

---

**Universidade Federal de Campina Grande**  
**Centro de Ciências e Tecnologia**  
**Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**

Dissertação de Mestrado

**Bentonitas Aditivadas com Polímeros para Aplicação  
em Fluidos de Perfuração**

---

Maria Ingrid Rocha Barbosa

Campina Grande, PB  
Setembro - 2006

---

# Bentonitas Aditivadas com Polímeros para Aplicação em Fluidos de Perfuração

**Maria Ingrid Rocha Barbosa**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração – Estrutura, Processamento e Propriedades de Materiais

Linha de Pesquisa – Materiais Cerâmicos Tradicionais

Orientadora – Prof<sup>a</sup>. Dra. Luciana Viana Amorim

Co-Orientador – Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Campina Grande, PB

Setembro – 2006



B238b Barbosa, Maria Ingrid Rocha  
Bentonitas aditivadas com polimeros para aplicacao em fluidos de perfuracao / Maria Ingrid Rocha Barbosa. - Campina Grande, 2006.  
80 f.

Dissertacao (Mestrado em Ciencia e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Argila Betonitica 2. Formulacoes Polimericas 3. Fluidos de Perfuracao 4. Propriedades Reologicas 5. Dissertacao I. Amorim, Luciana Viana, Dra. II. Ferreira, Heber Carlos, Dr. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB)

CDU 661.184.2(043)

# BENTONITAS ADITIVADAS COM POLÍMEROS PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

**Maria Ingrid Rocha Barbosa**

Dissertação defendida e aprovada em 26/09/2006, pela banca  
examinadora constituída dos seguintes professores.

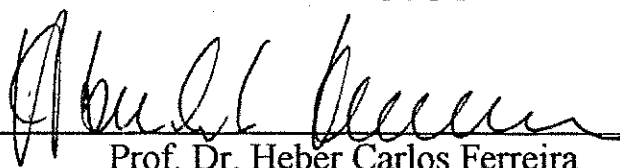


---

Prof.ª Dr.ª. Luciana Viana Amorim

Orientadora

PRH-25 – UFCG

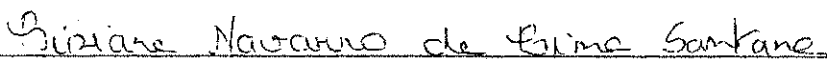


---

Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Orientador

UAEMa – UFCG

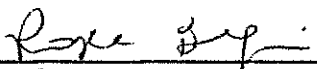


---

Prof.ª Dr.ª. Lisiane Navarro de Lima Santana

Examinador Interno

UAEMa – UFCG



---

Prof.ª Dr.ª. Rosângela Balaban Garcia

Examinador Externo

PRH-30 – UFRN

Campina Grande – PB

Setembro de 2006

**VITAE DO CANDIDATO**

**Engenheiro de Materiais pela UFCG (2004)**

Dedico este trabalho aos meus pais, Robson (In Memoriam) e Ivana, como retribuição por toda uma vida de ensinamentos e amor incondicional, incentivo, apoio e confiança, e por todo esforço e dedicação em mim investidos, proporcionando-me sempre as melhores condições para minha formação pessoal e profissional.

Aos meus avós, Florentino e Célia, e a minha irmã, Érika, pelo apoio constante.

A Luciana, pelos ensinamentos transmitidos, paciência, confiança, dedicação e, principalmente, amizade.

## Agradecimentos

Sabe aquele conhecido “nó na garganta”? Pois é, ele está tão apertado que chega a sufocar. E eu fico aqui me perguntando se conseguirei retribuir, em tão poucas palavras todo apoio e incentivo que tenho recebido de tantas pessoas extraordinárias que Deus colocou em minha vida. Nossa! Escrever Agradecimentos, não é nada fácil. Significa a conclusão de mais uma etapa. E agora sinto um gostinho todo especial. Isso é maravilhoso!

Agradeço a minha mãe, pelo exemplo de força e de vida, pela amizade, paciência, compreensão e amor a mim dedicados em todos os momentos. As pessoas que me viram crescer e contribuíram de alguma maneira, com minha formação pessoal: minha irmã, meus avós, meus tios e primos. A amiga e orientadora Luciana, a quem sou extremamente grata por ter me encorajado a ser Pesquisadora, pela confiança no meu trabalho, pela constante motivação e incentivo, pela dedicação, ensinamentos transmitidos e oportunidades que sempre me ofereceu durante esses anos de convivência, além dos merecidos “puxões de orelha” e dos momentos de descontração; ao Prof. Heber, por toda orientação, ensinamentos passados e oportunidades oferecidas; ao Prof. Flávio, ao Géol. Eugênio Pereira e ao Eng. Antonio Luiz, pelas valiosas informações, discussões e sugestões que enriquecem este trabalho; ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, professores e funcionários, pela colaboração e organização do curso de mestrado; a todos que fazem o LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização, em especial ao Prof. Kepler, Suelene, Bira, Raniere e Sidinei; aos amigos e colegas de curso e laboratório, Heber, Lizabetha, André e Alice; a Klevson, pela colaboração, seriedade e presteza no desenvolvimento da parte experimental deste trabalho; a Kássie, pela amizade, companheirismo, colaboração e apoio nos momentos conflituosos, me ajudando a concluir mais uma etapa; a Josiane, que esteve comigo desde o início do mestrado e que, agora, mesmo distante colaborou com o desenvolvimento deste

trabalho; a Rafael, pela amizade e companheirismo; as amigas Carol e Carol Rocha, que mesmo tão distantes permanecem presentes na minha vida, dando apoio e incentivo, vibrando e comemorando todas as vitórias alcançadas; aos amigos Carol Brasil, Camila, Gustavo Rocha, Italo, Adriana, Luziana e Mirna pelo apoio e momentos de descontração.

À Empresa BUN - Bentonit União Nordeste, pelo fornecimento das amostras de argilas bentoníticas. Às Empresas System Mud Indústria e Comércio Ltda. e Denver-Cotia Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda., pelo fornecimento das amostras de aditivos poliméricos.

Um agradecimento a todos que fazem o Programa de Recursos Humanos PRH-25 (professores, pesquisador visitante, alunos e corpo técnico), em especial ao Prof. Francisco, a Ana, Anchieta, Adriano, Adriano Almeida e Rômulo Charles.

À ANP - Agência Nacional do Petróleo, ao CNPq/CTPETRO, à FINEP e ao MCT, pelo apoio financeiro.

Um agradecimento ainda maior a Deus que colocou todas essas pessoas em meu caminho e que me deu forças e coragem para seguir adiante e vencer os obstáculos.



## Resumo

### Bentonitas Aditivadas com Polímeros para Aplicação em Fluidos de Perfuração

Maria Ingrid Rocha Barbosa

Com o objetivo de estudar bentonitas aditivadas com polímeros visando sua aplicação em fluidos à base de água para perfuração de poços de petróleo, foram selecionadas amostras de bentonitas industrializadas da Paraíba contendo em sua composição argilas consideradas de qualidade inferior e amostras de aditivos poliméricos comerciais utilizados na indústria de petróleo. Os fluidos de perfuração foram preparados com concentrações de 2,5 % e 4,86 % em massa de argila aditivada com um composto polimérico em dez diferentes composições obtidas por meio do planejamento experimental. Os resultados permitem concluir que: i) o uso do delineamento de misturas e superfícies de resposta é uma ferramenta adequada ao estudo de combinação de matérias-primas poliméricas de características diferentes, possibilitando o uso de um composto polimérico com propriedades adequadas para a aditivação de bentonitas; ii) os fluidos preparados com 2,5 % em massa de argila apresentam melhores propriedades reológicas e de filtração, atendendo as especificações da Petrobras e iii) a aditivação de argilas bentoníticas de qualidade inferior com compostos poliméricos garante a continuidade de sua utilização no preparo de fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Palavras-Chave: Argilas bentoníticas, formulações poliméricas, fluidos de perfuração e propriedades reológicas.

## Abstract

### Bentonites Treated with Polymeric Additives for Application in Drilling Fluids

Maria Ingrid Rocha Barbosa

The aim of this work is to study bentonites treated with polymeric additives for application in water based drilling fluids. Samples of industrialized bentonite clays from Paraíba containing clays considered of inferior quality in its composition and samples of commercial polymeric additives used in the oil industry were selected. The drilling fluids were prepared with 2,5 wt% and 4,86 wt% of clay treated with a polymeric compound in ten different compositions gotten by means of the experimental design. The results show that: i) the use of the mixture design and methodology of response surface is an adequate tool to the study of combination of polymeric raw material with different characteristics making possible the attainment of a polymeric compound with properties adjusted for the use as additive for bentonites; ii) the fluids prepared with 2,5 wt% of clay present better rheological properties and of filtration in according to Petrobras standards and iii) the use of additives in bentonite clays of inferior quality with polymeric compound guarantees the continuity of its use in the preparation of the drilling fluids.

Key-words: Bentonite clays, polymeric compounds, drilling fluids and rheological properties.

## Publicações sobre o Tema da Dissertação

- i) BARBOSA, Maria Ingrid R.; AMORIM, Luciana Amorim; BARBOZA, Klevson Ranniet Almeida; FERREIRA, Heber Carlos. *Desenvolvimento de Compósitos Bentonita/Polímeros para Aplicação em Fluidos de Perfuração*. 61<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ.
- ii) BARBOSA, Maria Ingrid R.; AMORIM, Luciana Amorim; BARBOZA, Klevson Ranniet Almeida; FERREIRA, Heber Carlos. *Desenvolvimento de um Composto Polimérico para Uso em Fluidos de Perfuração Base Água e Argila*. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006, 11 a 14 de setembro de 2006, Rio de Janeiro – RJ.
- iii) BARBOSA, Maria Ingrid R.; AMORIM, Luciana Amorim; BARBOZA, Klevson Ranniet Almeida; FERREIRA, Heber Carlos. *Estudo de Composições Poliméricas para Aditivação em Fluidos de Perfuração à Base de Água e Argila: Resultados Preliminares*. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, 24 a 27 de Setembro de 2006, Santos – SP.
- iv) BARBOSA, Maria Ingrid R.; AMORIM, Luciana Amorim; BARBOZA, Klevson Ranniet Almeida; FERREIRA, Heber Carlos. *Estudo de Composições Poliméricas para Aditivação em Fluidos de Perfuração à Base de Água e Argila*. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, 24 a 27 de Setembro de 2006, Santos – SP.

## Sumário

|   |    |
|---|----|
| Capítulo 1  |    |
| Introdução .....  | 1  |
| 1.1 Justificativa .....   | 2  |
| 1.2 Objetivos .....   | 3  |
| 1.3 Organização do Trabalho .....   | 4  |
| Capítulo 2  |    |
| Revisão Bibliográfica .....   | 6  |
| 2.1 Fluidos de Perfuração .....   | 6  |
| 2.1.1 Breve Histórico .....   | 7  |
| 2.1.2 Funções dos Fluidos .....   | 9  |
| 2.1.3 Tipos de Fluidos .....  | 10 |
| 2.2 Argilas Bentoníticas .....  | 12 |
| 2.3 Parâmetros de Qualificação de Bentonitas para Uso em Fluidos de<br>Perfuração ..... | 15 |
| 2.4 Aditivos Poliméricos .....  | 17 |
| 2.4.1 Carboximetilcelulose – CMC .....  | 19 |
| 2.4.2 Poliacrilamida – PAM .....  | 22 |
| 2.5 Planejamento Experimental .....   | 26 |
| Capítulo 3  |    |
| Aditivação Polimérica de Argilas Bentoníticas .....                                     | 32 |
| 3.1 Materiais .....   | 32 |
| 3.1.1 Argilas Bentoníticas .....  | 32 |
| 3.1.2 Aditivos Poliméricos .....  | 32 |
| 3.2 Metodologia .....   | 33 |
| 3.2.1 Preparação dos Fluidos de Perfuração .....  | 33 |
| 3.2.2 Estudo Reológico dos Fluidos de Perfuração .....                                  | 34 |
| 3.3 Resultados e Discussão .....  | 35 |
| 3.4 Conclusões Parciais .....   | 42 |

|   |    |
|---|----|
| Capítulo 4  |    |
| Desenvolvimento de Composto Polimérico e Aditivação de Argila |    |
| Bentonítica .....   | 43 |
| 4.1 Materiais .....   | 43 |
| 4.1.1 Argilas Bentoníticas .....                              | 43 |
| 4.1.2 Composto Polimérico .....                               | 43 |
| 4.2 Metodologia .....   | 44 |
| 4.2.1 Delineamento de Misturas .....                          | 44 |
| 4.2.2 Preparação dos Fluidos de Perfuração .....              | 45 |
| 4.2.3 Estudo Reológico dos Fluidos de Perfuração .....        | 45 |
| 4.3 Resultados e Discussão .....                              | 46 |
| 4.4 Conclusões Parciais .....                                 | 56 |
| Capítulo 5  |    |
| Estudo Estatístico .....                                      | 58 |
| 5.1 Metodologia .....   | 58 |
| 5.1.1 Estudo Estatístico .....                                | 58 |
| 5.1.2 Otimização Matemática .....                             | 59 |
| 5.2 Resultados e Discussão .....                              | 59 |
| 5.3 Conclusões Parciais .....                                 | 69 |
| Capítulo 6  |    |
| Conclusões .....  | 71 |
| Sugestões para Estudos Futuros .....                          | 73 |
| Bibliografia .....  | 74 |

## **Simbologia e Abreviaturas**

### **Simbologia**

LE - Limite de escoamento

L<sub>300</sub> – Leitura no viscosímetro Fann a 300 rpm

L<sub>600</sub> – Leitura no viscosímetro Fann a 600 rpm

P<sub>1</sub> – Proporção de PAM na mistura

P<sub>2</sub> – Proporção de CMC BV na mistura

P<sub>3</sub> – Proporção de CMC AV na mistura

R<sup>2</sup> – Coeficiente de múltipla determinação

R<sup>2</sup><sub>A</sub> – Coeficiente de múltipla determinação ajustado

VA – Viscosidade aparente

VP – Viscosidade plástica

VF – Volume de filtrado

### **Abreviaturas**

API – American Petroleum Institute

BUN – Bentonit União Nordeste

CMC – Carboximetilcelulose

CMC AV – Carboximetilcelulose de alta viscosidade

CMC BV – Carboximetilcelulose de baixa viscosidade

CMC MV – Carboximetilcelulose de média viscosidade

DH – Grau de hidrólise

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DP – Grau de polimerização

DS – Grau de substituição

LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização

PAM – Poliacrilamida parcialmente hidrolisada

PM – Peso molecular

SMCA – Monocloroacetato de sódio

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

US – Uniformidade de substituição

## Lista de Tabelas

|                  |   |    |
|------------------|---|----|
| <b>Tabela 1</b>  | Dados técnicos dos polímeros .....  | 33 |
| <b>Tabela 2</b>  | Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila A, antes e após aditivação polimérica .....  | 36 |
| <b>Tabela 3</b>  | Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila B, antes e após aditivação polimérica .....  | 38 |
| <b>Tabela 4</b>  | Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila C, antes e após aditivação polimérica .....  | 39 |
| <b>Tabela 5</b>  | Matriz de planejamento de composições de polímeros .....  | 44 |
| <b>Tabela 6</b>  | Dados técnicos das composições poliméricas .....  | 45 |
| <b>Tabela 7</b>  | Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com 4,86% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas ..... | 47 |
| <b>Tabela 8</b>  | Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas .....  | 53 |
| <b>Tabela 9</b>  | Estatísticas relevantes para análise de variância das variáveis VA, VP, VF e LE .....   | 60 |
| <b>Tabela 10</b> | Modelos matemáticos codificados para as propriedades VA, VP, VF e LE, dos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila, aditivada com as diferentes concentrações do composto polimérico .....              | 61 |
| <b>Tabela 11</b> | Composições de teste dos modelos e os respectivos valores preditos e observados .....   | 68 |



## Lista de Figuras

|                  |  |    |
|------------------|--|----|
| <b>Figura 1</b>  | Reservatório contendo fluido de perfuração .....   | 6  |
| <b>Figura 2</b>  | Perfuração rotatória de Sweeney, em 1866 .....   | 8  |
| <b>Figura 3</b>  | Broca e detritos em suspensão .....  | 10 |
| <b>Figura 4</b>  | Representação esquemática (a) da folha de silicato tetraédrica, (b) da folha central octaédrica de alumina da estrutura do argilomineral montmorilonita e (c) da estrutura do argilomineral montmorilonita ..... | 13 |
| <b>Figura 5</b>  | Bentonitas em meio aquoso .....  | 13 |
| <b>Figura 6</b>  | Argilas da mina Bravo, Boa Vista, PB (a) Bofe, (b) Chocolate e (c) Verde-Iodo .....  | 15 |
| <b>Figura 7</b>  | Esquemática de (a) hidratação da argila e (b) adsorção do polímero .....   | 19 |
| <b>Figura 8</b>  | Representação da estrutura molecular (a) da celulose e (b) do CMC com DS=1 .....   | 20 |
| <b>Figura 9</b>  | Esquema simplificado da obtenção do CMC .....  | 21 |
| <b>Figura 10</b> | Esquemática da hidratação da cadeia polimérica e suas possíveis configurações quando adsorvidas à partícula de argila .....  | 22 |
| <b>Figura 11</b> | Monômeros (a) acrilato de sódio e (b) acrilamida .....   | 23 |
| <b>Figura 12</b> | Estrutura da poli(acrilamida) parcialmente hidrolisada (PAM) resultante da copolimerização do acrilato de sódio com a acrilamida .....   | 24 |
| <b>Figura 13</b> | (a) Espaço experimental para processos com três variáveis independentes, (b) superfície de resposta para todas as misturas possíveis dos componentes e (c) Curvas de nível da superfície de resposta .....       | 29 |
| <b>Figura 14</b> | Arranjos simplex para três componentes: (a) sem pontos no centróide e (b) com pontos no centróide .....  | 31 |

|                  |  |    |
|------------------|--|----|
| <b>Figura 15</b> | Fluxograma referente a metodologia desenvolvida para a aditivação polimérica de argilas bentoníticas .....   | 35 |
| <b>Figura 16</b> | Ilustração dos mecanismos de estabilização (a) estérica e (b) eletroestérica .....   | 37 |
| <b>Figura 17</b> | Ilustração da floculação obtida através da formação de pontes (a) por uma única cadeia polimérica e (b) por duas cadeias poliméricas .....   | 40 |
| <b>Figura 18</b> | Fluxograma da metodologia para desenvolvimento do composto polimérico e aditivação de bentonita para aplicação em fluidos de perfuração à base de água .....   | 46 |
| <b>Figura 19</b> | Propriedades reológicas dos fluidos preparados com 4,86% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas (a) VA, (b) VP e (c) LE ..... | 48 |
| <b>Figura 20</b> | VF dos fluidos preparados com 4,86% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas .....  | 49 |
| <b>Figura 21</b> | Propriedades reológicas dos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas (a) VA, (b) VP e (c) LE .....  | 54 |
| <b>Figura 22</b> | VF dos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas .....   | 55 |
| <b>Figura 23</b> | Superfícies de resposta para os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com 0,4g do composto polimérico para (a) VA, (b) VP, (c) VF e (d) LE .....  | 63 |
| <b>Figura 24</b> | Superfícies de resposta para os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com 0,6g do composto  |    |

|                  |   |    |
|------------------|---|----|
|                  | polimérico para (a) VA, (b) VP, (c) VF e (d) LE .....   | 64 |
| <b>Figura 25</b> | Superfícies de resposta para os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com 0,8g do composto polimérico para (a) VA, (b) VP, (c) VF e (d) LE .....   | 65 |
| <b>Figura 26</b> | Interseção das superfícies de resposta de VA, VP, VF e LE, mostrando as composições adequadas para uso em fluidos de perfuração, para os fluidos preparados com a argila aditivada com (a) 0,4g, (b) 0,6g e (c) 0,8g de composto polimérico ..... | 67 |

---

# Capítulo 1

---

## Introdução

Os fluidos de perfuração, também chamados de lamas, podem ser conceituados como composições frequentemente líquidas destinadas a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo, poços tubulares e operações de sondagem (Amorim, 2003). São indispensáveis durante as atividades de perfuração (Lummus e Azar, 1986), pois desempenham uma série de funções essenciais, dependentes diretamente das suas propriedades físicas, químicas e reológicas, ou seja, densidade, viscosidade, consistência de gel, controle de filtrado e reboco e inibição das argilas hidratáveis.

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), antigo Campus II da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), vem estudando fluidos de perfuração à base de água e argilas bentoníticas da Paraíba desde a década de 1980. Estudos envolvendo o efeito de aditivos poliméricos em fluidos de perfuração hidroargilosos foram iniciados em 1991, e avaliaram o efeito da adição de lignosulfonatos, lignitos e polímeros à base de celulose, comercialmente conhecidos por Spersene, XP-20 e CMC, respectivamente, sobre a reologia de dispersões de argilas bentoníticas sódicas (Pedroso, 1991, e Accioly, 1994).

Em 2002, foram iniciados estudos com o objetivo de avaliar os efeitos da aditivação polimérica, sua ação protetora e de recuperação em fluidos hidroargilosos contaminados com cloretos de cálcio e magnésio. Essa linha de pesquisa foi motivada pelos problemas de contaminação de fluidos frequentemente enfrentados nas plataformas de perfuração de poços de petróleo. Os primeiros experimentos foram realizados com fluidos preparados com argilas bentoníticas sódicas industrializadas na Paraíba e tratados com uma amostra de carboximetilcelulose (CMC) de baixa viscosidade. Os resultados indicaram a melhoria das propriedades dos fluidos e a viabilidade do uso do CMC como agente de proteção e recuperação de fluidos hidroargilosos (Amorim, 2003). A partir daí, diversos trabalhos foram desenvolvidos utilizando

diferentes variedades de argilas bentoníticas provenientes das jazidas localizadas no Município de Boa Vista, PB, e CMCs com diferentes graus de viscosidade (Amorim, 2003), bem como estudos com diferentes graus de contaminação (Barbosa, 2004).

Os depósitos de bentonitas localizados na Paraíba, Município de Boa Vista, durante as últimas décadas foram considerados os maiores do Brasil. Segundo os últimos dados do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, as reservas (medida+indicada) de bentonita em 2004 no Brasil totalizaram aproximadamente 47 milhões de toneladas, das quais 25,3% das reservas medidas encontram-se no Estado da Paraíba. Com esse último levantamento, a Paraíba ocupa a posição atual de terceiro maior jazimento do país (Oliveira, 2005).

Estas argilas vêm sendo exploradas há cerca de 40 anos e, hoje, muitas das variedades, principalmente as consideradas de melhor qualidade, não são mais encontradas. Como consequência desse processo de mineração predatório, os produtos industrializados apresentam queda nas suas propriedades e a maioria não atende as especificações da Petrobras para uso em fluidos de perfuração. Esse fato contribui fortemente para a prática da aditivação polimérica dos fluidos com o objetivo de melhorar as suas propriedades reológicas, garantindo, assim, o sucesso da perfuração.

A etapa de aditivação do fluido ocorre durante a sua preparação nos tanques de lama ou mesmo durante a operação de perfuração, quando é detectada a necessidade de adequação das suas propriedades. Dentre os inúmeros aditivos utilizados, destacam-se os aditivos orgânicos celulósicos e não-celulósicos, conhecidos por CMC e poliácridamida parcialmente hidrolisada (PAM) que atuam, dependendo das suas características, como viscosificante, defloculante, redutor de filtrado, lubrificante, inibidor e encapsulador de argilas hidratáveis.

## **1.1 Justificativa**

Os fluidos de perfuração à base de água são formados, geralmente, pela mistura de argilas e vários tipos de polímeros (naturais e/ou sintéticos), introduzidos de acordo com as condições da formação geológica onde o poço

está sendo perfurado (Amorim, 2003). Cada tipo de polímero possui características diferentes, visando adequar as várias propriedades do fluido às condições de operação da perfuração do poço, ou seja, cada tipo de aditivo atende a propriedades específicas, mas não consegue-se adequar à todas as propriedades necessárias.

Sendo assim, a principal razão para o desenvolvimento e utilização de compostos poliméricos (composições binárias e ternárias de polímeros), deve-se à possibilidade de combinar as propriedades de duas ou mais matérias-primas com características diferentes, visando obter um produto com propriedades adequadas. Em outras palavras, com a mistura de polímeros, é possível obter um composto que possibilite o desempenho adequado das propriedades do fluido (viscosidades aparente e plástica, limite de escoamento e volume de filtrado). Outro ponto de grande importância é a possibilidade de melhorar, por meio da aditivação polimérica, as propriedades das argilas bentoníticas consideradas de qualidade inferior e que por este motivo ainda são encontradas em grande quantidade e empregadas em aplicações menos nobres.

Além disso, a industrialização/comercialização de argilas bentoníticas aditivadas com polímeros evitará que a etapa de aditivação dos fluidos à base de água e bentonita seja realizada em campo, tornando mais prática e rápida a preparação dos fluidos.

## 1.2 Objetivos

Esta pesquisa objetivou o estudo de bentonitas aditivadas com polímeros visando sua aplicação em fluidos à base de água para perfuração de poços de petróleo. Como objetivos específicos foram propostos:

- i) desenvolver um composto polimérico utilizando misturas de dois e três polímeros. As composições binárias e ternárias de polímeros foram dimensionadas por meio do planejamento experimental utilizando modelagem de misturas;
- ii) avaliar o comportamento reológico, através da determinação das viscosidades aparente e plástica e do limite de escoamento, e as perdas por

filtração dos fluidos preparados com as argilas bentoníticas sem aditivação polimérica, após aditivação com os polímeros individuais e, por fim, após aditivação com o composto polimérico;

iii) avaliar o efeito da concentração de argila, bem como da concentração do composto polimérico, no comportamento reológico e de filtração dos fluidos de perfuração visando à obtenção de fluidos de melhor desempenho;

iv) avaliar o efeito da composição do composto polimérico no comportamento reológico e de filtração dos fluidos de perfuração por meio do planejamento experimental, aplicado ao estudo de misturas, e

v) determinar, por meio da análise de superfícies de resposta, uma gama de composições poliméricas que, juntamente com a argila, bentonítica produzam fluidos à base de água com propriedades que atendam as especificações da Petrobras para aplicação na perfuração de poços de petróleo.

### 1.3 Organização do Trabalho

Este trabalho está organizado em seis (6) capítulos. No Capítulo 1, encontra-se apresentada uma introdução, descrevendo a motivação para a realização deste estudo e os seus objetivos.

No Capítulo 2, encontra-se a revisão bibliográfica, mostrando um breve histórico sobre o desenvolvimento dos fluidos de perfuração, algumas definições relevantes ao tema em questão, a problemática que envolve as argilas de Boa Vista (PB) e seu comportamento reológico, os aditivos empregados em fluidos de perfuração e suas funções. Neste capítulo, também se encontra o estudo de planejamento experimental aplicado à modelagem de mistura em rede simplex.

No Capítulo 3, são apresentados os materiais, a metodologia utilizada, os resultados e discussão e as conclusões parciais obtidas na realização da pesquisa referente a aditivação polimérica de argilas bentoníticas, visando a escolha de materiais para o desenvolvimento de um composto polimérico para aditivação de bentonitas para aplicação em fluidos de perfuração à base de água.

No Capítulo 4, são apresentados os materiais, a metodologia utilizada, os resultados e discussão e as conclusões parciais obtidas na realização da etapa da pesquisa, referente ao desenvolvimento de um composto polimérico para aditivação de argilas bentoníticas a serem utilizadas no preparo de fluidos de perfuração à base de água.

O Capítulo 5 apresenta a metodologia empregada para a realização do estudo estatístico, com base nos resultados apresentados pelo comportamento reológico dos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila.

No final de cada capítulo, são apresentadas as conclusões parciais.

No Capítulo 6, são apresentadas as conclusões, destacando-se os resultados mais relevantes, sendo confrontados os objetivos propostos e os resultados alcançados.

A seguir, são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros e as referências e normas utilizadas para a realização do presente trabalho.



## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração, também chamados de lamas (Figura 1), podem ser conceituados como composições freqüentemente líquidas destinadas a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo (Amorim, 2003) e dependem das exigências particulares de cada perfuração (Amorim, 2006). Para perfurações simples e pouco profundas, um fluido constituído de água e argila em baixa concentração é adequado. Contudo, em situações de difícil perfuração e/ou em grandes profundidades, é necessário um fluido mais elaborado, com introdução de um ou vários aditivos (Amorim, 2006). De uma maneira geral, os fluidos de perfuração são sistemas multifásicos que podem conter água, material orgânico, sais dissolvidos e sólidos em suspensão nas mais diversas proporções (Serra, 2003).

De acordo com o *American Petroleum Institute* – API, os fluidos de perfuração são definidos como fluidos de circulação usados em perfurações rotativas, injetados nos poços por meio de bombas, para desempenhar as funções requeridas durante a operação de perfuração, tornando-os um componente indispensável durante a perfuração de um poço (Lummus e Azar, 1986).



Figura 1 – Reservatório contendo fluido de perfuração.

Fonte: Farias, 2005.

### 2.1.1 Breve Histórico

Inicialmente, um fluido de perfuração foi definido como um material empregado para ajudar a ação de ferramentas de corte, portanto, o seu uso é anterior ao surgimento da indústria do petróleo (Serra, 2003).

Segundo Brantly (1971), a água foi o primeiro fluido de perfuração a ser utilizado, pois no início do terceiro milênio a.C., no Egito, poços de 20 pés de profundidade foram perfurados em minas por brocas rotatórias controladas manualmente, e a água foi utilizada para remoção dos detritos gerados durante a operação de perfuração. Outros registros indicam que, no século III a.C., na China, a técnica envolvia a queda de uma pesada ferramenta metálica de perfuração e a remoção da rocha pulverizada (detritos) com um recipiente tubular. A água facilitava a penetração da ferramenta de perfuração, ajudando na remoção dos detritos (Getliff e Oliver, 2002).

Em sua revisão, Serra (2003) diz que a partir da metade do século XIX, começou-se a pensar na lama de perfuração como um auxiliar para remover os detritos gerados, através de sua circulação dentro do poço. Beart, na Inglaterra, em 1845 e Fauvelle, na França, em 1846, independentemente, apresentaram um método de perfuração por meio de barras para perfurar girando dentro da cavidade (*rotating hollow drill rods*), ao mesmo tempo que bombeava água através dessas barras para carrear os detritos perfurados para a superfície. Segundo Getliff e Oliver (2002), Fauvelle percebeu que o jato de água era muito eficaz na elevação dos detritos para fora do poço e desenvolveu um mecanismo, no qual a água seria bombeada para baixo, no interior de uma haste de perfuração, e transportaria os detritos em seu retorno à superfície pelo espaço intermediário entre a haste e a parede do poço. Serra (2003) afirma que o método desenvolvido por Beart, em 1845, e por Fauvelle, em 1846, foi consolidado em 1866 por Sweeney, com um equipamento de perfuração rotatória, denominado *stone drill* (Figura 2), que se mostrou semelhante em muitos aspectos aos equipamentos utilizados atualmente.

Ainda em sua revisão, Serra (2003) explica que neste mesmo período, iniciou-se a adição de material com propriedades de plasticidade e maleabilidade (como argila, farelo de milho e cimento) para atribuir ao fluido uma nova função: revestir as paredes do poço para estabilizá-lo, reduzindo a

tendência ao desmoronamento. O desenvolvimento desta nova função implicou diretamente no controle da pressão, principalmente em poços contendo gás, desenvolvendo-se a utilização de um tipo de lama “carregada” (*laden mud*), que estabilizava mais efetivamente as formações perfuradas em decorrência do aumento de sua densidade, inicialmente com o acréscimo de óxidos metálicos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e a partir de 1922, com a popularização do uso de barita ( $\text{BaCO}_3$ ).



Figura 2 – Perfuração rotatória de Sweeney, em 1866.  
Fonte: Serra, 2003.

A partir daí, as características dos materiais contidos nos fluidos de perfuração foram sendo aperfeiçoadas para se adequar às situações cada vez mais específicas (Serra, 2003). Foram desenvolvidos fluidos apropriados para prevenir o inchamento e desintegração durante a perfuração de folhelhos (Doherty et al., 1931), fluidos com alto pH devido à elevada concentração de óxido de cálcio (*lime muds*), lamas contendo polímeros para impedir a dispersão dos detritos gerados durante a perfuração de folhelhos e auxiliar a limpeza do poço, pela formação de um filme protetor nas paredes do poço e em volta dos detritos (Lummus e Field, 1968).

Hoje, o desenvolvimento de fluidos de perfuração está cada vez mais especializado, de forma que todas as propriedades necessárias aos fluidos sejam adquiridas por meio da incorporação de aditivos desenvolvidos especialmente para corrigir e/ou melhorar o desempenho dos fluidos durante a operação de perfuração de poços, garantindo, assim, o sucesso da perfuração.

### 2.1.2 Funções dos Fluidos

Segundo Getliff e Oliver (2002), os fluidos de perfuração desempenham importantes funções no processo de perfuração: suspensão dos detritos gerados, controle de pressão, estabilização das formações, lubrificação e resfriamento da broca.

Segundo Lummus e Azar (1986), são cinco as principais funções dos fluidos de perfuração:

- i) resfriar e lubrificar a broca;
- ii) limpar o fundo do poço dos detritos de perfuração;
- iii) transportar os detritos de perfuração para a superfície;
- iv) estabilizar o poço e
- v) permitir uma adequada avaliação da formação geológica.

Segundo Alderman (1988), estas funções são mais facilmente alcançadas com o uso de dispersões de argilas bentoníticas, em virtude das suas excelentes propriedades tanto coloidais quanto tixotrópicas.

De acordo com Souza Santos (1992), os fluidos de perfuração devem apresentar determinada viscosidade aparente, viscosidade plástica e volume de filtrado, e uma apreciável tixotropia, para manter em suspensão, nas interrupções de funcionamento, os detritos de perfuração e as partículas inertes da própria fase dispersa (Figura 3). Segundo Darley e Gray (1988), o fenômeno de tixotropia foi originalmente definido por Freundlich, em 1935, como uma transformação isotérmica reversível de um sol coloidal para um gel. Além disso, os fluidos de perfuração não devem poluir o meio ambiente, devem ser atóxicos e não podem sobrecarregar o equipamento de perfuração.

Para satisfazer essas exigências, o fluido de perfuração deve possuir propriedades físicas, químicas e reológicas que possam ser cuidadosamente

controladas, para se ajustarem a uma grande variedade de condições de subsuperfície.



Figura 3 – Broca e detritos em suspensão.

Fonte: Getliff e Oliver, 2002.

### 2.1.3 Tipos de Fluidos

A classificação de um fluido de perfuração é feita em função da sua composição, baseando-se no constituinte principal da fase contínua ou dispersante, sendo classificados em: fluidos à base de ar ou de gás, fluidos à base de óleo e fluidos à base de água (Thomas, 2001).

Os fluidos à base de gás são constituídos de um fluxo de ar ou gás natural injetado no poço a alta velocidade (Lummus e Azar, 1986 e Darley e Gray, 1988), incluindo aqueles nos quais o gás é a fase contínua (gás seco) e aqueles nos quais o gás é a fase descontínua, como em espumas e espumas compactas (Serra, 2003).

Os fluidos à base de óleo são aqueles em que a fase contínua ou dispersante é constituída por um óleo, geralmente composta de hidrocarbonetos líquidos (Thomas, 2001). Segundo Lummus e Azar (1986), os fluidos à base de óleo podem ser subdivididos em duas classes: os verdadeiros fluidos à base de óleo, que contêm água em quantidade inferior a 5,0%, e as emulsões inversas, que podem conter até 50% de água. São utilizados em situações especiais, incluindo altas temperaturas e pressões, formações geológicas hidratáveis, elevadas profundidades e em formações geológicas salinas (Burke e Veil, 1995).

Os fluidos à base de água têm sua definição baseada na natureza da água e nos aditivos empregados no preparo do fluido. Os aditivos provocam modificações nas propriedades físicas, químicas e reológicas do fluido de acordo com a proporção utilizada e as possíveis interações entre eles

(Thomas, 2001). Grande parte do desenvolvimento dos fluidos de perfuração à base de água foi impulsionada principalmente para satisfazer condições de estabilidade e pressão do poço e remoção de detritos (Serra, 2003).

A água, portanto, é a fase contínua e o principal componente de qualquer fluido à base de água, podendo ser doce, dura ou salgada. Do ponto de vista industrial, para aplicação em fluidos de perfuração, a água doce, que apresenta salinidade inferior a 1.000 ppm de NaCl equivalente, não necessita de pré-tratamento químico porque praticamente não afeta o desempenho dos aditivos empregados no preparo do fluido. A água dura tem como característica principal a presença de sais de cálcio e magnésio dissolvidos, em concentração suficiente para alterar o desempenho de aditivos químicos. A água salgada é aquela com salinidade superior a 1.000 ppm de NaCl equivalente e pode ser natural, como a água do mar, ou pode ser salgada com a adição de sais como NaCl, KCl ou  $\text{CaCl}_2$  (Thomas, 2001). A água a ser utilizada no preparo do fluido vai depender da localização do poço a ser perfurado e/ou da água disponível (Ferraz, 1977).

Os fluidos à base de água, geralmente, possuem concentrações de água superiores a 90,0% e aditivos especiais como argila, barita, lignosulfonato, lignito, soda caústica, polímeros (naturais e/ou sintéticos), entre outros, introduzidos de acordo com as condições da formação geológica onde o poço está sendo perfurado (Amorim, 2003). A principal função da água em fluidos de perfuração é oferecer o meio de dispersão para os materiais coloidais, principalmente argilas e polímeros, que controlam a viscosidade, limite de escoamento, forças géis e filtrados em valores adequados para conferir ao fluido uma boa taxa de remoção dos sólidos perfurados e capacidade de estabilização das paredes do poço (Thomas, 2001).

Segundo Darley e Gray (1988), a bentonita é a argila comercial mais utilizada em fluidos à base de água doce, sendo adicionada para desempenhar uma ou várias das seguintes funções: aumentar a capacidade de limpeza do poço; reduzir as infiltrações nas formações permeáveis; formar uma membrana de baixa permeabilidade (reboco); promover a estabilidade do poço e evitar ou superar a perda de circulação. Para Alderman (1988), as funções que os fluidos de perfuração devem desempenhar são mais facilmente alcançadas com o uso de dispersões de bentonita, em virtude das excelentes propriedades

coloidais e tixotrópicas que esta argila apresenta. Além de ser usada em muitos fluidos para conferir viscosidade e controlar volume de filtrado, a bentonita proporciona uma alta capacidade de transporte e suspensão dos detritos gerados durante a operação de perfuração (Caenn e Chillingar, 1996).

## 2.2 Argilas Bentoníticas

A bentonita é uma argila largamente utilizada em muitos setores da indústria, tais como perfuração de poços de petróleo e de água, fundições diversas, pelletização de minério de ferro, indústria química e farmacêutica, entre outros (Gopinath et al., 2003). É caracterizada pela predominância dos argilominerais do grupo da esmectita, illita e caulinita (Gopinath et al., 1979, 1981, 1988), sendo constituída por duas folhas tetraédricas de silicatos separadas por uma folha octaédrica de alumina, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 4) (Amorim, 2003). No espaço entre as camadas encontram-se as moléculas de água adsorvidas e os chamados cátions trocáveis, que podem ser  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ . Nas argilas bentoníticas policatiônicas, estão presentes os três cátions citados acima (Amorim e Pereira, 2003).

As argilas bentoníticas policatiônicas, quando transformadas em sódicas pelo tratamento com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), incham na presença de água, aumentando várias vezes seu volume inicial (Figura 5). Isto é possível porque a presença do  $\text{Na}^+$  como cátion trocável predominante permite a adsorção de várias moléculas de água, aumentando a distância interplanar entre as camadas, separando as partículas de argilas umas das outras. Essa distância interplanar pode atingir valores superiores a 40,0Å. Nas argilas policatiônicas, há uma limitação na quantidade de água adsorvida, fazendo com que as partículas permaneçam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa (Amorim, 2003 e Amorim e Pereira, 2003).

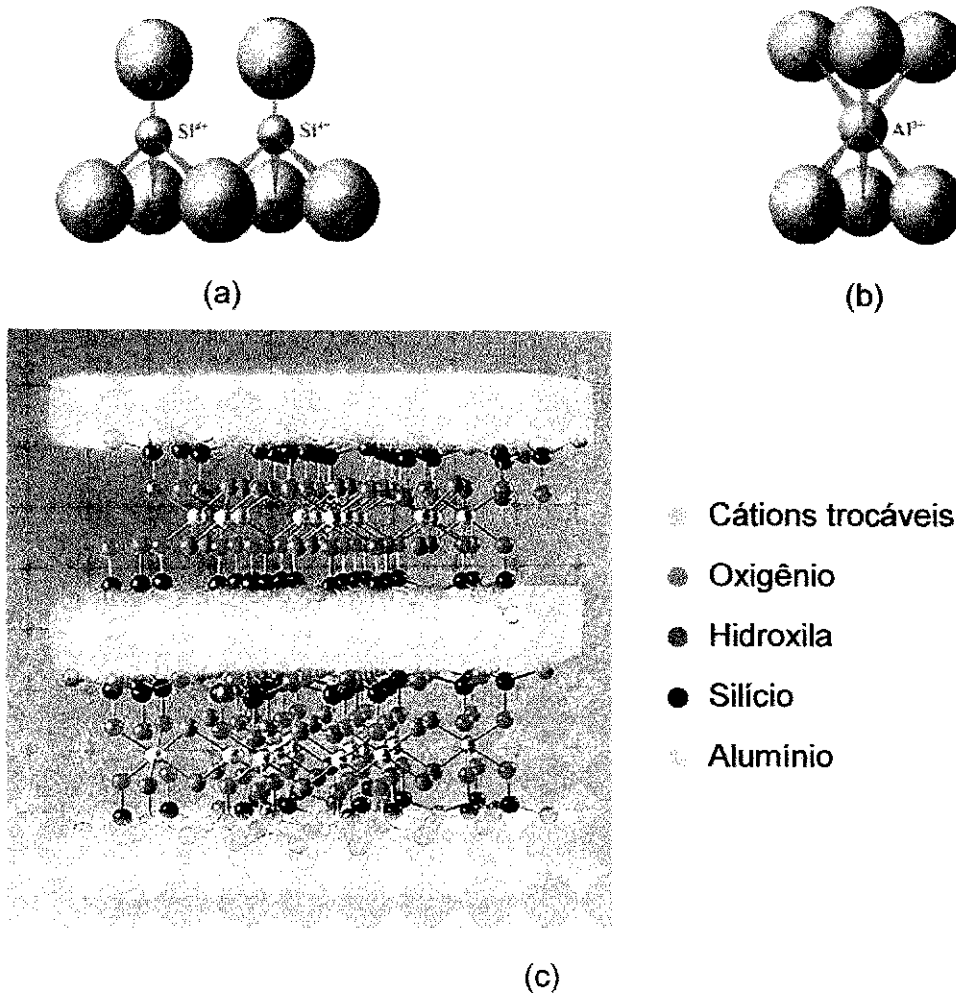


Figura 4 - Representação esquemática (a) da folha de silicato tetraédrica, (b) da folha central octaédrica de alumina da estrutura do argilomineral montmorilonita e (c) da estrutura do argilomineral montmorilonita.

Fonte: Valenzuela Díaz, 2003.

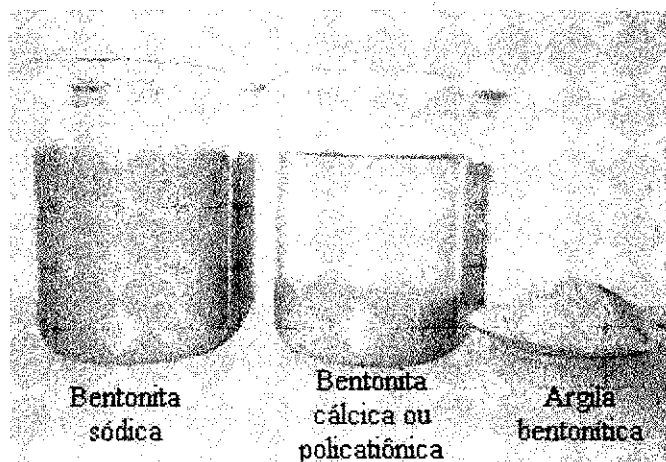


Figura 5 – Bentonitas em meio aquoso.

Fonte: Amorim, 2003.



No Brasil, as argilas comumente utilizadas no preparo de fluidos de perfuração são as argilas bentoníticas provenientes dos jazimentos localizados no Município de Boa Vista, PB. Segundo os últimos dados do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM (Oliveira, 2005), o volume destes jazimentos correspondem a cerca de 25,3% das reservas medidas nacionais, fazendo com que o Estado ocupe a posição de terceiro maior produtor do país, o que torna sua exploração e produção economicamente viáveis.

As argilas de Boa Vista – PB, naturalmente policatiônicas, foram descobertas no início da década de 60 e tornaram-se conhecidas por suas cores características e por sua capacidade de transformar-se em sódica quando tratadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , iniciando-se, portanto, o seu processo de industrialização (Amorim, 2003). Segundo Gopinath et al. (2003), essas argilas ocorrem em forma de pequenos depósitos espalhados ao longo de uma distância de aproximadamente 10 km.

As empresas mineradoras e beneficiadoras locais de bentonita utilizam as cores como guia para lavra, estocagem e beneficiamento. Além disso, as propriedades tecnológicas dessas argilas demonstram certa dependência às cores existentes e a tratamentos com agentes químicos, como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . As argilas de melhor qualidade para uso como agente tixotrópico de fluidos para perfuração rotativa de poços são da cor verde e chocolate, por apresentarem melhor resposta ao tratamento com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Gopinath et al., 2003 e Amorim et al., 2006).

Atualmente, após 40 anos de exploração, muitas argilas encontram-se esgotadas e outras começando a rarear, a exemplo da argila Chocolate (Figura 6(b)), considerada de boa qualidade.

As argilas Bofe (Figura 6(a)) e Verde-lodo (Figura 6(c)), consideradas de qualidade inferior, podem ser encontradas em grande quantidade. Estas argilas, embora possuam composição mineralógica semelhante, compostas, predominantemente, por argilominerais esmectíticos e impurezas de quartzo, apresentam comportamento reológico diferenciado, cujo conhecimento é de extrema importância para a sua aplicação industrial (Amorim e Pereira, 2003 e Amorim et al., 2006).

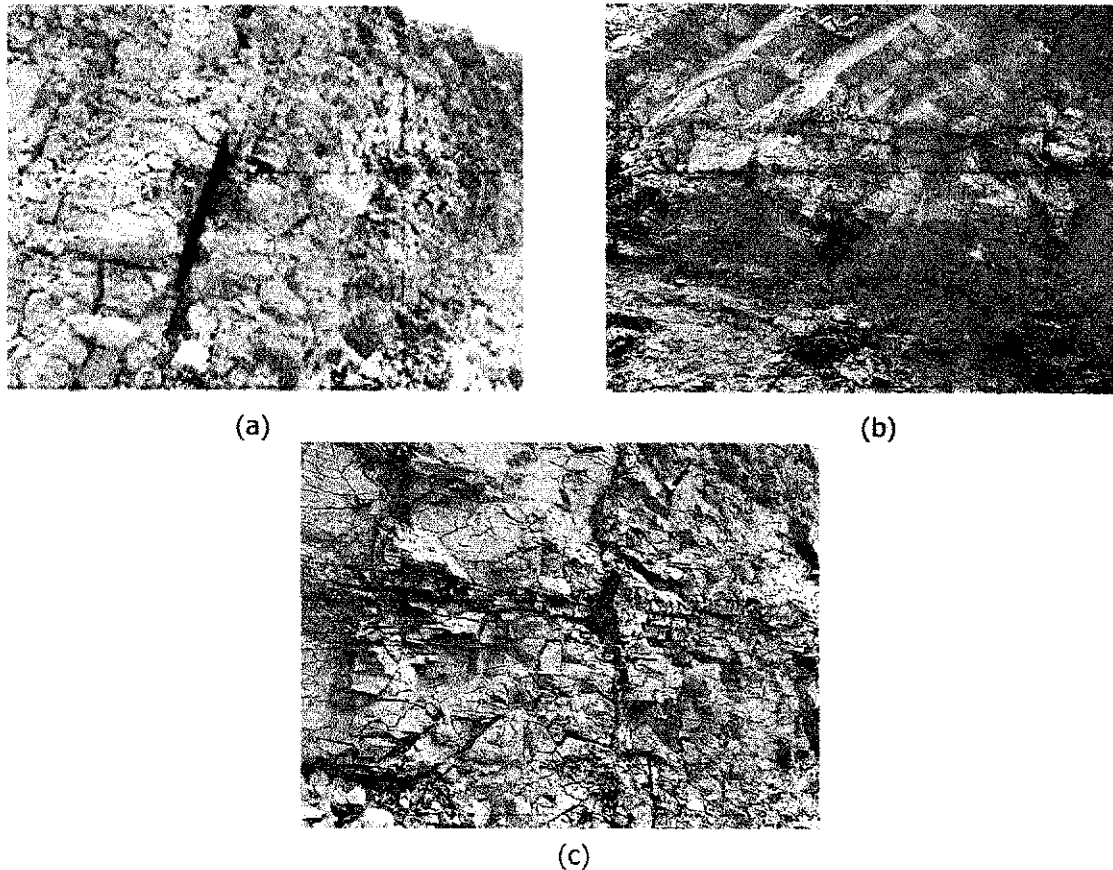


Figura 6 – Argilas da mina Bravo, Boa Vista, PB (a) Bofe, (b) Chocolate e (c) Verde-lodo.

### 2.3 Parâmetros de Qualificação de Bentonitas para Uso em Fluidos de Perfuração

Segundo Stefan (1966), os vários tipos de fluidos de perfuração, com exceção dos à base de gás, comportam-se como fluidos plásticos. Suas características reológicas diferem das dos fluidos newtonianos, uma vez que a viscosidade depende da tensão de cisalhamento aplicada. Logo, o autor define a viscosidade aparente como a viscosidade de um fluido não-newtoniano como se este apresentasse comportamento newtoniano, à determinada taxa de cisalhamento.

Para Lummus e Azar (1986), os fluidos à base de água e bentonita podem ser descritos como plásticos de Bingham, e suas propriedades reológicas são definidas por meio dos parâmetros de viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE). Essas propriedades (VP e LE) refletem o comportamento coloidal dos sólidos presentes no fluido.

A viscosidade plástica é definida como a medida da resistência interna do fluido ao escoamento, resultante da interação dos sólidos presentes, ou seja, a VP é uma medida da fricção resultante do choque das partículas entre si (Amorim, 2003) e depende da concentração de sólidos no fluido. Quanto maior o teor de sólidos, maior a fricção entre as partículas e, conseqüentemente, maior a viscosidade.

O limite de escoamento (LE) é o segundo componente da resistência ao fluxo. Fisicamente, LE representa o valor mínimo de tensão cisalhante que deve ser aplicado ao fluido para que este inicie o escoamento (Amorim, 2003). Também é considerado como uma medida das forças eletroquímicas ou de atração presentes no fluido, resultante das cargas positivas e negativas das superfícies das partículas.

Como mencionado anteriormente, os depósitos de bentonita localizados em Boa Vista, PB, vêm sendo explorados há mais de 40 anos e, assim, as variedades de melhor qualidade não são mais encontradas, resultado de um processo de mineração predatório, fazendo com que os produtos industrializados apresentem queda nas suas propriedades e não atendam às especificações da Petrobras (1998) para uso em fluidos de perfuração à base de água.

Segundo as especificações vigentes (Petrobras, 1998), a bentonita, para ser utilizada no preparo de fluidos de perfuração à base de água, deve atender a valores mínimos dos parâmetros reológicos (propriedades reológicas) supracitados:  $VA \geq 15,0$  cP,  $VP \geq 4,0$  cP e  $LE \leq 1,5 \times VP$ . A determinação experimental desses parâmetros é por meio do viscosímetro Fann, de acordo com as seguintes equações (Petrobras, 1998a):

i) viscosidade aparente

$$VA = \frac{L_{600}}{2} \quad (1)$$

Sendo: VA a viscosidade aparente dada em centipoise (cP) e  $L_{600}$  a leitura no viscosímetro a 600 rpm após 2 minutos de agitação;

ii) viscosidade plástica

$$VP = L_{600} - L_{300} \quad (2)$$

Sendo:  $VP$  a viscosidade plástica dada em centipoise (cP) e  $L_{300}$  a leitura no viscosímetro a 300 rpm, após 15 segundos de agitação e

iii) limite de escoamento

$$LE = 1,5xVP \quad (3)$$

Além de  $VA$ ,  $VP$  e  $LE$ , determina-se ainda o volume de filtrado ( $VF$ ). Segundo Stefan (1966), a determinação do  $VF$  permite extrair conclusões sobre a qualidade coloidal da argila; quanto maior a proporção de partículas coloidais, menor a porcentagem de água livre no sistema e, conseqüentemente, menor a perda de filtrado.

O volume de filtrado é determinado através de ensaio realizado em filtro prensa, no qual é inserida a dispersão e recolhido o filtrado durante o período de 30 min, após a aplicação de uma pressão de  $690 \text{ kPa} \pm 35$  ( $100 \text{ psi} \pm 5$ ) (Petrobras, 1998a).

A determinação das propriedades  $VA$ ,  $VP$  e  $VF$  permite avaliar argilas e aditivos utilizados no preparo dos fluidos (Amorim, 2003 e Campos, 2006), bem como indicar aditivos necessários para manter as propriedades desejadas, em virtude das modificações provocadas pela incorporação dos detritos (Amorim, 2003).

## 2.4 Aditivos Poliméricos

Segundo Lummus e Azar (1986), os aditivos para fluidos são classificados em viscosificantes, agentes densificantes, redutores de viscosidade (defloculantes), redutores de perda de fluidos, emulsificantes e aditivos especiais. Os viscosificantes têm a função de aumentar a viscosidade do fluido, como a bentonita, atapulgita e polímeros naturais e sintéticos. Os agentes densificantes aumentam a densidade da lama, sendo a barita ( $\text{BaSO}_4$ )

o mais utilizado. Os redutores de viscosidade (defloculantes ou dispersantes) e de perda de fluido são adicionados aos fluidos com a função de reduzir a viscosidade e o volume de filtrado, respectivamente. Os emulsificantes facilitam o mecanismo de dispersão de dois líquidos imiscíveis, estabilizando a emulsão. Como aditivos especiais, estão incluídos floculantes, controladores de pH, antiespumantes, lubrificantes, dentre outros.

Os polímeros são usados em fluidos de perfuração desde 1930, quando foi introduzido para controle de filtrações. Desde então, a sua aceitabilidade vem aumentando à medida que se tornam cada vez mais especializados, compondo grande parte dos sistemas à base de água nos dias de hoje (Pereira, 2002).

A escolha do polímero a ser utilizado para um determinado fim está associada às suas características específicas, que estão diretamente ligadas à estrutura química e ao tamanho da sua cadeia, além das propriedades que o fluido deve apresentar para que desempenhe de forma eficiente suas funções durante a operação de perfuração (Barbosa, 2004).

A etapa de aditivação do fluido ocorre durante a sua preparação nos tanques de lama, ou mesmo durante a operação de perfuração, quando é detectada a necessidade de adequação das suas propriedades. Os polímeros comumente empregados no preparo de fluidos são solúveis em água (hidrossolúveis) e podem ser naturais, naturais modificados ou sintéticos. Dentre os mais utilizados encontram-se o carboximetilcelulose (CMC, polímero celulósico) e a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAM, polímero não-celulósico) (Pereira, 2002). O CMC pode agir aumentando a viscosidade ou reduzindo o filtrado e a PAM, por sua vez, é um excelente lubrificante, inibidor e encapsulador de argilas hidratáveis, mas não forma reboco, facilitando a invasão de sólidos na formação permeável. A Figura 7 mostra uma esquematização da interação entre polímero e partícula de argila.

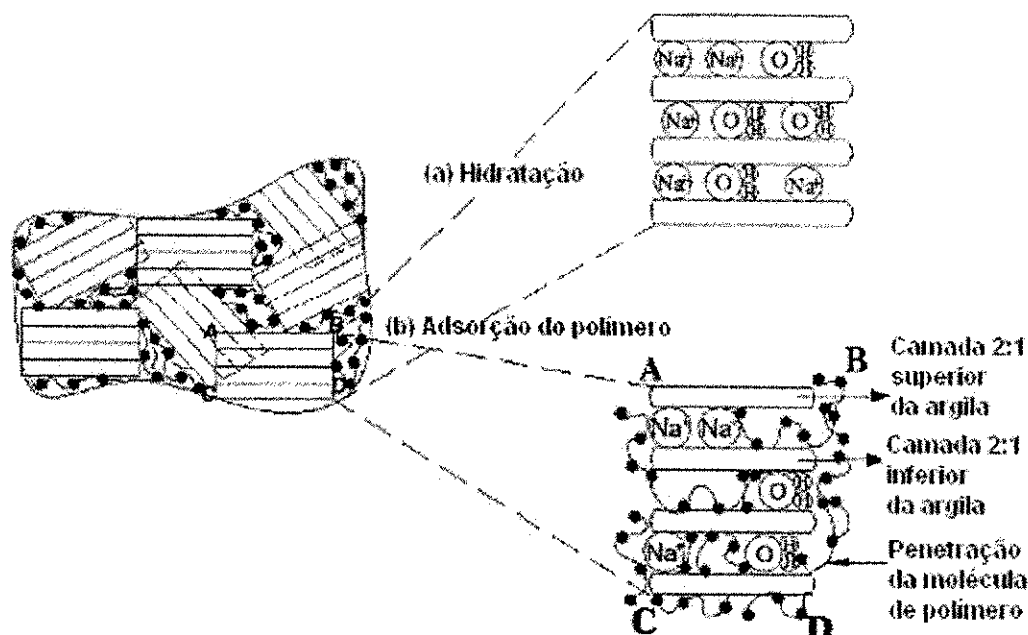


Figura 7 – Esquemática de (a) hidratação da argila e (b) adsorção do polímero.

Fonte: Inyang e Bae, 2005.

#### 2.4.1 Carboximetilcelulose – CMC

Segundo Darley e Gray (1988), o primeiro registro do uso de CMC em fluidos de perfuração foi em 1944, em Oklahoma, EUA. No Brasil, o CMC vem sendo utilizado desde a década de 70 e os excelentes resultados de produtividade dos poços fizeram deste aditivo a mais nobre matéria-prima dos fluidos de perfuração (Pereira, 2002). O CMC é o polímero mais comum e rotineiramente utilizado em fluidos como viscosificante e redutor de filtrado (Hughes et al., 1993). Segundo Pereira (2002), seu uso reduz as perdas por filtração e produz rebocos muito finos e capazes de impedir o escoamento da fase contínua do fluido através das formações geológicas que estão sendo perfuradas.

CMC é um polímero linear aniônico cuja propriedade mais importante é a solubilização em água fria, originando soluções homogêneas, viscosas e pseudoplásticas, podendo apresentar características tixotrópicas, que variam na sua magnitude com a estrutura molecular e a concentração do polímero em solução, além da temperatura (Pessoa e Barboza Filho, 1991).

A molécula de celulose (Figura 8(a)) pode ser simplificada descrita como uma cadeia longa e alinhada, cujo alinhamento favorece a formação de

fibras, e algumas das regiões mais ordenadas têm estrutura cristalina, que variam de tamanho e representam áreas de grande força mecânica e alta resistência a ataques de reagentes químicos e de enzimas hidrolíticas. As características químicas e físicas da celulose são dependentes da quantidade de regiões cristalinas (Acquarone, 1997).

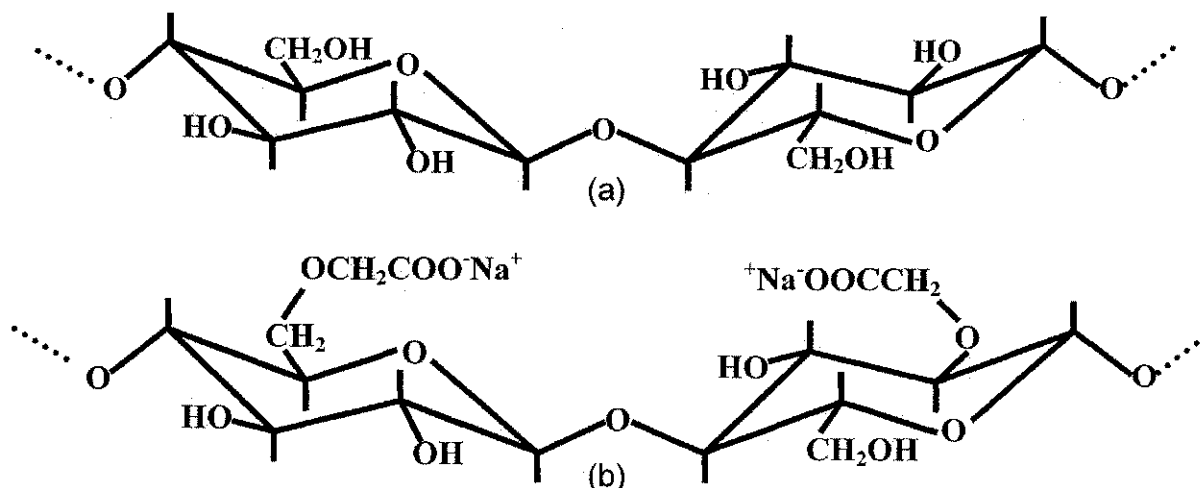


Figura 8 – Representação da estrutura molecular (a) da celulose e (b) do CMC com DS=1.

Fonte: Barboza Filho, 2004.

O CMC (Figura 8(b)) é obtido pelo tratamento da celulose por hidróxido de sódio (NaOH) e reação com monocloroacetato de sódio (SMCA –  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ ) (Acquarone, 1997). Um esquema simplificado da obtenção do CMC está apresentado na Figura 9.

As propriedades físico-químicas do CMC dependem do grau de substituição (DS), grau de polimerização (DP), uniformidade da substituição e pureza do produto. O grau de substituição (DS) é definido como o número médio de substituintes, por unidade monomérica, na cadeia celulósica. Cada unidade básica da glicose anidra ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) na estrutura da celulose tem três grupos hidroxílicos (-OH) capazes de reagir com o monocloroacetato de sódio. Assim, teoricamente, poderiam ser substituídos três grupos hidroxílicos por mero, o que daria um DS igual a três. Porém, a substituição e distribuição dos grupos carboximéticos dependem da facilidade de acesso dos reagentes à cadeia de celulose. A maioria dos produtos comerciais tem um DS variando entre 0,4 e 1,2 (Acquarone, 1997 e Pereira, 2002). O DP é definido como o

número médio de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica; quanto maior DP, maiores o peso molecular e a viscosidade do polímero (Amorim, 2006).

O CMC é capaz de absorver até 50 vezes o seu peso de água (Phillips et al., 1986). Quanto maior o DS, o DP e a temperatura, maior será sua solubilidade em água (Caraschi, 1993). A uniformidade de substituição (US), que é a regularidade com que os grupos carboximéticos estão substituídos na cadeia celulósica, também afeta a sua solubilidade (Acquarone, 1997 e Barboza Filho, 2004). Além disso, a dispersão e solubilização do CMC dependem, também, de fatores como: método de dispersão, granulometria do polímero, cisalhamento da solução e estrutura química do CMC (Acquarone, 1997).

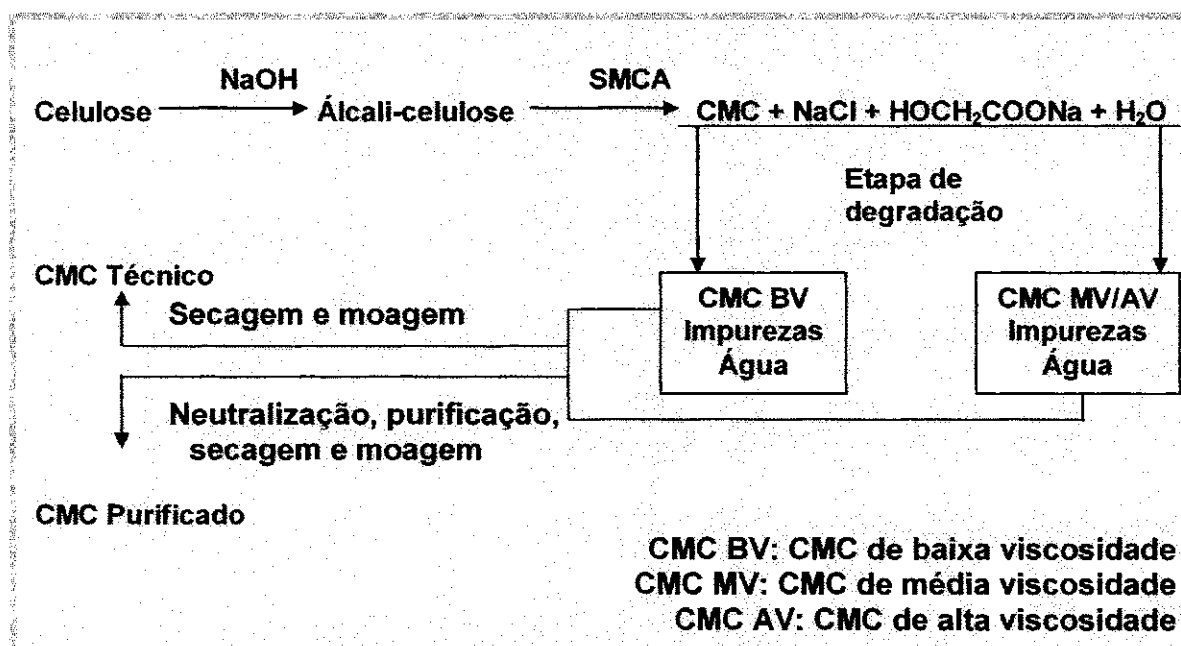


Figura 9 – Esquema simplificado da obtenção do CMC.

Fonte: Barboza Filho, 2004.

A combinação dessas variáveis, DS, DP e US produz uma grande variedade de CMC com propriedades diferentes, cada uma com um fim tecnológico específico (Acquarone, 1997, e Barboza Filho, 2004).

Como mencionado anteriormente, o CMC é amplamente utilizado em fluidos à base de água e argila como viscosificante e redutor de filtrado (Caenn e Chillingar, 1996) e de espessura de reboco. Segundo Pereira (2002), o ganho de viscosidade deve-se à hidratação do polímero: o grupo carboximetil (-



$\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ ), quando em solução aquosa, libera o íon  $\text{Na}^+$ , tornando-se aniônico e livre para hidratar-se. Desta forma, moléculas de água são adsorvidas às cadeias do polímero, que adquirem uma configuração alongada e elevam a viscosidade do sistema. Esta solubilidade ocorre em pHs entre 8,5 e 9,5, condição necessária para ionizar o grupo carboximetil e tornar o polímero solúvel. Em meios ácidos, o grupo carboximetil retorna a sua forma não ionizada e o polímero perde em solubilidade.

São três as possíveis configurações que os segmentos das cadeias de um polímero, como o CMC, podem assumir quando em contato com partículas sólidas: estirada (*trains*), alça (*loops*) e cauda (*tails*) (Sueyoshi, 1994 e Luckham & Rossi, 1999). A configuração estirada caracteriza-se como uma série de segmentos consecutivos em contato com a superfície. A configuração do tipo alça consiste de segmentos em contato apenas com o meio líquido, delimitada pelas configurações do tipo estirada, enquanto que a do tipo cauda é a terminação delimitada pelo segmento com configuração do tipo alça e com movimentação livre na solução (Luckham & Rossi, 1999). A Figura 10 apresenta uma ilustração da hidratação da cadeia polimérica e as possíveis configurações quando adsorvidas à partícula de argila.

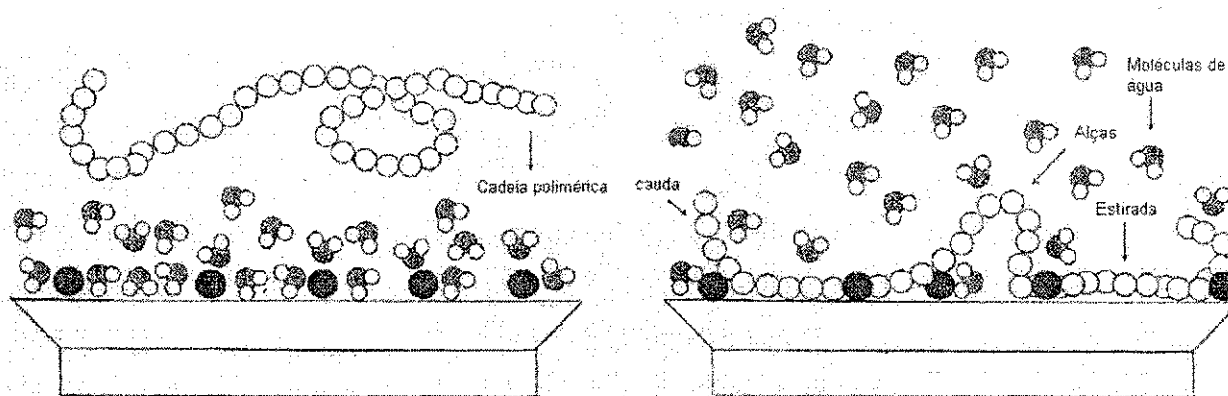


Figura 10 – Esquemática da hidratação da cadeia polimérica e suas possíveis configurações quando adsorvidas à partícula de argila.

Fonte: Breen, 1999.

#### 2.4.2 Poliacrilamida – PAM

Segundo revisão apresentada por Sadicoff et al. (2001), nos últimos anos, vários estudos têm sido realizados no sentido de controlar e modificar a

viscosidade de sistemas aquosos por meio da utilização de polímeros. O controle da viscosidade pode ser conseguido por meio da dissolução de polímeros de alto peso molecular ( $PM \approx 10^7$ ) ou polieletrólitos. Os polímeros à base de poliacrilamida estão classificados entre os modificadores de reologia mais fortes porque, entre outras razões, podem apresentar pesos moleculares ultra altos ( $PM \approx 10^6-10^7$ ). No entanto, esses materiais são susceptíveis à degradação por cisalhamento sob altas taxas, levando à perda de viscosidade quando do retorno da solução às condições de cisalhamento tendendo a zero. Uma alternativa para evitar a degradação irreversível por cisalhamento é a utilização de polímeros de mais baixo peso molecular contendo pequenas quantidades de segmentos hidrófobos (1-5% mol), que promovem espessamento equivalente.

Para que a poliacrilamida aumente seu poder de solubilidade em água, ela deve ser copolimerizada com acrilato de sódio para obter a solubilidade necessária. O resultado é um polímero aniônico sintético, de cadeia muito longa, extremamente solúvel, cujas propriedades são influenciadas pelo peso molecular (PM), grau de hidrólise (DH) e proporção de grupos carboxila para grupos amida (Heller e Keren, 2002 e Pereira, 2002). Os dois monômeros, acrilato de sódio e acrilamida, estão apresentados na Figura 11.

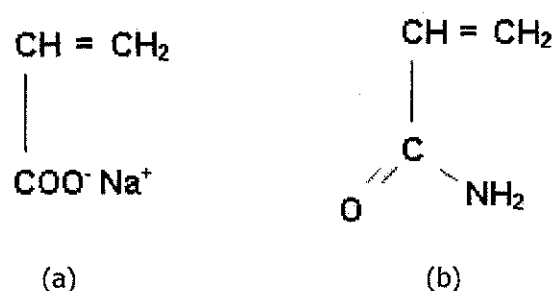


Figura 11 – Estrutura química dos monômeros (a) acrilato de sódio e (b) acrilamida.

Durante a copolimerização, os dois monômeros são unidos ao acaso para formar uma ligação linear C-C. O copolímero resultante tem grupos amida e carboxila distribuídos aleatoriamente ao longo de sua cadeia polimérica (Pereira, 2002). A estrutura da poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAM) está apresentada na Figura 12.

Sadicoff et al. (2001), em sua revisão, ressalta que os polímeros hidrossolúveis modificados hidrofobicamente, como são denominados, podem ser classificados como copolímeros anfifílicos, por apresentarem na mesma molécula segmentos hidrófilos e hidrófobos. Esses polímeros têm representado um importante papel como agentes espessantes em áreas de recuperação de petróleo, tratamento de água e ingredientes farmacêuticos. Esses materiais exibem um comportamento incomum em soluções aquosas e propriedades reológicas acentuadamente diferentes das apresentadas pelos seus similares não-modificados, ou seja, polímeros que não apresentam segmentos laterais hidrófobos. Particularmente, o uso de copolímeros de poliacrilamida com diferentes grupos funcionais provou ser de grande interesse, devido ao seu baixo custo.

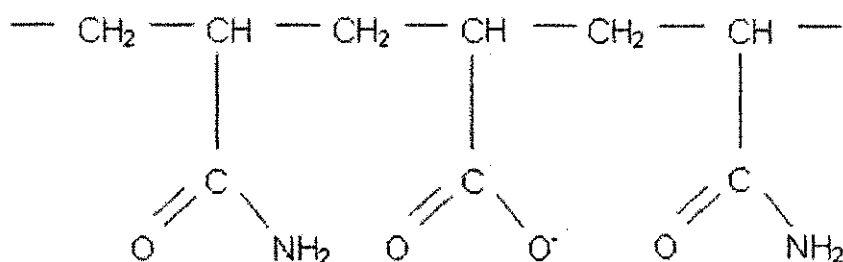


Figura 12 – Estrutura da poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAM) resultante da copolimerização do acrilato de sódio com a acrilamida.

Fonte: Pereira, 2002.

Segundo Pereira (2001), a PAM é um dos polímeros mais utilizados no setor de poços de água por contribuir fortemente na doação de viscosidade ao fluido. Além de atuar como viscosificante, pode ser usado como inibidor e encapsulador de sólidos em águas doces, salgadas, sistemas NaCl e KCl. Por ser aniônico, este polímero é afetado pela dureza da água e superfícies catiônicas, como as encontradas nas partículas de argilas (Pereira, 2002). Quimicamente, a PAM inibe e encapsula argilas hidratáveis, além de melhorar o poder de lubrificidade do fluido (Strickland, 2004). É empregado em uma vasta gama de aplicações, como tratamento de água, embalagem de alimentos, adesivos, produção de papel (Inyang e Bae, 2005), fluidos de perfuração, onde as características do polímero numa interface sólido-líquido têm um papel importante (Pefferkom, 1999).

Sadicoff et al. (2001) ainda diz que o estudo do comportamento reológico de fluidos baseia-se, normalmente, na avaliação das alterações da viscosidade da solução polimérica frente a fatores como adição de sais, mudança de temperatura, mudança do grau de incorporação do grupo hidrófobo, mudança do PM do polímero e variação da concentração de tensoativo adicionada à solução. O comportamento reológico da solução polimérica como função dos fatores anteriormente mencionados é muito importante para aplicação dos copolímeros na área de recuperação de petróleo. Os polímeros hidrossolúveis modificados hidrofobicamente, quando usados como agentes espessantes nessa área de aplicação, estão sujeitos a: presença de sais, que podem ser encontrados na água de formações subterrâneas; altas temperaturas, como as obtidas em aplicações nas quais o meio aquoso é bombeado a profundidades que variam de aproximadamente 1600 a 6600m; e altos cisalhamentos, como os encontrados no bombeamento dos fluidos.

As propriedades reológicas de bentonitas e a formação da estrutura em gel com a água são alteradas pela adição de PAM. Em consequência, observa-se o aumento da viscosidade do fluido. A PAM pode ser utilizada na melhoria da recuperação de hidrocarboneto, redução de erosão, estabilidade de solos e floculação de argilas (Pefferkom, 1999 e Heller e Keren, 2002). A PAM altera o comportamento reológico quando adicionado a uma suspensão de montmorilonita sódica (Heller e Keren, 2002), dependendo da concentração e temperatura (Yang, 2001), atribuindo ao sistema alteração na viscosidade com o aumento da concentração, podendo levar um sistema argila-água a um estado floculado, devido a PAM ser um polímero de cadeia longa (Pereira, 2002 e Barbosa, 2005).

Estudos realizados pelo Grupo de Pesquisa Fluidos de Perfuração, da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), com o objetivo de melhorar/corrigir o comportamento reológico de dispersões das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, bem como indicar soluções para problemas que surgem durante a operação de perfuração de poços de petróleo, têm mostrado que o uso de aditivos poliméricos, celulósicos (a exemplo do carboximetilcelulose e celulose polianiônica) e não-celulósicos (PAM), são

capazes de corrigir e/ou recuperar as propriedades reológicas (VA e VP) e de filtração (VF) ocasionadas pela contaminação dos fluidos durante o processo de perfuração (Amorim, 2003, Barbosa, 2004, Farias, 2005 e Barboza, 2006).

## 2.5 Planejamento Experimental

Muitos produtos são formados pela mistura de vários componentes e as suas propriedades dependem das proporções desses componentes na mistura. Por esta razão, dentre as diversas técnicas experimentais de análise e planejamento, o uso do delineamento de misturas vem crescendo continuamente, despertando interesse nas universidades e indústrias (Gomes, 2004). Nesse tipo de experimento, os componentes são misturados, em quaisquer proporções, e uma resposta é obtida para cada conjunto de componentes. Assume-se, geralmente, que esta resposta é função somente das proporções, como por exemplo, massa e volume dos componentes presentes na mistura e não da quantidade total da mistura (Barros Neto et al., 1996).

Campos (2006), em sua revisão, cita que, segundo Cornell (1990), a pesquisa estatística de experimentos com misturas, refletida em artigos da literatura estatística e quase todas as teorias e metodologias de experimentos com misturas, surgiram na comunidade estatística a partir das décadas de 60 e 70.

O propósito geral em um experimento com misturas é tornar possível, por meio de superfícies de respostas, a estimativa das propriedades de um sistema multicomponentes, a partir de um número limitado de observações. Essas observações são obtidas de combinações pré-selecionadas dos componentes na tentativa de se determinar quais delas, de alguma maneira, otimizam a resposta (Barros Neto et al., 1996) e também verificar como as respostas ou propriedades de interesse são afetadas pela variação das proporções dos componentes da mistura. Além disso, possibilita a utilização de otimização gráfica para determinação das composições (misturas) adequadas, englobando todas as variáveis de interesse (Correia et al., 2004). Nesse caso, as proporções dos componentes ( $x_i$ ) não são independentes, pois sua soma deve totalizar 100% (Cornell, 1990).

Com os resultados obtidos no delineamento de misturas, pode-se utilizar polinômios simplificados para relacionar a propriedade de interesse às diversas proporções utilizadas. Isso possibilita a previsão quantitativa das propriedades de qualquer formulação no sistema estudado, realizando somente alguns experimentos (Schabbach et al., 2003).

Este procedimento pode ser particularmente útil quando se pretende desenvolver um determinado produto com propriedades específicas. Além das equações de regressão obtidas para cada propriedade especificada, são definidas metas e exigências para cada uma (geralmente inequações que exprimem a gama de variação admitida), de acordo com as especificações do tipo de produto a ser fabricado, sendo obtido um sistema de inequações ou equações simultâneas, geralmente não lineares. A resolução desse sistema conduz à definição de composições (misturas das mesmas matérias-primas) mais adequadas que atendam às propriedades especificadas para a aplicação. A resolução do sistema pode ser obtida por otimização matemática (Gomes, 2004).

Exemplos de trabalhos envolvendo o delineamento de misturas são as pesquisas realizadas por Gomes (2004), Viana (2006) e Campos (2006). Gomes (2004) teve por objetivo estudar o comportamento reológico de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas, determinando modelos matemáticos e curvas de nível que correlacionam o teor ótimo de defloculante à presença das matérias-primas argila, feldspato e quartzo. Viana (2006) estudou a influência de diferentes processos de troca de cátions em composições binárias de argilas bentoníticas da Paraíba, visando a obtenção de bentonitas sódicas. E Campos (2006) utilizou a metodologia do delineamento de misturas com o objetivo de encontrar composições binárias e ternárias de argilas que potencializem os usos das argilas de qualidade inferior disponíveis no município de Boa Vista, PB.

Em seus trabalhos, Gomes (2004) e Campos (2006) explicam que o planejamento experimental utilizado para misturas difere dos planejamentos fatoriais, uma vez que as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes, e não pela quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes.

A soma de todas elas tem que resultar sempre em 100% . Para uma mistura de  $n$  componentes, tem-se, portanto, a Equação 4, mostrada abaixo:

$$\sum_{i=1}^n x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1 \quad (4)$$

sendo  $x_i$  a proporção do  $i$ -ésimo componente numa escala em que 100% corresponde a um. A existência dessa restrição torna o espaço disponível para experimentação mais restrito. Para sistemas com três fatores independentes, é possível investigar todos os pontos contidos no cubo mostrado na Figura 13(a). Um caso típico seria o estudo da variação da viscosidade de suspensões com  $x_1$  = concentração de sólidos,  $x_2$  = teor de defloculante e  $x_3$  = temperatura, por exemplo. No caso de misturas de três componentes, a Equação 4 torna-se  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ , correspondendo, geometricamente, a um triângulo equilátero inscrito no cubo (Figura 13(a)). As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros, e os lados, às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser representada por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo, como mostra a Figura 13(b). Representando essa superfície por suas curvas de nível seria obtido o diagrama triangular da Figura 13(c).

Fazendo-se uma distribuição uniformemente espaçada de pontos experimentais no espaço de fator disponível, tem-se como resultado planejamentos em rede simplex (Gomes, 2004 e Campos, 2006). Sendo assim, se o número de componentes na mistura é  $n$ , o espaço de fator disponível torna-se uma figura simples com  $(n - 1)$  dimensões (por exemplo, um triângulo para  $n = 3$ , um tetraedro para  $n = 4$ ) (Montgomery, 1997).

Segundo Gomes (2004) e Campos (2006), um planejamento simplex  $\{n, m\}$  para  $n$  componentes (onde  $m$  é o grau do modelo) consiste de pontos que são definidos pelo conjunto de coordenadas, onde as proporções de cada componente são tomadas a  $m+1$  valores igualmente espaçados de 0 a 1

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \tag{5}$$

sendo  $i = 1, 2, 3, \dots, n$  e todas as combinações (misturas) possíveis são formadas usando as proporções dos componentes da Equação 5.

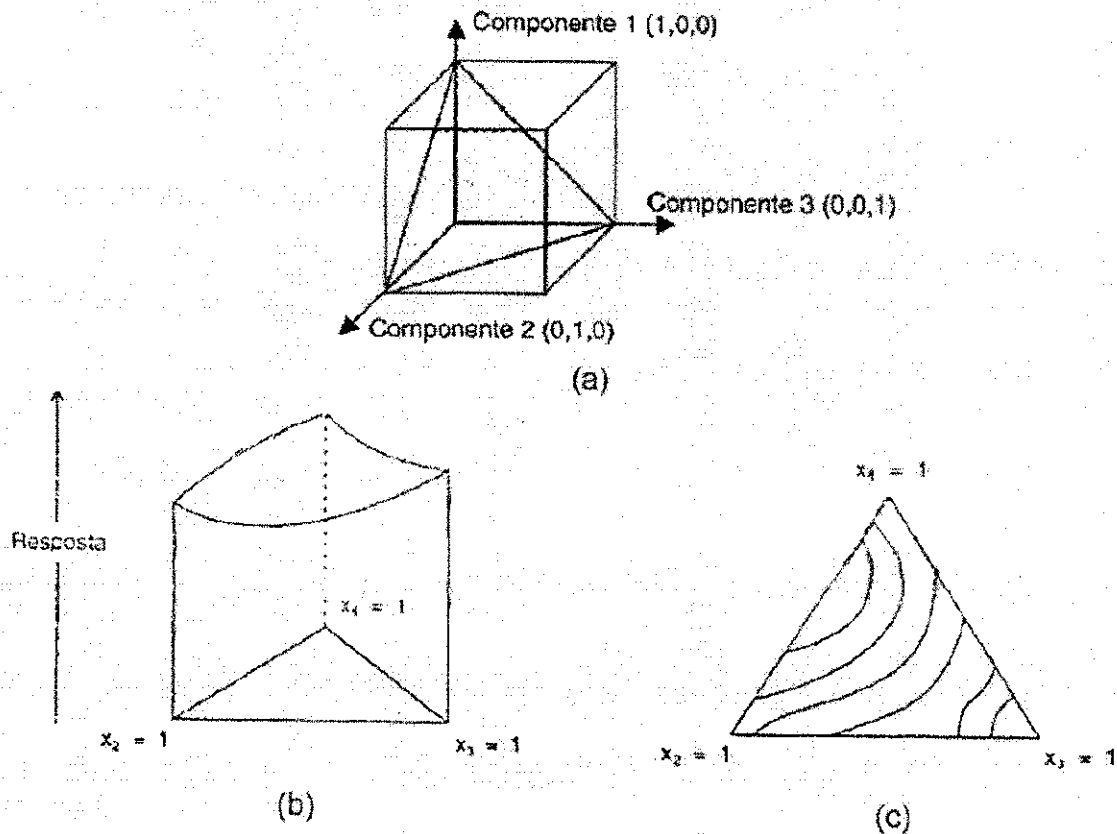


Figura 13 – (a) Espaço experimental para processos com três variáveis independentes, (b) superfície de resposta para todas as misturas possíveis dos componentes e (c) Curvas de nível da superfície de resposta.

Fonte: Montgomery, 1997.

Para um sistema com  $n = 3$  componentes, o fator de espaço disponível é um triângulo equilátero e as proporções de cada componente serão 0,  $\frac{1}{2}$ , 1 quando  $m = 2$ . Então o simplex  $\{3, 2\}$  consiste de seis pontos localizados nas arestas do triângulo:  $(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Os pontos  $(1, 0, 0)$  ou  $x_1 = 1, x_2 = x_3 = 0$ ,  $(0, 1, 0)$  ou  $x_1 = x_3 = 0, x_2 = 1$  e  $(0, 0, 1)$  ou  $x_1 = x_2 = 0, x_3 = 1$  representam as misturas dos componentes puros e estão localizados nos três vértices do triângulo. Os



pontos  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  representam as combinações binárias ou misturas de dois componentes  $x_i = x_j = \frac{1}{2}$ ,  $x_k = 0$ ,  $k \neq i, j$ , e estão localizados no centro das arestas (lados) do triângulo (Figura 14 (a)). Sendo assim, cada uma das proporções dos componentes na mistura é um número fracional e a soma das frações é igual a um. Quando delimitados numa rede, esses pontos formam um arranjo simétrico com relação aos vértices e lados do simplex.

O planejamento em rede simplex  $\{n, m\}$ , portanto, apresenta algumas propriedades atrativas que tornam o uso do arranjo simplex um ótimo caminho para diminuir o custo e o tempo de experimentação, bem como aumenta a precisão das estimativas do modelo. Algumas destas propriedades são:

- a rede consiste de um arranjo simétrico e uniforme dos pontos sobre o simplex, e assim, é dada igual segurança para cada componente do sistema;
- o arranjo é extremamente simples para montar (determinar as combinações dos componentes) e
- as estimativas dos mínimos quadrados dos coeficientes do modelo de regressão (superfícies de resposta) são facilmente calculadas das médias das observações dos pontos do delineamento.

Além da rede simplex, pode-se utilizar, de maneira alternativa, o simplex com pontos no centróide (Figura 14(b)). Nesse tipo de planejamento, existirão além de  $2n-1$  pontos, os pontos do centróide  $(1/n)$ . Logo, quando deseja-se observar a influência real da mistura dos  $n$  componentes, utiliza-se o planejamento simplex aumentado.

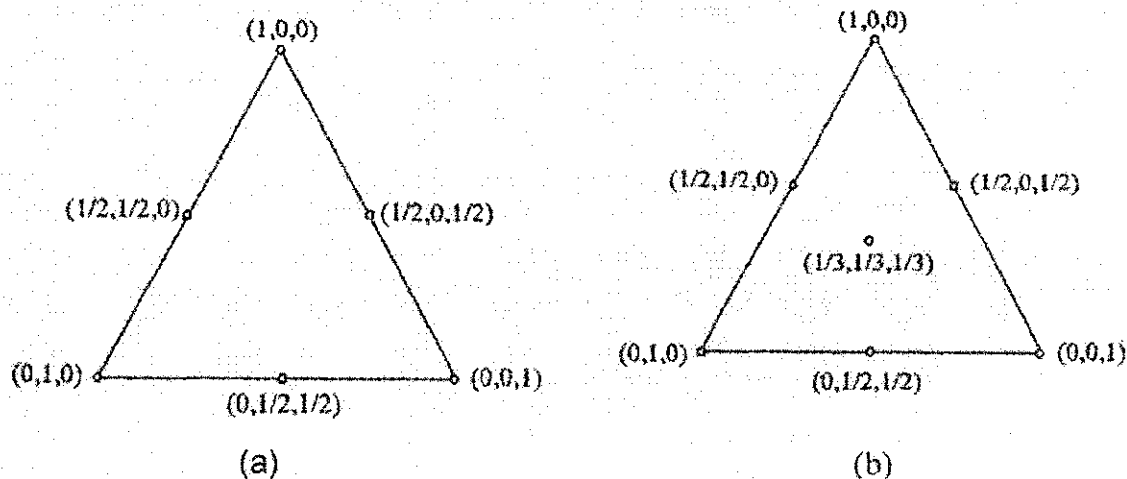


Figura 14 – Arranjos simplex para três componentes: (a) sem pontos no centróide e (b) com pontos no centróide.

Fonte: Cornell, 1990.

Em se tratando especialmente de misturas de polímeros para aditivação de argilas bentoníticas, a literatura se apresenta de forma escassa, o que desperta o interesse para o desenvolvimento dessa área. Essa linha de pesquisa vem sendo explorada pelo Grupo de Pesquisa Fluidos de Perfuração, da UFCG, visto a sua importância no âmbito acadêmico e industrial. Os primeiros resultados foram apresentados por Barbosa (2005) e Barboza (2006), evidenciando uma excelente alternativa para a aditivação de fluidos e a possibilidade da combinação das propriedades de diferentes polímeros.

---

## Capítulo 3

---

### Aditivação Polimérica de Argilas Bentoníticas

Neste capítulo são apresentados os materiais, a metodologia utilizada, os resultados e discussão e as conclusões parciais obtidas na realização desta etapa da pesquisa, referente à aditivação polimérica de argilas bentoníticas visando a escolha de materiais para o desenvolvimento de um composto polimérico para aditivação de bentonitas para aplicação em fluidos de perfuração à base de água.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Argilas Bentoníticas

Foram estudadas três (03) amostras de argilas bentoníticas sódicas industrializadas, compostas pela mistura das argilas provenientes das jazidas de Boa Vista, PB, denominadas por A, B e C. As amostras foram fornecidas pela Empresa Bentonit União Nordeste Ltda – BUN, situada na Avenida Assis Chateaubriand, 3877, Campina Grande, PB.

##### 3.1.2 Aditivos Poliméricos

Foram estudadas sete (07) amostras de aditivos poliméricos: cinco amostras de carboximetilcelulose (CMC) de diferentes graus de viscosidade, sendo duas amostras de CMC de alta viscosidade, denominadas de CMC AV-107 e CMC AV-108, uma amostra de média viscosidade, denominada de CMC MV, e duas amostras de baixa viscosidade, denominadas CMC BV-110 e CMC BV-111; uma amostra de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAM) e uma amostra composta pela mistura de CMC e PAM, denominada de MIX. As amostras de CMC foram fornecidas pela Empresa Denver-Cotia Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda., localizada na Estrada Fernando Nobre, 600-A, Rio Cotia, Cotia, SP, e as amostras de PAM e MIX foram fornecidas

pela Empresa System Mud Indústria e Comércio Ltda, localizada na Rua Otávio Muller, 204, Carvalho, Itajaí, SC. Os dados técnicos dos polímeros estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados técnicos dos polímeros.

| Amostras   | Dados técnicos                     |                     |  |                   |                  |
|------------|------------------------------------|---------------------|--|-------------------|------------------|
|            | Função                             | Aplicação           | Composição                                   | Tamanho de cadeia | Viscosidade (cP) |
| CMC AV-107 | Viscosificante                     | Água doce           | CMC de sódio                                 | Longa             | 3440*            |
| CMC AV-108 | Viscosificante                     | Água doce           | CMC de sódio                                 | Longa             | 3200*            |
| CMC MV     | Viscosificante                     | Água doce           | CMC de sódio                                 | Média             | 3640*            |
| CMC BV-110 | Defloculante e redutor de filtrado | Água doce           | CMC de sódio                                 | Curta             | 23**             |
| CMC BV-111 | Defloculante e redutor de filtrado | Água doce           | CMC de sódio                                 | Curta             | 260***           |
| PAM        | Viscosificante                     | Água doce e salgada | Copolímero de acrilato de sódio e acrilamida | Longa             | 3200*            |
| MIX        | Viscosificante                     | Água doce e salgada | CMC de sódio e PAM                           | Longa             | -                |

\*Viscosidade medida em viscosímetro Brookfield LVF a 30 rpm, pino 3, solução aquosa 1% com correção de umidade.

\*\*Viscosidade medida em viscosímetro Brookfield LVF a 30 rpm, pino 1, solução aquosa 2% com correção de umidade.

\*\*\*Viscosidade medida em viscosímetro Brookfield LVF a 30 rpm, pino 2, solução aquosa 1% com correção de umidade.

## 3.2 Metodologia

### 3.2.1 Preparação dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração foram preparados segundo a norma N-2605 (Petrobras, 1998a), que consiste em adicionar 24,3 g de argila, correspondente a 4,86% em massa de argila, em 500 mL de água deionizada e agitar durante 20 min a uma velocidade entre 16.000 rpm e 19.000 rpm, em agitador

mecânico da marca Hamilton Beach, modelo N 936. A seguir, os fluidos permanecem em repouso durante 24 h em câmara úmida com 100% de umidade relativa.

A mesma metodologia foi seguida para os fluidos preparados com as argilas aditivadas com polímeros. Nesse caso, as argilas, na concentração supracitada, foram misturadas manualmente com o polímero em pó em diferentes concentrações.

Para as amostras de CMC, foram estudadas as concentrações de 0,2g, 0,3g e 0,4g/24,3g de argila seca. Por ser um polímero de peso molecular elevado e cadeia longa, a PAM, assim como o MIX, formado por frações de PAM e CMC, foram estudados nas concentrações de 0,05g, 0,1g e 0,2g/24,3g de argila seca. No texto, as concentrações serão tratadas por 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 g.

### 3.2.2 Estudo Reológico dos Fluidos de Perfuração

O estudo reológico dos fluidos, antes e após aditivação polimérica, foi realizado segundo a norma N-2605 (Petrobras, 1998a), que consiste nas seguintes etapas: agitar a dispersão durante 5 minutos em agitador mecânico na velocidade entre 16.000 rpm e 19.000 rpm. Em seguida, transferir a suspensão para o recipiente do viscosímetro Fann modelo 35A, acioná-lo na velocidade de 600 rpm durante 2 minutos e efetuar a leitura. Logo após, mudar para 300 rpm, fazendo a leitura após 15 segundos. A viscosidade aparente (VA) é o valor obtido na leitura a 600 rpm dividido por 2, dada em cP, e a viscosidade plástica (VP) é a diferença das leituras realizadas a 600 rpm e a 300 rpm, dada também em cP. O volume do filtrado (VF) foi determinado em filtro prensa da marca Fann, com aplicação de uma pressão da ordem de 7,0 kgf/cm<sup>2</sup> (100 psi) durante 30 minutos. Os resultados são expressos em mL.

O limite de escoamento (LE) é calculado a partir do valor de VP, segundo a Equação 3, apresentada no capítulo 2, item 2.3.

A seguir, encontra-se o fluxograma que apresenta as etapas realizadas nesta fase da pesquisa (Figura 15).

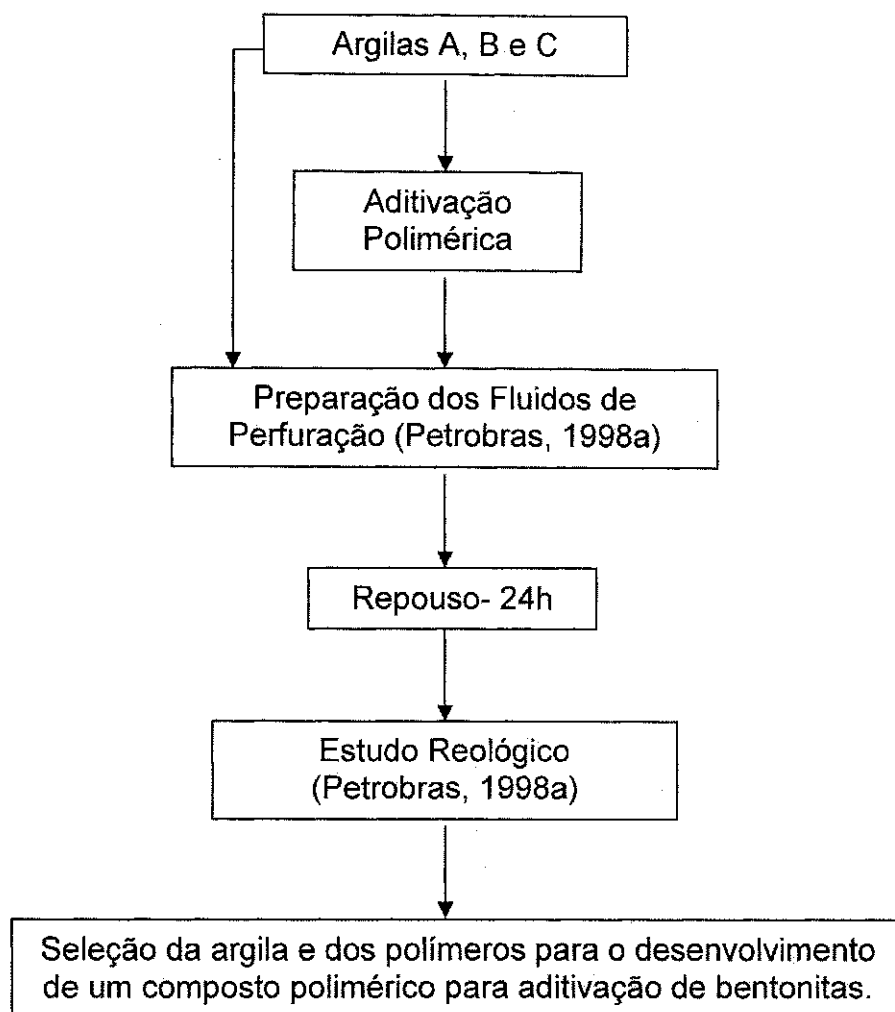


Figura 15 – Fluxograma referente a metodologia desenvolvida para a aditivação polimérica de argilas bentoníticas.

### 3.3 Resultados e Discussão

Nas Tabelas 2 a 4 estão apresentados os resultados obtidos com os fluidos de perfuração preparados com as argilas A, B e C, antes e após aditivação polimérica.

Os resultados das propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com as argilas A, B e C, antes da aditivação polimérica, mostram que a argila C (Tabela 4) apresenta melhores valores de VA, VP e VF, estando VP e VF, além do LE, de acordo com os valores especificados pela Petrobras (1998) para uso na perfuração de poços de petróleo.

Tabela 2 – Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila A, antes e após aditivação polimérica.

| <b>Tipo de polímero</b>                 | <b>Teor de polímero (g)</b> | <b>VA (cP)</b> | <b>VP (cP)</b> | <b>VF (mL)</b> | <b>LE (N/m<sup>2</sup>)</b> |
|---|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|
| -                                       | -                           | 9,5            | 4,5            | 21,4           | 5                           |
| CMC AV-107                              | 0,2                         | 16             | 5,5            | 14             | 10,5                        |
|   | 0,3                         | 21,5           | 5,5            | 13,2           | 16                          |
|   | 0,4                         | 20,3           | 7,5            | 13,4           | 12,8                        |
| CMC AV-108                              | 0,2                         | 14,3           | 5,5            | 14             | 8,8                         |
|   | 0,3                         | 18,3           | 6,5            | 13,6           | 11,8                        |
|   | 0,4                         | 20             | 8              | 13             | 12                          |
| CMC MV                                  | 0,2                         | 10,5           | 5              | 14             | 5,5                         |
|   | 0,3                         | 14,8           | 7              | 13,4           | 7,8                         |
|   | 0,4                         | 16,5           | 6,5            | 13,6           | 10                          |
| CMC BV-110                              | 0,2                         | 6,3            | 4,5            | 16             | 1,8                         |
|   | 0,3                         | 6,8            | 5              | 14,8           | 1,8                         |
|   | 0,4                         | 7,3            | 5,5            | 14,8           | 1,8                         |
| CMC BV-111                              | 0,2                         | 10,3           | 5,5            | 15,4           | 4,8                         |
|   | 0,3                         | 12             | 6,5            | 13             | 5,5                         |
|   | 0,4                         | 13,3           | 7,5            | 14             | 5,8                         |
| PAM                                     | 0,05                        | 27,8           | 9              | 19,9           | 18,8                        |
|   | 0,1                         | 38             | 11             | 22,2           | 27                          |
|   | 0,2                         | 43             | 14,5           | 16,2           | 28,5                        |
| MIX                                     | 0,05                        | 11,3           | 5,5            | 19,2           | 5,8                         |
|   | 0,1                         | 16,5           | 6,5            | 19             | 10                          |
|   | 0,2                         | 34             | 6,5            | 16,8           | 27,5                        |
| <b>Especificações (Petrobras, 1998)</b> |                             | <b>≥15,0</b>   | <b>≥4,0</b>    | <b>≤18,0</b>   | <b>≤1,5 x VP</b>            |

A análise dos resultados mostra que, de modo geral, os fluidos preparados com as argilas A, B e C, aditivadas com polímeros, apresentam melhoria nas propriedades reológicas (VA, VP e LE) e de filtração (VF), quando comparados aos fluidos preparados com as argilas sem aditivo, aumentando VA e VP e reduzindo VF. Os melhores resultados foram obtidos com as bentonitas aditivadas com os CMCs AV-107, AV-108, nas concentrações de

0,3 e 0,4g, e MV, para a concentração de 0,4g (Tabelas 2, 3 e 4). Observa-se, também, que a argila B aditivada com 0,4g de CMC MV (Tabela 3) e a argila C aditivada com 0,4g de CMC AV-107, AV-108 e MV (Tabela 4), atendem as especificações da Petrobras (1998) para uso na perfuração de poços de petróleo.

Quando os aditivos poliméricos são adicionados em meio aquoso, estes são dispersos fazendo com que a cadeia polimérica seja hidratada e assumam uma configuração que pode ser alongada ou enovelada, dependendo das características do polímero. Essa hidratação do polímero é, portanto, responsável pelo aumento da viscosidade do sistema e redução no VF. Quando se tem a presença de argilas bentoníticas, ocorre a formação de uma camada de solvatação entre as cargas negativas do polímero e as cargas positivas presentes nas arestas das partículas de argila, neutralizando-as e fazendo com que ocorra uma repulsão mútua entre elas, tornando o sistema disperso, defloculado ou estável (Amorim, 2003). Esse comportamento também pode ser explicado através dos mecanismos de estabilização eletrostática e eletroestérica. A estabilização eletrostática ocorre como consequência da repulsão entre as cadeias do polímero ligadas às partículas de argila, enquanto que, a estabilização eletroestérica ocorre como consequência do aumento da distância mínima de separação entre as partículas de argila que estão envolvidas pelas cadeias poliméricas e pelas interações de caráter elétrico repulsivo entre as cadeias do polímero (Oliveira, 2000). A Figura 16 ilustra os mecanismos de estabilização estérica e eletroestérica.

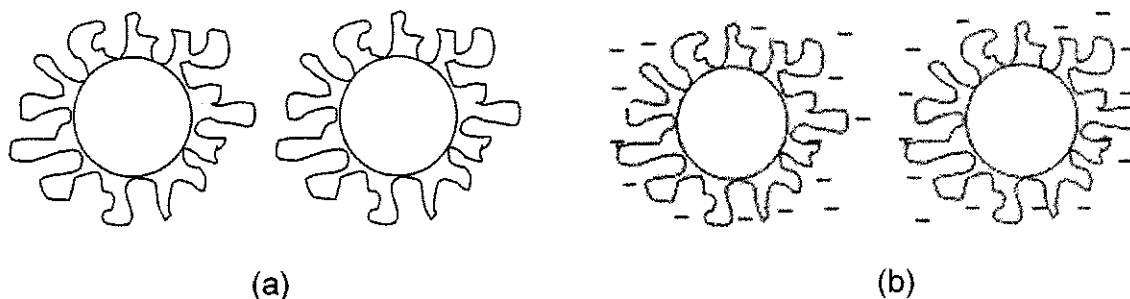


Figura 16 – Ilustração dos mecanismos de estabilização (a) estérica e (b) eletroestérica.

Fonte: Oliveira et al., 2000.



Tabela 3 – Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila B, antes e após aditivação polimérica.

| Tipo de polímero                        | Teor de polímero (g) | VA (cP)      | VP (cP)     | VF (mL)      | LE (N/m <sup>2</sup> ) |
|---|----------------------|--------------|-------------|--------------|------------------------|
| -                                       | -                    | 10           | 4           | 19,8         | 6                      |
| CMC AV-107                              | 0,2                  | 14           | 5           | 14           | 9                      |
|   | <b>0,3</b>           | <b>18,5</b>  | <b>6</b>    | <b>11,4</b>  | 12,5                   |
|   | <b>0,4</b>           | <b>19</b>    | <b>7,5</b>  | <b>11,6</b>  | 11,5                   |
| CMC AV-108                              | 0,2                  | 13,5         | 5           | 13,6         | 8,5                    |
|   | <b>0,3</b>           | <b>17,3</b>  | <b>6</b>    | <b>12,2</b>  | 11,3                   |
|   | <b>0,4</b>           | <b>18,8</b>  | <b>7,5</b>  | <b>11,8</b>  | 11,3                   |
| CMC MV                                  | 0,2                  | 10           | 5,5         | 13,8         | 4,5                    |
|   | 0,3                  | 14           | 7           | 11,8         | 7                      |
|   | <b>0,4</b>           | <b>15,5</b>  | <b>7</b>    | <b>12</b>    | <b>8,5</b>             |
| CMC BV-110                              | 0,2                  | 6            | 4           | 14           | 2                      |
|   | 0,3                  | 6,5          | 5           | 13,2         | 1,5                    |
|   | 0,4                  | 6,8          | 5           | 13           | 1,8                    |
| CMC BV-111                              | 0,2                  | 9,5          | 5,5         | 13           | 4                      |
|   | 0,3                  | 11,3         | 6,5         | 12,2         | 4,8                    |
|   | 0,4                  | 12           | 7           | 12,8         | 5                      |
| PAM                                     | 0,05                 | 28,5         | 8,5         | 17,6         | 20                     |
|   | 0,1                  | 36           | 9,5         | 17,6         | 26,5                   |
|   | 0,2                  | 39,5         | 10          | 17,5         | 29,5                   |
| MIX                                     | 0,05                 | 9,5          | 4,5         | 18,4         | 5                      |
|   | <b>0,1</b>           | <b>15,8</b>  | <b>5,5</b>  | <b>17,2</b>  | 10,3                   |
|   | 0,2                  | 31           | 6,5         | 14           | 24,5                   |
| <b>Especificações (Petrobras, 1998)</b> |                      | <b>≥15,0</b> | <b>≥4,0</b> | <b>≤18,0</b> | <b>≤1,5 x VP</b>       |

Tabela 4 – Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila C, antes e após aditivação polimérica.

| Tipo de polímero                        | Teor de polímero (g) | VA (cP)      | VP (cP)     | VF (mL)      | LE (N/m <sup>2</sup> ) |
|---|----------------------|--------------|-------------|--------------|------------------------|
| -                                       | 0                    | 11           | 4,5         | 17,4         | 6,5                    |
| CMC AV-107                              | 0,2                  | 14,8         | 6           | 12,8         | 8,8                    |
|   | <b>0,3</b>           | <b>18,8</b>  | <b>5,5</b>  | <b>11,6</b>  | 13,3                   |
|   | <b>0,4</b>           | <b>19,3</b>  | <b>8</b>    | <b>11,3</b>  | <b>11,3</b>            |
| CMC AV-108                              | 0,2                  | 13,8         | 5,5         | 12,7         | 8,3                    |
|   | <b>0,3</b>           | <b>18</b>    | <b>6</b>    | <b>11,6</b>  | 12                     |
|   | <b>0,4</b>           | <b>18,8</b>  | <b>8</b>    | <b>11,6</b>  | <b>10,8</b>            |
| CMC MV                                  | 0,2                  | 10,8         | 5,5         | 13,2         | 5,3                    |
|   | 0,3                  | 14,3         | 7           | 12           | 7,3                    |
|   | <b>0,4</b>           | <b>15,3</b>  | <b>7,5</b>  | <b>12</b>    | <b>7,8</b>             |
| CMC BV-110                              | 0,2                  | 6,3          | 4,5         | 13,6         | 1,8                    |
|   | 0,3                  | 7,3          | 5           | 13           | 2,3                    |
|   | 0,4                  | 7,8          | 5,5         | 12,7         | 2,3                    |
| CMC BV-111                              | 0,2                  | 10,3         | 5,5         | 13,6         | 4,8                    |
|   | 0,3                  | 11,8         | 6,5         | 12,8         | 5,3                    |
|   | 0,4                  | 12,8         | 7           | 12,6         | 5,8                    |
| PAM                                     | 0,05                 | 25,3         | 9           | 16,6         | 16,3                   |
|   | 0,1                  | 34,5         | 9           | 17,4         | 25,5                   |
|   | 0,2                  | 50,3         | 14,5        | 15           | 35,8                   |
| MIX                                     | 0,05                 | 10,3         | 5,5         | 16,4         | 4,8                    |
|   | 0,1                  | 13,5         | 5,5         | 16,4         | 8                      |
|   | 0,2                  | 28,5         | 5,5         | 15,6         | 23                     |
| <b>Especificações (Petrobras, 1998)</b> |                      | <b>≥15,0</b> | <b>≥4,0</b> | <b>≤18,0</b> | <b>≤1,5 x VP</b>       |

Os fluidos de perfuração preparados com as argilas aditivadas com os CMCs AV-107, AV-108 e MV apresentam elevação das viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), desempenhando de maneira adequada a função para a qual são indicados. Observa-se também que esses polímeros, além de agirem como viscosificantes, atuam como excelentes redutores de filtrado, função normalmente desempenhada por polímeros de cadeia curta, como o CMC BV.

Os fluidos de perfuração preparados com as argilas aditivadas com CMC BV-110 apresentam redução em VA e VF, enquanto que os fluidos preparados com as argilas aditivadas com CMC BV-111 apresentam aumento na VA e diminuição em VF (Tabelas 2, 3 e 4), comparando com os resultados das argilas sem aditivo polimérico, sendo VF a propriedade que sofre a maior influência deste tipo de aditivo. O comportamento apresentado pelos fluidos preparados com as argilas aditivadas com o CMC BV-110 está de acordo com o estudo apresentado por Heller e Keren (2002), o qual mostra que polímeros celulósicos de pequeno tamanho de cadeia, utilizado em pequenas concentrações, atuam como dispersantes.

Os fluidos preparados com as bentonitas aditivadas com PAM mostram que o aumento na concentração deste aditivo conduz o sistema a um estado floculado. Isto ocorre porque a PAM é um polímero de cadeia muito longa, que pode ocasionar o estado de floculação através dos efeitos de encapsulamento (Pereira, 2002), formação de pontes (Somasudaran et al., 1996) e quando segmentos de uma mesma cadeia polimérica são adsorvidos às superfícies de diferentes partículas de argila (Luckham & Rossi, 1999). A Figura 17 ilustra a floculação obtida através da formação de pontes por uma cadeia polimérica e por duas cadeias poliméricas.

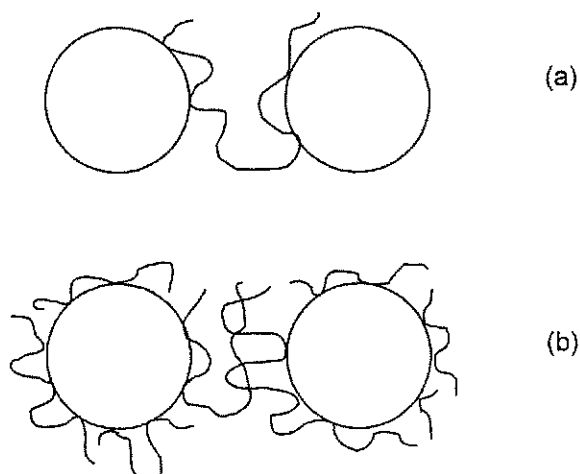


Figura 17 – Ilustração da floculação obtida através da formação de pontes (a) por uma única cadeia polimérica e (b) por duas cadeias poliméricas.

Fonte: Sueyoshi, 1994.

Os fluidos preparados com as argilas aditivadas com o MIX mostram comportamento semelhante aos CMCs AV-107, AV-108 e MV, quando adicionado em pequenas concentrações, embora o MIX seja composto por frações de CMC e de PAM; o aumento na concentração deste aditivo conduz o sistema a um estado de floculação, assim como a PAM, indicando que para concentrações mais altas as características da PAM se sobressaem.

Uma análise conjunta dos resultados apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4 mostra que, dentre as argilas bentoníticas estudadas, a argila C é a que apresenta melhor comportamento reológico sem a presença de aditivos poliméricos, com valores de VP, VF e LE de acordo com os limites especificados para uso na perfuração de poços de petróleo (Petrobras, 1998). Contudo, essa argila, por apresentar VA inferior ao mínimo especificado (15cP) não passa pelos controles rígidos da Petrobras.

Após aditivação das argilas com os polímeros, observa-se grande melhoria do comportamento reológico dos fluidos, apresentando viscosidades (VA e VP) e taxa de filtração (VF) de acordo com a especificação da Petrobras (1998). Dentre os aditivos de cadeia longa, o CMC AV-108 e a PAM atuam de forma mais eficiente no aumento das viscosidades (VA e VP) dos fluidos, enquanto que, dentre os aditivos de cadeia curta, o CMC BV-111 atua de forma mais eficiente na redução de VF.

Portanto, esses materiais foram selecionados para a realização da segunda etapa da pesquisa, que consiste no desenvolvimento de um composto polimérico para aditivação de argilas bentoníticas com o objetivo de adequar as propriedades das argilas para aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo. O composto polimérico foi formado por PAM + CMC BV-111 + CMC AV-108. Devido à presença de PAM na composição do composto polimérico, as concentrações estudadas foram: 0,05, 0,1 e 0,15 g, visto que elevadas concentrações de PAM conduzem os fluidos a um estado de floculação, indesejável para a perfuração de poços.

### 3.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo foi apresentada a etapa de aditivação polimérica de argilas bentoníticas para seleção dos materiais a serem utilizados na formulação do composto polimérico e concluiu-se que:

- o fluido de perfuração preparado com a argila C, antes da aditivação polimérica, apresenta melhor comportamento reológico, quando comparado com as argilas A e B, com valores de VP, VF e LE que satisfazem as especificações da Petrobras para uso na perfuração de poços;
- de um modo geral, a aditivação polimérica melhora as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração preparados com as argilas A, B e C, sendo os melhores resultados obtidos com a incorporação dos CMCs AV-107, AV-108 e MV que, além de agirem como viscosificantes, atuam como excelentes redutores de filtrado;
- os polímeros CMC AV-108, CMC BV-111 e PAM atuam de forma mais eficiente no desempenho das funções para as quais são indicados e
- o aumento na concentração de PAM conduz o sistema a um estado floculado.

Portanto, a argila C e os polímeros PAM, CMC BV-111 e CMC AV-108 foram selecionados para a realização da segunda etapa da pesquisa, que consiste no desenvolvimento de um composto polimérico para aditivação de argilas bentoníticas com o objetivo de adequar as propriedades das argilas para aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

---

## Capítulo 4

### Desenvolvimento de Composto Polimérico e Aditivação de Argila Bentonítica

Neste capítulo são apresentados os materiais, a metodologia utilizada, os resultados e discussão e as conclusões parciais obtidas na realização desta etapa da pesquisa, referente ao desenvolvimento de um composto polimérico para aditivação de argilas bentoníticas a serem utilizadas no preparo de fluidos de perfuração à base de água.

#### 4.1 Materiais

##### 4.1.1 Argilas Bentoníticas

Foi estudada uma amostra de argila bentonítica sódica industrializada, composta pela mistura das argilas provenientes das jazidas de Boa Vista, PB, denominada C.

##### 4.1.2 Composto Polimérico

Para o desenvolvimento do composto polimérico, foram selecionadas três (03) amostras de aditivos poliméricos, como apresentado no capítulo 3: duas amostras de carboximetilcelulose (CMC) de diferentes graus de viscosidade, CMC AV-108 e CMC BV-111, e uma amostra de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAM).

O aditivo polimérico comercial, MIX, foi utilizado como aditivo padrão para comparação dos resultados.

## 4.2 Metodologia

### 4.2.1 Delineamento de Misturas

As composições foram formuladas com os polímeros PAM, CMC BV-111 e CMC AV-108 empregando a metodologia de modelagem de misturas do planejamento experimental (Cornell, 1990). Para definir as composições foi utilizado um planejamento em rede simplex {3,2}, aumentado com pontos no interior, totalizando dez composições. As composições estão apresentadas na Tabela 5. Na Tabela 6, estão os dados técnicos das composições poliméricas.

Tabela 5 – Matriz de planejamento de composições de polímeros.

| Composições | Proporções dos polímeros na mistura |                   |                   |
|-------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|
|             | PAM<br>(%)                          | CMC BV-111<br>(%) | CMC AV-108<br>(%) |
| 1           | 100                                 | 0                 | 0                 |
| 2           | 0                                   | 100               | 0                 |
| 3           | 0                                   | 0                 | 100               |
| 4           | 50                                  | 50                | 0                 |
| 5           | 50                                  | 0                 | 50                |
| 6           | 0                                   | 50                | 50                |
| 7           | 33,33                               | 33,33             | 33,33             |
| 8           | 66,66                               | 16,66             | 16,66             |
| 9           | 16,66                               | 66,66             | 16,66             |
| 10          | 16,66                               | 16,66             | 66,66             |

Tabela 6 – Dados técnicos das composições poliméricas.

| Composições | Umidade (%) | Viscosidade (cP) |
|-------------|-------------|------------------|
| 1           | 12,2        | 3200*            |
| 2           | 6           | 260***           |
| 3           | 5           | 3200*            |
| 4           | 14,2        | 2640*            |
| 5           | 15,8        | 5600**           |
| 6           | 12,2        | 720***           |
| 7           | 15,2        | 2840*            |
| 8           | 14,9        | 3400*            |
| 9           | 15,1        | 420***           |
| 10          | 13,6        | 3280*            |

\* Viscosidade medida em viscosímetro Brookfield LVF a 30 rpm, pino 3.

\*\* Viscosidade medida em viscosímetro Brookfield LVF a 30 rpm, pino 4.

\*\*\* Viscosidade medida em viscosímetro Brookfield LVF a 30 rpm, pino 2.

#### 4.2.2 Preparação dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração foram preparados seguindo metodologia da norma N-2605 (Petrobras, 1998a), detalhada no capítulo 3, item 3.2.1.

Para o desenvolvimento desta etapa da pesquisa, foram estudadas duas concentrações de argila, 4,86% em massa (24,3g de argila / 500mL de água deionizada) e 2,5% em massa (12,5g de argila / 500mL de água deionizada).

A argila, na concentração de 4,86%, foi misturada manualmente com as composições poliméricas em pó em diferentes concentrações: 0,05g, 0,1g e 0,15g de composto polimérico / 24,3g de argila. Para a concentração de 2,5% em massa de argila, as concentrações de composto polimérico utilizadas foram 0,4g, 0,6g e 0,8g/12,5g de argila. No texto as composições serão tratadas por: 0,05g, 0,10g, 0,15g, 0,4g, 0,6g e 0,8g.

#### 4.2.3 Estudo Reológico dos Fluidos de Perfuração

O estudo reológico dos fluidos, antes e após aditivção polimérica da bentonita, foi realizado segundo a norma N-2605 (Petrobras, 1998a), descrito no item 3.2.2.



A seguir, encontra-se o fluxograma referente às etapas desenvolvidas nesta fase da pesquisa (Figura 18).

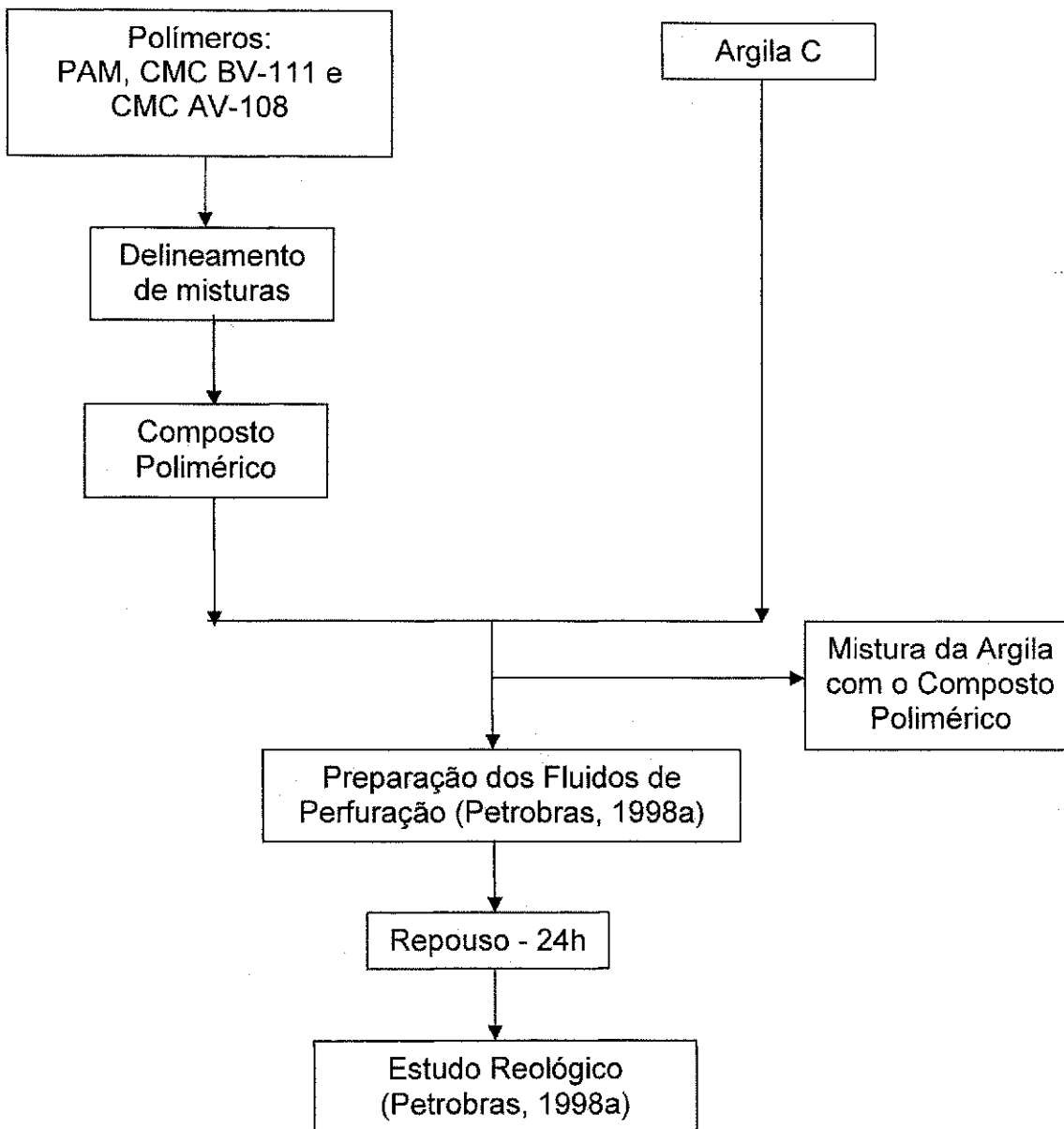


Figura 18 - Fluxograma da metodologia para desenvolvimento do composto polimérico e aditivção de bentonita para aplicação em fluidos de perfuração à base de água.

### 4.3 Resultados e Discussão

Nas Tabelas 7 e 8 e Figuras 19, 20, 21 e 22, estão apresentados os valores de VA, VP, VF e LE dos fluidos preparados com a argila C aditivada com composto polimérico, para as concentrações de 4,86% e 2,5% em massa de argila, respectivamente.

Tabela 7 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com 4,86% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas.

| Teor de composto polimérico (g)                   | Composição | VA (cP)      | VP (cP)     | VF (mL)      | LE (N/m <sup>2</sup> ) |
|---|------------|--------------|-------------|--------------|------------------------|
| ---   | ---        | 11           | 4,5         | 17,4         | 6,5                    |
| 0,05  | 1          | 25,3         | 9           | 16,6         | 16,3                   |
|   | 2          | 9            | 3,5         | 16           | 5,5                    |
|   | 3          | 13           | 5,5         | 16,6         | 7,5                    |
|   | 4          | <b>15,5</b>  | <b>7</b>    | <b>16,6</b>  | <b>8,5</b>             |
|   | 5          | <b>19,3</b>  | <b>6,5</b>  | <b>15,4</b>  | 12,8                   |
|   | 6          | 10,5         | 4           | 15,2         | 6,5                    |
|   | 7          | 14,5         | 6           | 15,5         | 8,5                    |
|   | 8          | <b>19,5</b>  | <b>7,5</b>  | <b>15,8</b>  | 12                     |
|   | 9          | 10,5         | 5           | 15,6         | 5,5                    |
|   | 10         | 12,8         | 5,5         | 16,4         | 7,3                    |
| 0,1   | 1          | 34,5         | 9           | 17,4         | 25,5                   |
|   | 2          | 9,5          | 5           | 14,6         | 4,5                    |
|   | 3          | 14           | 5           | 14           | 9                      |
|   | 4          | <b>23,8</b>  | <b>9</b>    | <b>16,1</b>  | 14,8                   |
|   | 5          | 27           | 9           | 14,4         | 18                     |
|   | 6          | 11,5         | 4,5         | 14           | 7                      |
|   | 7          | <b>21,3</b>  | <b>8,5</b>  | <b>15,4</b>  | <b>12,8</b>            |
|   | 8          | 33           | 9           | 15,6         | 24                     |
|   | 9          | 12,8         | 5,8         | 14,5         | 7                      |
|   | 10         | <b>18,5</b>  | <b>5,5</b>  | <b>15,2</b>  | 13                     |
| 0,15  | 1          | 38,8         | 10,5        | 16,5         | 28,3                   |
|   | 2          | 10           | 5           | 13,6         | 5                      |
|   | 3          | 14,3         | 4,5         | 14           | 9,8                    |
|   | 4          | 31           | 9,5         | 13,5         | 21,5                   |
|   | 5          | 34           | 11,5        | 15,2         | 22,5                   |
|   | 6          | 11,5         | 5           | 13,2         | 6,5                    |
|   | 7          | <b>23,8</b>  | <b>9</b>    | <b>14,6</b>  | 14,8                   |
|   | 8          | 36,5         | 11,5        | 16           | 25                     |
|   | 9          | 14,5         | 7           | 12,7         | 7,5                    |
|   | 10         | <b>17,3</b>  | <b>7,5</b>  | <b>12,7</b>  | <b>9,8</b>             |
| Fluidos preparados com a argila aditivada com MIX |            |              |             |              |                        |
| 0,05  |            | 10,3         | 5,5         | 16,4         | 4,8                    |
| 0,10  | MIX        | 13,5         | 5,5         | 16,4         | 8                      |
| 0,15  |            | <b>17,0</b>  | <b>6,5</b>  | <b>12,8</b>  | 10,5                   |
| <b>Especificações (Petrobras, 1998)</b>           |            | <b>≥15,0</b> | <b>≥4,0</b> | <b>≤18,0</b> | <b>≤1,5 x VP</b>       |

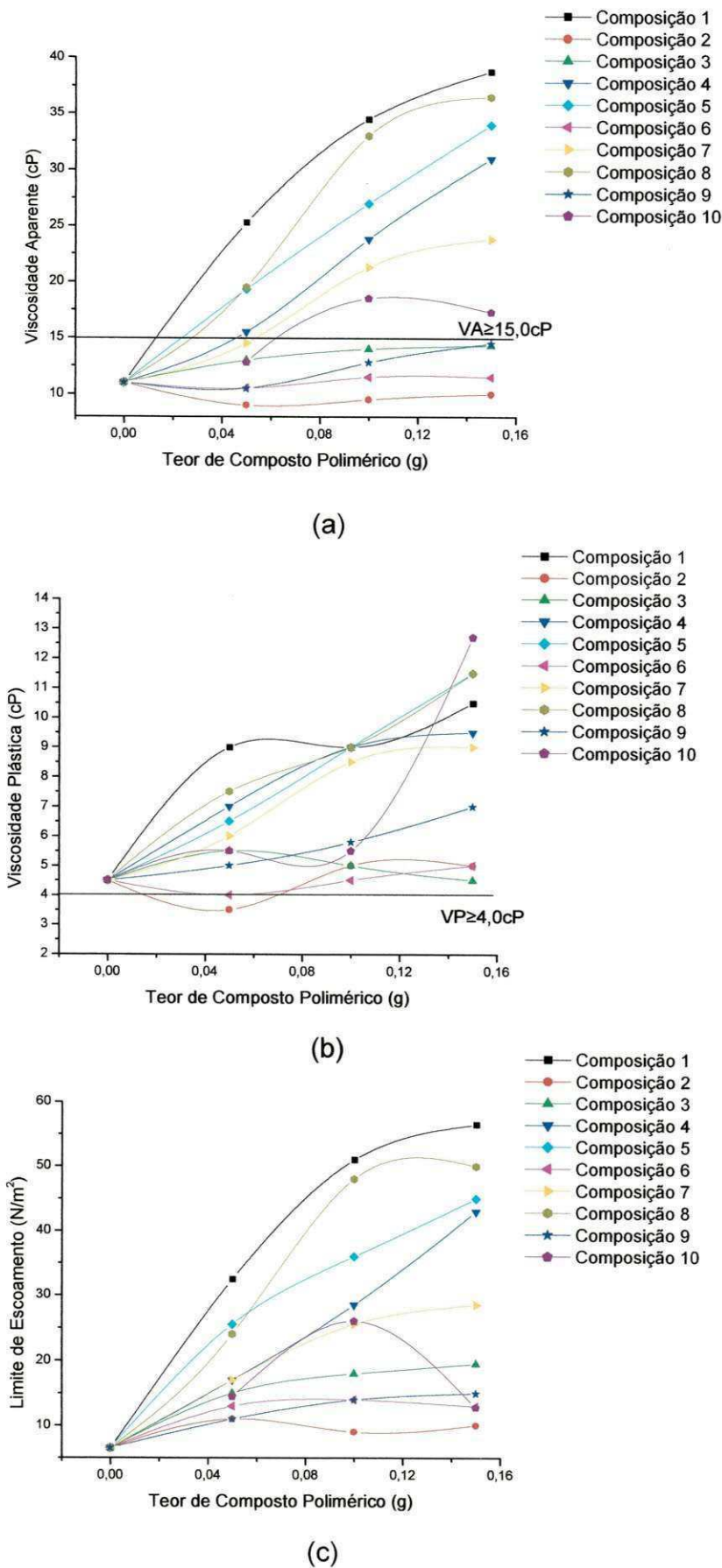


Figura 19 – Propriedades reológicas dos fluidos preparados com 4,86% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas (a) VA, (b) VP e (c) LE.

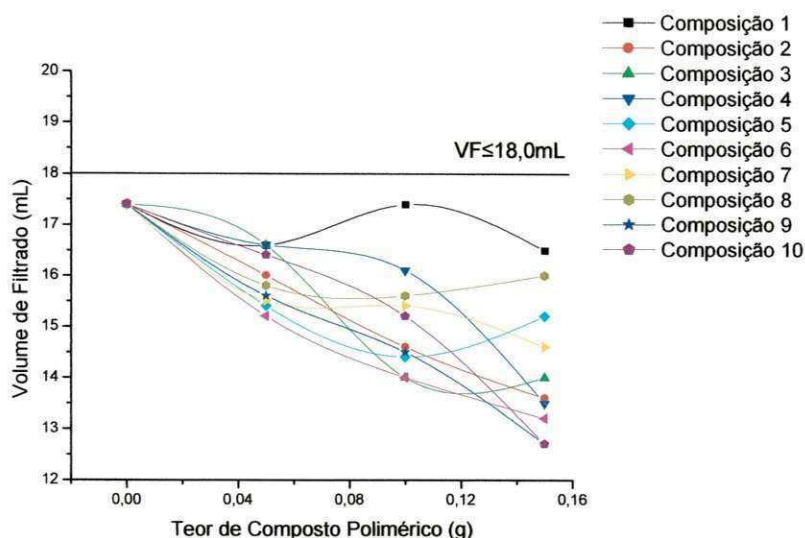


Figura 20 – VF dos fluidos preparados com 4,86% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas.

Os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8 e nas Figuras 19, 20, 21 e 22 mostram que, de modo geral, a aditivação polimérica da argila bentonítica melhora as propriedades dos fluidos de perfuração, quando comparado ao resultado do fluido preparado com a argila C antes da aditivação polimérica. Assim como observado por Amorim (2003) e discutido no capítulo 3, item 3.3, a melhoria das propriedades deve-se à hidratação das cadeias poliméricas, conduzindo ao aumento de VA e VP e diminuição de VF. Isso ocorre porque a presença de argilas bentoníticas possibilita a formação de uma camada de solvatação entre as cargas negativas do polímero e as cargas positivas presentes nas arestas das partículas de argila, neutralizando-as e fazendo com que ocorra uma repulsão mútua entre elas, tornando o sistema disperso, defloculado ou estável. Porém, para elevados valores de VA, que caracteriza um estado floculado, há uma redução na distância entre as partículas de argila devido a sua adsorção às cadeias dos polímeros e, quanto maior o tamanho da cadeia polimérica, maior o estado de floculação alcançado, pois várias partículas adsorvem na mesma cadeia gerando o fenômeno de encapsulamento (Amorim, 2003).

Uma análise geral da Tabela 7 e Figuras 19 e 20, que apresentam os resultados referentes aos fluidos de perfuração preparados com 4,86% em massa de argila, mostra que as composições 1 (100% de PAM), 4 (50% de

PAM + 50% de CMC BV-111), 5 (50% de PAM + 50% de CMC AV-108), 7 (33,33% de PAM + 33,33% de CMC BV-111 + 33,33% de CMC AV-108), 8 (66,66% de PAM + 16,66% de CMC BV-111 + 16,66% de CMC AV-108) e 10 (16,66% de PAM + 16,66% de CMC BV-111 + 66,66% de CMC AV-108) apresentam os melhores resultados. Dentre elas, as composições 4, 7 e 10 evidenciam a interação entre os polímeros que compõem a mistura, com resultados satisfatórios que atendem as especificações da Petrobras para fluidos de perfuração à base de água (1998), enquanto que as composições 1, 5 e 8, embora apresentem resultados dentro das especificações da Petrobras (1998), conduzem o sistema a um estado de maior floculação, por apresentarem uma maior quantidade de PAM. Os altos valores de LE obtidos com estes fluidos resultam do elevado teor de sólidos presente em sua composição, visto que o LE depende da VP dos fluidos e que esta propriedade é uma medida da fricção resultante do choque das partículas entre si e, portanto, quanto maior o teor de sólidos, maior a tensão cisalhante necessária para que este inicie o escoamento.

Os fluidos preparados com 4,86% em massa de argila (Tabela 7 e Figuras 19 e 20) aditivados com a composição 1 (100% de PAM) conduz o sistema argila-água a um estado de floculação elevado, acentuado à medida em que aumenta-se a concentração deste aditivo. Esse comportamento deve-se ao fato de que a PAM é um polímero aniônico, de cadeia muito longa, que tem como principal função a doação de viscosidade aos fluidos. O mesmo acontece com os fluidos preparados com a argila aditivada com as composições 5 (50% de PAM + 50% de CMC AV-108, ambos de cadeia longa) e 8 (66,66% de PAM + 16,66% de CMC BV-111 + 16,66% de CMC AV-108), nas concentrações mais elevadas (0,10 e 0,15 g). Esse tipo de comportamento indica que polímeros de cadeia muito longa formam estruturas tridimensionais com as partículas de argila, evidenciado pelo forte efeito exercido sobre a VA das suspensões argilosas (Heller e Keren, 2002).

Os fluidos preparados com 4,86% em massa de argila aditivada com a composição 2 (100% de CMC BV-111) apresentam redução em VA e VF (Tabelas 7), comparado ao resultado obtido com o fluido preparado com a argila sem aditivo polimérico. Esse comportamento deve-se ao fato do CMC BV-111 ser um polímero de cadeia curta, que possui como principal função

reduzir a taxa de filtração (Amorim, 2003). Polímeros de cadeia curta agem geralmente como defloculantes, pois proporcionam neutralização de parte das cargas positivas das partículas de argila, uma a uma, recobrando-as nas extremidades e aumentando a distância entre elas (Pereira, 2002).

Com a concentração de 0,05 g da composição 4, 0,10g da composição 7 e 0,15g da composição 10, para os fluidos preparados com 4,86% em massa de argila (Tabela 7, Figuras 19 e 20), consegue-se obter um fluido que atende a todas as especificações (Petrobras, 1998). O comportamento observado por estes fluidos, evidencia a interação entre os três aditivos que compõem a mistura, confirmando as funções para as quais cada tipo de aditivo é indicado. Com 0,15g da composição 10, incorporada à argila C, consegue-se obter um fluido que atenda a todas as propriedades especificadas pela Petrobras (1998) para uso na perfuração de poços.

Comparando os resultados, apresentados na Tabela 7, dos fluidos preparados com 4,86% em massa de argila aditivada com o composto polimérico com os fluidos preparados com a argila aditivada com o MIX (aditivo comercial), observa-se que a aditivação da argila com o composto polimérico, de modo geral, corrige mais adequadamente as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos, visto que, com a concentração de 0,05g de composto polimérico, para algumas composições, é possível obter fluidos com valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações (Petrobras, 1998).

Para os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila (Tabela 8, Figuras 21 e 22), observa-se que, para a concentração de 0,4g do composto polimérico, embora os valores de VP, VF e LE dos fluidos estejam de acordo com os limites especificados (Petrobras, 1998), os fluidos não atendem às especificações (Petrobras, 1998) devido aos baixos valores de VA (inferiores a 15cP) que apresentam. Estes valores resultam da baixa quantidade de argila utilizada no preparo dos fluidos, o que torna necessário uma maior concentração de composto polimérico para adequação das propriedades. Para a concentração de 0,6g do composto polimérico, os melhores resultados são obtidos quando a argila é aditivada com as composições 5, 7, 8 e 10, satisfazendo a todas as propriedades especificadas (VA, VP, VF e LE) pela Petrobras (1998), e, para 0,8g de composto polimérico, as composições 1, 3, 4,



5, 7, 8, 9 e 10 atendem as especificações da Petrobras (1998) para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Ao contrário dos fluidos preparados com 4,86% em massa de argila, os fluidos com 2,5% em massa de argila apresentam valores de LE que satisfazem as especificações da Petrobras (1998). O teor de sólidos, cujo valor deve ser mantido no mínimo possível, é uma propriedade que deve ser controlada com rigor porque o seu aumento implica no aumento de várias outras propriedades, tais como densidade, viscosidade e forças géis, além de aumentar a probabilidade de ocorrência de problemas como desgaste dos equipamentos de circulação, fratura das formações devido à elevação das pressões de bombeio ou hidrostática, prisão da coluna e redução da taxa de penetração (Thomas, 2001). Além disso, comparando os resultados, apresentados na Tabela 8, dos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com o MIX com os fluidos preparados com a argila aditivada com o composto polimérico, observa-se que o composto polimérico apresenta melhor desempenho na correção/melhoria das propriedades reológicas e de filtração dos fluidos.

Em revisão apresentada por Heller e Keren (2002) e como observado por Somasudaran et al. (1996), polímeros aniônicos, como a PAM, podem floccular suspensões de argila pela formação de pontes entre as partículas, porém essa flocculação depende de propriedades dos polímeros, tais como peso molecular (PM) e densidade de carga. Quanto maior o PM e a densidade de carga, maior a probabilidade de formação de pontes entre partículas.

Segundo Pereira (2002), a PAM é um dos polímeros mais utilizados no setor de poços de água por contribuir fortemente na doação de viscosidade ao fluido. Porém, o estado de flocculação apresentado pelos resultados indica que a incorporação deste aditivo proporciona a formação de pontes. Como observado por Amorim et al. (2003) e Barbosa (2004), as longas cadeias poliméricas da PAM adsorvem nas superfícies das partículas de argila diminuindo as distâncias entre elas levando à flocculação do sistema, o que é indesejável para a perfuração de poços de petróleo.

Tabela 8 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas.

| Teor de composto polimérico (g)                   | Composição | VA (cP)      | VP (cP)     | VF (mL)      | LE (N/m <sup>2</sup> ) |
|---|------------|--------------|-------------|--------------|------------------------|
| ---   | ---        | 1,9          | 1,5         | 26,3         | 0,4                    |
| 0,4   | 1          | 12,3         | 7,5         | 17           | 4,8                    |
|   | 2          | 5            | 4           | 17,4         | 1                      |
|   | 3          | 10,3         | 6           | 17,8         | 4,3                    |
|   | 4          | 11,4         | 7,5         | 16,7         | 3,8                    |
|   | 5          | 13,8         | 8,2         | 18,6         | 5,6                    |
|   | 6          | 7,9          | 5,3         | 17,8         | 2,6                    |
|   | 7          | 12           | 8           | 16,1         | 4                      |
|   | 8          | 12,2         | 7,3         | 18,7         | 4,9                    |
|   | 9          | 9,7          | 6,8         | 17,2         | 2,9                    |
|   | 10         | 12,5         | 7,2         | 16,6         | 5,3                    |
| 0,6   | 1          | 13,9         | 8,3         | 16,6         | 5,6                    |
|   | 2          | 6,8          | 5,5         | 15,9         | 1,3                    |
|   | 3          | 14,2         | 8,8         | 17,3         | 5,4                    |
|   | 4          | 13,4         | 8,8         | 17,3         | 4,6                    |
|   | 5          | <b>16,7</b>  | <b>10</b>   | <b>17,8</b>  | <b>6,7</b>             |
|   | 6          | 10,4         | 6,8         | 16,7         | 3,6                    |
|   | 7          | <b>15,3</b>  | <b>9,5</b>  | <b>16,9</b>  | <b>5,8</b>             |
|   | 8          | <b>15</b>    | <b>9,5</b>  | <b>16,2</b>  | <b>5,5</b>             |
|   | 9          | 12,5         | 8,5         | 17,5         | 4                      |
|   | 10         | <b>16,8</b>  | <b>10</b>   | <b>16,3</b>  | <b>6,8</b>             |
| 0,8   | 1          | <b>15,5</b>  | <b>9</b>    | <b>16,3</b>  | <b>6,5</b>             |
|   | 2          | 8,8          | 6,5         | 16,8         | 2,3                    |
|   | 3          | <b>17,7</b>  | <b>10</b>   | <b>16,4</b>  | <b>7,8</b>             |
|   | 4          | <b>16</b>    | <b>10,2</b> | <b>15,7</b>  | <b>5,8</b>             |
|   | 5          | <b>20,4</b>  | <b>11,5</b> | <b>16,5</b>  | <b>8,9</b>             |
|   | 6          | 13,8         | 9           | 16,3         | 4,8                    |
|   | 7          | <b>17,8</b>  | <b>10,7</b> | <b>17,1</b>  | <b>7,1</b>             |
|   | 8          | <b>16,9</b>  | <b>10,3</b> | <b>16,4</b>  | <b>6,6</b>             |
|   | 9          | <b>15,3</b>  | <b>10</b>   | <b>17,4</b>  | <b>5,3</b>             |
|   | 10         | <b>19,9</b>  | <b>11,5</b> | <b>16,6</b>  | <b>8,4</b>             |
| Fluidos preparados com a argila aditivada com MIX |            |              |             |              |                        |
| 0,4   |            | 8,5          | 6,0         | 18,3         | 2,5                    |
| 0,6   | MIX        | 12,8         | 9,5         | 16,0         | 2,8                    |
| 0,8   |            | 14,8         | 9,5         | 16,0         | 5,3                    |
| <b>Especificações (Petrobras, 1998)</b>           |            | <b>≥15,0</b> | <b>≥4,0</b> | <b>≤18,0</b> | <b>≤1,5 x VP</b>       |



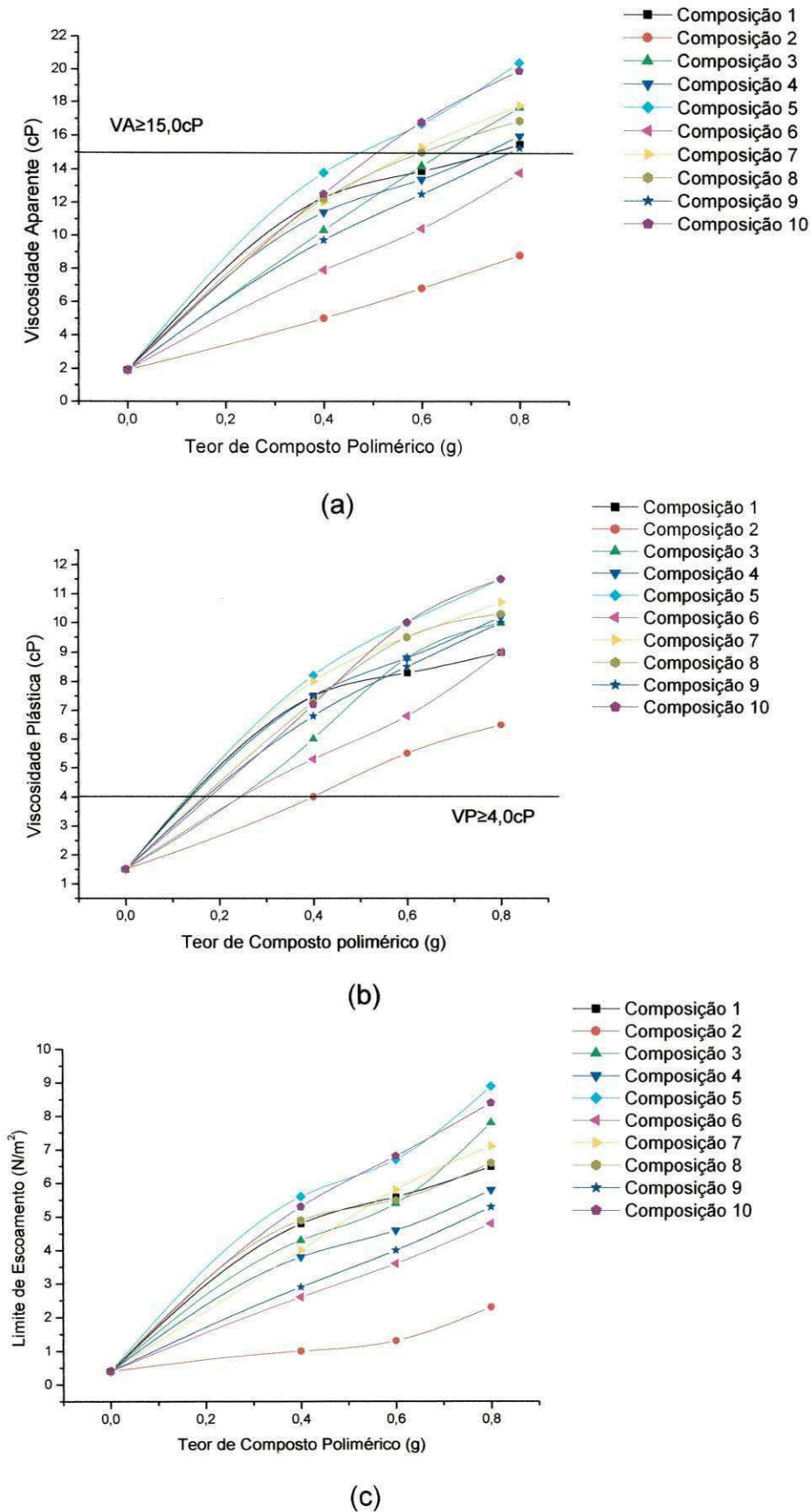


Figura 21 – Propriedades reológicas dos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas (a) VA, (b) VP e (c) LE.

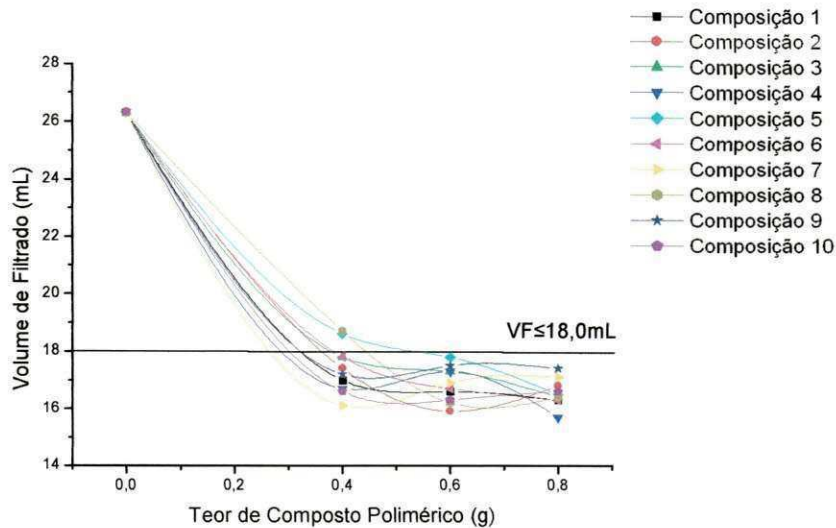


Figura 22 – VF dos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila C aditivada com o composto polimérico nas diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas.

Em estudo sobre o efeito de diferentes concentrações de PAM nas propriedades reológicas de sistemas bentonita-água, Güngör e Karaoğlan (2001) apresentaram três possibilidades para as interações entre as moléculas de PAM e as partículas de argila: (i) a troca aniônica entre as hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) presentes nas superfícies das partículas de argila e os ânions carboxílicos ( $\text{COO}^-$ ) do polímero, (ii) a formação de ligações hidrogênio entre as hidroxilas da superfície da partícula e o grupo  $\text{C} = \text{O}$  do polímero e (iii) o estabelecimento de pontes envolvendo íons divalentes a partir de forças eletrostáticas.

Comparando os resultados dos fluidos preparados com a argila C aditivada com os polímeros isolados, composições 1 (100% de PAM), 2 (100% de CMC BV-111) e 3 (100% de CMC AV-108), com os resultados obtidos com os fluidos preparados com a argila C aditivada com as composições 4 (50% de PAM + 50% de CMC BV-111), 7 (33,33% de PAM + 33,33% de CMC BV-111 + 33,33% de CMC AV-108) e 10 (16,66% de PAM + 16,66% de CMC BV-111 + 16,66% de CMC AV-108) (Tabelas 7 e 8, Figuras 19, 20, 21 e 22), é possível observar a influência de cada tipo de polímero sobre o comportamento reológico dos fluidos de perfuração, ou seja, que o CMC BV-111 atua diminuindo o VF enquanto o CMC AV-108 e a PAM atuam na viscosificação dos fluidos, sendo estes comportamentos definidos de acordo com o tamanho de cadeia dos polímeros.

A análise conjunta dos resultados mostra que os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com 0,8g das composições 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9 e 10 (Tabela 8, Figuras 21 e 22) apresentam melhor desempenho na correção/melhoria das propriedades reológicas e de filtração, evidenciando o benefício de se fazer uso de misturas de polímeros para obtenção de um composto com propriedades adequadas para aditivação de bentonitas, mostrando que as argilas de qualidade inferior encontradas nos jazimentos de Boa Vista, PB, a exemplo das argilas Bofe e Verde-lodo que compõem a argila C, atualmente empregadas em aplicações menos nobres, como aglomerantes para areias de fundição, podem ser utilizadas na preparação de fluidos à base de água para perfuração de poços.

Pelo exposto acima, os resultados apresentados pelos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila foram utilizados para realização da análise estatística que será apresentada no Capítulo 5.

#### 4.4 Conclusões Parciais

Com o objetivo de desenvolver um composto polimérico para aditivação de bentonitas a serem empregadas no preparo de fluidos de perfuração à base de água, concluiu-se que:

- o composto polimérico foi formulado pela mistura dos polímeros PAM, CMC BV-111 e CMC AV-108 unindo as características individuais de cada polímero e resultando em composições poliméricas adequadas para aditivação de bentonitas a serem utilizadas no preparo de fluidos de perfuração;
- a aditivação com compostos poliméricos melhora/otimiza as propriedades reológicas (VA, VP e LE) e de filtração (VF) dos fluidos preparados com a argila C;
- para os fluidos preparados com 4,86% em massa de argila, as composições 1, 4, 5, 7, 8 e 10 apresentam valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações e elevados valores de LE devido ao alto teor de sólidos presente nos fluidos, porém as composições 1 e 8 conduzem os fluidos a um estado de floculação elevado, devido à presença de uma maior porcentagem de PAM na composição. Os

melhores resultados são obtidos com as composições 4, 5, 7 e 10 com propriedades reológicas e de filtração que atendem às especificações da Petrobras para uso no preparo de fluidos à base de água;

- os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com 0,8g das composições 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9 e 10 apresentam melhor desempenho na correção/melhoria das propriedades reológicas e de filtração com valores de VA, VP, VF e LE de acordo com as especificações da Petrobras e
- a redução na porcentagem de argila aditivada com polímeros usada na preparação do fluido, eleva a possibilidade de se obter fluidos que atendam adequadamente às propriedades especificadas para uso na perfuração de poços.

De uma maneira geral, os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com o composto polimérico apresentam melhor desempenho na correção/melhoria das propriedades reológicas e de filtração com propriedades de acordo com as especificações da Petrobras.

## Capítulo 5

### Estudo Estatístico

Neste capítulo são apresentados a metodologia empregada para a realização do estudo estatístico, com base nos resultados apresentados pelo comportamento reológico dos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila, apresentados na Tabela 8, Capítulo 4, item 4.3, e discutidos os resultados obtidos.

#### 5.1 Metodologia

##### 5.1.1 Estudo Estatístico

Na representação do ajuste de valores de resposta (VA, VP, VF e LE), utilizou-se os modelos linear (Equação 6), quadrático (Equação 7) e cúbico (Equação 8), para a escolha de modelos estatisticamente significativos,

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (6)$$

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (7)$$

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (8)$$

sendo Y a estimativa da resposta VA, VP, VF e LE, b o coeficiente da equação determinado conforme Cornell (1990) e x a proporção dos componentes na mistura.

Os resultados apresentados na Tabela 8 (Capítulo 4, item 4.3) foram usados para calcular, iterativamente, até serem obtidos modelos estatisticamente significativos, os coeficientes das equações de regressão que relacionam VA, VP, VF e LE com as proporções dos polímeros presentes no composto polimérico. Os modelos foram ajustados para representar as respostas sobre uma superfície, com o objetivo de encontrar modelos que

descrevam o comportamento reológico das misturas com a menor margem de erro possível, quando comparados com os resultados reais dos experimentos.

A avaliação da eficiência dos modelos foi feita por meio de métodos estatísticos, calculados com ajuda de software adequado.

### 5.1.2 Otimização Matemática

As equações de regressão foram sujeitas às restrições apresentadas pelas especificações da Petrobras (1998) para fluidos à base de água e argila utilizados na perfuração de poços de petróleo, que são:  $VA \geq 15,0$  cP,  $VP \geq 4,0$  cP e  $LE \leq 1,5 \times VP$ .

A solução simultânea das equações de regressão, sujeitas a estas restrições, foi calculada usando o software MATLAB (6.5). Em termos gráficos, representado em diagrama triangular dos componentes, trata-se de encontrar a intersecção das superfícies de resposta das várias propriedades, sendo possível a determinação da região viável que conduzirá à composições que satisfazem todas as restrições e que são adequadas para produzir fluidos de acordo com as especificações da Petrobras (1998).

## 5.2 Resultados e Discussão

A Tabela 9 apresenta as estatísticas relevantes para análise de variância estatística das propriedades VA, VP, VF e LE para os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com 0,4g, 0,6g e 0,8g do composto polimérico, referente aos resultados apresentados na Tabela 8 (Capítulo 4, item 4.3).

Analisando os parâmetros estatísticos principais, teste F, valor p, coeficiente de múltipla determinação ( $R^2$ ) e coeficiente de múltipla determinação ajustado ( $R^2_A$ ), apresentados na Tabela 9, observa-se que os modelos apresentados para VA, VP e LE, para todas as concentrações de composto polimérico estudadas, são estatisticamente significativos ao nível estipulado (Valor p  $\leq$  nível de significância). Os valores de  $R^2$  e  $R^2_A$  mostram que os modelos para VA, VP e LE não apresentam variabilidades

consideráveis; quanto mais perto da unidade estiver o valor de  $R^2$ , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela 9 – Estatísticas relevantes para análise de variância das variáveis VA, VP, VF e LE.

| Fluidos preparados com a argila aditivada com 0,4g do composto polimérico |                    |         |          |        |         |
|---|--------------------|---------|----------|--------|---------|
| Variáveis   | Modelo             | Teste F | Valor p  | $R^2$  | $R^2_A$ |
| VA  | Quadrático         | 18,6263 | 0,007116 | 0,9588 | 0,9073  |
| VP  | Quadrático         | 8,1728  | 0,03173  | 0,9108 | 0,7999  |
| VF  | Cúbico<br>Especial | 0,3677  | 0,8627   | 0,4238 | 0       |
| LE  | Quadrático         | 17,2418 | 0,0082   | 0,9556 | 0,9002  |
| Fluidos preparados com a argila aditivada com 0,6g do composto polimérico |                    |         |          |        |         |
| Variáveis   | Modelo             | Teste F | Valor p  | $R^2$  | $R^2_A$ |
| VA  | Quadrático         | 10,8597 | 0,0192   | 0,9314 | 0,8456  |
| VP  | Cúbico<br>Especial | 9,6262  | 0,0452   | 0,9506 | 0,8518  |
| VF  | Quadrático         | 0,3161  | 0,8807   | 0,2832 | 0       |
| LE  | Quadrático         | 12,0825 | 0,0158   | 0,9379 | 0,8602  |
| Fluidos preparados com a argila aditivada com 0,8g do composto polimérico |                    |         |          |        |         |
| Variáveis   | Modelo             | Teste F | Valor p  | $R^2$  | $R^2_A$ |
| VA  | Quadrático         | 14,048  | 0,012    | 0,9461 | 0,8788  |
| VP  | Quadrático         | 11,5263 | 0,0172   | 0,9351 | 0,8539  |
| VF  | Cúbico<br>Especial | 1,5746  | 0,3808   | 0,7589 | 0,2769  |
| LE  | Quadrático         | 16,5483 | 0,0088   | 0,9538 | 0,8962  |

Sendo  $R^2$  o coeficiente de múltipla determinação e  $R^2_A$  o coeficiente de múltipla determinação ajustado.

A partir dos resultados experimentais apresentados na Tabela 8 (Capítulo 4, item 4.3), e de acordo com as estatísticas apresentadas na Tabela 9, foram obtidas equações de regressão de acordo com os modelos linear, quadrático e cúbico especial, correlacionando as proporções dos polímeros presentes no composto polimérico com VA, VP, VF e LE (Tabela 10).



Analisando os termos estatisticamente significativos dos modelos matemáticos apresentados na Tabela 10, observa-se que as frações de polímeros possuem efeito sinérgico nos valores de VA, VP, VF e LE. Esse efeito pode ser confirmado pelos dados apresentados na Tabela 8 (Capítulo 4, item 4.3), na qual percebe-se a influência de cada tipo de aditivo nessas propriedades. É importante ressaltar que esses resultados são significativos ao nível de 95% de confiança.

Tabela 10 – Modelos matemáticos codificados para as propriedades, VA, VP, VF e LE, dos fluidos preparados com 2,5% em massa de argila, aditivada com as diferentes concentrações do composto polimérico.

---

Fluidos preparados com a argila aditivada com 0,4g do composto polimérico

---

$$VA = 11,93P_1^* + 5,14P_2^* + 10,51P_3^* + 11,5P_1P_2^* + 10,63P_1P_3^* + 2,67P_2P_3$$

$$VP = 7,2P_1^* + 4,15P_2^* + 6,01P_3^* + 7,63P_1P_2^* + 6,16P_1P_3 + 2,45P_2P_3$$

$$VF = 17,43P_1^* + 17,46P_2^* + 17,48P_3^* - 1,03P_1P_2 + 5,03P_1P_3 + 0,28P_2P_3 - 35,58 \\ P_1P_2P_3$$

$$LE = 4,67P_1^* + 0,98P_2^* + 4,44P_3^* + 3,49P_1P_2^* + 4,61P_1P_3^* + 0,43P_2P_3$$


---

Fluidos preparados com a argila aditivada com 0,6g do composto polimérico

---

$$VA = 13,53P_1^* + 6,97P_2^* + 14,57P_3^* + 11,81P_1P_2 + 10,61P_1P_3 + 0,68P_2P_3 + \\ 42,56P_1P_2P_3$$

$$VP = 8,16P_1^* + 5,63P_2^* + 8,93P_3^* + 7,58P_1P_2 + 5,79P_1P_3 - 0,86P_2P_3 + \\ 24,78P_1P_2P_3$$

$$VF = 16,39P_1^* + 16,21P_2^* + 17,11P_3^* + 4,41P_1P_2 + 2,61P_1P_3 + 0,65P_2P_3 - \\ 20,75P_1P_2P_3$$

$$LE = 5,34P_1^* + 1,26P_2 + 5,54P_3^* + 5,39P_1P_2 + 5,78P_1P_3 + 2,8P_2P_3$$


---

Fluidos preparados com a argila aditivada com 0,8g do composto polimérico

---

$$VA = 14,99P_1^* + 9,06P_2^* + 18,01P_3^* + 15,82P_1P_2^* + 15,71P_1P_3^* + 4,26P_2P_3$$

$$VP = 8,79P_1^* + 6,66P_2^* + 10,13P_3^* + 9,96P_1P_2^* + 8,11P_1P_3^* + 3,86P_2P_3$$

$$VF = 16,23P_1^* + 16,97P_2^* + 16,32P_3^* - 3,18P_1P_2 + 0,30P_1P_3 - P_2P_3 + \\ 29,96P_1P_2P_3$$

$$LE = 6,2P_1^* + 2,34P_2 + 7,83P_3^* + 5,9P_1P_2 + 7,68P_1P_3 + 0,36P_2P_3$$


---

Sendo: P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub> – proporções dos polímeros PAM, CMC BV e CMC AV, respectivamente.

\* Estatisticamente significativos ao nível de 95,0 % de confiança.



Para os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila, aditivada com 0,4g do composto polimérico, os termos estatisticamente significativos nos mostra que, na equação para VA, os polímeros PAM e CMC BV e PAM e CMC AV interagem sinergicamente. O mesmo comportamento, para a propriedade VA, pode ser observado para os fluidos preparados com a argila aditivada com 0,8g do composto polimérico. Na equação de VP, para os fluidos preparados com a argila aditivada com 0,4g de composto polimérico, observa-se que os polímeros PAM e CMC BV interagem sinergicamente, ou seja, contribuem para elevar o valor desta propriedade, enquanto que para os fluidos preparados com a argila aditivada com 0,8g de composto polimérico, observa-se que há sinergia entre os polímeros PAM e CMC BV e PAM e CMC AV. Para a propriedade VF, não há interação sinérgica entre os polímeros que compõem a mistura, apenas os polímeros individuais contribuem para a redução na taxa de filtração. A equação do LE, para os fluidos preparados com a argila aditivada com 0,4g de composto polimérico, também apresenta sinergismo entre os polímeros PAM e CMC BV e PAM e CMC AV. Observa-se também que nenhum dos termos estatisticamente significativos, apresentados na Tabela 10, atua de forma antagônica nas propriedades dos fluidos.

Em todas as equações de regressão obtidas para os modelos, percebe-se a forte influência da PAM ( $P_1$ ) sobre as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos. Contudo, os dados reológicos evidenciaram a ação de cada um dos aditivos e sua influência sobre as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e sobre o volume de filtrado (VF); os polímeros de alta viscosidade (PAM e CMC AV) atuam mais fortemente no aumento das viscosidades, enquanto que o de baixa viscosidade (CMC BV) age na redução das perdas por filtração.

Em resumo, os modelos apresentados na Tabela 9 podem ser considerados como sendo estatisticamente significativos para descrever o comportamento das variáveis estudadas, em função das proporções de polímeros na mistura, visto que o objetivo deste estudo é encontrar a região do diagrama ternário que apresenta composições poliméricas adequadas para a aditivação de bentonitas, possibilitando a obtenção de fluidos de perfuração com propriedades necessárias durante a operação de perfuração.

As Figuras 23, 24 e 25 apresentam as curvas de nível, referentes à projeção das superfícies de resposta, calculadas para os valores de VA, VP, VF e LE, para os fluidos preparados com a argila aditivada com 0,4g, 0,6g e 0,8g do composto polimérico, respectivamente. Nestas figuras, visualiza-se a influência individual de cada polímero sobre as propriedades analisadas, além da influência da concentração dos aditivos poliméricos que compõem a mistura.

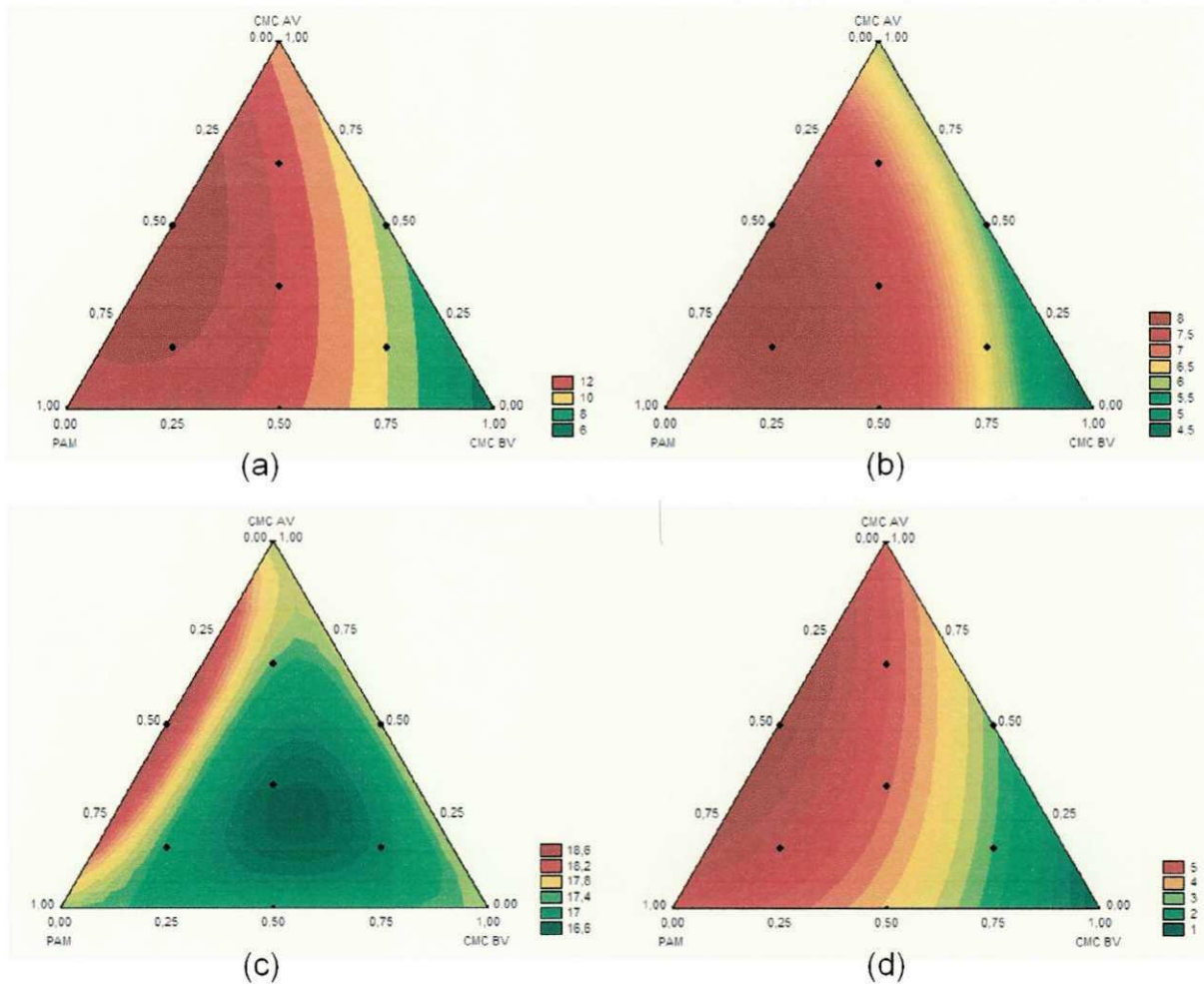


Figura 23 – Superfícies de resposta para os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com 0,4g do composto polimérico para (a) VA, (b) VP, (c) VF e (d) LE.

De acordo com as Figuras 23 (a), 23 (b), 24 (a), 24 (b), 25 (a) e 25 (b), observa-se que os maiores valores de VA e VP encontram-se para as composições localizadas próximas ao vértice referente a PAM, ou seja, que o aumento na fração mássica desse polímero conduz à elevação das

viscosidades, uma vez que polímeros de cadeia muito longa têm como função a viscosificação do sistema (Pereira,2002) e, conseqüentemente, quanto maior a sua concentração no fluido, maior será o aumento nos valores de VA e VP, como observado e discutido no Capítulo 4. O mesmo comportamento pode ser observado para o LE, visto que essa propriedade é dependente da VP dos fluidos. Porém, os fluidos preparados com a argila aditivada com 0,4g de composto polimérico (Figura 23) não atingem os valores especificados pela Petrobras (1998) para uso na perfuração de poços.

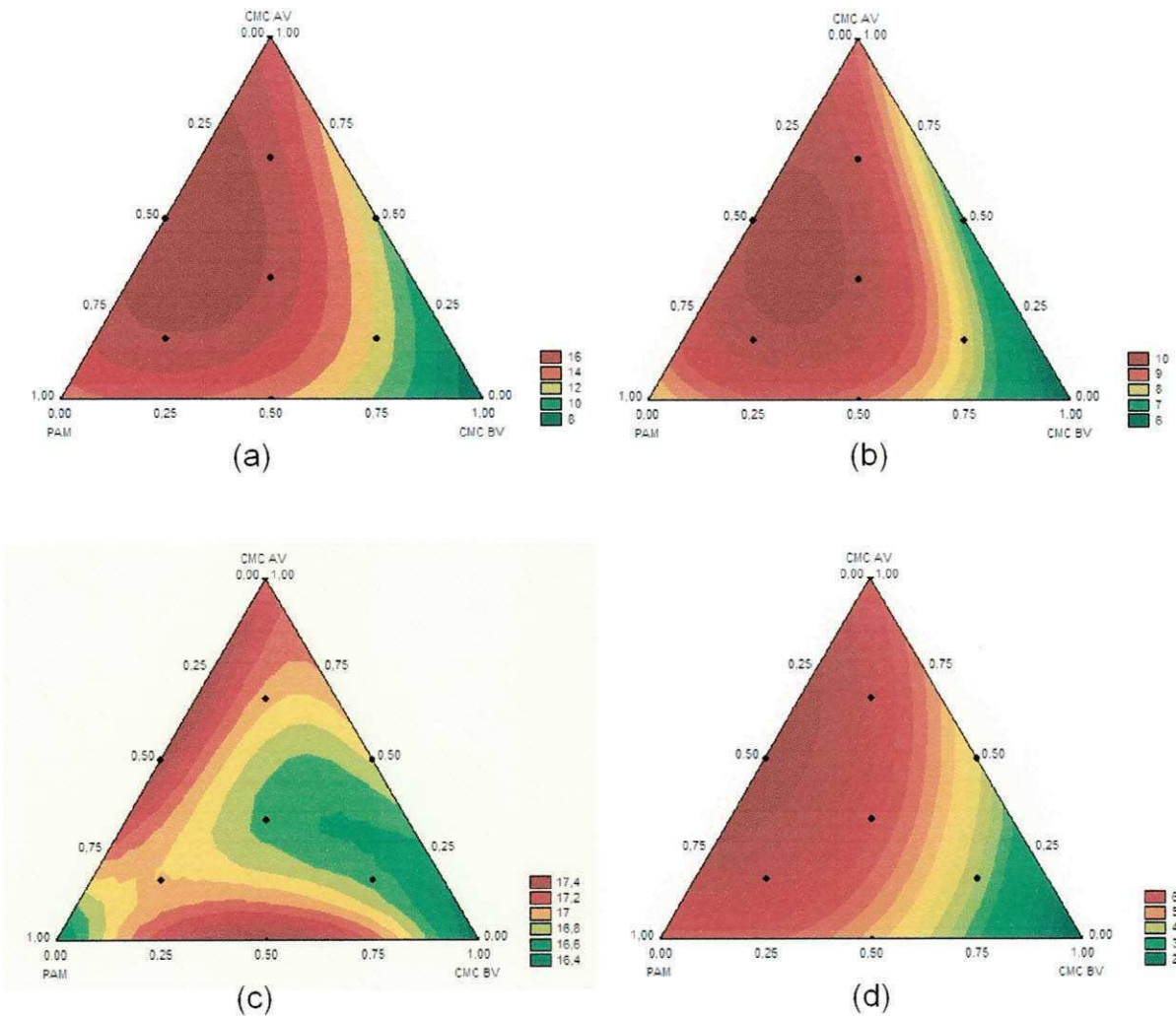


Figura 24 – Superfícies de resposta para os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com 0,6g do composto polimérico para (a) VA, (b) VP, (c) VF e (d) LE.

Para os fluidos preparados com a argila C aditivada com 0,4 g, 0,6g e 0,8g de composto polimérico, em qualquer ponto da superfície de resposta, a VP (Figura 23 (b), 24 (b) e 25 (b)) e o VF (Figura 23 (c), 24 (c) e 25 (c)) dos



fluidos estão de acordo com os limites especificados pela Petrobras (1998). Para as concentrações de 0,4g e 0,6g de composto polimérico, analisando as Figuras 23 (c) e 24 (c), o VF atinge valores mínimos à medida que se observa uma redução na fração mássica de CMC AV-108 e um aumento na porcentagem de CMC BV-111 na composição. Porém, efeito contrário é observado para a concentração de 0,8g de composto polimérico: quanto menor a porcentagem de CMC BV-111 na composição, menor o valor de VF alcançado (Figura 25 (c)). Esse comportamento confirma os dados experimentais (Tabela 8), evidenciando que a mistura de polímeros de diferentes características conduz a definição de composições mais adequadas que atendam às propriedades especificadas para a aplicação em fluidos de perfuração à base de água (Petrobras, 1998).

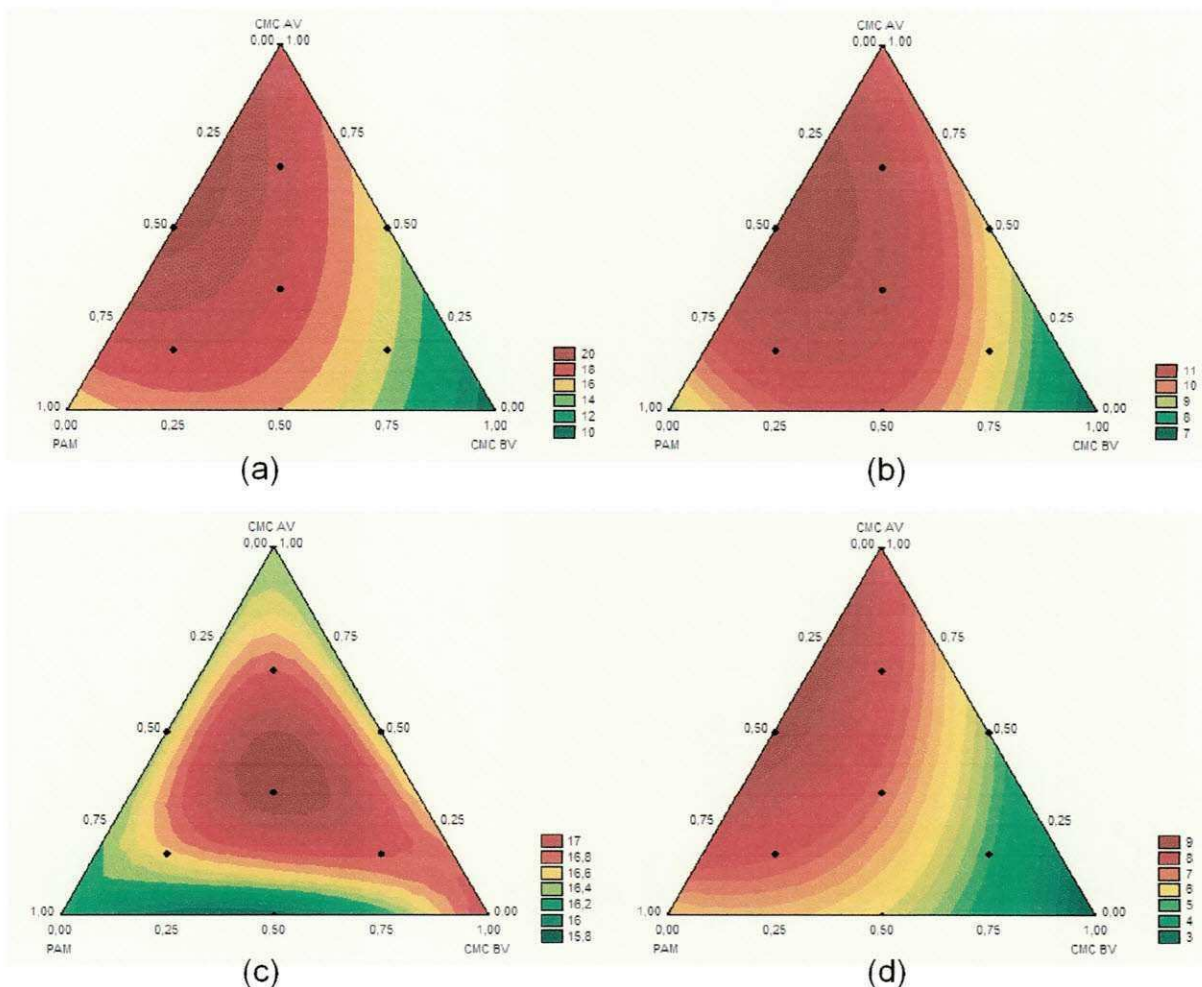


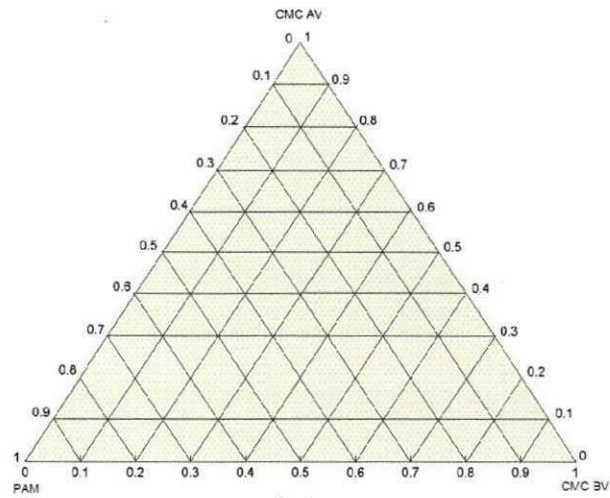
Figura 25 – Superfícies de resposta para os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com 0,8g do composto polimérico para (a) VA, (b) VP, (c) VF e (d) LE.

Uma importante consideração a respeito das superfícies de resposta é a possibilidade de se utilizar otimização gráfica para determinação das misturas adequadas englobando todas as variáveis de interesse envolvidas (Correia et al., 2004).

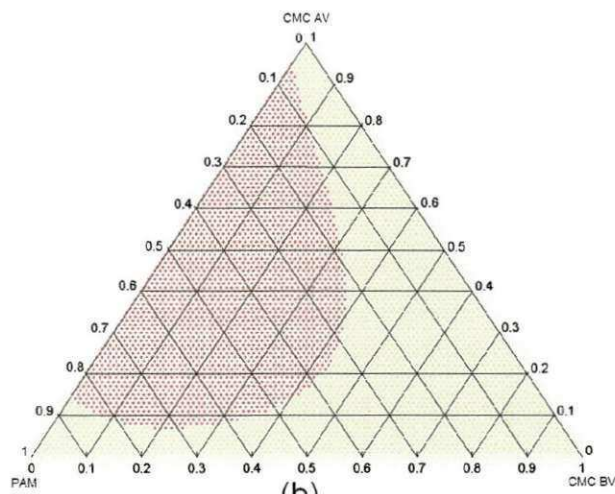
A solução do sistema de inequações formado pelas equações de regressão (Tabela 10) e pelas restrições estabelecidas pela Petrobras (1998), conduziu a composições que, de acordo com os modelos matemáticos escolhidos, são adequadas para produzir fluidos de perfuração que atendam as normas da Petrobras (1998).

A Figura 26 mostra a intersecção das áreas definidas para cada propriedade individual (VA, VP, VF e LE), apresentando a região (região viável, em vermelho) de composições que, possivelmente, atende as normas da Petrobras (1998), ou seja, todas as composições que se encontram na região viável, provavelmente, produzem fluidos de perfuração à base de água e argila aditivada com polímeros que atendem as especificações vigentes (Petrobras, 1998).

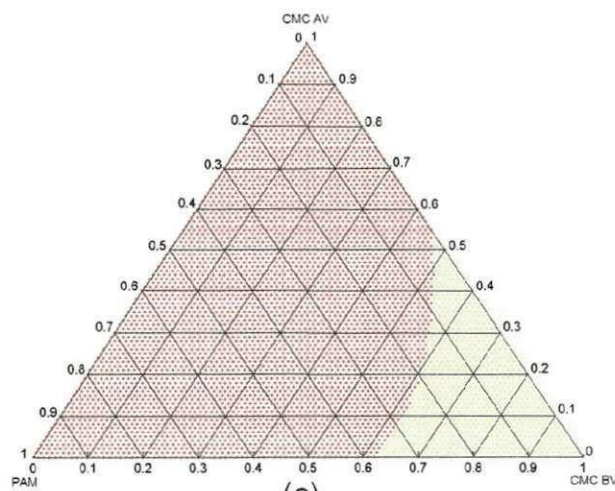
Percebe-se que para os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com 0,4g de composto polimérico não há intersecção entre as propriedades, não sendo possível a obtenção de composições que atendam as especificações da Petrobras (1998) para uso na perfuração de poços. Esse comportamento é esperado, devido a pequena concentração de argila e composto polimérico utilizada no preparo do fluido, embora os valores de VP, VF e LE (Figura 23 (b), (c) e (d)) atendam os limites determinados pela norma (Petrobras, 1998). Com aumento da concentração de composto polimérico (Figura 24 (b) e (c)) é possível a obtenção de uma maior região de composições, no diagrama ternário, que atendam adequadamente às especificações para uso na preparação de fluidos de perfuração à base de água (Petrobras, 1998).



(a)



(b)



(c)

Figura 26 – Interseção das superfícies de resposta de VA, VP, VF e LE, mostrando as composições adequadas para uso em fluidos de perfuração, para os fluidos preparados com a argila aditivada com (a) 0,4g, (b) 0,6g e (c) 0,8g de composto polimérico.

Com o objetivo de validar os modelos e os resultados obtidos com a resolução das equações, foram selecionadas composições, dentro da região viável (região em vermelho), para os fluidos preparados com a argila aditivada com 0,6g (Figura 26 (b)) e 0,8g (Figura 26 (c)) de composto polimérico. A Tabela 11 mostra as composições de teste, os valores preditos pelos modelos e os valores obtidos experimentalmente (valores observados).

Tabela 11 – Composições de teste dos modelos e os respectivos valores preditos e observados.

| Fluidos preparados com a argila aditivada com 0,6g do composto polimérico |                |                |                  |      |      |                     |                    |      |       |                     |  |
|---|----------------|----------------|------------------|------|------|---------------------|--------------------|------|-------|---------------------|--|
| Proporções de polímeros nas composições de teste                          |                |                | Valores preditos |      |      |                     | Valores observados |      |       |                     |  |
| P <sub>1</sub>  | P <sub>2</sub> | P <sub>3</sub> | VA               | VP   | VF   | LE                  | VA                 | VP   | VF    | LE                  |  |
| (%)   | (%)            | (%)            | (cP)             | (cP) | (mL) | (N/m <sup>2</sup> ) | (cP)               | (cP) | (mL)  | (N/m <sup>2</sup> ) |  |
| 20  | 20             | 60             | 15,2             | 9,7  | 16,9 | 5,9                 | 15,3               | 9,5  | 16,5  | 5,8                 |  |
| 70  | 10             | 20             | 16,0             | 9,7  | 16,9 | 6,2                 | 15,0               | 9,3  | 17,1  | 5,8                 |  |
| 60  | 30             | 10             | 15,2             | 9,6  | 17,0 | 5,5                 | 15,0               | 9,5  | 16,5  | 5,4                 |  |
| 40  | 20             | 40             | 16,7             | 10,2 | 16,8 | 5,7                 | 15,0               | 9,5  | 16,2  | 5,5                 |  |
| Fluidos preparados com a argila aditivada com 0,8g do composto polimérico |                |                |                  |      |      |                     |                    |      |       |                     |  |
| Proporções de polímeros nas composições de teste                          |                |                | Valores preditos |      |      |                     | Valores observados |      |       |                     |  |
| P <sub>1</sub>  | P <sub>2</sub> | P <sub>3</sub> | VA               | VP   | VF   | LE                  | VA                 | VP   | VF    | LE                  |  |
| (%)   | (%)            | (%)            | (cP)             | (cP) | (mL) | (N/m <sup>2</sup> ) | (cP)               | (cP) | (mL)  | (N/m <sup>2</sup> ) |  |
| 10  | 20             | 70             | 17,9             | 10,6 | 16,7 | 7,3                 | 19,7               | 11,8 | 16,8  | 7,9                 |  |
| 80  | 10             | 10             | 17,2             | 10,2 | 16,3 | 7,1                 | 17,2               | 9,5  | 16,0  | 7,2                 |  |
| 30  | 60             | 10             | 15,3             | 9,9  | 16,5 | 5,4                 | 16,1               | 10,5 | 15,8  | 5,5                 |  |
| 40  | 20             | 40             | 19,1             | 11,3 | 17,0 | 7,8                 | 19,1               | 11,3 | 17,0  | 7,8                 |  |
| Especificações (Petrobras, 1998)  |                |                |                  |      |      |                     | ≥15,0              | ≥4,0 | ≤18,0 | ≤1,5xVP             |  |

Sendo: P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub> – proporções dos polímeros PAM, CMC BV e CMC AV, respectivamente.

Analisando a Tabela 11 percebe-se que, de acordo com os resultados experimentais obtidos (valores observados), os modelos escolhidos são significativamente eficazes para a previsão dos resultados das propriedades estudadas, com valores experimentais bem próximos dos valores previstos pelos modelos.

### 5.3 Conclusões Parciais

Com os objetivos de: realizar o estudo estatístico dos resultados obtidos com os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com o composto polimérico; encontrar composições, dentro da região viável, que atendam às especificações da Petrobras (1998) para uso em fluidos de perfuração à base de água e validar os modelos matemáticos obtidos para cada propriedade, conclui-se que:

- de acordo com a análise dos parâmetros estatísticos principais, os modelos apresentados para VA, VP, VF e LE, para todas as concentrações de composto polimérico estudadas, são significativos;
- as frações de polímeros individuais na mistura possuem efeito sinérgico nos valores de VA, VP, VF e LE;
- as equações de regressão obtidas para cada variável, nas diferentes concentrações, evidenciam a forte influência da PAM sobre as propriedades estudadas;
- analisando as superfícies de resposta, observa-se que os melhores valores de VA, VP e LE encontram-se para as composições localizadas próximas ao vértice, do diagrama ternário, referente à PAM;
- a solução do sistema de inequações formado pelas equações de regressão e pelas restrições estabelecidas pela Petrobras conduziu a composições que, de acordo com os modelos matemáticos escolhidos, são adequados para produzir fluidos que atendem às normas da Petrobras;
- os fluidos preparados com a argila C aditivada com 0,4g de composto polimérico não atendem as especificações da Petrobras, não sendo possível obter composições que atendam às normas da Petrobras,



devido a pequena concentração de argila e composto polimérico utilizado;

- o aumento na concentração de composto polimérico (0,6g e 0,8g) conduz a uma maior região, no diagrama ternário, de composições com propriedades reológicas (VA, VP e LE) e de filtração (VF) que satisfazem as especificações da Petrobras e
- os ensaios realizados com os fluidos aditivados com as composições de teste garantem a validade dos modelos escolhidos com resultados experimentais bem próximos dos resultados previstos pelos modelos.

Em resumo, os resultados obtidos com os modelos matemáticos escolhidos para as composições poliméricas, quando comparados com os resultados obtidos experimentalmente, mostram-se significativamente eficazes para previsão dos resultados das propriedades estudadas (VA, VA, VF e LE).

---

## Capítulo 6

---

### Conclusões

Com o objetivo de estudar bentonitas aditivadas com polímeros visando sua aplicação em fluidos à base de água para perfuração de poços de petróleo, conclui-se que:

- i) os resultados do comportamento reológico e de filtração apresentados pelos fluidos preparados com as argilas bentoníticas sem aditivação polimérica comprovam a necessidade de melhorar a qualidade das argilas dos jazimentos de Boa Vista, PB para que possam ser utilizadas no preparo de fluidos de perfuração de poços de petróleo;
- ii) unindo características individuais dos polímeros, foi obtido um composto polimérico capaz de corrigir adequadamente a qualidade da argila bentonítica, tornando possível seu uso no preparo de fluidos de perfuração com propriedades que atendem às especificações da Petrobras;
- iii) os resultados apresentados com os fluidos preparados com 2,5% em massa de argila aditivada com o composto polimérico apresentam melhor desempenho na correção/melhoria das propriedades reológicas e de filtração dos fluidos quando comparados aos fluidos preparados com 4,86 % em massa de argila. Esses dados evidenciam que a redução na porcentagem de argila aditivada com polímeros eleva a possibilidade de se obter fluidos que atendam adequadamente às propriedades especificadas para uso na perfuração de poços;
- iv) a utilização da metodologia de misturas permitiu comprovar, por meio das equações de regressão obtidas, que as frações de polímeros individuais na mistura possuem efeito sinérgico, influenciando, portanto, nas propriedades reológicas e de filtração dos fluidos;
- v) o uso da metodologia de misturas e superfícies de resposta é uma ferramenta adequada ao estudo de combinação de matérias-primas poliméricas de características diferentes, possibilitando a obtenção de

um composto polimérico com propriedades adequadas para a aditivação de bentonitas e

- vi) as argilas consideradas de qualidade inferior e que, portanto, são empregadas em aplicações menos nobres, como aglomerantes para areias de fundição, podem, desde que aditivadas com polímeros, ser utilizadas na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Em resumo, a aditivação com compostos poliméricos confere às argilas bentoníticas de qualidade inferior, provenientes de Boa Vista, PB, propriedades reológicas e de filtração adequadas para aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

---

## **Sugestões para Trabalhos Futuros**

---

Abaixo, encontram-se relacionadas algumas perspectivas de estudos futuros, que se dispõem como extensão deste trabalho de dissertação.

1. Avaliar o benefício de se utilizar o CMC de alta viscosidade em substituição ao CMC de baixa viscosidade, visando redução do custo final do fluido pela diminuição do uso de outros redutores de filtrado.
2. Avaliar o desempenho de fluidos preparados com a argila bentonítica aditivada com compostos poliméricos frente à ação de agentes contaminantes, a exemplo dos cloretos de cálcio e magnésio.
3. Substituir a PAM por Goma Xantana, no composto polimérico, visto sua grande aplicação em fluidos à base de água.
4. Avaliar a viabilidade econômica do produto bentonita e polímeros, desenvolvido neste estudo, visando a sua industrialização e comercialização.

---

## Bibliografia

---

- Accioly, C. V., *Uso de Argilas Esmectíticas em Lamas para Execução de Paredes Diafragma*, Dissertação de Mestrado, DEQ/UFPB, Campina Grande, PB, 1994.
- Acquarone, V. M., *Caracterização Reológica de Soluções de CMC: viscoelasticidade e influência de características da molécula*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, 1997.
- Alderman, N. J., *The Rheological Properties of Water-Based Drilling Fluids*, The Royal Society of Chemical Conference, Proceedings of the 3th International Symposium on Chemical in Oil Industry, p. 33 – 49, 1988.
- Amorim, L. V., *Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo*, Tese de Doutorado, CCT, UFCG, Campina Grande – PB, Dezembro de 2003.
- Amorim, L. V., *Carboximetilcelulose – CMC*, Disponível em: <[www.perfuradores.com.br](http://www.perfuradores.com.br)> , Acesso em: 10 de maio de 2006.
- Amorim, L. V., Pereira, E., *Bentonitas da Paraíba: O barro chega a Universidade*. ABAS Informa, São Paulo, v.138, 01 de maio de 2003.
- Amorim, L. V., Viana, J. D., Farias, K. V., Barbosa, M. I. R., Ferreira, H. C., *Estudo Comparativo Entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba*, Revista Matéria, v. 11, n.1, pp. 30 – 40, 2006. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10699>>.
- Barbosa, M.I.R., *Proteção e Reabilitação de Fluidos Hidroargilosos*, Relatório de Estágio Integrado, DEMa/CCT/UFCG, julho de 2004.
- Barbosa, M. I. R., *Desenvolvimento de Aditivos Poliméricos para Formulação*

de Compósitos com Bentonitas, Seminário submetido ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. UAEMa/CCT/UFCG, Novembro de 2005.

Barboza, K. R. A., Estudo de Compostos Poliméricos Para Uso em Fluidos Hidroargilosos, Relatório de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, PIBIC/CNPq/UFCG, Agosto de 2006.

Barboza Filho, A. L., *Carboximetilcelulose de Sódio (CMC): Obtenção, propriedades, características e aplicações*, Palestra proferida no Laboratório de Referência em Dessalinização, LABDES/DEQ/CCT/UFCG, Campina Grande, PB, 2004.

Barros Neto, B., Scarminio, I.E., Bruns, R.E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2º edição, São Paulo: Editora Unicamp, 1996.

Brantly, J. E., *History of Oil Well Drilling*, Gulf Publishing Company, Houston, 1971.

Breen, C., *The characterization and use of polycation-exchanged bentonitas*, Applied Clay Science, 15, 187- 219, 1999.

Burke C.J., Veil, J.A., *Synthentic – Based Drilling Fluids Have Many Environmental Pluses*, Oil & Gás Journal 27, 59-64, 1995.

Caenn, R., Chillingar, G. V., *Drilling Fluids: State of the Art*, Journal of Petroleum Science and Engineering 14, 221-230, 1996.

Campos, L. F. A., *Reologia de Misturas de Argilas Bentoníticas Aditivadas para Obtenção de Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo*, Exame de Qualificação submetido ao Curso de Doutorado em Engenharia de Processos, CCT/UFCG, Campina Grande – PB, Fevereiro de 2006.

- Caraschi, J. C., *Preparação e Caracterização de Carboximetilcelulose a partir de Bagaço de Cana-de-açúcar*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, 1993.
- Correia, S. L., Hotza, D., Segadães, A. M., *Otimização da Resistência Mecânica de Corpos Cerâmicos em Função de Matérias-Primas e Restrições de Propriedades Tecnológicas*, In: *Congresso em Ciência dos Materiais do Mercosul - SULMAT*, Joinville, SC, Setembro de 2004.
- Cornell, J.A., *Experiments with Mixtures-Designs, Models, and the Analysis of Mixtures Data*, 2nd edition, New York: Wiley, 1990.
- Darley, H. C. H., Gray, G. R., *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluid*, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.
- Doherty, W. T., Gills, S., Parsons, C. P., *Drilling Fluids Problems and Treatment in the Gulf Coast*, Proc. API, Prod. Bull 207, 100-109, 1931.
- Farias, K. V., *Influência de Umectante Aniônico na Reologia e Espessura do Reboco de Fluidos Hidroargilosos*, Dissertação de Mestrado DEQ/CCT/UFCG, Campina Grande – PB, Novembro de 2005.
- Ferraz, A.I., *Manual de Engenharia dos Fluidos de Perfuração*, Divisão Magcobar Grupo Oilfield Products Dresser Industries, Inc. Houston, Texas, 1977.
- Getliff, J. e Oliver, J. *Fluido de Perfuração: a Força Vital do Poço*, disponível em <[www.slb.com/seed/pt/watch/mud/char.htm](http://www.slb.com/seed/pt/watch/mud/char.htm)> Acesso em: dezembro de 2002.
- Gomes, C.M., *Avaliação do Comportamento Reológico de Suspensões Cerâmicas Triaxiais Utilizando Abordagem do Delineamento de Misturas*, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2004.

- Gopinath, T.R., Schuster, H.D., Vasconcelos, E. F., *Análise Ambiental dos Arenitos, Associados com Bentonita de Boa Vista, Paraíba*. In: 9º Simpósio de Geologia do Nordeste, Natal 1979.
- Gopinath, T.R., Schuster, H.D., Schuckmann, W.K., *Modelo de Ocorrência e Gênese da Argila Bentonítica de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba*, Revista Brasileira de Geociências 11 (3) 185-192 (1981).
- Gopinath, T.R., Schuster, H.D., Schuckmann, W.K., *Clay Mineralogy and Geochemistry of Continental Bentonite and Their Geological Implications, Boa Vista, Campina Grande, PB*, Revista Brasileira de Geociências 18 (3) 345-352 (1988).
- Gopinath, T.R., Cruz, V. C. A., Freire, J. A., *Estudo Comparativo da Composição Química e as Variedades de Argilas Bentoníticas da Região de Boa Vista, Paraíba*, Revista de Geologia 16 (1) 35-48 (2003).
- Güngör, N., Karaoğlan, S., *Interaction of Polyacrylamide Polymer with Bentonite in Aqueous Systems*, Materials Letters n. 48, p. 168-175, 2001.
- Heller, H., Keren, R., *Anionic Polyacrylamide Polymers Effect on Rheological Behavior of Sodium-Montmorillonite Suspensions*, Soil Sci. Am. J. 66:19-25, 2002.
- Hughes, T. L., Jones, T. G. J., Houwen, O. H., *Chemical Characterization of CMC and Its Relationship to Drilling-Mud Rheology and Fluids Loss*, SPE Drilling and Completion, September, p. 157 – 163, 1993.
- Inyang, H. I., Bae, S., *Polyacrylamide sorption opportunity on interlayer and external pore surfaces of contaminant barrier clays*, Chemosphere 58, 19 – 31, 2005.
- Luckham, P. F., Rossi, S., *The Collidal and Rheological Properties of Bentonite Suspension*, Advances in Colloid and Interface Science 82, 43 – 92, 1999.



- Lummus, J. L., Azar, J. J., *Drilling Fluids Optimization A Practical Field Approach*, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.
- Lummus, J. L., Field, L. J., *Non-Dispersed Polymer Mud – A New drilling Concept*, *Petrol, Eng.*, p 59-65, 1968.
- Montgomery, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 4 th ed., New York: Jonh Wiley & Sons, 1997.
- Oliveira, M. L., *Bentonita*, Disponível em: <[www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br)> , Acesso em: outubro de 2005.
- Oliveira, I.R., Studart, A.R., Pileggi, R.G., Pandolfelli, V.C., *Dispersão e Empacotamento de Partículas, Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*, Fazenda Arte Editorial, São Paulo, p. 30-31, 2000.
- Pedroso, M. A. S., *Modificações de Propriedades Reológicas de Dispersões de Esmeclitas Sódicas*, Dissertação de Mestrado - DEQ/ UFPB, Campina Grande, PB, 1991.
- Pereira, E., O Uso de Inibidores de Argilas como Soluções em Problemas de Sondagem, Conferência proferida durante o XII Encontro de Perfuradores de Poços/XI Simpósio de Hidrogeologia do Nordeste, Anais, Olinda, PE, p. 03-20, 2001.
- Pereira, E., *Química dos Polímeros e Aplicações – Partes I, II, III e IV*, Disponível em: [www.systemmud.com.br](http://www.systemmud.com.br), Acesso em: julho de 2002.
- Pefferkom, E., *Polyacrylamide at Solid/Liquid Interfaces*, *Journal of Colloid and Interface Science* 216, 197–220, 1999.
- Pessoa, L. T. G., Barboza Filho, A. L., *Carboximetilcelulose – Correlações entre estrutura molecular e propriedades reológicas em sistemas aquosos*. In: I

Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo – SP, Novembro de 1991, pp 545 – 551.

Petrobras, *Viscosificante para Fluido de Perfuração a Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo*, Especificação, N-2604, 1998.

Petrobras, *Argila ativada para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo*, Método, N-2605, 1998a.

Sadicoff, B. L., Brandão, E. M., Lucas, E. F., Amorim, M. C. V., *Copolimerização Micelar de Poli(Acrilamida-g-Óxido de Propileno): Avaliação Reológica e Caracterização de suas Soluções*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 2, p. 41-50, 2001.

Schabbach, L.M., Oliveira, A.P.N., Fredel, M.C., Hotza, D., American Ceramic Society Bulletin, v.82, p.47-50, 2003.

Serra, A. C. S., *A Influência de Aditivos de Lama de Perfuração Sobre as Propriedades Geoquímicas de Óleos*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ/CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro, Agosto de 2003.

Somasundaran, P.; Healy, T.W.; Fuerstenau, D.W., *The Aggregation of Colloidal Alumina Dispersion by Adsorbed Surfactant Ions*, Journal of Colloid and Interface Science n. 22, v. 6, p. 599-605, 1996.

Souza Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, v. 2, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1992.

Stefan, P., *Métodos de Ensaio de Argilas e Bentonitas para Fluidos de Perfuração*, Cerâmica 12 (47/48), 266, 1966.

Strickland, R., *Drilling Fluid Additives for Bentonite Drilling Fluids*, National Driller, v25 i4 p68(2), 2004.

- Sueyoshi, K.H., *Propriedades Coloidais e Reológicas de Suspensões de Bentonita Aditivadas com Poliacrilamida e Cloreto de Sódio*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1994.
- Thomas, J. E. e Colaboradores, *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Editora Interciência, Rio de Janeiro, Petrobras, 2001.
- Valenzuela Díaz, F. R., *Zeólitas e Argilas na Indústria do Petróleo*, Curso promovido pela Pós-graduação em Engenharia Química/CCT/UFCG, Campina Grande – PB, Março de 2003.
- Viana, J. D., *Estudo de Diferentes Processos de Troca de Cátions em Misturas Binárias de Argilas Bentoníticas*, Dissertação de Mestrado, UAEMA/CCT/UFCG, Campina Grande – PB, Fevereiro de 2006.
- Yang, M., *The rheological behavior of polyacrylamide solution II. Yield stress* Polymer Testing 20, 635–642. Material Behavior, 2001.