de shales e tight gas sands, por meio de medidas de ângulos de contato de diferentes líquidos, variando a temperatura entre 10 e 90 graus.

2.2 Objetivos Específicos:

Neste trabalho serão analisados 3 amostras de *Shales* e 3 amostras de TGS, e uma amostra de calcita. Buscando alcançar o objetivo proposto, estão listados os seguintes objetivos específicos:

- Preparação das amostras para as medidas de ângulos de contato:
 - Como as medidas de ângulos de contato necessitam de superfícies mais homogêneas possíveis, isentas de contaminantes e com composição química constante, as amostras serão submetidas a polimento superficial, seguido de limpeza com isopropanol, aquecimento e vácuo, a fim de se obter superfícies o mais limpas e homogêneas possíveis.
- Validação das medidas de energia livre superficial com a temperatura por meio da comparação dos resultados de energia livre superficial de uma substância controle com os valores encontrados na literatura:
 - Uma amostra de carbonato de cálcio ortorrômbico (calcita), submetida às mesmas técnicas de preparação de amostras que as outras rochas.
 - Serão medidos os ângulos de contato de água deionizada e diiodometano sobre a superfície da calcita, variando a temperatura do sistema de 10 a 90 ° C com o auxílio de uma estufa e banho termostático.

- Usando os valores de ângulos de contato e utilizando o modelo de energia livre superficial de OWRK (Owens-Wendt-Rable-Kaelbe), os valores de energia livre superficial da calcita serão avaliados com valores medidos utilizando dados da literatura.
- Medir os valores de energia livre superficial para cada uma das 6 amostras, e estudar as tendências de cada grupo de amostras:
 - Serão medidos os ângulos de contato de água deionizada e diiodometano sobre a superfície das amostras, variando a temperatura do sistema de 10°C a 90°C, com um intervalo de 10°C entre elas, com o auxílio de uma estufa e banho termostático.
 - Utilizando o modelo de OWRK, a energia livre superficial de cada amostra será calculado para cada intervalo de temperatura, e comparativos serão feitos entre cada grupo de amostra e suas composições químicas.

3. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo serão abordados os conceitos cruciais ao trabalho, os reservatórios de gás natural, o método de fraturamento hidráulico (fracking), utilizado para extrair gás de reservatórios não-convencionais de gás natural, e o conceito de energia livre superficial e seus modelos.

3.1 Rochas Selantes e o Acúmulo de Petróleo e Gás Natural:

O petróleo tem origem a partir da matéria orgânica depositada junto aos sedimentos, de acordo com as teorias geológicas aceitas atualmente. A matéria orgânica marinha é basicamente originada de microorganismos e algas que formam o fitoplâncton e não pode sofrer processos de oxidação. A interação dos fatores – matéria orgânica, sedimentos e condições termoquímicas apropriadas são fundamentais para o início da cadeia de processos responsáveis pela formação do petróleo.

O estudo de bacias sedimentares visando à exploração petrolífera requer a avaliação de uma série de fatores que ocorrem nas diferentes rochas que as formam (Bear, 1972).

Rocha geradora: Deve possuir matéria orgânica em quantidades e qualidade adequadas e submetida a uma temperatura necessária para a degradação do querogênio;

Geração e migração do petróleo: O aumento de temperatura acarreta a degradação térmica do querogênio, gerando o petróleo que no processo de migração primária se desloca através do meio poroso até as trapas (migração secundária).

Rocha reservatório: Essa rocha possui porosidade e permeabilidade adequadas à formação de petróleo. A maior parte das reservas conhecida encontra-se em arenitos e rochas carbonáticas.

Rochas selantes ou capeadoras: São responsáveis pela retenção do petróleo nas trapas; devem apresentar baixa permeabilidade associada à alta pressão capilar, de modo a impedir a migração vertical do petróleo. Os evaporitos são os mais eficientes, embora os folhelhos mais comuns na acumulação do petróleo. Os últimos, nos casos em que a pressão capilar é insuficientemente alta, atuam como seletivos, impedindo a

passagem do óleo e permitindo a perda de gás da trapa. Rochas selantes devem apresentar um nível de plasticidade, pois rochas mais rígidas são mais fraturáveis, deixando escapar o petróleo.

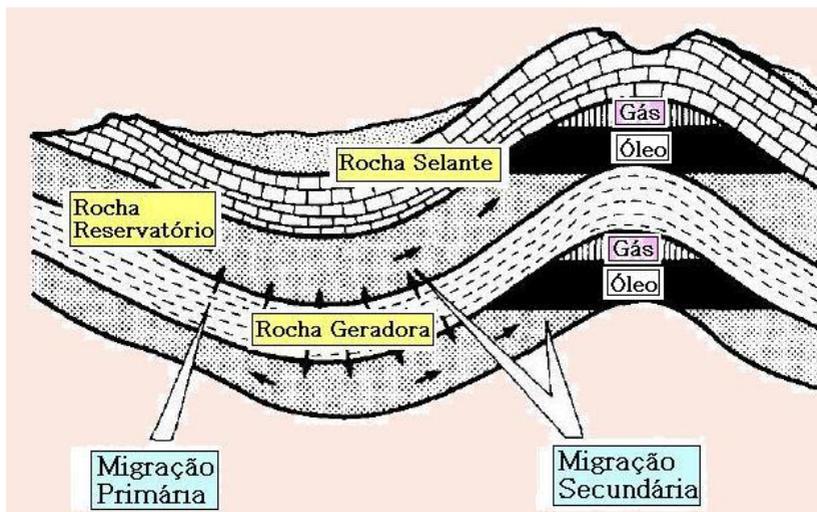


Figura 2: Sistema idealizado de óleo e gás demonstrando a migração para a rocha reservatório (Retirado de Schmitt, M).

Após a migração do petróleo e gás natural, este fica retido nos poros da rocha reservatório, tanto por forças capilares entre a rocha e o fluido (Charlez, 1997, Zou, 2013) tanto pela alta pressão no reservatório (Bear, 1972).

3.2 Fraturamento Hidráulico

Apesar dos recentes avanços na extração de gás de *shales*, sua produção é antiga. Em 1821, décadas antes do primeiro poço de petróleo ser perfurado, gás de *shale* comercial foi extraído em Fredonia, NY. Já no reino Unido, o primeiro poço de *shale* a produzir gás comercial foi escavado em Upper Jurassic Kimmeridge Clay em 1875. Na bacia de Williston, nos Estados Unidos, o *shale* Bakken vem produzindo gás comercial desde 1953, e em 1969 a Atomic Energy Commission (AEC) detonou uma bomba atômica subterrânea no oeste do Colorado, para testar a chamada “tecnologia de estimulação nuclear”, a fim de liberar gás natural retido até 7000 pés de profundidade (Sovacool, 2014). Em 1976, o departamento de energia dos Estados Unidos iniciou o *Eastern*

Gas Shale Project, com um orçamento inicial de 200 milhões de dólares, e a *Mitchell Energy and Development Corporation* (hoje em dia mesclada a *Devon Energy Corporation*) começou a produzir gás comercial do *Barnett Shale*, na bacia de Fort Worth, em 1991 (Sovacool, 2014). Com o sucesso da *Mitchell Energy and Development*, outras empresas decidiram entrar no lucrativo mercado de gás de *shale*, tanto que até 2005, o *shale* Barnett produziu sozinho meio trilhão de pés cúbicos por ano de gás comercial (Vengosh, Sovacool, 2014). Desde então, a produção de gás de *shale* nos Estados Unidos chegou a marca de 4,9 trilhões de pés cúbicos em 2010 (*Annual Energy Outlook*, 2014).

O gás natural, uma mistura de hidrocarbonetos encontrados em uma variedade de condições geológicas, pode ser classificado em “seco” e “molhado” quanto as suas características, e “convencional” e “não-convencional” de acordo com a formação geológica no qual é encontrada (Zou, 2013). Gás “molhado” possui uma proporção maior de moléculas maiores como etano, propano, butano e pentano, e geralmente é encontrado na fase líquida. Em contrapartida, o gás “seco” possui uma proporção maior de metano e é encontrado na fase gasosa, possuindo um valor menor de mercado.

Poços convencionais são geralmente reservatórios de alta permeabilidade, com formações bem definidas e são de origem sedimentar. Já os poços não-convencionais se referem a seis tipos de reservatórios no qual a permeabilidade é muito baixa: metano de jazidas de carvão, *tight gas* (arenitos com permeabilidade menores que 0,1 mD), gás geo-pressurizado (gás retido em formações profundas de alta pressão), hidratos de metano (metano na forma cristalina), gás de ultra alta profundidade e *shales* (Vengosh, Sovacool, 2014, Zou, 2013). Destes reservatórios não-convencionais, os *shales* e *tight gas* possuem a maior relevância econômica, devido à dificuldade de extração ou baixa viabilidade econômica dos outros reservatórios (Vengosh, 2013).

O termo “gás de *shale*” se refere, portanto, ao gás natural extraído de *shales*, rochas sedimentares lamelares com alto teor de argila em sua composição (Reza, 2015). A tecnologia da extração de gás de *shale* envolve pelo menos 7 etapas (Vengosh, 2013):

1 – Exploração sísmica da formação subterrânea ou marítima utilizando ondas sonoras e reconstrução 3D a fim de identificar a profundidade e tamanho do reservatório.

2 – Construção de uma plataforma no qual a broca é posicionada acima do campo descoberto, que possui geralmente cerca de 2 hectares.

3 – Perfuração vertical no qual pequenas brocas perfuram algumas dezenas de buracos até a formação, utilizando brocas concêntricas. Geralmente campos de shale se encontram de 1220-3660 metros de profundidade.

4 – Perfuração horizontal no qual uma grua de 40-50 metros de altura é instalada no campo e perfura inclinadamente no reservatório em várias direções, utilizando sensores de gás para garantir que está perfurando adequadamente.

5 – Fraturamento hidráulico, quando os invólucros de concreto utilizados para cimentar as brocas horizontais são detonados utilizando pequenas cargas explosivas, e água misturada com areia e outros aditivos é bombeada através de cada buraco com até 5000 psi para fraturar o reservatório, levando de 3-10 dias para uma operação de “*fracking*”.

6 – Produção continuada utilizando uma “árvore de natal”, um conjunto de válvulas de alguns metros cúbicos de dimensão, que bombeia o gás através de tubulações subterrâneas até uma estação de compressão.

7 – Sistema de eliminação de resíduos, no qual tanques coletam água que é retirada do reservatório. A água é geralmente reutilizada em outra operação, ou tratada e jogada no sistema de esgoto.

O diferencial deste sistema, em relação a outros tipos de extração de petróleo e gás, são o fraturamento hidráulico e o a perfuração horizontal. A característica principal que distingue os reservatórios de gás de *shale* de reservatórios convencionais é a falta de migração espontânea nos reservatórios de *shales*. O gás pode migrar, entretanto, ao formar fraturas no reservatório de gás, aumentando assim sua permeabilidade, o chamado fraturamento hidráulico ou *fracking*. O fraturamento envolve perfuração, geralmente em grandes profundidades, até a camada de *shale*, e depois a injeção de água, areia e aditivos dentro da formação a altas pressões, retirando assim o gás aprisionado. Alguns aditivos comumente utilizados, e suas frações volumétricas, se encontram na tabela 1. Para acessar maiores volumes de gás, o fraturamento multi-estágio é geralmente usado, utilizando não só

perfuração vertical como também horizontal, e eles repetem o processo de fraturamento até 20 vezes, com cada pressurização fraturando outra região da formação (Reza, 2015).

Tabela 1: Composição e fração volumétrica de vários aditivos utilizados no fluido de fraturamento.

Componente	Composição Volumétrica(%)	Exemplo	Propósito
Água e areia	99,50	Suspensão de areia	Fluido hidráulico, manter fraturas abertas
Ácido	0,123	HCl	Dissolver minerais e iniciar fraturas
Redutor de atrito	0,088	Polyacrilamida	Minimizar o atrito entre o fluido e as tubulações
Surfactante	0,085	Isopropanol	Diminuir a tensão superficial
Sal	0,06	KCl	Aumentar a força iônica
Inibidor de deposição	0,043	Etileno glicol	Prevenir deposições nas tubulações

Controle de pH	0,011	NaCO ₃	Manter a efetividade dos aditivos químicos
Agente Quelante	0,004	Ácido Cítrico	Previne a precipitação de óxidos metálicos
Inibidor de Corrosão	0,002	Dimetilformamida	Previne a corrosão das tubulações
Biocida	0,001	Glutaraldeído	Minimiza o crescimento de bactérias corrosivas

Após a injeção dos fluidos de fraturamento à alta pressão, ocorre a propagação de fraturas na estrutura do reservatório de gás, aumentando assim sua permeabilidade e permitindo a difusão de gases para a superfície. A difusão dos gases é regida primariamente pelo equilíbrio adsorção-dessorção de gases na estrutura do reservatório, sendo necessário o estudo de como as forças superficiais alteram este processo (Adamsom, 1991, Bear, 1972).

A formação de fraturas se dá primariamente em escala microscópica, e as trincas vão se propagando até atingir a estrutura macroscópica (Bear, 1972). Assim, o próprio fraturamento é dependente das características superficiais da rocha, e nesse contexto a adsorção de aditivos do fluido de fraturamento, principalmente dos surfactantes, é importante. A adsorção interfacial de qualquer soluto em água é descrita na literatura pela isoterma de adsorção de Gibbs (Adamsom, 1991):

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i + Ad\gamma = 0 \quad (1)$$

No qual n_k é o número de componentes, μ_k o potencial químico para cada componente k , A a área superficial da molécula do soluto e γ a tensão superficial da solução.

3.3 ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL

Nos materiais, algumas propriedades superficiais diferem-se das volumétricas em razão a maior energia livre da região superficial. Partindo do princípio que os átomos do interior completam todas suas ligações, os átomos da superfície apresentam menor número de átomos vizinhos, ou seja, não completam todas suas interações (Adamsom, 1991) (figura 3).

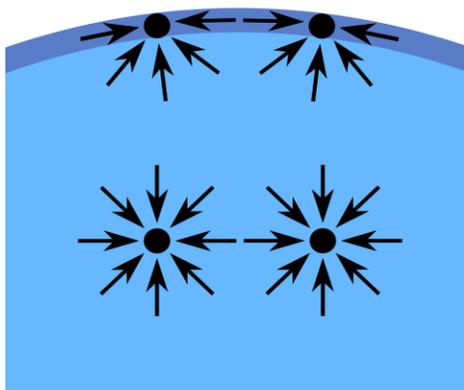


Figura 3: Menor número de ligações entre os átomos da superfície.

Em cristais com denso empacotamento, um átomo da superfície está ligado a menos átomos vizinhos que um átomo na matriz do material, em virtude de não possuir vizinhos acima da superfície. Geralmente, um átomo na superfície de um líquido possui 75% da sua energia estabilizada, o excesso de energia devido a força com vetor resultante em direção ao centro, a chamada tensão superficial (Adamsom, 1991). Essa energia em excesso precisa ser minimizada,

portanto a energia livre superficial torna-se força motriz para a realização de fenômenos de superfície como molhabilidade e adesão (Pocius, 2002). Um grande número de fenômenos é atribuído à energia livre superficial, como por exemplo: i) a tendência de gotas líquidas de formarem esferas espontaneamente, a fim de minimizar a área superficial; ii) pequenas gotas aglomerarem-se em gotas maiores a fim de limitar a relação superfície/volume e iii) na sinterização, processo no qual sob altas temperaturas, pequenas partículas formam um único corpo para reduzir da energia livre do sistema. A definição da energia livre superficial foi proposta por Willard Gibbs em 1880 (Gibbs, 1928). Segundo Gibbs essa propriedade pode ser definida em termos da energia, de acordo com as equações 2 e 3:

$$dG = -SdT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (3)$$

Onde S é a entropia, T a temperatura, A área superficial, μ o potencial químico, n_i a fração molar do componente i , γ a tensão superficial e G a energia livre total, chamada Energia Livre de Gibbs.

Outra propriedade relacionada com a superfície dos materiais, principalmente a líquidos é a tensão superficial. Definida anteriormente à energia livre superficial, essa propriedade baseia-se em conceitos mecânicos e apresenta duas abordagens diferentes. A primeira exposição da tensão superficial remetia à força que age em todas as direções sob um plano tangente à interface entre dois fluidos. Suponha um filme líquido estendido sem atrito por uma força F em uma armação de arame com um lado móvel (figura 4).

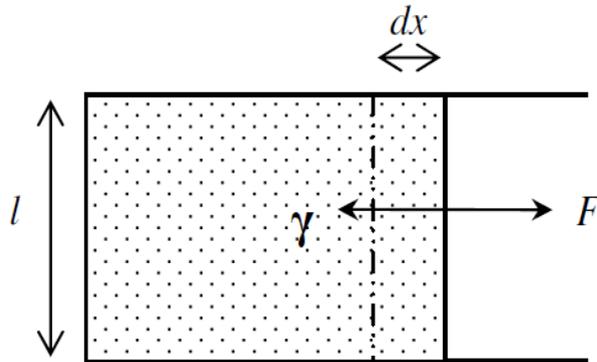


Figura 4: Filme líquido sendo estendido em uma armação de arame

Ao retirar a força F , à tendência do filme é reduzir espontaneamente sua área. A redução é ocasionada pela tensão superficial γ , ou seja, uma força (F) por unidade de comprimento (l) que atua paralelamente a superfície do filme (equação 4) (Adamsom, 1991):

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (4)$$

Na segunda abordagem, a tensão superficial ganha uma definição mecânica mais apurada, baseada em energia. Ao voltar a figura 4, a força F atuante na extremidade do filme provoca um deslocamento dx e em consequência um trabalho dW . De maneira oposta, existe a atuação de uma força contrária a extensão da área do filme (dA), portanto

$$Fdx = \gamma l \cdot dx = dW = \gamma \cdot dA = \frac{dA}{dW} \quad (5)$$

Por este ponto de vista, a tensão superficial torna-se uma grandeza de energia por unidade de área (mJ/m^2) e pode ser interpretada como a energia que deve ser aplicada para aumentar a área superficial (Bear, 1972). Em substâncias líquidas, a mobilidade atômica é maior e com o aumento da área superficial ocorre à mudança das

características superficiais em razão a vinda de átomos do interior à superfície. Em sólidos, a mobilidade atômica é menor e o aumento da área superficial acabaria sendo interpretado como deformação plástica. A definição teórica não se adapta quando existe contato direto entre duas ou mais fases, como por exemplo, entre líquidos imiscíveis, sólidos e líquidos e sólidos com diferentes composições químicas. Portanto, entre duas superfícies em contato existe uma região chamada de interface. A região interfacial apresenta ordem micro e nanométrica, caracterizando-se pela transição contínua das propriedades entre as fases (figura 5). Ela é considerada uma região de instabilidade termodinâmica, devido principalmente ao efeito da energia livre superficial das fases presentes. Por esse motivo, é na região interfacial onde ocorrem os fenômenos termodinâmicos de superfície tais como molhabilidade e adesão.

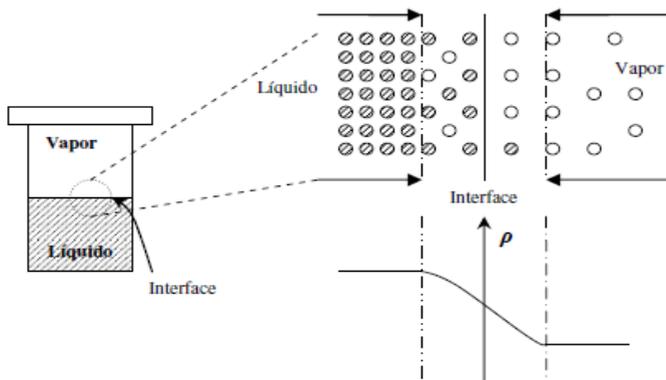


Figura 5: Densidade de moléculas na interface líquido-vapor.

O caráter da interface formada entre duas superfícies é dependente da natureza física e química de cada fase (Adamsom, 1991). Interações físicas estão sempre presentes e podem ser classificadas como forças de van der Waals, caracterizando-se por orientações da nuvem eletrônica de moléculas e com energia de ligação entre 1 e 10 kcal/mol. Fazem parte desse grupo as forças de London (forças de dispersão), forças de Keesom (forças de dipolo-dipolo) e forças de Debye (forças de dipolo-dipolo induzido), vistas nas equações 6, 7 e 8, respectivamente.

$$U = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (6)$$

$$U = \frac{-m_1^2 m_2^2}{24\pi^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_r^2 k_b T r^6} \quad (7)$$

$$U = \frac{-m_1^2 \alpha_2}{16\pi^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_r^2 r^6} \quad (8)$$

Onde U é a energia da ligação, I_1 e I_2 os potenciais de ionização dos átomos 1 e 2, α_1 e α_2 a polarização de dipolo dos átomos 1 e 2, m_1 e m_2 o valor da carga eletrostática dos dipolos 1 e 2, ε_0 a permissividade do vácuo, ε_r a constante dielétrica do material, k_b a constante de Boltzmann, T a temperatura e r a distância entre moléculas.

As forças de London estão presentes em moléculas apolares como resultado da oscilação natural das nuvens eletrônicas de moléculas, induzindo oscilações sincronizadas em moléculas vizinhas, o que resulta em dipolos temporários. As forças de London destacam-se por serem de longo alcance, exercendo um papel importante nos fenômenos de superfície como molhabilidade e adesão (Bear, 1972). Em razão das moléculas polares possuem dipolos permanentes, a aproximação entre ambas resulta em uma interação eletrostática conhecida como dipolo-dipolo. Essa força não possui caráter de alinhar moléculas, porém existe uma peculiaridade que ocorre quando o átomo de hidrogênio está ligado a átomos de oxigênio, nitrogênio ou flúor. Tais ligações são conhecidas como ligações de hidrogênio, são usualmente extensas e resultam em intensas forças atrativas as quais podem alinhar-se com moléculas vizinhas (Adamsom, 1991). A terceira interação de van de Waals foi proposta por Debye e é conhecida como dipolo-dipolo induzido. Ela ocorre quando uma molécula detentora de dipolo permanente interage com uma molécula apolar a qual não possui dipolo permanente, gerando uma polarização molecular (Adamsom, 1991). Em virtude da diversidade de forças físicas e químicas na superfície dos materiais, distintas interfaces podem ser formadas e pesquisadores vêm desenvolvendo teorias e modelos para melhor compreensão. Uma

revisão cronológica será descrita para compreender as teorias propostas e a direção que elas seguiram.

O primeiro estudo com modelos matemáticos de interface foi realizado por Berthelot propondo que a energia livre interfacial entre duas superfícies (i e j) é expressa em termos da média geométrica (Bear, 1972):

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i \gamma_j} \quad (9)$$

No qual γ_{ij} é a energia livre interfacial entre os componentes i e j.

Em 1963, Fowkes (Fowkes, 1963) sugere que a energia livre superficial é uma soma das componentes resultantes das diferentes interações moleculares. Segundo Fowkes, os materiais possuem uma parcela de energia livre superficial oriunda de interações dispersivas (d), resultantes das forças de London, e outra parcela de interações não dispersivas (p) resultantes das forças de Debye e Keesom. Com isso, a energia livre superficial total (γ^T) torna-se a soma destas componentes:

$$\gamma^T = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (10)$$

Outra afirmação de Fowkes era que a interação entre duas superfícies deviam-se somente a forças dispersivas, sendo mensurada a partir da média geométrica:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} \quad (11)$$

O modelo de Fowkes é somente válido para superfícies apolares. Em 1969, Owens e Wendt (Owens, 1969) estenderam a relação de Fowkes adicionando as ligações de hidrogênio no mesmo grupo das ligações de Keesom e Debye.

Eles assumiram que a interação entre duas superfícies ocorre somente entre forças de mesma natureza e também é influenciada pela componente polar:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \left(\sqrt{(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)} + \sqrt{(\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)} \right). \quad (12)$$

Igualando o coeficiente γ_{SL} da equação 12 com a equação de Young-Dupré:

$$\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (13)$$

é obtido o modelo de Owens-Wendt-Rable-Kaelbe (Kaelbe, 1970):

$$\left[\frac{1 + \cos\theta}{2} \right] \left[\frac{\gamma_{LV}}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}} \right] = \sqrt{\gamma_{SV}^p} \sqrt{\frac{\gamma_{LV}^p}{\gamma_{LV}^d}} + \sqrt{\gamma_{SV}^d} \quad (14)$$

No qual é retiramos γ_S^p (a componente polar da ELS) pelo coeficiente angular e γ_S^d (a coeficiente dispersa da ELS) pelo coeficiente linear da reta (Kaelbe, 1970).

3.4 Molhabilidade

Molhabilidade refere-se à manifestação macroscópica da interação molecular entre líquidos e sólidos (Adamsom, 1991). Ela resulta do balanço energético entre as forças coesivas do líquido W_c (equação 15) e as forças adesivas sólido/líquido W_a (equação 16):

$$W_c = 2\gamma_L, \quad (15)$$

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos\theta). \quad (16)$$

A resultante deste balanço define o ângulo de contato e segundo Thomas Young (Young, 1805) trata-se de um equilíbrio de forças, na direção horizontal, das tensões interfaciais das fases envolvidas (sólido, líquido e vapor). Esse equilíbrio de tensões pode ser visualizado na figura 6 e matematicamente representado pela equação 13.

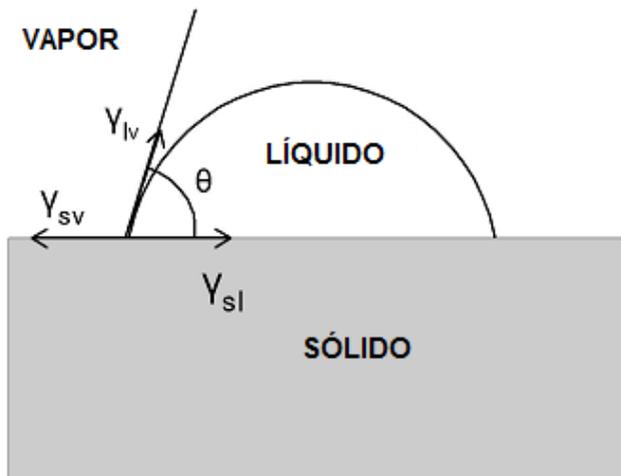


Figura 6: Representação do equilíbrio de forças de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida.

A equação de Young foi deduzida por meio de conceitos mecânicos, portanto baseada em tensões superficiais. No entanto, Gibbs aplicou conceitos termodinâmicos para provar que a estabilidade entre as fases sólido, líquido e vapor era também descrita em termos de energia livre de superfície. Considerando a soma de todas as variações das funções de Helmholtz (F) para uma interface, de acordo com as equações 17 e 18:

$$dF_{i/j} = -S_{i/j}dT + \mu dN_{i/j} + \gamma dA, \quad (17)$$

$$dF = -SdT + \mu dN + PdV. \quad (18)$$

Considerando que número de mols permanece constante em todo o sistema, μ constante ao longo de toda a fase e $dT = dV = 0$, a equação 18 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$dF = \gamma_{LV}dA_{LV} + \gamma_{SL}dA_{SL} + \gamma_{SV}dA_{SV}. \quad (19)$$

Geometricamente $dA_{SL} = -dA_{SV}$ e para uma gota na forma de calota $dA_{LV} = dA_{SL} \cos \theta$ (figura 6).

Substituindo tais considerações na equação 19 tem-se:

$$dF = (\gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dA_{SL} . \quad (20)$$

Em condições de equilíbrio termodinâmico, a variação da energia livre de Helmholtz deve ser mínima com relação à área sólido/líquido ($\partial F / \partial A_{SL} = 0$). Portanto, através da equação 20 torna-se possível obter a equação de Young pela termodinâmica:

$$\partial F / \partial A_{SL} = (-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta) = 0 \quad (21)$$

Assim, utilizando medidas de ângulos de contato de água pura sobre a superfície de um sólido, é possível avaliar sua molhabilidade. Está é então definida como totalmente molhante, molhante e não-molhante, de acordo com a tabela 2:

Tabela 2: Molhabilidade de um sólido expressa em termos de seu ângulo de contato com a água (Adaptado de Adamson, 1990).

Ângulo de contato	Molhabilidade
$\theta = 0^\circ$	Totalmente molhante
$0 < \theta < 90^\circ$	molhante
$\theta > 90^\circ$	não-molhante

Superfícies que apresentam molhamento total com a água ou óleos ($\theta \approx 0^\circ$) recebem o nome de super-hidrofílicas e super-oleofílicas. Situações inversas, ou seja, ângulos de contato entre 150° e 180° nomeiam tais superfícies como super-hidrofóbicas e super-oleofóbicas. A molhabilidade é um fenômeno diretamente influenciado pela energia livre superficial e a chave para o desenvolvimento de materiais com

molhabilidades específicas está no seu conhecimento. Pode-se citar como exemplo, o desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas, as quais devem apresentar reduzida componente polar, uma vez que a água é um líquido basicamente polar. Em contrapartida, os óleos manifestam caráter dispersivo dominante, portanto superfícies oleofóbicas devem apresentar mínimo comportamento dispersivo. Superfícies hidrofóbicas e oleofóbicas podem ser encontradas em diversas aplicações tais como: pára-brisas hidrofóbicos que melhoram a visibilidade dos motoristas em dias chuvosos, superfícies que não absorvem umidade impedindo a proliferação de microorganismos, roupas esportivas que diminuem o atrito à água, tecidos resistentes a manchas, revestimentos protetores a marcas de dedo e como barreiras para a migração de óleo em anéis de vedação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão explanados os detalhes que abordam cada objetivo específico, as análises envolvidas e os desdobramentos pertinentes para a concepção do trabalho.

4.1 Materiais

Todas as rochas foram cedidas pela Petrobras, sendo identificadas por um código próprio. Foram utilizadas 3 amostras de *shales*, 3 amostras de *tight gas sands* e uma amostra de calcita. As rochas utilizados no estudo podem ser vistas nas figuras 7 e 8, sendo as rochas da série 83XX *shales* e as rochas da série 55XX *tight gás sands*. A tabela 3 apresenta a mineralogia das rochas, e a tabela 4 a porosidade, distribuição de tamanho de poros e permeabilidade das rochas. A distribuição de tamanho de poros segue as regras da IUPAC para a caracterização de materiais porosos:

- Microporos: aqueles com diâmetro inferior a 20 Å;
- Mesoporos: com diâmetro entre 20 e 500 Å;
- Macroporos: com diâmetro superior a 500 Å.

A mineralogia foi medida por difração de raios-X, a porosidade e distribuição de tamanho de poros medidas pelas técnicas de adsorção de nitrogênio e porosimetria de intrusão de mercúrio, e a permeabilidade usando a técnica de Pulse Decay (SCHMITT, 2014), todas no Centro de Pesquisas de Petrobras (CENPES).



Figura 7: Calcita ortorrômbica utilizada neste estudo

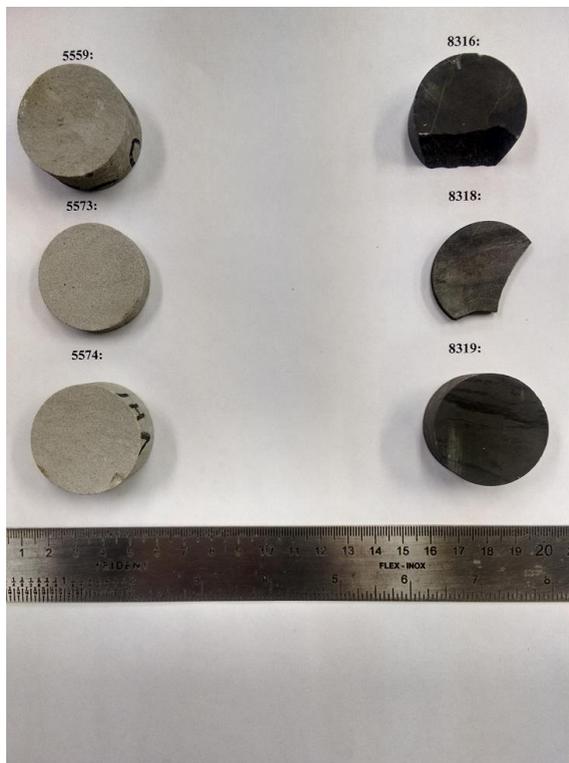


Figura 8: Amostras de rochas utilizadas neste estudo.

Os shales foram caracterizados como folhelhos maciços, altamente dolomitizados, compostos por illita e illitaesmetita, enquanto que os tight gas sands são arenitos muito finos, de seleção moderada, compostos por grãos de quartzo e feuldspato subangulosos, cimentado por franjas fibroradiais de clorita e esmetita.

Tabela 3: Mineralogia das rochas utilizadas neste estudo.

Mineralogia Total (%) Rocha	Argila + Mica	Quartzo	Dolomita	Plagioclasio	Calcita	Feldspato
8316	35	14	10	31	10	0
8318	3	1	92	2	2	0
8319	9	6	74	10	1	0
5559	6	71	0	16	2	5
5573	2	82	0	10	2	4
5574	2	82	1	10	2	3

Tabela 4: Porosidade, distribuição de tamanho de poros e permeabilidade das rochas utilizadas neste estudo

Rocha	Porosidade Efetiva (%)	% volume macroporos	% volume mesoporos	% volume microporos	Permeabilidade (mD)
8316	7,12	3,6	3,35	0,25	0,000591
8318	2,19	0,6	1,4	0,19	0,0000145
8319	5,83	1,46	4,21	0,16	0,000148
5559	12,89	10,65	2,24	0	0,01707
5573	11,86	10,93	0,81	0,12	0,09151
5574	12,91	11,8	1,0	0,11	0,1295

4.2 Metodologia Experimental

A metodologia experimental detalhada de cada etapa será vista a seguir.

4.2.1 Preparação das amostras para medições de ângulos de contato

A fim de se obter uma regularidade nas medidas, as rochas devem possuir a maior homogeneidade superficial possível. Apesar de uma superfície perfeitamente lisa, plana e quimicamente homogênea, como é detalhado na literatura para medidas de gotas sésseis (Adamsom, 1991) seja impossível, todas as amostras foram submetidas ao máximo de rigor para alcançar um sistema mais próximo possível do ideal. Primeiramente, todas as amostras foram polidas utilizando uma politriz da marca Struers Dap-V (figura 9), com lixas de granulidade 1000, 5000 e 10000, e água deionizada como fluido refrigerante, por 5 minutos cada lixa. Após as três maiores lixas, as rochas foram polidas utilizando três líquidos de polimento, com partículas de 15, 6 e 1 μm cada, sobre um pano de nylon especialmente construído com esse objetivo, e utilizando etanol anidro como fluido refrigerante, por 5 minutos cada. Após o polimento superficial, as amostras foram mergulhadas em isopropanol, secas à temperatura ambiente até o desaparecimento do isopropanol e depois secas em estufa a 80 °C por 12 h. Para garantir a ausência de isopropanol ou quaisquer outros componentes voláteis na amostra, elas foram submetidas a vácuo por 1 h, sendo que este procedimento de limpeza repetido após cada medida de ângulo de contato.



Figura 9: Politriz Struers Dap-V utilizada na preparação das amostras.

4.2.2 Limpeza das vidrarias e materiais de medição

Para evitar contaminações nos líquidos utilizados nas medições, as seringas utilizadas nas medições, modelo Hamilton Gastight, 500 μL , agulha do tipo Luer com 0,52 mm de diâmetro externo (figura 10) foram submetidas à uma rigorosa limpeza, consistindo de lavagem com água deionizada, banho cáustico de KOH 10% em etanol por 10 minutos para a retirada de contaminantes orgânicos, seguidos de enxágüe com água deionizada, banho ácido com HNO_3 10% em água deionizada para a retirada de metais contaminantes por 10 minutos, enxágüe com água deionizada novamente e banho ultrassônico em água deionizada por 10

minutos, a fim de se retirar quaisquer partículas aderidas nas microvilosidades da seringa. Após o banho ultrassônico, as seringas foram secas com um soprador serigráfico a 250° C e resfriadas à temperatura ambiente. Os béqueres e compartimentos de limpeza foram submetidos aos mesmos banhos previamente à limpeza das seringas.



Figura 10: Agulha Hamilton Gastight utilizada nas medições.

4.2.3 Controle da temperatura das medições

Como a temperatura é um parâmetro de extrema importância nas medidas, todo o cuidado foi tomado para as amostras e os líquidos de medição estarem os mais próximos possíveis dos valores de temperaturas programados para as medidas. Para isso, um banho termostático da marca Microquímica foi utilizado, com uma resolução de 0,5°C. A água deste banho circulava por dentro do goniômetro utilizado nas medidas, que possuía dois termopares, um no recipiente no qual estava armazenada a seringa e outro em uma cuba fechada, no qual

estava retida a amostra. Além disso, a amostra ficava acondicionada em uma estufa com a mesma temperatura utilizada para as medições imediatamente às medidas, quando estas eram feitas de 30-90°C. Para as medidas à 20°C, as amostras eram colocadas em uma cuba fechada à temperatura ambiente, e para as medidas à 10°C em uma cuba fechada na geladeira. Esses cuidados foram utilizados para aproximar ao máximo a temperatura superficial das amostras e dos líquidos de medição com às temperaturas determinadas para cada ponto da medição.

4.2.4 Medidas de ângulos de contato:

Todas as medidas de ângulos de contato foram realizadas utilizando um goniômetro OCA 20, da Dataphysics. Devido à velocidade de espalhamento elevada sobre os *tight gas sands*, o equipamento foi modificado com uma câmera NanoSense MKIII, que consegue filmar as gotas com uma taxa de *frames* por segundo maior que a câmera do próprio goniômetro. O aparato modificado pode ser visto na figura 11. Para medir a molhabilidade do sistema, foram depositadas gotas de água sobre a superfície das amostras, enquanto que a medição da energia livre superficial utilizando o modelo OWRK requer no mínimo dois líquidos, um polar (água) e outro apolar, sendo utilizado o diiodometano para este propósito. Apesar de usualmente se utilizar um terceiro líquido a fim de reduzir o erro nas medições, geralmente formamida ou etileno glicol, estes foram omitidos devido à problemas experimentais quanto a seu uso. A formamida reage com os Shales, enquanto que o etileno glicol requer condições mais drásticas de limpeza das amostras após as medições, o que poderia comprometer a superfície destas.



Figura 11: Goniômetro com câmera de alta velocidade acoplada.

As gotas depositadas foram de um volume de $2 \mu\text{L}$ para a água e $4 \mu\text{L}$ para o diiodometano, estando assim bem abaixo do volume capilar, logo o sistema é regido apenas por forças capilares (Adamsom, 1991). As medidas foram feitas com intervalo de 10°C , sendo a temperatura inicial de medição 10°C e final 90°C . Todas as medidas foram feitas com no mínimo 5 gotas, distribuídas aleatoriamente pela superfície das amostras, e analisadas com o próprio software do equipamento. Para determinar o ângulo de contato, o equipamento filmou o espalhamento das gotas a 50 frames por segundos, no qual foram submetidas à análise posterior, e seu espalhamento subsequente foi analisado pelo software do equipamento para assegurar que a gota já havia se espalhado completamente. Para isso, foram observadas as variações no ângulo de contato e diâmetro de base da gota (figura 12 e 13, respectivamente).

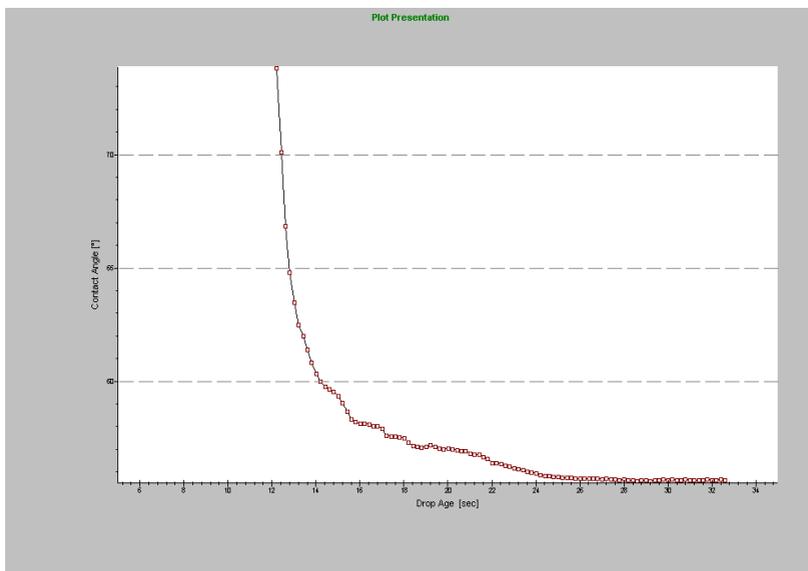


Figura 12: Variação do ângulo de contato com o tempo, para uma gota de água sobre um substrato hidrofílico.

O ângulo de contato estático foi determinado após a estabilização do diâmetro de base da gota, pois isso é um indicativo do término de seu espalhamento. Isso é necessário para assegurar um valor correto, pois devido ao tamanho da gota ela evapora facilmente, causando a impressão de um espalhamento contínuo e podendo levar a medição de valores menores que os reais. As figuras 12 e 13 foram obtidas de uma gota espalhando sobre a calcita utilizada neste estudo.

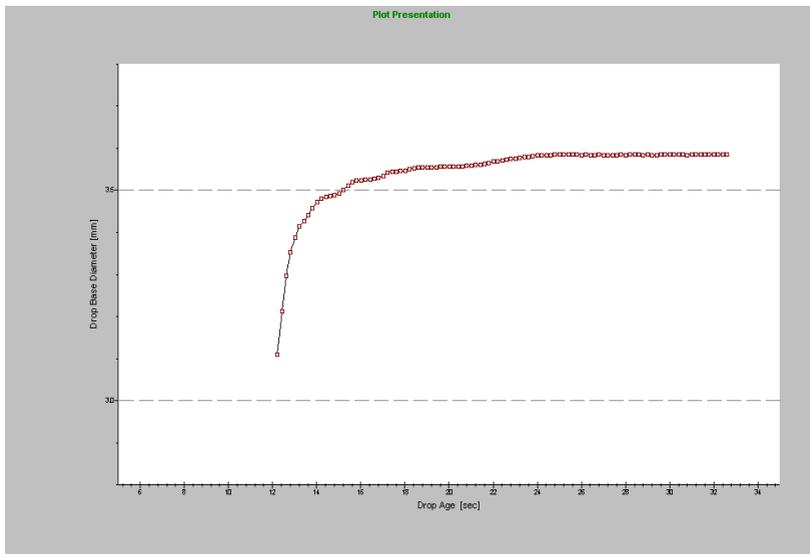


Figura 13: Variação do diâmetro de base de uma gota de água com o tempo para um substrato hidrofílico.

4.2.5 Determinação da Energia Livre Superficial:

Para a determinação da energia livre superficial das amostras, foram utilizadas as médias das medidas para cada amostra, e utilizando a equação **14**, a tensão superficial dos líquidos e suas componentes. As tensões superficiais da água e do diiodometano, de 10 a 30 °C foram medidas experimentalmente utilizando um tensiômetro Sigma KSV700 (figura 14), usando o método do anel de Du Nouy. Os valores de tensão superficial e suas componentes, de 40 a 90° C foram estimados utilizando a seguinte equação para a água:

$$\gamma_w = 235,8(874 - T / 647,15)^{1,256} [1 - 0,625(374 - T / 647,15)], \quad (22)$$

E diiodometano:

$$\gamma_D = 53,48 - 0,14154T + 4,9567 \times 10^{-5} T^2 \quad . \quad (23)$$



Figura 14: Tensiômetro Sigma700 ambos retirados de Zhao, 2004.

Os valores das tensões superficiais e componentes dispersos e polares para a água e a tensão superficial do diiodometano (que não apresenta componentes polares, logo a sua tensão superficial é também sua componente dispersa) utilizados neste estudo estão na tabela 5.

Tabela 5: Tensões superficiais e componentes polares e dispersas, para a água e diiodometano, para as temperaturas de 10 a 90°C.

Temperatura (°C)	Tensão Superficial Água (mN/m)	Componente Polar Água (mN/m)	Componente Disperso Água (mN/m)	Tensão superficial Diiodometano (mN/m)
10	73,01	51,14712	21,86288	51,2
20	72,85	51,03503	21,81497	50,8
30	72,55	50,82486	21,72514	49,1
40	69,60056	48,75863	20,84193	47,89931
50	67,94843	47,60124	20,3472	46,52892
60	66,24308	46,40655	19,83653	45,16844
70	64,48587	45,17554	19,31033	43,81788
80	62,67826	43,90922	18,76904	42,47723
90	60,82173	42,60863	18,2131	41,14649

Estes valores são necessários pois a tensão superficial, e logo suas componentes, de cada líquido varia com a temperatura. Após a determinação das componentes polares e dispersas dos líquidos em diferentes temperaturas, a ELS foi determinada por meio do modelo OWRK (equação 14), utilizando a média dos ângulos de contato de água e diiodometano, de 10°C a 90°C.

5 RESULTADOS

5.1: Molhabilidade e Energia Livre Superficial da Calcita

Os resultados das medições de água e diiodometano para a calcita estão na Figura 15.

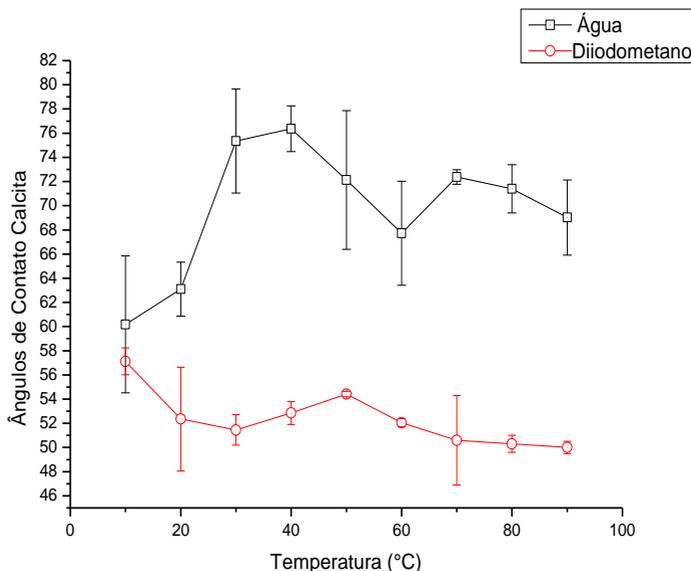


Figura 15: Ângulos de contato de água e diiodometano sobre calcita, de 10 a 90°C.

Percebe-se um aumento brusco na molhabilidade da calcita após 20 °C, com um aumento do ângulo de contato de 63 para 75 com 10 °C de diferença. Entretanto, apesar de haver uma leve redução do ângulo de contato do diiodometano após 10 graus, este se mantém constante com o aumento da temperatura. É possível observar uma relação inversa do desvio padrão das duas substâncias utilizadas na medição, possivelmente devido a gradientes de polaridade. Para verificar esta hipótese, os gráficos de energia livre superficial e componentes polares e dispersas para a calcita foram determinados (Figura 16 e 17).

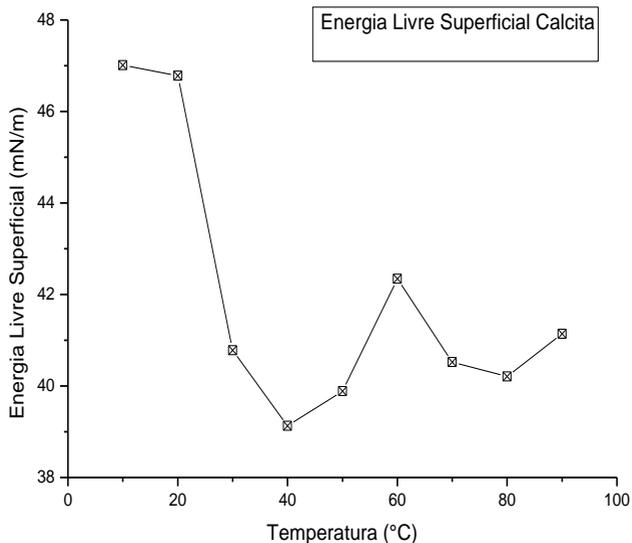


Figura 16: Variação da energia livre superficial da calcita com a temperatura do sistema entre 10 a 90°C.

Pode-se observar uma redução brusca na energia livre superficial da calcita de 20°C em diante, de cerca de 47 mN/m para um mínimo de 39 mN/m, e um pico de 42,5 mN/m a 60°C. Uma hipótese não estudada é a alteração do pH da superfície da calcita com a mudança de temperatura, alterando significativamente seus parâmetros superficiais. No ponto de carga zero, sua superfície fica com carga neutra, reduzindo assim sua polaridade (Ethington, 1990).

Uma possível explanação para os picos na energia livre superficial da calcita a 60 graus é uma alteração em uma de suas componentes. Pela figura 17, pode ser observado que enquanto a componente dispersa da energia livre superficial se mantém relativamente constante, a componente polar reduz bruscamente após 10 graus. Isso é um comportamento observado em muitos materiais e se deve ao fato das componentes polares serem predominantemente forças de curta distância, como ligações de hidrogênio, e forças de Keesom,

que variam inversamente com a temperatura. Além disso, um aumento da temperatura leva ao aumento da distância das ligações de curta distância, reduzindo sua contribuição para a energia livre superficial consideravelmente (Nina et al, 2017).

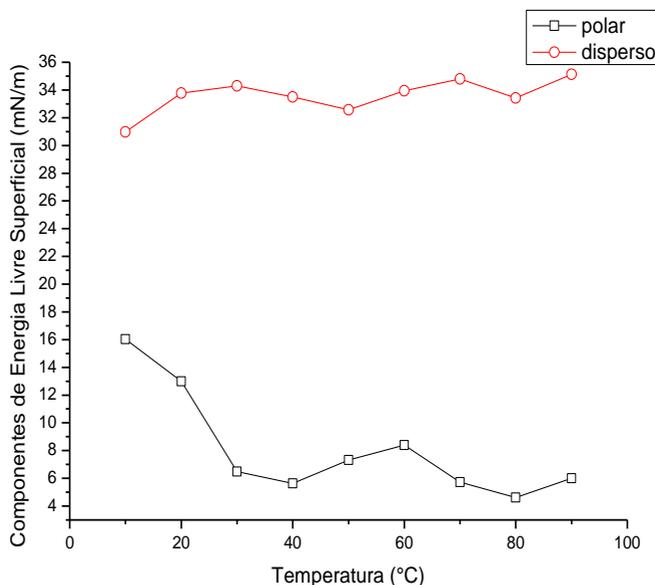


Figura 17: Componentes Dispersas e Polares para a Calcita, variando a temperatura de 10 a 90 °C.

Apesar da variação da componente dispersa da calcita ser baixa (cerca de 4 mN/m), a variação da componente polar da calcita é mais brusca, cerca de 10 mN/m, e pelo modelo OWRK a energia livre superficial é a soma das componentes polares e dispersas, sendo assim a variação da energia livre superficial para a calcita é regida quase totalmente pelas componentes polares, esperado para um sólido iônico. Entretanto, o pico a 60 °C não pode ser explicado por esse efeito, sendo talvez efeito de erros nas medições ou alteração superficial que ocorre neste temperatura. Poduska estudou a variação da estrutura cristalina de minerais carbonáticos com a temperatura, utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e simulações

computacionais. Seus estudos demonstraram que dos minerais carbonáticos, a calcita é a que se mantém mais estável em temperaturas próximas a temperatura ambiente, sendo que variações intraplanares de sua estrutura cristalina se dão muito acima da temperatura ambiente (após cerca de 400K ou 126,85 °C). Comparando os dados obtidos deste estudo com os obtidos da literatura, entretanto, observou-se valores menores de ELS a 20°C, talvez por alguma contaminação na superfície. Entretanto, como a metodologia de limpeza se mostrou eficaz para as demais amostras, e dados de ELS para a calcita em temperaturas diferentes das padrões e ambientes (na faixa de 20-25°C) são escassas, o autor decidiu manter os dados para comparação com as outras medidas.

5.2 Molhabilidade e Energia Livre Superficial para os *Shales*:

Os resultados para as medições de água e diiodometano para os *shales* estudados estão na figura 18 e 19:

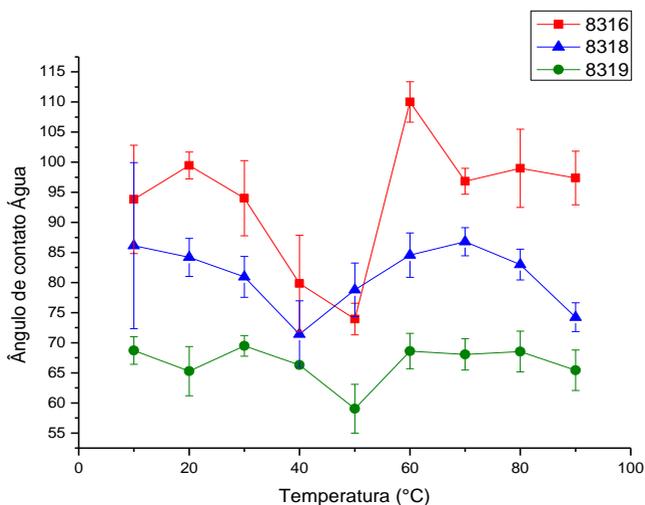


Figura 18: Ângulos de contato de água sobre os *shales*, variando a temperatura de 10 a 90 °C.

Os *shales* 8318 e 8319, apesar de possuírem uma mineralogia similar entre si e diferente do *shale* 8316, possuíram um comportamento

similar para as medidas de água e diiodometano, apesar das diferenças significativas nos ângulos de contato. Uma explanação para os valores maiores de ângulos de contato de água para o *shale* 8316 é a maior concentração de argila em sua composição, reduzindo assim sua ELS e lhe conferindo um caráter mais hidrofóbico. Em relação aos *shales* 8318 e 8319, a molhabilidade deste segundo é maior, apesar de possuírem comportamentos muito parecidos.

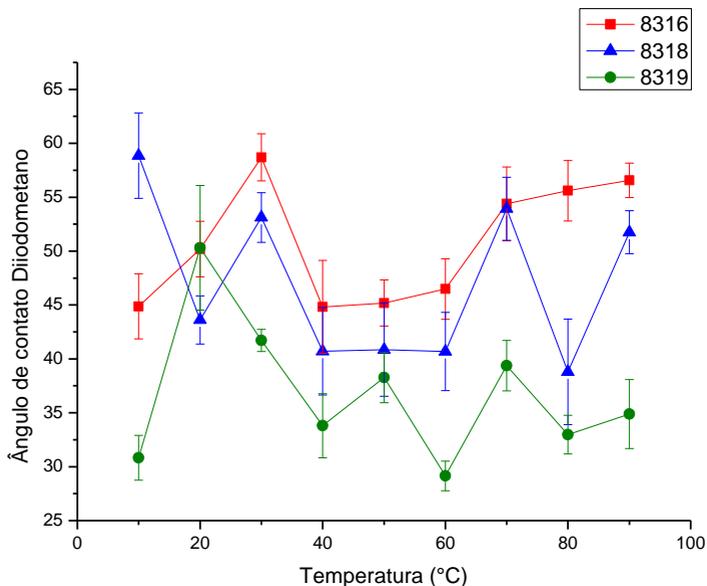


Figura 19: Ângulos de contato de diiodometano sobre *shales*, variando a temperatura de 10 a 90 °C.

Essa diferença nos valores pode ser atribuída à maior concentração de Silicatos (mica e Quartzo) e menor concentração de carbonatos (calcita e dolomita). Chassin, Jouney e Quiquampoix utilizaram o modelo de Schultz (Schultz et al, 1977a e b) para medir a ELS de silicatos e Montmorillonita e verificaram que em silicatos, apesar da alta polaridade pelos grupos Si-OH, para um superfície com pouca água adsorvida os principais grupos superficiais são siloxanos, Si-O-Si, que possuem uma contribuição dispersa muito maior. Assim, com o aumento da temperatura, há uma diminuição da água adsorvida na

superfície dos *shales* e um aumento na contribuição da componente dispersa sobre a ELS, também observada por Friedheim (Friedheim et al, 2011).

Percebe-se que para os *Shales* o comportamento é uma diminuição dos ângulos de contato de água até cerca de 50 graus, e após um leve aumento, seguido de uma diminuição dos ângulos nas temperaturas mais altas. O comportamento é o oposto com os ângulos de contato de diiodometano, sendo que seus valores se mantêm constantes próximos de 50 °C, e sobem em temperaturas mais altas. Baseando-se nisso é possível esperar uma diminuição da polaridade do sistema próximo de 50 °C, e um aumento das componentes dispersas próximos de 100 °C. Verificando o gráfico de energia livre superficial e suas componentes para o *Shale* (figuras 20 e 21), podemos observar que ela realmente representam um pico em 50 °C, e estes valores se reduzem em cerca de 10% do valor para os *shales* 8318 e 8319, e uma diminuição mais brusca é encontrada no *shale* 8316. Pela composição do sistema (Tabela 3), podemos observar que o *Shale* 8316, por possuir uma composição de argila maior que as demais, possui uma hidrofobicidade menor e portanto uma menor contribuição das componentes polares sobre sua energia livre superficial. Observando os valores das componentes dos *Shales*, é possível observar que enquanto as componentes polares realmente recebem um pico a 50 graus, as componentes dispersas se mantêm em um valor mais alto e estável na faixa de 40 a 60 graus. O autor Reza (Fundamentals of Gas Shale Reservoirs, Wiley, 2015) estudou o relação da molhabilidade de *shales* orgânicos com outras propriedades petrofísicas e uma possível explanação para este efeito é a molhabilidade mista dos *shales*, devido a presença tanto de argila e matéria orgânica quanto de minerais iônicos em sua composição, o que lhe confere uma superfície com caráter variável, sendo que em baixas temperaturas há maiores valores de energia livre superficial devido às forças de curta distância, e há um pico de energia livre superficial cerca de 50 °C, exatamente como foi observado para a Calcita a 60°C. Isso pode ser algum efeito não estudado para os carbonatos, visto que os *Shales* apresentam alto teor de dolomita em sua composição.

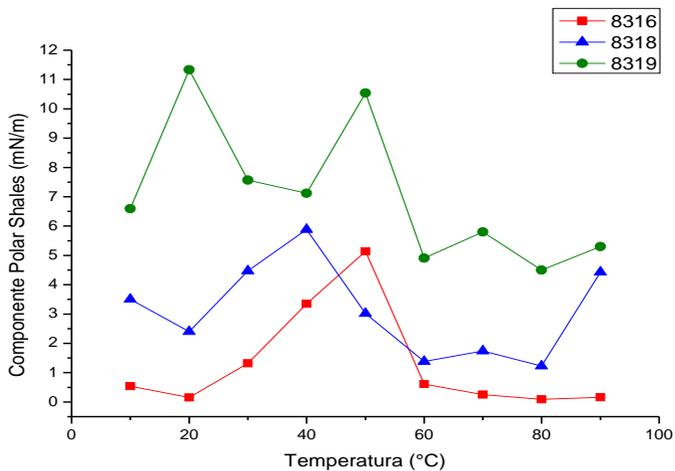


Figura 20: Componentes polares para os *Shales*, variando a temperatura de 10 a 90 °C.

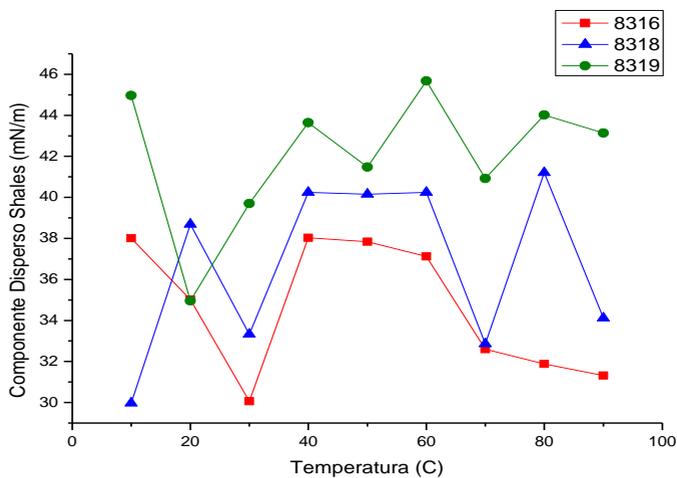


Figura 21: Componentes dispersos para os *Shales*, variando a temperatura de 10 a 90 °C.

Assim, a ELS dos *Shales*, que é formada pela soma das contribuições polares e dispersas, apresentam picos definidos entre 40 e

60 °C, e uma diminuição em temperaturas mais altas (figura 22). Apesar das várias hipóteses propostas para este comportamento dos *Shales*, outros materiais apresentaram um comportamento parecido, como será visto na próxima sessão.

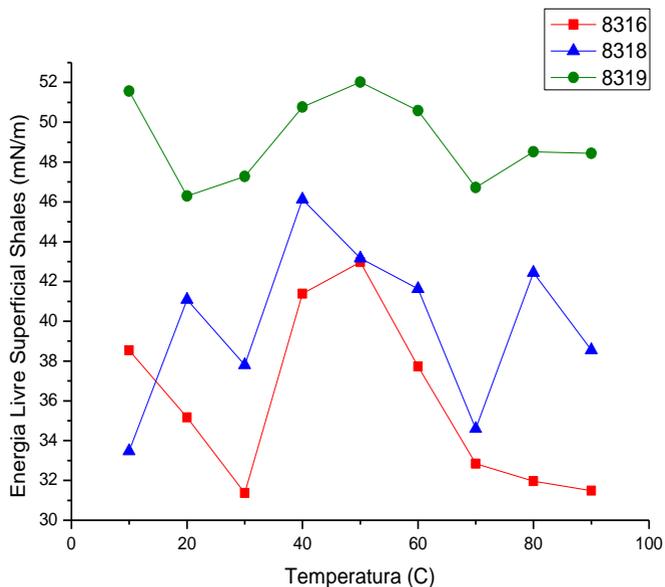


Figura 22: Energia livre superficial para os *Shales*, variando a temperatura de 10 a 90 °C.

Como a composição química dos *shales* é predominantemente carbonática, a variação de sua ELS com a temperatura deve seguir as mesmas tendências que a calcita, carbonato de cálcio romboédrico. A comparação da variação da energia livre superficial da calcita com os shales está na figura 23.

Percebe-se que para os shales, há um aumento significativo na energia livre superficial em 40 e 50°C, e uma leve estabilização da temperatura em 80 e 90°C, enquanto que os shales apresentam uma diminuição brusca de sua energia livre superficial após 20 °C, com um pico em 60°C, que devido ao erro não é estatisticamente relevante,

sendo que se comportamento se mantém relativamente constante, com um leve aumento após 30 °C.

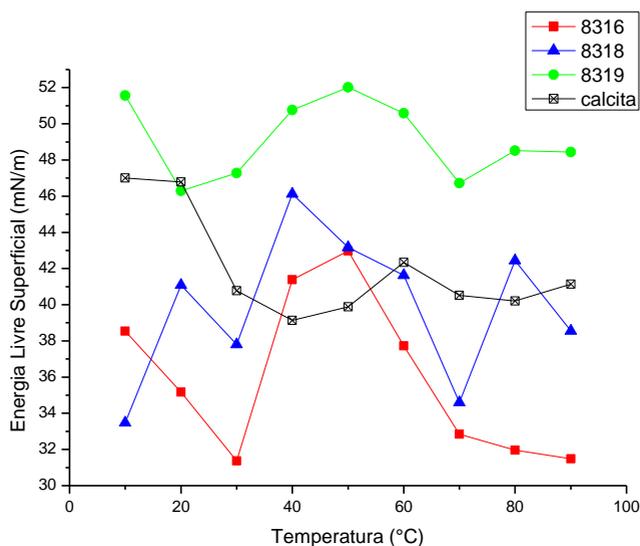


Figura 23: Comparação da ELS dos *Shales* com a da calcita obtidos nesse estudo.

Uma possível explicação para o comportamento dos *shales* se dá pela sua composição predominantemente dolomítica, com um teor alto de matéria orgânica. Chassin, Jounay e Quiquampoix determinaram a ELS de montmorillonita cálcica em vários valores de umidade relativa utilizando o modelo de Girifalco-Good-Young-Fowkes, um modelo análogo ao método de van Oss que se utiliza de uma série de hidrocarbonetos e água para medir a ELS (Fowkes, 1963). Apesar deste método apresentar suas limitações (Kaelble, 1970), ele se mostra bastante preciso para medir a energia livre superficial de sólidos apolares (Adamsom, 1991. Saraji et al, 2013).

Para quantificar a diferença entre a energia livre superficial entre os *shales* e a calcita, foi feita uma média da energia livre superficial de *shales* e esta comparada com a variação da energia livre superficial da calcita (figura 24). Apesar dos *shales* apresentarem uma

fração volumétrica de dolomita muito grande, seu comportamento foi o contrário ao observado da calcita em muitos pontos. Além disso, a calcita possui uma ELS muito maior a baixas temperaturas, provavelmente devido à seu caráter iônico.

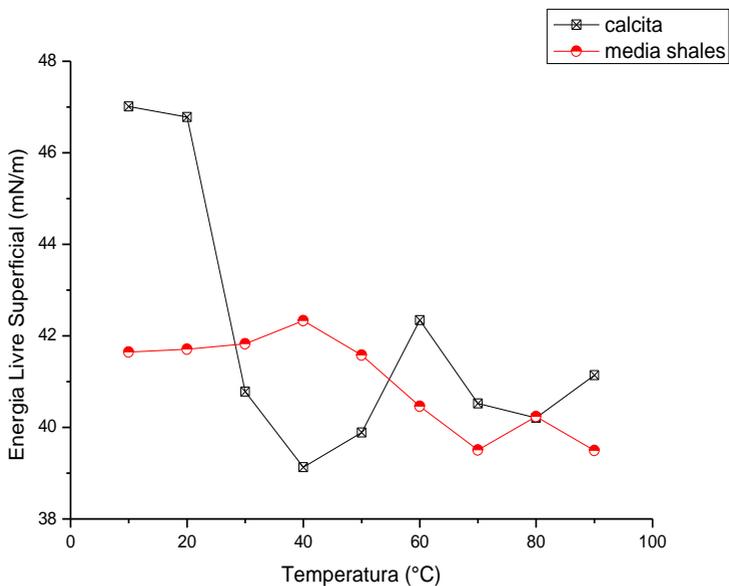


Figura 24: Comparação do comportamento média da ELS dos Shales estudados com a calcita.

5.3 Molhabilidade e Energia Livre Superficial para os *Tight Gas Sands*:

Os valores de ângulos de contato de água e diiodometano sobre os TGS podem ser vistos nas figuras 25 e 26.

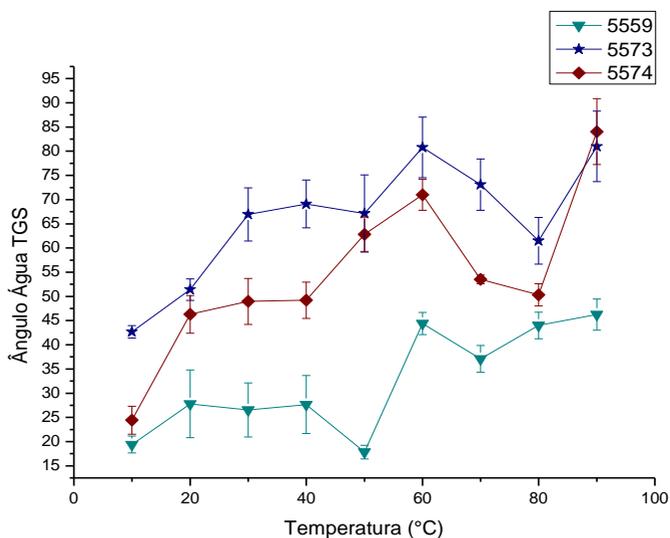


Figura 25: Ângulos de contato de água sobre a superfície dos *tight gas sands*, variando a temperatura de 10 a 90 graus.

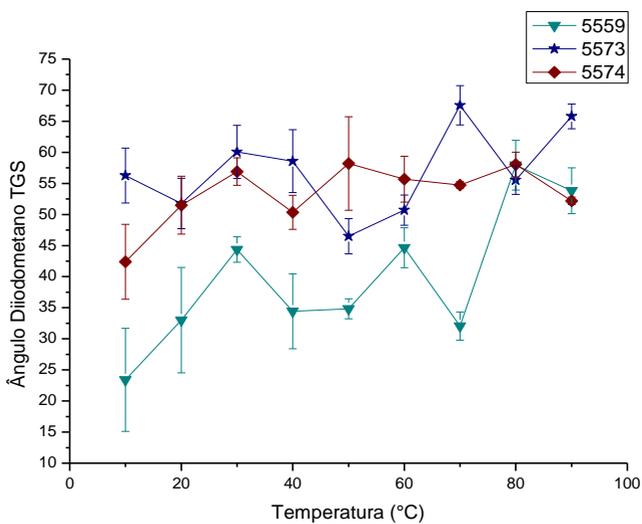


Figura 26: Ângulos de contato de diiodometano sobre a superfície dos *tight gas sands*, variando a temperatura de 10 a 90 graus.

A molhabilidade dos TGS decresce com o aumento da temperatura, o que pode ser atribuído ao teor elevado de quartzo e o teor baixo de carbonatos em sua composição. Percebe-se que apesar dos valores de ângulos de contato, tanto para água quanto diiodometano, aumentarem com a temperatura, Chassin, Jounay e Quiquampoix atribuíram a uma menor quantidade de água adsorvida e logo uma contribuição maior dos grupos siloxanos que possuem componentes dispersas, os TGS também apresentaram um pico, a 60 °C, muito parecido com a calcita e os *Shales*. O porquê deste comportamento de pico dos materiais na faixa de temperatura entre 40 °C e 60 °C será discutido em uma sessão seguinte, porém é importante salientar sua presença em todos os materiais estudados. Entretanto, os TGS apresentaram uma peculiaridade deste comportamento frente aos outros materiais estudados: este pico foi encontrado apenas nas componentes dispersas (figura 27), sendo que suas componentes polares (figura 28) diminuíram bruscamente em 60°C, possuindo valores semelhantes aos encontrados à 90°C.

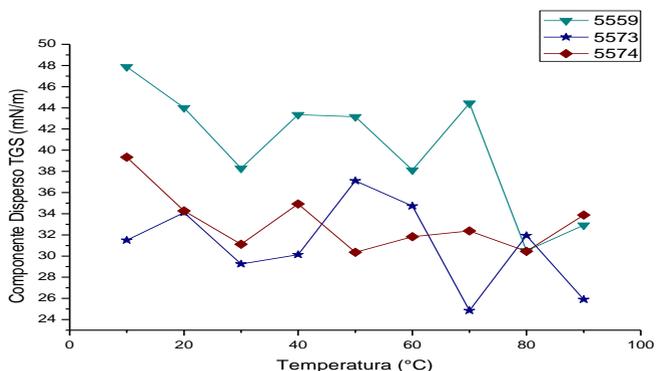


Figura 27: Componentes dispersas dos *tight gas sands*, variando a temperatura de 10 a 90 graus.

Quanto aos valores de ELS dos TGS, foram os maiores medidos de todas as rochas deste estudo, sendo provavelmente atribuídos à maior presença de quartzo, um mineral com uma energia livre superficial muito alta (figura 29).

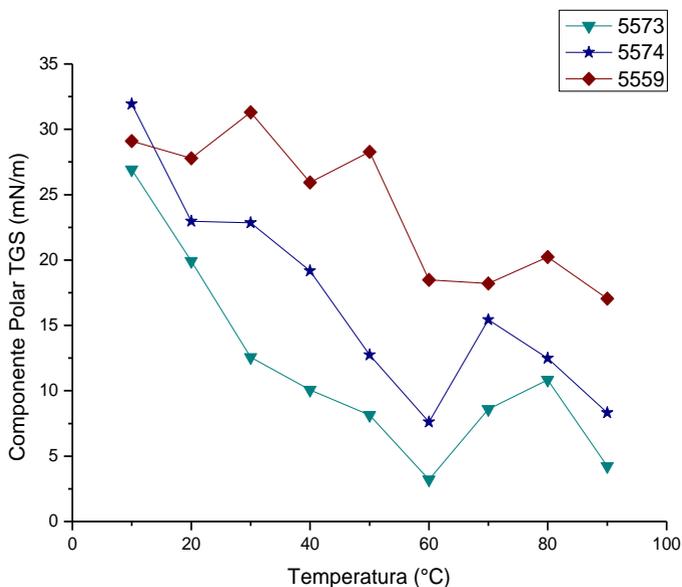


Figura 28: Componentes polares dos *tight gas sands*, variando a temperatura de 10 a 90 graus.

Terpilowski (Terpilowski, 2015) mediu a molhabilidade e ELS de cristais de quartzo, de 10 a 50 graus. Os resultados de ângulos de avanço para água e diiodometano estão nas figuras 30 e 31. A ELS do quartzo também foi calculada, utilizando os resultados de medições de ângulos de contato no modelo OWRK e corrigindo as tensões superficiais dos líquidos utilizando a tabela 3. Os valores de ELS para o quartzo retirados de Terpilowski, comparados com os valores de ELS dos TGS e de sua média geral, podem ser visto na figura 32.

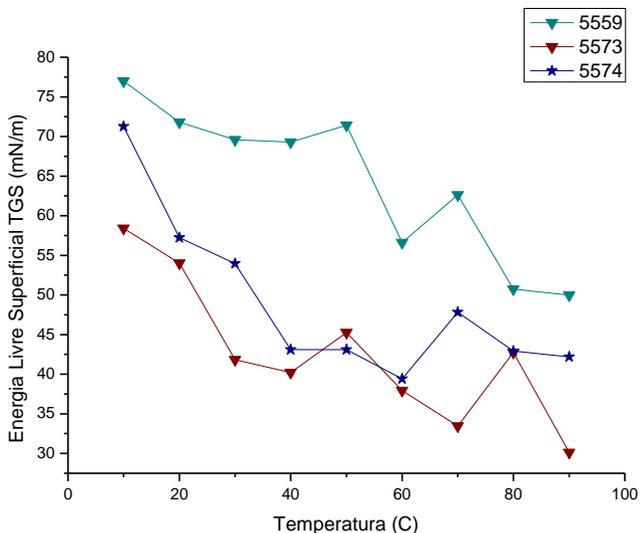


Figura 29: Energia Livre superficial dos *tight gas sands*, variando a temperatura de 10 a 90 graus.

Nota-se que de 10 a 50 °C, a tendência geral de variação de energia livre superficial para TGS é similar à do quartzo, apesar deste possuir um valor de energia livre maior. Ambas as rochas 5573 e 5574 apresentam composições muito parecidas, com 82% de quartzo em sua composição, apesar dos valores de energia livre superficial iniciais serem dispares (58,41 e 71,28 mN/m, respectivamente), o que provavelmente é atribuído à alguma fase cristalina não estudada, a energia livre superficial das rochas decai muito mais rapidamente que as folhas de mica, devido a sua heterogeneidade química, e com comportamentos parecidos (Chassin, Jounay e Quiquampoix, 1986. Al-Yaseri et al, 2016).

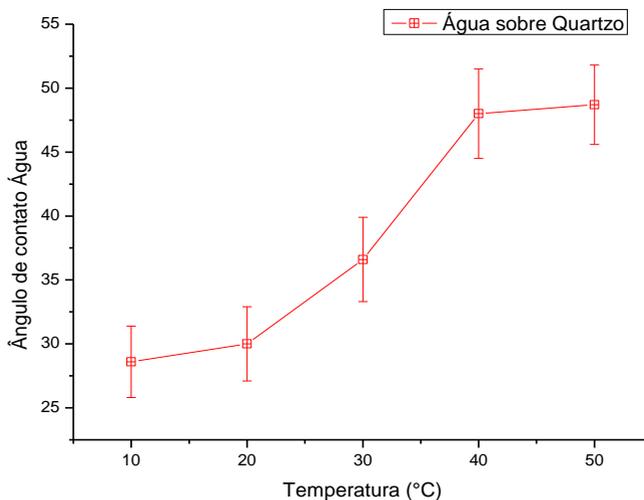


Figura 30: Ângulos de contato de água sobre quartzo, variando a temperatura de 10 a 50°C. Retirado de Terpilowski, 2015.

A molhabilidade do quartzo apresentou um comportamento muito similar aos TGS 5573 e 5574, na faixa de temperaturas estudadas. Entretanto, para os ângulos de contato de diiodometano ele apresentou um comportamento muito diferente, apesar de seu comportamento de ELS com a temperatura se assemelhar muito ao dos TGS 5573 e 5574. Baseando-se na figura 32, pode-se traçar um paralelo entre a ELS dos TGS e o quartzo em sua composição, sendo que o único TGS com um comportamento diferente, o 5559, apresenta uma porcentagem menor de quartzo. De acordo com a consideração teórica de Fowkes (Fowkes, 1963), a presença de uma monocamada de vapor de água na superfície do quartzo reduz a sua componente de energia livre superficial devido a interações moleculares apolares (componente dispersa) para cerca de 30 mN/m. Assim, se a espessura da monocamada de água aumentar devido a adsorção desta, as componentes apolares de energia livre superficial do quartzo eventualmente tomarão os mesmos.

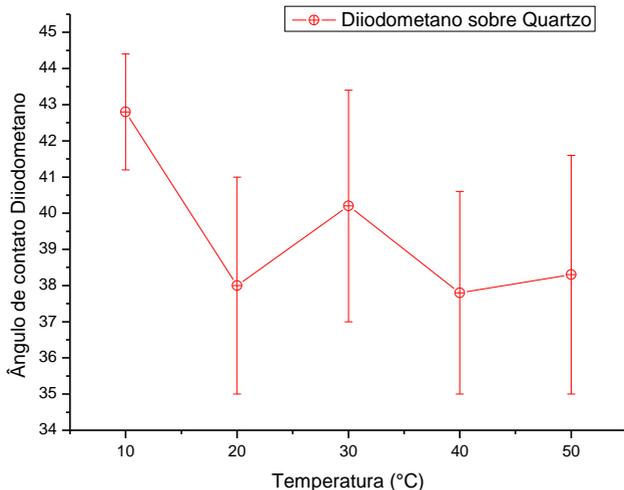


Figura 31: Ângulos de contato de diiodometano sobre a quartzo, variando a temperatura de 10 a 50°C. Retirado de Terpilowski, 2015.

valores que a água, e este valor chegará ao máximo (98,3% do valor medido para a água) na presença de 4 monocamadas (Fowkes, 1963. Al-Yaseri et al, 2016).

O mesmo estudo demonstra que para intervalos de 0 a 2 monocamadas de água a estrutura ordenada da água reduz esses valores de componentes dispersas para 94,3%, porém os valores para as componentes polares se mantém os mesmos, independente da presença de água. Sendo assim, os valores da energia livre superficial do quartzo se alteram conforme o a variação da componente polar da energia livre superficial, que por ser forças de curta distância (forças de Keesom e ligações de hidrogênio) diminuem mais drasticamente com a elevação da temperatura (Nina et al, 2017. Al-Yaseri et al, 2016. Zhang et al, 2016), e a presença de monocamadas adsorvidas de água, que alteram os valores da componente dispersa (forças de London), que por serem ligações de longa distância se mantém largamente inalterados com a distância (Nina et al, 2017. Zhang et al, 2016).

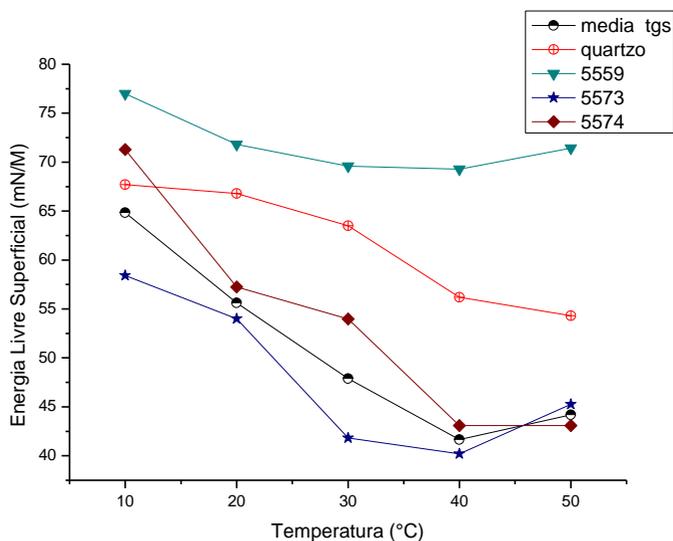


Figura 32: Comparação da variação da ELS de folhas de mica (quartzo) com os TGS utilizados no estudo, e uma média de seus valores.

Esses resultados sugerem que para os materiais estudados, a variação da ELS com a temperatura está relacionada à mudanças nas ligações intermoleculares na superfície, entretanto, mais dados são necessários para afirmar esta hipótese com mais precisão. Este tema será aprofundado na seção seguinte.

6 DISCUSSÃO

6.1 Comparação com outros materiais

Zhao e colaboradores (Zhao et al, 2004) estudaram o efeito da temperatura sobre a energia livre superficial de DLC (*Diamond-like carbon*), titânio e aço 304, utilizando a mesma metodologia utilizada neste trabalho. As figuras 33, 34 e 35 demonstram a variação da energia livre superficial, componentes polares e dispersas para os três materiais estudados.

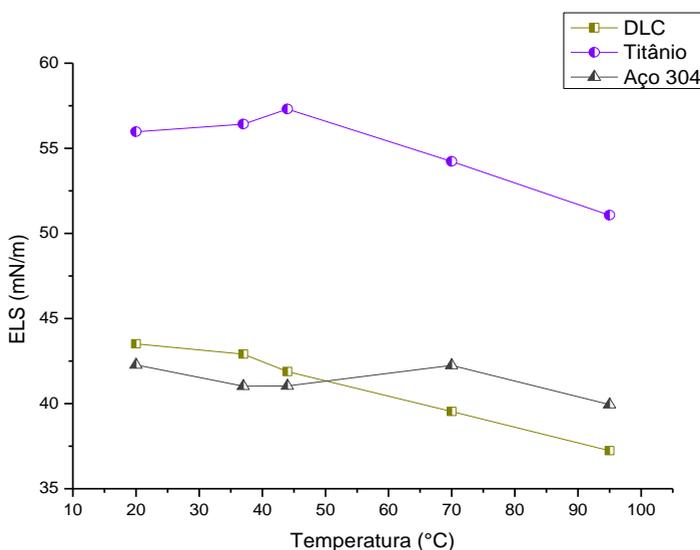


Figura 33: Variação da ELS de DLC, Titânio e Aço 304 alterando a temperatura de 20 a 95°C. Retirado de Zhao et al, 2004.

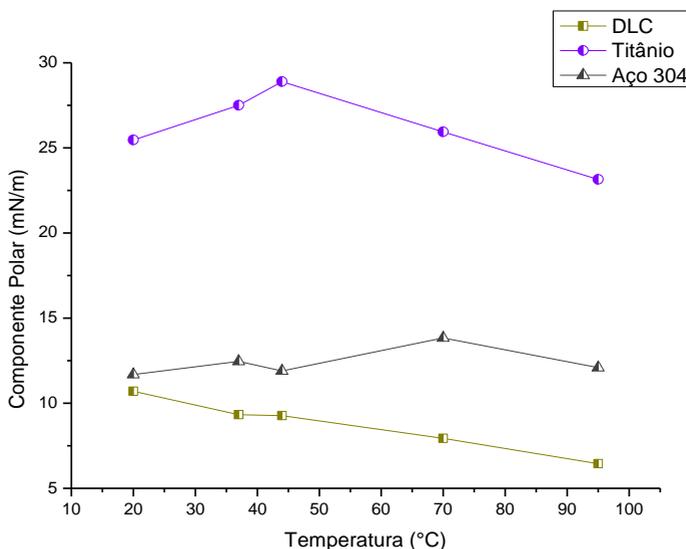


Figura 34: Variação da componente polar de DLC, Titânio e Aço 304 alterando a temperatura de 20 a 95°C. Retirado de Zhao et al, 2004.

Percebe-se um comportamento levemente similar ao das rochas estudadas, com um pico de ELS próximo dos 50 graus. Isso sugere que nesta faixa de temperatura, entre 40-60°C, ocorre alguma mudança nas ligações intermoleculares da superfície, e como o efeito é visto tanto em rochas heterogêneas como em metais e DLC, uma mudança de fase superficial pode ser descartada. Outra alternativa citada anteriormente é a adsorção de gases ou vapor de água na superfície, o que não pode ser descartada, porém não se demonstra plausível devido ao efeito ser muito evidente no *shale* 8316, que possui uma característica muito hidrofóbica, devido aos valores altos dos ângulos de contato de água em sua superfície ($>90^\circ$). Os autores não estudaram a fundo a causa dos efeitos, apenas relataram os valores para as dadas condições e realizaram análises estatísticas.

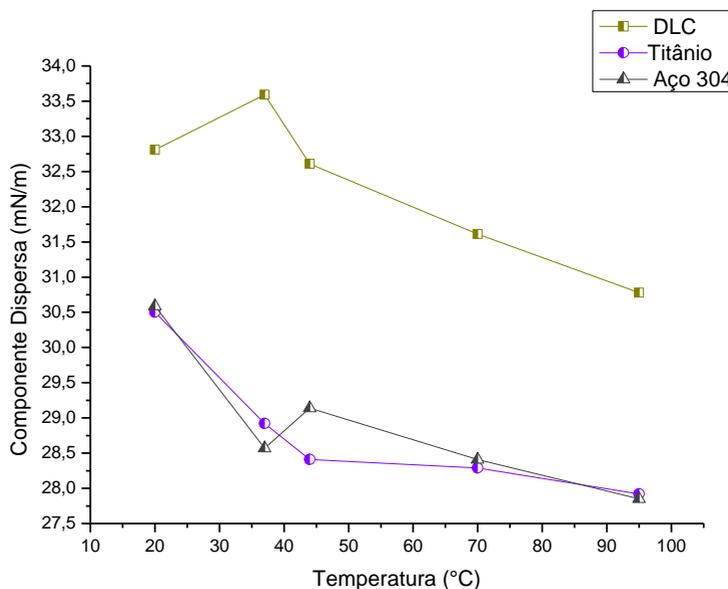


Figura 35: Variação da componente dispersa de DLC, Titânio e Aço 304 alterando a temperatura de 20 a 95°C. Retirado de Zhao et al, 2004.

Apesar dos materiais estudados por Zhao e colaboradores (2004) serem vastamente diferentes das rochas deste estudo, notou-se uma tendência nos dados muito parecida com as obtidas por este autor. Isso é, um aumento significativo na componente polar do Titânio acima de 40°C, na mesma faixa uma diminuição desta mesma componente para o DLC. Infelizmente o autor estuda uma faixa de temperatura mais escassa, e assim a faixa de 50 a 70°C para estes materiais se tornam uma incógnita. Novamente, houve uma anomalia nos resultados próximos de 40-50°C, similar ao comportamento de pico de ELS das rochas estudadas.

6.2 Influência da Composição Mineral sobre a Energia Livre Superficial

A influência da composição mineral sobre a molhabilidade e ELS foi analisada. A análise revelou que diferentes componentes

minerais exercem um efeito significativo sobre a molhabilidade e ELS, apesar de o efeito sobre a molhabilidade e seu grau de influência serem diferentes para cada componente mineral.

Zhang e colaboradores (Zhang et al, 2016) estudaram o efeito dos componentes minerais em TGS, por meio dos ângulos de contato de fluidos de perfuração a base de óleo e difração de Raios X (XRD). Seus resultados indicam que o efeito de minerais de quartzo e silicatos (feldspato e plagioclase) na molhabilidade de TGS variam de maneira diferente. Em seu estudo, o ângulo de contato do fluido aumenta com o aumento da proporção de quartzo, e diminui com o aumento da proporção de feuldsptos, indicando aumento e diminuição da polaridade do sistema, respectivamente. Um comportamento similar pode ser observado neste estudo.

Ryder (Ryder, 2007) estudou a molhabilidade, energia livre superficial e suas componentes para diversos minerais, utilizando medidas de ângulos de contato a 20°C. Na tabela abaixo se encontram os valores medidas para as rochas de seu estudo, a 20 °C.

Ryder e Ethington (1990) mediram o ângulo de contato de água e vários líquidos orgânicos para diversos minerais, a 20°C. Na tabela abaixo estão os valores de ângulos de contato de água para dolomita, calcita, quartzo e dois *shales* retirados destes artigos, além de água sobre quartzo utilizando simulação de MD (*molecular dynamics*) retirado de Zhen (2016). A média dos ângulos de contato de água sobre TGS da formação Motney, retirado de Lan (2015), todos a 20°C.

Tabela 7: Valores de ângulos de contato de água sobre a superfície de diversos minerais, a 20° C.

	Dolomita	Calcita E.	Calcita R.	Quartzito R.	Quartzito E.	Quartzito MD.	Shale L.	Shale G.	TGS Motney
θ_w	33,2	42,6	39,7	19,9	29,3	29	44,6	53,4	42,15

Na tabela abaixo estão os valores de ângulos de contato de água sobre as rochas deste estudo, todos a 20°C.

Tabela 8: Valores de ângulos de contato de água sobre a superfície das rochas utilizadas nesse estudo, a 20°C.

	Calcita	8316	8318	8319	5559	5573	5574
θ_w	60,3	99,45	84,18	65,28	27,8	51,4	46,32

Como pode se observar há uma discrepância importante entre os valores de ângulos de contato da calcita obtidos na literatura e neste estudo. Isso possivelmente é devido à contaminação da superfície da calcita por algum tensoativo, reduzindo assim sua ELS e aumentando sua hidrofobicidade. Além disso, os *shales* deste estudo se mostraram muito mais hidrofóbicos que os do estudo de Ryder. Uma explicação está na metodologia de preparo de amostras, no qual não envolveu polimento no estudo de Ryder, criando assim uma superfície altamente rugosa e heterogênea. Além disso, os dados dos TGS deste estudo se aproximam muito dos valores reportados por Lan (2015). Uma possível explicação é a maior homogeneidade de TGS em relação aos *shales*, que apresentam uma mineralogia mais complexa. Partindo dos resultados desse estudo, pode-se traçar um paralelo entre um aumento da ELS com o aumento de quartzo na composição e uma diminuição da ELS com o aumento de carbonatos.

Apesar de os minerais de diferentes composições apresentarem comportamentos e contribuições diferentes para a ELS, nenhuma das rochas estudadas se comportou de uma maneira linear, com a ELS apenas aumentando ou diminuindo. Há então, uma necessidade de se obter o entendimento da variação do ângulo de contato com a variação da temperatura. Uma hipótese é o balanço de forças intermoleculares de curta distância, como ligações de hidrogênio, com forças de Van der Waals, principalmente as forças de Keesom, que varia com a temperatura devido à variação da distância entre os dipolos. Entretanto, como as forças de London possuem uma variação menor com a temperatura, a contribuição dispersa da ELS deveria se manter

constante, ou diminuir levemente com a temperatura, o que não ocorre nos experimentos. Geralmente, as componentes polares decaem com o aumento da temperatura, até atingir um mínimo e voltar a subir em altas temperaturas, enquanto as componentes dispersas apresentam um máximo próximos a 50 °C.

6.3 Influência da Temperatura sobre a Energia Livre Superficial

Para entender melhor a variação da ELS com a temperatura várias teorias lideram com a previsão do comportamento do ângulo de contato θ , e o raio da gota associada r , com o tempo. Entre elas, estão a teoria da cinética molecular (Blake, 1969. Dekker, 1993), várias teorias hidrodinâmicas (Voino, 1976. Tanner, 1979. Cox, 1986. Dussan, 1979) e o modelo combinado de Petrov e Petrov (Petrov, 1992). Todos eles relacionam a força motriz do espalhamento a algum fator de dissipação molecular, entretanto, nenhum dado experimental obtido corrobora com nenhuma destas teorias (Ruijter et al, 1998. Blake e Haynes, 1969. Barry, Pashleyb e Nostroc, 2017). Há então, uma necessidade de se obter o entendimento da variação do ângulo de contato com a variação da temperatura. Uma hipótese é o balanço de forças intermoleculares na superfície, principalmente as ligações de hidrogênio e forças de Keesom, que configuram o caráter polar da superfície. Kaveh e colaboradores (2016) mediram a molhabilidade de *shales*, e depois estimaram sua variação com a temperatura utilizando a seguinte equação de estado:

$$\cos \theta = 1 - 2 \sqrt{\frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}} [1 - \beta (\gamma_{LV} - \gamma_{SL})^2], \quad (24)$$

onde β é uma constante intrínseca ao material.

Entretanto, utilizando a equação 24 e medindo o ângulo de contato de água sobre *Shales* para diferentes temperaturas, Kaveh e colaboradores mediram um aumento significativo do ângulo de contato de água sobre *Shales* com a temperatura, o que difere consideravelmente com os resultados obtidos nesse estudo, no qual fora a faixa de 40-60°C, os ângulos de contato de água sobre os *Shales* se mantiveram relativamente constantes com a variação da temperatura.

No artigo de Roshan e colaboradores (2016), a temperatura aumentou o ângulo de contato para todos os casos, consistente com outros resultados (Sarmadivaleh, Al-Yaseri e Iglauer, 2015. Al-Yaseri et al, 2016. Farokhpoor et al, 2013. Yang, Gu e Tontiwachwuthikul, 2008). Entretanto, outros estudos demonstram o contrário (Arif et al, 2016. Ruijter et al, 1998. Saraji et al, 2013). De acordo com Al-Yaseri (2016), o ângulo de contato de líquidos sobre minerais com carga superficial varia de acordo com a equação **25**:

$$\cos \theta = \frac{I_m \Delta \rho}{\gamma_{lg}} - \frac{\varepsilon_0 \psi_s^2 D}{2\gamma_{lg}} \left(\frac{2e^2 n_{bulk} z^2 N_a}{\varepsilon_0 K_B D_f T} \right)^{1/2} - 1, \quad (25)$$

onde θ é o ângulo de contato, $\Delta \rho$ a diferença de densidade entre as fases fluidas do sistema, $I = - \int_{-z}^{\infty} U(z) dz$, no qual $U(z)$ é a uma função

relacionada à tendência do líquido de se espalhar sobre o substrato ao invés de formar uma gota, e está relacionado às forças intermoleculares, γ_{lg} a tensão superficial do líquido, ε_0 a permissividade do vácuo, ψ_s é a energia potencial da superfície do mineral, e não está relacionada à variáveis termodinâmicas, D a constante dielétrica do sólido, e a carga do elétron, n_{bulk} a concentração iônica em solução, z a valência iônica, N_a a constante de Avogrado, K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Entretanto, para materiais sem a presença de cargas móveis, a equação **27** se torna a equação **13**, a equação de Young-Dupré, no qual o ângulo de contato é apenas relacionado ao balanço de forças interfaciais. Zhao e colaboradores (2004) reportaram que um decréscimo da ELS com a temperatura é estatisticamente relevante para seus materiais estudados, entretanto o efeito da pressão sobre a ELS é muito mais significativo. Especificamente, quando a temperatura aumentou de 23 °C para 70 °C a pressão de 5 MPa, houve um aumento de 9° tanto para o ângulo de avanço quanto o ângulo de recuo. Esse efeito foi ainda mais pronunciado em pressões mais altas (20 MPa), no qual houve um aumento de 17° para o ângulo de avanço e 27° para o ângulo de recuo. Esse comportamento é consistente com o reportado na literatura. Farokhpoor e colaboradores (2013) mediram um aumento de 12° quando a temperatura aumentou 36 °C para 66 °C a 10 MPa,

entretanto Saraji e colaboradores (2013) mediram um leve decréscimo no ângulo de avanço de água sobre quartzo quando a temperatura foi aumentada de 50°C para 100°C a 27,57 MPa. Apesar de Al-Yaseri et al (2016) argumentarem que esta discrepância é devido a erros nos modelos de dinâmica molecular, neste estudo houve um decréscimo dos ângulos de contato de água para os *Shales* de 10 °C a 50 °C e dos ângulos de água sobre os TGS de 60 °C a 80 °C. Al-Yaseri e colaboradores (2016) reportaram um decréscimo nos ângulos de contato de água sobre Titânio e aço 304 na faixa de 20 °C a 44 °C, entretanto, ele considerou estes dados estatisticamente irrelevantes, utilizando um teste-t para os dados utilizados e a hipótese do nulo. Entretanto, os dados de teste-t que ele utilizou neste estudo são referentes à três modelos de energia livre superficial diferentes, os modelos OWRK, o modelo de Wu e o modelo de Van Oss (Adamsom, 1991). Estes modelos possuem uma configuração dos dados de entrada diferentes entre si, por isso, este autor discorda do seu uso como comparação de dados estatísticos, e da validade ao decréscimo dos ângulos de contato em temperaturas baixas.

Apesar de serem necessários mais estudos para verificar a validade desta hipótese, o modelo baseado na equação 25 não representa a variação da ELS de um material com a temperatura de uma maneira apropriada, sendo o entendimento deste muito mais complexo que se imagina. De um ponto de vista termodinâmico, é fácil prever um aumento da ELS com a temperatura, mas de um ponto de vista microscópico, verificando o balanço de forças intermoleculares na superfície, isso se torna um problema complexo. Com o aumento da temperatura, há um aumento da distância entre moléculas, diminuindo a contribuição da forças de curta ligação, enquanto as forças dispersas se mantêm constantes. Porém, devido ao empacotamento destas moléculas, há um aumento total da energia na superfície, até um limiar no qual estas moléculas ganham certo grau de liberdade, o que diminui a energia criada pela tensão molecular. Isso é mantido constante até um novo limiar, no qual as moléculas novamente se tornam constrictas devido ao aumento dos choques intermoleculares, aumentando novamente a energia livre (Nina e colaboradores, 2017. Barry, Pashleyb e Nostroc, 2017). Uma situação análoga pode ser vista em surfactantes adsorvidos em uma superfície, no qual há mudanças de fase com o aumento da concentração (Adamsom, 1991). Para uma melhor visualização deste

efeito, o gráfico de ELS para os materiais estudados, junto dos materiais retirados de Zhao (Zhao e colaboradores, 2004) podem ser vistos na figura 36:

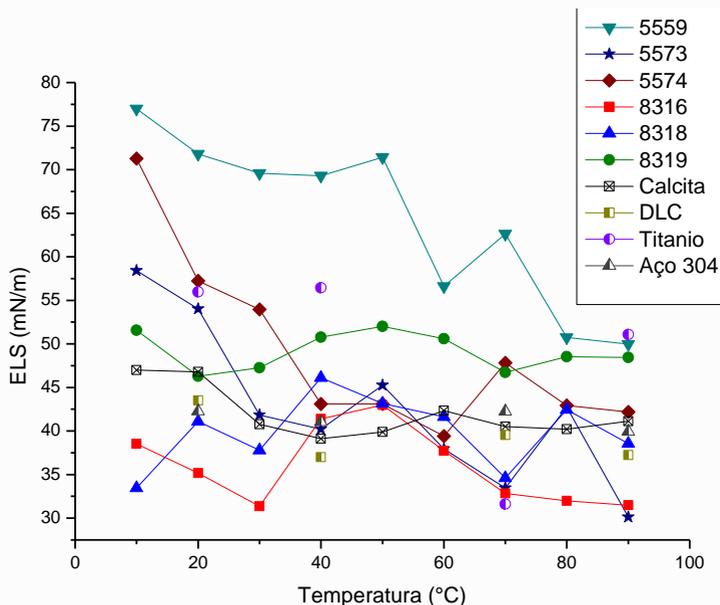


Figura 36: Variação da ELS de todos os materiais deste estudo com a temperatura. DLC, Titânio e aço 304 retirados de Zhao e colaboradores (2004).

Apesar de todos os materiais apresentarem uma variação significativa na ELS com a temperatura, pode-se observar uma tendência da diminuição da ELS. Para uma melhor visualização, o gráfico da média das ELS de ambos os grupos de rochas com a temperatura foi plotado (figura 37), para verificar assim o comportamento médio da ELS das rochas com a temperatura.

Percebe-se pela figura 37 que a ELS média dos *Shales* se mantém constante, enquanto que dos TGS diminui com a temperatura, embora ambas possuam claramente um pico a 50 °C. É importante frisar que nenhum estudo foi feito sobre a variação da contribuição das forças intermoleculares na ELS com a temperatura, e para todos os trabalhos

vistos neste estudo, nenhuma vez foi citada esta contribuição. Como os fatores normalmente atribuídos a esta anomalia já foram revisados anteriormente, a hipótese mais plausível é a de mudanças no comportamento das forças intermoleculares.

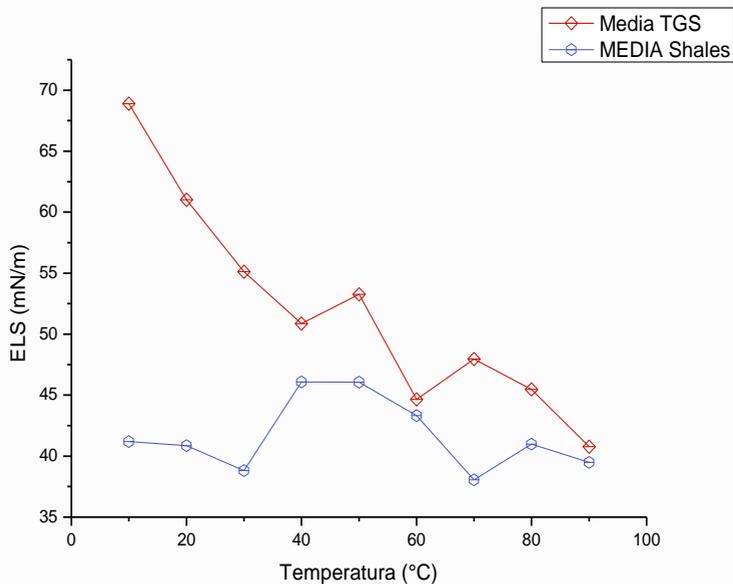


Figura 37: Variação da ELS da média de ambos os grupos de rochas com a temperatura.

7. CONCLUSÃO

A variação da ELS das rochas é um estudo complexo, pois não depende apenas da temperatura, mas também da composição mineralógica. A ELS da calcita cai bruscamente após cerca de 20 °C, provavelmente por causa de uma diminuição significativa das forças de Keesom. A ELS dos *Shales* se mantém relativamente constante com a temperatura, apesar do pico de ELS entre 40 °C e 60 °C. A ELS dos TGS diminui com a temperatura, entretanto a anomalia entre 40 °C e 60°C se mantém constante. Outros autores reportaram a mesma anomalia para diferentes materiais (Poduska e Xu, 2014. Rujiter e colaboradores, 1998. Zhao e colaboradores, 2004), entretanto nenhum levou a fundo a sua causa. Os estudos realizados neste trabalho sugerem que a causa provável deva ser o desbalanço de forças intermoleculares na superfície, porém mais estudos são necessários para levar esta hipótese à frente.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma série de atividades pode ser proposta para o melhor entendimento dos efeitos das forças moleculares sobre a variação da energia livre superficial com a temperatura, como estudos de potencial Zeta, a avaliação da mudança do pH da superfície, técnicas espectroscópicas, entre outros. Outra sugestão para complementar o entendimento da molhabilidade destas rochas é o estudo de interfaces água-óleo-rocha com a temperatura. Este tipo de estudo é muito escasso na literatura, e possivelmente terá sumária importância para o melhor entendimento do comportamento destas rochas.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adamsom, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**, 5Th Edition, 1991.

Alcamo J., Henrichs T. **Critical region; a model-based estimation of world water resources sensitive to global changes**. *Aquat Sci* **2002**; 64, pags. 352-362

Alvarez R. A., Pacala S. W., Winebrake J.J., Chameides W.L., Hamburg S.P. **Greater focus needed on methane leakage from natural gas infrastructure** . *Proc Nat. Acad Sci* **2012**, 109, 6435–6440.

Al-Yaseri, A. Z. Lebedev, M. Barifcani, A. Iglauer S. **Receding and advancing (CO₂ + brine + quartz) contact angles as a function of pressure, temperature, surface roughness, salt type and salinity** *J. Chem. Thermodyn.*, 93 (2016), pp. 416–423

Arif, M. Al-Yaseri, A. Z. Barifcani, A. Lebedev, M. Iglauer S. **Impact of pressure and temperature on CO₂–brine–mica contact angles and CO₂–brine interfacial tension: implications for carbon geo-sequestration** *J. Colloid Interface Sci.*, 462 (2016), pp. 208–215

Bolas, H. M. N.; HEermanrud, C. and Teige, G. M. G., **Seal capacity estimation from subsurface pore pressures, 2005**, *Basin Research*, Vol. 17, pág. 583-599.

Barry W. N., R. M. Pashleyb, P. L. Nostroc., **Surface forces: Changing concepts and complexity with dissolved gas, bubbles, salt and heat**. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. Volume 27, February **2017**, Pages 25–32

Bear, J., *Dynamics of Fluids in Porous Media*, **1972**, Elsevier Publishing Corporation

Blake, T. D. Haynes. J. M. *J. Colloid Interface Sci.*, 30 (1969), p. 421

Charlez, P. A. (1997). *Rock Mechanics: Petroleum Applications*. Paris: Editions Technip. p. 239

Chassin, P. Jounay C. and Quiquampoix H. Measurement of the Surface Free Energy of Calcium-Montmorillonite. *Clay Minerals* **1986** 21: 899-907.

Cox. R.G. *J. Fluid Mech.*, 168 (**1986**), p. 169

Dekker. M. Wettability. New York, **1993**, p. 251

Dussan. V.E.B. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 11 (**1979**), p. 371.

Ethington, E. F. **Interfacial contact angle measurements of water, mercury, and 20 organic liquids on quartz, calcite, biotite, and Ca-montmorillonite substrates**, United States Department Of The Interior Geological Survey, Julho 1990

Farokhpoor. R. Bjørkvik. B.J.A. Lindeberg. E. Torsæter O. Wettability behaviour of CO₂ at storage *conditions Int. J. Greenhouse Gas Control*, 12 (2013), pp. 18–25

Fowkes. F. M. Additivity of intermolecular forces at interfaces. i. determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, 1963

Friedheim, J.; Guo, Q.; Young, S. Testing And Evaluation Techniques For Drilling Fluids-Shale Interaction And Shale Stability. Presented at the SPE U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium, San Francisco, California, June 26–29, 2011;

Gibbs, J. W. **Collected Works** (Longmans Green and Company, New York, 1928), Vol. I, pp. 55–353.

Kaelble D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. In: *J. Adhesion* 2 (1970), P. 66-81.

Kaveh N. S., Barnhoorn, A. Wolf. K. H. Wettability evaluation of silty shale caprocks for CO₂ storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Volume 49, June 2016, Pages 425–435

Lan Q., Dehghanpour H., Wood J., Sanei H. Wettability of Motney Gas Formation. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*. August 2015

Lucas, R. The Time Law of the Capillary Rise of Liquids *Kolloid-Z.* **1918**, 23, 15–22

Moreira, A.C. “Caracterização da microestrutura de materiais porosos por microtomografia de raios X e transmissão de raios gama”.
Dissertação de Mestrado (curso de pós-graduação em Física),
Universidade Estadual de Londrina, 2006.

Nina O. Ivanovaa, Zhenghe Xua, B, Qingxia Liua, Jacob H. Masliyaha. Surface forces in unconventional oil processing. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* Volume 27, February 2017, Pages 63–73

Olmstead, S. M.; Muehlenbachs, L. A.; Shih, J. S.; Chu, Z. Y.; Krupnick, A. J. Shale gas development impacts on surface water quality in Pennsylvania. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, 110 (13), 4962–4967.

Owens, D. K. Wendt. R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. Volume 13, Issue 8 August 1969 Pages 1741–1747

Petrov, P. G. Petrov J. G. *Langmuir*, 8 (1992), p. 1762

Pocius, A. V. **Adhesion and adhesives: an introduction**, 2002.

Poduska, K. M., Xu B. Linking crystal structure with temperature-sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 17634–17639

Yin, R. K. Case study research: design and methods. London: Sage; 2003.

Reza. R. Fundamentals of Gas Shales Reservoirs. Wiley, 2015.

Roshan H., Al-Yaseri, A. Z., Sarmadivaleh M., Iglauer S. On wettability of shale rocks. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 475, 1 August 2016, Pages 104–111.

Ruijter, M. Kölsch, P. M. Voué, J. De Coninck, J.P. Rabe Effect of temperature on the dynamic contact angle *Colloids Surf., A*, 144 (1998), pp. 235–243

Ryder. J. L. Experimental Investigation of the Factors Affecting the Wettability of Aquifer Materials, PhD Thesis, 2007

Saraji, S. Goual, L. Piri, M. Plancher, H. *Langmuir*, 29 (2013), pp. 6856–6866

Sarmadivaleh, M. Al-Yaseri, A. Z. Iglauer, S. Influence of temperature and pressure on quartz–water–CO₂ contact angle and CO₂–water interfacial tension *J. Colloid Interface Sci.*, 441 (2015), pp. 59–64

Schlömer, S. and Krooss, B. M., “Experimental characterization of the hydrocarbon sealing efficiency of caps rocks”, *Marine and Petroleum Geology*, **1997**, Vol. 14, No. 5, pág. 565-555

Schmitt, M. “Integrating Petrophysical, 3d Multi-Scale And Photoacoustic Measurements To Characterize Low-Permeability Rocks”. Tese de Doutorado (programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

Schultz J., Tsutsumi K. & Donnet J.B. (1977a) Surface properties of high-energy solids I. Determination of the dispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to water and n-alkanes. *J. Colloid Interface Sci.* **59**, 272-276.

Schultz J., Tsutsumi K. & Donnet J.B. (1977b) Surface properties of high-energy solids II. Determination of the nondispersive component of the surface free energy and its energy of adhesion to polar liquids. *J. Colloid Interface Sci.* **59**, 277-282.

Short-term Energy Outlook, relatório da EIA, Agosto de 2016.

Sovacool B. K. Cornucopia or curse? Reviewing the costs and benefits of shale gas hydraulic fracturing (fracking). *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 37 (2014)249–264

Special Issue: Understanding the Risks of Unconventional Shale Gas Development. *Environmental Science & Technology*. **2014**, 48, pág. 8287-8288.

Stern P. C. Webler T., Small. M. J. Special Issue: Understanding the Risks of Unconventional Shale Gas Development. *Environmental Science and Technology*.**2014**.

Tanner. L. H. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 12 (1979), p. 1473

Terpiłowski K. Influence of the ambient temperature on water and diiodomethane contact angle with quartz surface. *ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA LUBLIN – POLONIA*, VOL. LXX, 1 SECTIO AA 2015.

Vengosh, A.; Warner, N. R.; Jackson, R. B.; Darrah, T. The effects of shale gas exploration and hydraulic fracturing on the quality of water resources in the United States. *Procedia Earth Planet. Sci*. **2013**, 7, pág. 863–866.

Vengosh, A., Jackson, R.B., Warner, N.,R., Darrah, T. H., Knodash, A.J. A Critical Review of the Risks to Water Resources from Unconventional Shale Gas Development and Hydraulic Fracturing in the United States. *Environmental Science & Technology*, **2014**, 48, pág. 8334-8348.

Voino. O. V. *Fluid Dynam.*, 11 (1976), p. 714

Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow *Phys. Rev.* **1921**, 17, 273–283

Yang, D., Gu Y., P. Tontiwachwuthikul Wettability determination of the crude oil–reservoir brine–reservoir rock system with dissolution of CO₂ at high pressures and elevated temperatures *Energy Fuels*, 22 (2008), pp. 2362–2371

Young T. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 95, 65 (1805)

Yuan, W. Li, X. Pan, Z. Connell, L. D. Li. S. and He. J. Experimental Investigation of Interactions between Water and a Lower Silurian Chinese Shale. *Energy and Fuels*. **2014**. 28, pág 4935-4933.

Zhao, Q. Liu, Y. E Abel E. W. Effect of temperature on the surface free energy of amorphous carbon films. *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 174–183

Zhang Y., Chena M., Jina Y., Lua, Y. Lianga, C. Lia, W. Wang Y., Tana, P. Zoua. D. Experimental study and artificial neural network simulation of the wettability of tight gas sandstone formation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Volume 34, August 2016, Pages 387–400

Zhen, L., Zhang C., Deng P. Contact Angle of soil minerals: a molecular dynamics study. *Computers and Geotechnics*. Volume 75, May 2016, Pages 48–56

Zou C. Shale gas unconventional petroleum geology. London. Elsevier; 2013;149–90.

ANEXO A:

Resultados das Medidas de Ângulos de Contato, Energia Livre Superficial e suas Componentes.

Resultados de ângulos de contato calcula:

T (°C)	Água	Desvio	Diiodo	Desvio
10	60,18	5,66	57,12	1,11
20	63,1	2,23	52,35	4,3
30	75,35	4,33	51,45	1,26
40	76,37	1,89	52,85	0,94
50	72,12	5,74	54,425	0,23
60	67,72	4,34	52,05	0,34
70	72,37	0,61	50,6	3,77
80	75,3	2,02	52,95	0,73
90	69,02	3,11	50	0,53

Resultados energia livre superficial e suas componentes para a calcula:

T (°C)	ELS	C. Polar	C. Dispersa
10	47,01	16,03	30,98
20	46,78	13	33,78
30	40,78	6,48	34,3
40	39,13	5,64	33,49
50	39,89	7,32	32,57
60	42,34	8,39	33,95
70	40,52	5,73	34,79
80	38,05	4,62	33,43
90	41,14	6,01	35,13

Resultados de ângulos de contato para os Shales:

	8316		8318		8319	
T (°C)	Água	Desvio	Água	Desvio	Água	Desvio
10	93,83	9	86,12	13,8	68,7	2,3
20	99,45	2,23	84,18	3,17	65,28	4,1
30	94,02	6,26	80,95	3,41	69,49	1,71
40	79,85	8	71,42	5,56	66,3	0,5
50	73,92	2,63	78,8	4,46	59,04	4,04
60	110	3,36	84,56	3,7	68,62	2,94
70	96,82	2,16	86,78	2,34	68,06	2,61
80	99	6,5	83	2,55	68,54	3,38
90	97,38	4,46	74,24	2,4	65,42	3,35
	8316		8318		8319	
T (°C)	Diiodo	Desvio	Diiodo	Desvio	Diiodo	Desvio
10	44,87	3,02	58,85	3,96	30,83	2,07
20	50,2	2,58	43,62	2,23	50,3	5,78
30	58,7	2,18	53,12	2,31	41,72	1,03
40	44,82	4,31	40,7	4,06	33,8	2,97
50	45,18	2,14	40,86	4,33	38,28	2,34
60	46,48	2,81	40,68	3,63	29,15	1,37
70	54,38	3,43	53,93	2,93	39,38	2,34
80	55,6	2,8	38,8	4,9	32,975	1,8
90	56,56	1,6	51,75	2	34,88	3,2

Resultados energia livre superficial e suas componentes para os Shales:

T(°C)	E. Livre	Polar	Disperso
10	38.54	0.54	38.01
20	35.17	0.15	35.02
30	31.37	1.32	30.06
40	41.38	3.35	38.03
50	42.97	5.14	37.84
60	37.73	0.61	37.12
70	32.84	0.25	32.60
80	31.97	0.09	31.88
90	31.48	0.16	31.32
		J8318	
10	33.47	3.50	29.97
20	41.09	2.40	38.69
30	37.80	4.47	33.33
40	46.12	5.88	40.24
50	43.17	3.02	40.15
60	41.63	1.38	40.25
70	34.60	1.74	32.86
80	42.44	1.23	41.21
90	38.56	4.43	34.12
		J8319	
10	51.56	6.59	44.97
20	46.29	11.33	34.96
30	47.27	7.57	39.70
40	50.76	7.12	43.64
50	52.02	10.54	41.48
60	50.59	4.91	45.68
70	46.72	5.80	40.92

T(°C)	E. Livre	Polar	Disperso
80	48.52	4.50	44.02
90	48.44	5.30	43.14

Resultados de ângulos de contato para os TGS:

T (°C)	Água	Desvio	Água	Desvio	Água	Desvio
10	19,4	1,75	42,67	1,3	24,42	2,9
20	27,8	7	51,4	2,22	46,3	3,9
30	26,54	5,6	66,94	5,5	48,98	4,75
40	27,66	6	69,1	4,93	49,2	3,75
50	17,825	1,4	67,14	7,97	62,85	3,54
60	44,4	2,3	80,78	6,24	71	3,2
70	37,1	2,76	73,1	5,3	53,52	0,9
80	44	2,74	61,5	4,84	50,32	2,3
90	46,24	3,23	81	7,3	84,04	6,8
T (°C)	Diiodo	Desvio	Diiodo	Desvio	Diiodo	Desvio
10	23,4	8,28	56,27	4,43	42,4	6,02
20	33	8,46	51,78	4,04	51,5	4,67
30	44,36	2,06	60,07	4,28	56,9	2,21
40	34,43	6,02	58,58	5,07	50,35	2,73
50	34,83	1,6	46,5	2,82	58,2	7,51
60	44,65	3,2	50,7	2,44	55,68	3,7
70	32,06	2,25	67,56	3,16	54,75	0,52
80	57,94	4	55,52	2,3	58,04	2
90	53,82	3,69	65,78	2	52,18	0,6

Resultados energia livre superficial e suas componentes para os TGS:

T(°C)	E. Livre	Polar	Disperso
10	76,98	29,11	47,88
20	71.80	27.79	44.01
30	69.59	31.30	38.29
40	69.29	25.94	43.35
50	71.43	28.27	43.16
60	56.61	18.48	38.13
70	62.63	18.20	44.43
80	50.73	20.23	30.50
90	49.98	17.05	32.92
		J5573	
10	58.41	26.92	31.49
20	54.01	19.91	34.11
30	41.82	12.57	29.25
40	40.20	10.07	30.13
50	45.26	8.15	37.11
60	37.93	3.20	34.73
70	33.45	8.60	24.85
80	42.76	10.84	31.93
90	30.12	4.23	25.89
		J5574	
10	71.28	31.94	39.34
20	57.24	22.97	34.27
30	53.97	22.85	31.12
40	43.09	19.17	34.93
50	43.09	12.74	30.35
60	39.43	7.60	31.83
70	47.82	15.44	32.38
80	42.93	12.49	30.45
90	42.19	8.31	33.88

Valores médios dos ângulos de contato retirado de Terpilowski, K.:

T (°C)	Água	Desvio	Diiodo	Desvio
10	28,6	42,8	2,8	1,6
20	30	38	2,9	3
30	36,6	40,2	3,3	3,2
40	48	37,8	3,5	2,8
50	48,7	38,3	3,1	3,3

Valores de energia livre superficial para o Quartzo, utilizando os dados de Terpilowski, K e o modelo OWRK:

T (°C)	ELS
10	67,7
20	66,8
30	63,5
40	56,2
50	54,3

Valores de ângulos de contato de DLC, Titânio e Aço 304, retirado de Zhao, Q.:

		DLC	
T (°C)	Água	Formamida	Diiodo
20	66	41,9	44,2
37	66,7	39	41,4
44	66,7	37,6	44
70	67,8	37,7	43
95	69,6	38,2	41,2
		Titânio	
20	42	36,5	29,4

T (°C)	Água	Formamida	Diiodo
37	37	35,5	25,8
44	33,4	33	24,9
70	33,5	29,5	23,1
95	33,6	30,1	17,3
		Aço 304	
20	65,8	38,1	51,5
37	64,1	40,2	50,6
44	63,9	40	48,3
70	57,5	36,9	42,2
95	57,9	37,2	40

Valores de energia livre superficial e suas componentes para DLC, Titânio e Aço 304, retirados de Zhao, Q.:

		DLC	
T (°C)	ELS	Polar	Disperso
20	43,51	10,7	32,81
37	42,91	9,32	33,59
44	41,88	9,27	32,61
70	39,53	7,93	31,61
		Titanio	
20	55,97	25,47	30,5
37	56,42	27,5	28,92
44	57,3	28,89	28,41
70	54,23	25,94	28,29
		Aço 304	
20	42,28	11,69	30,59
37	41,03	12,46	28,57
44	41,04	11,9	29,14
70	42,25	13,84	28,41