



**Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Doutorado em Engenharia de Processos**

Tese de Doutorado

**COMPOSIÇÕES DE ARGILAS BENTONÍTIICAS PARA
UTILIZAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE
PETRÓLEO**

Lizandra Fernanda Araújo Campos

Campina Grande, PB

Abril - 2007

**Composições de Argilas Bentoníticas para Utilização em Fluidos de
Perfuração de Poços de Petróleo**

Lizandra Fernanda Araújo Campos

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de Concentração: Materiais

Prof. Heber Carlos Ferreira, Dr.

Orientador

Pesquisadora Luciana Viana Amorim, Dra.

Orientadora

Campina Grande, PB
Abril de 2007

**Composições de Argilas Bentoníticas para Utilização em Fluidos de
Perfuração de Poços de Petróleo**

Lizandra Fernanda Araújo Campos

Tese aprovada em:

PROF. HEBER CARLOS FERREIRA, Dr., UAEMa/UFCG
Orientador

PESQUISADORA LUCIANA VIANA AMORIM, Dra, ANP/UFCG
Orientadora

PROF. FLÁVIO LUIZ HONORATO DA SILVA, Dr., UAEQ/UFCG
Examinador Interno

PROF. FRANCISCO ROLANDO VALENZUELA DÍAZ, Dr., USP
Examinador Externo

PROF. GELMIRES DE ARAÚJO NEVES, Dr., UAEMa/UFCG
Examinador Interno

PROF^a. LISIANE NAVARRO DE LIMA SANTANA, Dra, UAEMa/UFCG
Examinadora Interna

PROF^a. ROSÂNGELA BALABAN GARCIA, Dra, UFRN
Examinadora Externa

A **Darci** e **Fernando**, meus pais

A **Lucila**, **Vinícius** e **Fillipe**, meus irmãos

A **Lucas** e **Guilherme**, meus filhos

Agradecimentos

Eis que chegou o momento de expressar sinceros agradecimentos às pessoas que estiveram ao meu lado, me oferecendo coragem e alegria.

Aos meus pais, Darci e Fernando, os mais profundos agradecimentos por suas sábias lições de perseverança, pelo amor e apoio constante em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos, Lucila, Vinícius e Fillipe pela atenção, amor, carinho e cuidados dedicados aos meus filhos na minha ausência, cooperação indispensável para realização deste trabalho.

Aos meus filhos, Lucas e Guilherme, que trazem tanta luz e felicidade para minha vida, um amor especial.

Ao Prof. Heber sou imensamente grata pela dedicada orientação da tese, pelos ensinamentos que me transmitiu, pelas oportunidades que sempre me ofereceu e pela amizade. Agradeço, sobretudo, o privilégio de ter sua orientação em todos os meus trabalhos nestes dez anos de convivência acadêmica.

A Luciana Amorim, agradeço pelo incentivo, pela importante colaboração na discussão do trabalho, pelas proveitosas idéias e sugestões.

A Josiane e Klevson pela valiosa colaboração na parte experimental deste trabalho.

A todos que fazem o LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização, meus sinceros agradecimentos pela presteza a Juliana, Weruska, Bira, Jorge, Kelly, Sidnei, Suelene e Nilton, em especial ao Prof.

Kepler por disponibilizar o laboratório viabilizando o desenvolvimento da parte experimental desta tese.

Aos colegas de turma Tânia, Divanira, Ilza, Mércia, Arleide, Wilma, Marina, Romualdo e aos colegas do laboratório Alice, André, Kássie, Ingrid e Junior agradeço pelo convívio, pelos momentos de descontração, pela solidariedade, presteza e pela amizade compartilhadas todo esse tempo.

À Coordenação do Doutorado em Engenharia de Processos e aos professores da pós-graduação pela contribuição à minha formação profissional.

Aos Professores Gelmires e Lisiane pelo apoio e constante incentivo e pelas sugestões que muito contribuíram para esta forma final da tese.

Ao Prof. Flávio pelos ensinamentos e pelo auxílio na discussão dos resultados estatísticos deste trabalho.

À Empresa BUN – Bentonit União Nordeste pelo fornecimento da amostra de argila bentonítica. À Empresa Denver Indústria e Comércio Ltda., pelo fornecimento das amostras de aditivos poliméricos.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A Deus, que colocou todas essas pessoas no meu caminho e me deu forças para vencer todos os obstáculos.

Há muito mais a quem agradecer... A todos aqueles que, embora não nomeados, me brindaram com seus inestimáveis apoios e contribuições em distintos momentos e por suas presenças afetivas, o meu reconhecido e carinhoso muito obrigado!

Todos vocês são co-autores deste trabalho.

*"Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende."
(Leonardo da Vinci)*

Resumo

Composições de Argilas Bentoníticas para Utilização em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo

Lizandra Fernanda Araújo Campos

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar composições das argilas bentoníticas disponíveis nos jazimentos do município de Boa Vista, PB, visando potencializar a utilização das argilas de qualidade inferior em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Para tanto, foram selecionadas três amostras de argilas bentoníticas naturais (Argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo) e uma de argila industrializada sódica (Argila Brasgel PA), utilizada como referência, provenientes de Boa Vista, PB. Por meio do delineamento de misturas, da metodologia de superfície de resposta e da otimização gráfica estudou-se as propriedades de viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com composições das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo. Os resultados possibilitaram delimitar uma gama de composições que tornam viável a obtenção de fluidos com propriedades satisfatórias e potencializam o uso das argilas de qualidade inferior (Argilas Bofe e Verde-lodo). Avaliou-se a influência de diferentes teores de carbonato de sódio e processos de mistura nas propriedades de VA, VP e VF das dispersões preparadas com as composições estudadas, concluindo-se que dependendo da proporção das argilas presente na composição, esses parâmetros favorecem ou não a melhoria das propriedades. O processo em que a mistura das argilas é realizada após transformação das argilas individuais em sódicas, em todos os teores de carbonato de sódio utilizados, potencializa o uso das argilas Bofe e Verde-lodo e minimiza o uso da argila Chocolate, considerada de melhor qualidade. Foi avaliada a ação de aditivos poliméricos na proteção e recuperação de VA, VP e VF das dispersões preparadas com as composições VB (66,7% de Verde-lodo + 33,3% de Bofe) e BCV (66,7% de Bofe + 16,7% de Chocolate + 16,7% de Verde-lodo). Os resultados mostraram que é possível a obtenção de fluidos resistentes à ação de agentes de degradação. O estudo desenvolvido com as composições das argilas poderá trazer inúmeros benefícios aos mineradores e indústria beneficiadora das argilas de Boa Vista, como também ao setor do petróleo, visto a possibilidade do uso das argilas de qualidade inferior, disponíveis em maior quantidade nos jazimentos, em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Palavras-chave: Reologia, delineamento de misturas, aditivos poliméricos.

Abstract

Bentonite Clays Compositions for Use Drilling Fluids of Oil Well

Lizandra Fernanda Araújo Campos

This work has a objective to study bentonite clays compositions that make possible the uses of low quality clays available in deposits of Boa Vista, PB, for use in drilling fluids of oil well. For this purpose, three samples of natural bentonite clays (Bofe, Chocolate and Verde-lodo clays) and one industry sample (Brasgel PA clay), used as reference, were selected of Boa Vista, PB. Through of the mixture design, methodology of response surfaces and optimization graphic was studied the apparent (VA) and plastic (VP) viscosities and water loss (VF) of dispersions prepared with clays compositions. The results allowed to delimit a range of Bofe, Chocolate and Verde-lodo clays compositions, that viability of blendings with properties according to actually standards for drilling fluids oil well applications and make possible the use of low quality clays (Verde-lodo and Bofe clays). Was evaluated influence of the different addition of sodium carbonate and mixtures processes in properties VA, VP and VF of dispersions prepared with clays compositions and depending of the clays composition, improvement or no the properties. The mixture process of clays is accomplished after transformation of the individual clays in sodic, in all amounts of sodium carbonate used, make possible the use of Bofe and Verde-lodo clays and minimizes the use of Chocolate clay, the best quality. The polymers additives study the protection and recovery of VA, VP and VF of dispersions prepared with compositions VB (66,7% of Verde-lodo + 33,3% of Bofe) and BCV (66,7% of Bofe + 16,7% of Chocolate + 16,7% of Verde-lodo). The results making possible the fluid resistant to action of degradation agents. The study of compositions clays will get innumerable useful benefits to Boa Vista mining, the industry and the petroleum sector, possibility the use of low quality clays, available in bigger amounts in deposits, for use in drilling fluids of oil well.

Key-words: Rheology, mixture design, polymeric additives.

Sumário

Capítulo 1

Introdução.....	1
1.1 Justificativa.....	3
1.2 Objetivos Geral e Específicos.....	4

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Fluidos de Perfuração.....	5
2.1.1 Funções dos Fluidos de Perfuração.....	7
2.2. Reologia e Tixotropia dos Fluidos de Perfuração.....	7
2.3 Argilas Bentoníticas.....	9
2.3.1 Estrutura.....	9
2.3.2 Hidratação.....	11
2.4 Bentonitas das Jazidas de Boa Vista, PB.....	13
2.4.1 Estudos Realizados com Argilas de Boa Vista, PB, Visando seu Uso como Agente Viscosificante e Tixotrópico para Fluidos de Perfuração.....	15
2.5. Estudos Realizados com Misturas de Argilas Bentoníticas.....	17
2.6 Aditivações Poliméricas Visando a Melhoria das Propriedades Reológicas dos Fluidos de Perfuração.....	18
2.7 Efeito dos Sais nos Fluidos de Perfuração.....	21
2.8. Planejamento e Otimização de Experimentos.....	25
2.8.1 O Uso do Delineamento de Misturas.....	25
2.8.2 Metodologia do Delineamento de Misturas.....	27
2.8.3 Metodologia de Superfície de Resposta.....	31
2.8.3.1 Modelos de Regressão.....	32
2.8.4 Fundamentos de Otimização.....	33
2.8.5 Solução de Problemas de Otimização.....	34
2.8.5.1 Otimização Gráfica.....	34

Capítulo 3

Etapa Experimental.....	37
3.1 Introdução.....	37

3.2 Materiais.....	37
3.2.1 Argilas Bentoníticas.....	37
3.2.2 Aditivos.....	37
3.2.2.1 Aditivo Primário.....	38
3.2.2.2 Aditivos Secundários.....	38
3.2.2.3 Aditivos Terciários.....	38
3.3 Métodos.....	38
3.3.1 Preparação das Amostras.....	40
3.3.2 Ensaios de Caracterização.....	40
3.3.2.1 Caracterização Física.....	40
3.3.2.1.1 Teor de Umidade.....	40
3.3.2.1.2 Análise Granulométrica por Difração de Laser.....	40
3.3.2.1.3 Capacidade de Troca de Cátions (CTC).....	41
3.3.2.1.4 Área Específica.....	41
3.3.2.2 Caracterização Mineralógica.....	41
3.3.2.2.1 Análise Química.....	41
3.3.2.2.2 Análises Térmicas.....	42
3.3.2.2.3 Difração de Raios X.....	42
3.3.3 Delineamento de Misturas.....	42
3.3.4 Parâmetros de Aditivação das Composições.....	43
3.3.4.1 Processo A - Misturas das Argilas Naturais e Transformação das Composições em Sódicas.....	44
3.3.4.2 Processo B - Misturas das Argilas Naturais Após Transformação das Argilas Individuais em Sódicas....	44
3.3.5 Preparação das Dispersões.....	44
3.3.6 Estudo Reológico.....	45
3.3.7 Estudo Estatístico.....	45
3.3.8 Otimização Matemática.....	46
3.3.9 Seleção das Misturas.....	47
3.3.10 Tratamentos de Degradação.....	47
3.3.11 Tratamentos de Proteção e Recuperação.....	48

Capítulo 4

Resultados e Discussão.....	50
4.1 Introdução.....	50
4.2 Caracterização Física.....	50
4.2.1 Teor de Umidade.....	50
4.2.2 Análise Granulométrica.....	51
4.2.3 Capacidade de Troca de Cátions.....	54
4.2.4 Área Específica.....	54
4.3 Caracterização Mineralógica.....	55
4.3.1 Composição Química.....	55
4.3.2 Análise Térmica.....	57
4.3.3 Difração de Raios X.....	60
4.4 Comportamento Reológico.....	63
4.5. Delineamento de Misturas – Estudo Estatístico.....	74
4.5.1 Superfícies de Resposta.....	79
4.5.2 Otimização Gráfica para Obtenção de Fluidos com Propriedades Reológicas Adequadas.....	88
4.5.3 Validação dos Modelos.....	99
4.6 Tratamentos de Degradação.....	101
4.7 Tratamentos de Proteção e Recuperação.....	107
4.7.1 Composição VB (66,7%+33,3%).....	108
4.7.2 Composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%).....	117
4.7.3 Análise Conjunta dos Tratamentos de Proteção e Recuperação.....	127

Capítulo 5

Conclusões.....	129
5.1 Caracterização Física e Mineralógica.....	129
5.2 Comportamento Reológico.....	129
5.2.1. Delineamento de Misturas.....	130
5.3 Tratamentos de Degradação, Proteção e Recuperação.....	131
5.4 Conclusão Geral.....	132
Perspectivas para Futuros Trabalhos.....	134
Bibliografia.....	135

Simbologia e Abreviaturas

Lista de Símbolos

AD1 - Agente de degradação 1 - CaSO_4

AD2 - Agente de degradação 2 - NaCl

AD3 - Agente de degradação 3 - $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$

AD4 - Agente de degradação 4 - $\text{CaSO}_4 + \text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$

b = Coeficientes das equações de regressão

B – Proporção da argila Bofe

BCV – Composição formulada com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo

BV – Composição formulada com as argilas Bofe e Verde-lodo

C – Proporção da argila Chocolate

ε_i - Erro experimental

$F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ – Razão entre o teste F calculado e o teste F tabelado

i, j, k - Constantes

L_{300} – Leitura no viscosímetro Fann a 300 rpm

L_{600} – Leitura no viscosímetro Fann a 600 rpm

m – Parâmetro de espaçamento no arranjo simplex

q – Quantidade de componentes na composição

R^2 - Coeficiente de múltipla determinação

Teste F - Parâmetro estatístico

V – Proporção da argila Verde-lodo

VA - Viscosidade aparente

Valor p – Parâmetro estatístico

VP - Viscosidade plástica

VF - Volume de filtrado

x = Proporção dos componentes na mistura.

Y = Estimativa da resposta VA, VP e VF

Lista de Abreviaturas

AE - Área Específica

ANP – Agência Nacional de Petróleo
API - *American Petroleum Institute*
ATD – Análise térmica diferencial
ATG – Análise termogravimétrica
BET – Método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller
BUN – Bentonit União Nordeste
CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCT – Centro de Ciências e Tecnologia
CMC - Carboximetilcelulose
CMC AV - Carboximetilcelulose de alta viscosidade
CMC BV - Carboximetilcelulose de baixa viscosidade
CMC MV - Carboximetilcelulose de média viscosidade
CTC - Capacidade de troca de cátions
DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral
DP – Grau de polimerização
DS – Grau de substituição
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização
LAM - Laboratório de Análises Minerais
MSR - Metodologia de Superfície de Resposta
pH - Potencial Hidrogeniônico
UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UAEQ – Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
UFPB – Universidade Federal da Paraíba
UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
USP – Universidade de São Paulo

Lista de Tabelas

Tabela 3.1.	Composições obtidas através do planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado.....	43
Tabela 4.1.	Teor de umidade das amostras de argilas naturais e industrializada.....	51
Tabela 4.2.	Análises granulométricas das amostras de argilas naturais e industrializada.....	51
Tabela 4.3.	Capacidade de Troca de Cátions das amostras de argilas naturais e da argila industrializada.....	53
Tabela 4.4.	Área específica das amostras de argilas naturais e da argila industrializada.....	55
Tabela 4.5.	Composição química das amostras de argilas naturais e da argila industrializada.....	56
Tabela 4.6.	Designação dos parâmetros reológicos.....	64
Tabela 4.7.	Parâmetros reológicos das dispersões preparadas com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A e B de mistura e aditivadas com 75 meq/100g de argila de Na ₂ CO ₃	65
Tabela 4.8.	Parâmetros reológicos das dispersões preparadas com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A e B de mistura e aditivadas com 100 meq/100g de argila de Na ₂ CO ₃	67
Tabela 4.9.	Parâmetros reológicos das dispersões preparadas com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A e B de mistura e aditivadas com 125 meq/100g de argila de Na ₂ CO ₃	69
Tabela 4.10.	Parâmetros reológicos das dispersões preparadas com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A e B de mistura e aditivadas com 150 meq/100g de argila de Na ₂ CO ₃	71
Tabela 4.11.	Equações correlacionando os valores de VA, VP e VF com as frações mássicas das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo para todas as condições de aditivação.....	75

Tabela 4.12.	Estadísticas relevantes para análise de variância das variáveis VA, VP e VF para todas as condições de aditivção.....	77
Tabela 4.13.	Resultados dos testes de falta de ajuste para as variáveis estudadas.....	78
Tabela 4.14.	Composições utilizadas nos testes dos modelos e os respectivos valores observados e previstos de VA, VP e VF.....	100
Tabela 4.15.	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de degradação.....	103
Tabela 4.16.	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de degradação.....	106
Tabela 4.17.	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.....	112
Tabela 4.18.	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC MV.....	113
Tabela 4.19.	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.....	114
Tabela 4.20.	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.....	122
Tabela 4.21.	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC MV.....	123
Tabela 4.22.	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.....	124

Lista de Figuras

Figura 2.1.	Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita.....	10
Figura 2.2.	Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita.....	10
Figura 2.3.	Hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.....	12
Figura 2.4.	(a) Espaço experimental para processos com três variáveis independentes; (b) Superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3; (c) Curvas de nível dessa superfície de resposta.....	29
Figura 2.5.	Arranjos simplex para três componentes (a) sem e (b) com ponto no centróide.....	30
Figura 3.1.	Sistema ternário Bofe, Chocolate, Verde-lodo, mostrando o triângulo das matérias-primas e os pontos simplex.....	39
Figura 3.2.	Fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho.....	43
Figura 4.1.	Análises granulométricas das argilas (a) Bofe e (b) Chocolate...	52
Figura 4.2.	Análises granulométricas das argilas (a) Verde-lodo e (b) Brasgel PA.....	53
Figura 4.3.	Termogramas das argilas naturais (a) Bofe e (b) Chocolate.....	58
Figura 4.4.	Termogramas das argilas (a) Verde-lodo e (b) Brasgel PA.....	59
Figura 4.5.	Difratogramas das argilas (a) Bofe e (b) Chocolate secas a 60°C e tratadas com etileno glicol respectivamente.....	61
Figura 4.6.	Difratogramas das argilas (a) Verde Lodo e (b) Brasgel PA secas a 60°C e tratadas com etileno glicol respectivamente.....	62
Figura 4.7.	VA1, VP1, VF1 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.....	66
Figura 4.8.	VA2, VP2, VF2 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.....	66
Figura 4.9.	VA3, VP3, VF3 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.....	68
Figura 4.10.	VA4, VP4, VF4 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.....	68
Figura 4.11.	VA5, VP5, VF5 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.....	70

Figura 4.12.	VA6, VP6, VF6 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.....	70
Figura 4.13.	VA7, VP7, VF7 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.....	72
Figura 4.14.	VA8, VP8, VF8 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.....	72
Figura 4.15.	Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para (a) VA1, (b) VP1 e (c) VF1, calculadas a partir dos modelos linear, cúbico especial e quadrático respectivamente.....	80
Figura 4.16.	Projeções das superfícies de respostas e curvas de nível para (a) VA2, (b) VP2 e (c) VF2, calculadas a partir dos modelos quadráticos.....	81
Figura 4.17.	Projeções das superfícies de respostas e curvas de nível para (a) VA3, (b) VP3 e (c) VF3, calculadas a partir dos modelos quadráticos.....	82
Figura 4.18.	Projeções das superfícies de respostas e curvas de nível para (a) VA4, (b) VP4 e (c) VF4, calculadas a partir dos modelos cúbico especial, linear e quadrático respectivamente.....	83
Figura 4.19.	Projeções das superfícies de respostas e curvas de nível para (a) VA5, (b) VP5 e (c) VF5, calculadas a partir dos modelos quadráticos.....	84
Figura 4.20.	Projeções das superfícies de respostas e curvas de nível para (a) VA6, (b) VP6 e (c) VF6, calculadas a partir dos modelos linear, quadrático e cúbico especial respectivamente.....	85
Figura 4.21.	Projeções das superfícies de respostas e curvas de nível para (a) VA7, (b) VP7 e (c) VF7, calculadas a partir dos modelos quadráticos.....	86
Figura 4.22.	Projeções das superfícies de respostas e curvas de nível para (a) VA8, (b) VP8 e (c) VF8, calculadas a partir dos modelos cúbico especial, quadrático e cúbico especial respectivamente..	87
Figura 4.23.	Intersecção das superfícies de respostas de (a) VA1, VP1 e VF1 e (b) VA2, VP2 e VF2, mostrando a gama de composições adequadas para uso como fluidos de perfuração à base de água (região viável, em cinzento).....	89
Figura 4.24	Intersecção das superfícies de respostas de (a) VA3, VP3 e VF3 e (b) VA4, VP4 e VF4, mostrando a gama de composições adequadas para uso como fluidos de perfuração à base de água (região viável, em cinzento).....	90

Figura 4.25.	Intersecção das superfícies de respostas de (a) VA5, VP5 e VF5 e (b) VA6, VP6 e VF6, mostrando a gama de composições adequadas para uso como fluidos de perfuração à base de água (região viável, em cinzento).....	91
Figura 4.26.	Intersecção das superfícies de respostas de (a) VA7, VP7 e VF7 e (b) VA8, VP8 e VF8, mostrando a gama de composições adequadas para uso como fluidos de perfuração à base de água (região viável, em cinzento).....	92
Figura 4.27.	Quantidade máxima calculada da argila Chocolate em composições de Chocolate e Bofe que satisfazem às restrições da Petrobras para todos os parâmetros de aditivação estudados.....	97
Figura 4.28.	Quantidade máxima calculada da argila Bofe em composições de Bofe e Chocolate que satisfazem às restrições da Petrobras para todos os parâmetros de aditivação estudados.....	98
Figura 4.29.	Quantidade máxima calculada da argila Verde-lodo em composições de Bofe, Chocolate e Verde-lodo que satisfazem às restrições da Petrobras para todos os parâmetros de aditivação estudados.....	98
Figura 4.30.	Propriedades reológicas, VA, VP e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de degradação.....	104
Figura 4.31.	Propriedades reológicas, VA, VP e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de degradação.....	106
Figura 4.32.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção com o CMC BV.....	115
Figura 4.33.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de recuperação com o CMC BV.....	115
Figura 4.34.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção com o CMC MV.....	115
Figura 4.35.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de recuperação com o CMC MV.....	116
Figura 4.36.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da	

	composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção com o CMC AV.....	116
Figura 4.37.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de recuperação com o CMC AV.....	116
Figura 4.38.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção com o CMC BV.....	125
Figura 4.39.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de recuperação com o CMC BV.....	125
Figura 4.40.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção com o CMC MV.....	125
Figura 4.41.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de recuperação com o CMC MV.....	126
Figura 4.42.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção com o CMC AV.....	126
Figura 4.43.	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de recuperação com o CMC AV.....	126

Capítulo 1

Introdução

As argilas bentoníticas do município de Boa Vista, PB são naturalmente policatiônicas, formam depósitos de argilas tipicamente coloridas e são largamente empregadas como agente tixotrópico em fluidos à base de água utilizados na perfuração de poços de petróleo.

Até a década de 60, o Brasil importava toda a bentonita utilizada em fluidos de perfuração. Hoje, as jazidas de Boa Vista, PB tornam o país praticamente auto-suficiente em argilas bentoníticas, sendo responsável por 88% de toda a produção de argila bruta e beneficiada do Brasil (Oliveira, 2004).

Quarenta anos após a sua descoberta, o processo de exploração das jazidas de argilas de Boa Vista, PB, torna-se cada vez mais intenso e, em virtude do processo de industrialização, as variedades de melhor qualidade já foram extraídas e atualmente não são mais encontradas.

Recentes estudos realizados por Amorim (2003), mostraram que as argilas naturais, tratadas com Na_2CO_3 , provenientes das jazidas de Boa Vista, PB e muitas das argilas industrializadas não atingem os limites mínimos de viscosidades aparente e plástica especificados pela Petrobras (1998) para uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água. Esta observação, aliada à caracterização mineralógica das amostras estudadas, indica que as argilas atualmente disponíveis para exploração têm qualidade inferior à das argilas quando da sua descoberta.

Segundo mineradores das jazidas de Boa Vista, PB, a reserva da argila Chocolate considerada de boa qualidade é suficiente para o abastecimento até os próximos cinco anos. Algumas argilas, consideradas de qualidade inferior, podem ser encontradas em grande quantidade como as argilas denominadas de Bofe (argila de cor creme) e Verde-lodo (argila de cor verde escura) (Amorim, 2004).

Tendo em vista este problema, observa-se que já há uma tendência, por parte dos mineradores da região, no sentido de controlar o fornecimento de

argilas de melhor qualidade. Atualmente, são fornecidas aos compradores composições constituídas de aproximadamente 50% de argilas de boa qualidade e 50% das de qualidade inferior. As empresas beneficiadoras de maior porte procuram negociar a compra das argilas na quantidade determinada pelos mineradores, mas exigem que a mercadoria seja vendida separadamente, provavelmente para desprezar as variedades de qualidade inferior (Amorim, 2004).

Em geral, a formulação das argilas utilizadas na preparação dos fluidos de perfuração à base de água e argila corresponde a composições de argilas aditivadas utilizadas em proporções distintas para a composição de um fluido que deve atender inúmeros requisitos no processo de perfuração de poços de petróleo. As principais razões para a utilização de mais de uma argila na composição do fluido é a possibilidade de combinar as propriedades de duas ou mais matérias-primas com características diferentes para a obtenção de um fluido que possua um conjunto de propriedades adequadas, sendo de grande importância que a proporção entre as argilas constituintes do mesmo seja definida com critério.

Apesar da importância da questão, até o momento, na literatura são encontrados poucos dados relativos ao estudo de composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração.

Com o intuito de melhorar o desempenho dos fluidos de perfuração, vários trabalhos foram realizados visando o uso de polímeros como otimizadores de formulações dos fluidos de perfuração, com destaque para os fluidos à base de bentonita e água. A aditivação de dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, com diferentes tipos de carboximetilcelulose (CMC) pode ser de grande utilidade para otimizar os fluidos de perfuração, dependendo das condições de campo, ou seja, tipo de formação geológica a ser perfurada e tipo de contaminante proveniente das águas utilizadas no preparo do fluido e/ou das formações geológicas (Amorim, 2003).

Dentre diversas técnicas de análises de composições e planejamentos experimentais, o uso do delineamento de misturas vem crescendo continuamente, despertando interesse, não só nas universidades, como também na indústria. Isso porque muitos materiais são formados pela mistura de vários componentes e as propriedades do produto manufaturado dependem

das proporções dos componentes na formulação. Este tipo de ferramenta tem sido utilizada com enorme sucesso em inúmeros processos industriais, nas mais diferentes áreas da engenharia para o desenvolvimento e otimização de produtos. O delineamento de misturas é utilizado neste trabalho para o estudo de composições de argilas bentoníticas visando suas aplicações em fluidos de perfuração.

1.1 Justificativa

Sabe-se que os recursos naturais são bens esgotáveis e não renováveis e, por esse motivo, vão escasseando à medida que estão sendo lavrados. Para que haja um aproveitamento adequado de qualquer ocorrência mineral deve-se primar, quando de sua utilização para quaisquer fins industriais, pela formulação de composições das diversas variedades procurando utilizar o mínimo das variedades de melhor qualidade, com a maximização de materiais de qualidade inferior, de forma que atenda as especificações exigidas. Esta filosofia de mineração permite a otimização do uso da jazida.

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho deve-se ao fato de que o desaparecimento das variedades de argilas de melhor qualidade das ocorrências de Boa Vista ocasionará futuramente um problema irreversível, tornando-se uma preocupação para todos os setores industriais que as utilizam, a exemplo do setor do petróleo. Esta situação mostra a necessidade do desenvolvimento de estudos específicos de forma a potencializar os usos das argilas disponíveis visando minimizar as conseqüências deste problema a médio e a longo prazo.

Vários trabalhos já foram desenvolvidos visando à melhoria das propriedades de viscosidade e de filtração das dispersões de argilas naturais provenientes de Boa Vista, PB, mas até o momento, não existe nenhum trabalho científico voltado para a determinação dos teores adequados das diversas espécies de argilas disponíveis na formulação de composições que são utilizadas pelas indústrias beneficiadoras.

Este trabalho, inédito e inovador, procura desenvolver em escala de laboratório um estudo de composições de argilas disponíveis nos jazimentos de

Boa Vista visando potencializar a utilização das argilas de qualidade inferior em fluidos de perfuração de poços de petróleo, trazendo evidentes benefícios para a indústria que as utiliza.

1.2 Objetivos Geral e Específicos

Este trabalho teve como objetivo geral o estudo de composições de argilas disponíveis no município de Boa Vista, PB, visando potencializar a utilização das argilas de qualidade inferior em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Para tanto são propostos os seguintes objetivos específicos:

- i) caracterizar física e mineralogicamente as argilas individuais;
- ii) formular composições com as argilas bentoníticas disponíveis através da metodologia de delineamento de misturas;
- iii) estudar viscosidades aparente e plástica e volume de filtrado dos fluidos preparados com estas composições por meio da metodologia de superfície de resposta;
- iv) determinar composições de argilas bentoníticas que são adequadas para produzir fluidos de acordo com as normas da Petrobras (1998) utilizando a otimização gráfica;
- v) avaliar diferentes parâmetros de aditivação (teores de carbonato de sódio e processos de mistura) e selecionar os parâmetros que potencializam o uso das argilas de qualidade inferior;
- vi) selecionar composições promissoras que apresentam argilas de qualidade inferior em maior quantidade e o mínimo das argilas de melhor qualidade e complementar os estudos verificando a ação de agentes degradantes e de aditivos poliméricos nas propriedades reológicas e de filtração de dispersões aquosas preparadas com estas composições de argilas.

2.1 Fluidos de Perfuração

O *American Petroleum Institute* – API define fluido de perfuração como um fluido de circulação usado em perfurações rotativas para desempenhar algumas ou todas as funções requeridas durante a operação de perfuração (Lummus & Azar, 1986).

Os fluidos de perfuração são, de uma maneira geral, sistemas multifásicos, que podem conter água, material orgânico, sais dissolvidos e sólidos em suspensão nas mais diversas proporções. Esses fluidos são indispensáveis durante as atividades de perfuração de um poço, pois desempenham uma série de funções essenciais (Darley & Gray, 1988).

Os fluidos são comumente classificados de acordo com o componente principal que constitui a fase contínua. Esses componentes podem ser: gás, água ou óleo (Darley & Gray, 1988 e Lummus & Azar, 1986).

Nos fluidos à base de água o componente dominante é a água, que pode ser utilizada isoladamente ou estar parcialmente ou inteiramente saturada com uma série de aditivos, que consistem em substâncias dissolvidas como sais, ácidos, álcalis, álcoois ou polímeros e também sólidos em suspensão como argila comercial, barita, argilas e folhelhos hidratáveis provenientes das formações geológicas que estão sendo perfuradas (Ferraz, 1977).

Uma nova geração de fluidos de perfuração vem sendo desenvolvida, são os chamados fluidos sintéticos, definidos como fluidos cuja fase líquida contínua é um líquido sintético. As substâncias usadas na formulação destes fluidos incluem ésteres, éteres, polioleofinas, glicóis, glicerinas e glucosídeos. Segundo Burke & Veil (1995), os fluidos sintéticos podem desempenhar as mesmas funções dos fluidos à base de óleo, bem como serem utilizados em situações nas quais os fluidos à base de água sofrem limitações.

A composição do fluido depende das exigências particulares de cada perfuração. 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 grandes profundidades é necessário um fluido mais elaborado, com introdução de um ou vários aditivos (Lummus & Azar, 1986).

Lummus & Azar (1986) classificam os aditivos de fluidos em seis grandes grupos, de acordo com a sua função, como: viscosificantes, agentes densificantes, redutores de viscosidade, redutores de perda de fluido, emulsificantes e aditivos especiais. Os viscosificantes têm a função de aumentar a viscosidade do fluido, estando incluídos nesta categoria a bentonita, atapulgita e polímeros naturais e sintéticos. Os agentes densificantes aumentam a densidade da lama, sendo a barita ($BaSO_4$) o mais utilizado em todos os tipos de fluidos. Os redutores de viscosidade e de perda de circulação são adicionados aos fluidos com a função de reduzirem a viscosidade e o volume de filtrado, respectivamente. Os emulsificantes facilitam o mecanismo de dispersão de dois líquidos imiscíveis estabilizando a emulsão. Na categoria dos aditivos especiais estão incluídos diversos tipos de aditivos, como floculantes, controladores de pH, antiespumantes, lubrificantes, dentre outros.

A partir de 1937, os fluidos de perfuração à base de água e argila foram sendo aperfeiçoados para se adequar a situações cada vez mais específicas. Até hoje, os fluidos à base de água e bentonita são utilizados em todo o mundo (Caenn & Chillingar, 1996).

Alderman (1988) afirma que a bentonita é a matéria-prima mais importante no preparo de fluidos de perfuração nos maiores países produtores de petróleo.

Muitos trabalhos citam os benefícios conseguidos com o uso de argilas bentoníticas em fluidos de perfuração à base de água em virtude das suas propriedades coloidais e tixotrópicas. Esses fluidos são capazes de formar um sol necessário para transportar os detritos de perfuração e um gel necessário para manter os detritos em suspensão quando a circulação do fluido é interrompida (Alderman, 1988, Caenn & Chillingar, 1996, Luckham & Rossi, 1999).

2.1.1 Funções dos Fluidos de Perfuração

As operações de perfuração do subsolo têm incentivado a pesquisa e o desenvolvimento de fluidos de perfuração que podem desempenhar funções indispensáveis no processo de perfuração: suspensão, controle de pressão, estabilização das formações, lubrificação e resfriamento.

Segundo Darley & Gray (1988) e Lummus & Azar (1986), são seis as principais funções dos fluidos de perfuração:

- i) transportar os detritos de perfuração e permitir sua separação na superfície;
- ii) resfriar e limpar a broca;
- iii) reduzir o atrito entre a haste de perfuração e as paredes do poço;
- iv) manter a estabilidade do poço;
- v) formar um filme de baixa permeabilidade (*filter-cake*) nas paredes do poço, prevenindo o escoamento do fluido para o interior das formações e
- vi) auxiliar as avaliações sobre os detritos e as formações perfuradas.

Os autores apontam algumas restrições a respeito dos fluidos de perfuração, ressaltando que os mesmos não devem ser danosos à formação produtora, poluir o meio ambiente e sobrecarregar o equipamento de perfuração.

2.2 Reologia e Tixotropia dos Fluidos de Perfuração

O escoamento de fluidos de perfuração pode ser estudado através de modelos matemáticos, dentre eles, os mais aceitos para descrever o comportamento dos fluidos de perfuração de poços de petróleo, no estado sol, são os modelos Binghamiano e de potência (Amui, 1979).

Segundo Amui (1979), o modelo Binghamiano é largamente utilizado na indústria do petróleo, por se tratar do modelo não-newtoniano mais simples. Os dois modelos constituem boas aproximações para os fluidos de perfuração, todavia, nenhum cobre todo reograma apresentado por esses fluidos.

Uma revisão detalhada sobre os modelos acima comentados pode ser encontrada em Lira (1988).

A determinação experimental dos parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração de poços de petróleo é realizada com o auxílio do viscosímetro Fann, de acordo com as seguintes equações (Petrobras, 1998a):

i) viscosidade aparente

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

sendo, VA a viscosidade aparente dada em centipoise (cP) e L_{600} a leitura no viscosímetro a 600 rpm após 2 min de agitação;

ii) viscosidade plástica

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

sendo, VP a viscosidade plástica dada em centipoise (cP) e L_{300} a leitura no viscosímetro a 300 rpm após 15 s de agitação.

A dedução completa destas equações pode ser encontrada em Lira (1998).

Além das viscosidades aparente e plástica, determina-se ainda o volume de filtrado. Segundo Stefan (1966), a determinação do volume de filtrado (VF) permite extrair conclusões sobre a qualidade do fluido; quanto maior a proporção de partículas coloidais, menor a percentagem de água livre no sistema e, conseqüentemente, menor a perda de filtrado.

O controle do filtrado que ultrapassa o reboco é realizado através do ensaio de volume de filtrado 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 viscosidades aparente e plástica e do volume de filtrado permite avaliar argilas e aditivos utilizados no preparo dos fluidos e conhecer e/ou caracterizar as formações geológicas perfuradas.

Os fluidos à base de água e argila possuem comportamento reológico dependente do tempo, conhecido como tixotropia (Van Olphen, 1977). Os fluidos tixotrópicos apresentam um incremento de viscosidade quando em condições estáticas (em repouso) pela formação do estado gel, e recuperação da fluidez (estado sol), quando submetido à condições dinâmicas (cisalhamento) (Souza Santos, 1992).

A tixotropia deve ser cuidadosamente controlada, pois se excessiva, o fluido poderá causar erosão nas paredes do poço em virtude de sua elevada capacidade de carreamento de sólidos (Caenn & Chillingar, 1996).

2.3 Argilas Bentoníticas

Bentonita foi o termo dado às argilas plásticas inicialmente encontradas na região de Fort Benton, Wyoming, EUA. Estas argilas apresentam a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade (Souza Santos, 1989). A definição dada por Grim & Nüven (1978) é a mais adotada. O autor afirma que a bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral.

No Brasil, são utilizados os termos bentonita e bentonítico para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou composição mineralógica (Souza Santos, 1992).

2.3.1 Estrutura

A montmorilonita, argilomineral do grupo das esmectitas, é constituída por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, como pode ser observado nas Figuras 2.1 e 2.2.

As camadas são contínuas nas direções dos eixos a e b e seu empilhamento pode ser ao acaso ou, em alguns casos, com alguma ordem. Suas camadas sucessivas encontram-se ligadas fracamente entre si, permitindo que camadas de água possam penetrar entre elas (Souza Santos, 1989).

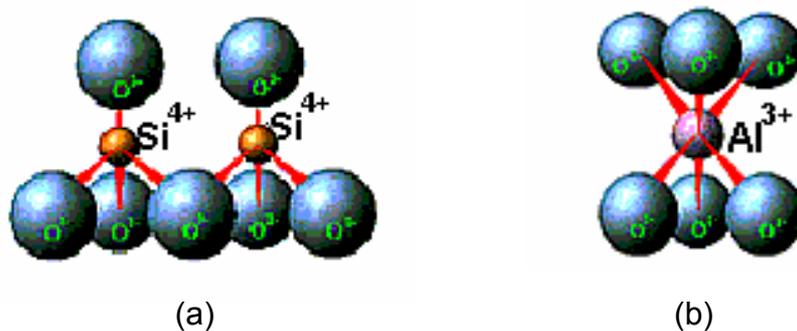


Figura 2.1. Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita.

Fonte: Valenzuela Diaz, 2003.

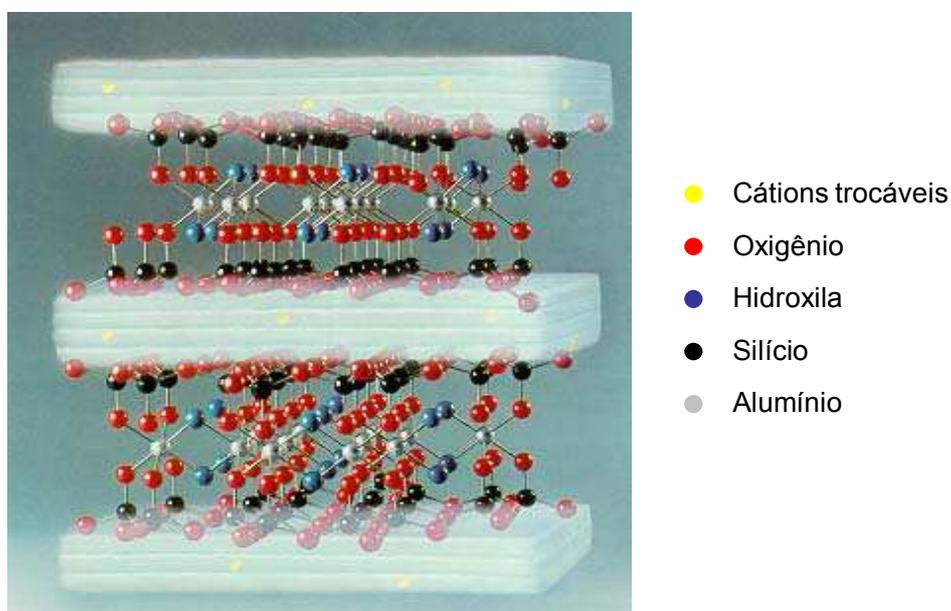


Figura 2.2. Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita.

Fonte: Valenzuela Diaz, 2003.

O Si^{4+} da folha tetraédrica pode ser substituído por cátions trivalentes, tais como o Al^{3+} ou o Fe^{3+} , ou cátions divalentes, Mg^{2+} ou Fe^{2+} , podem substituir o Al^{3+} na folha octaédrica. Neste caso, tem-se uma deficiência de cargas, sendo criado na superfície da argila um potencial negativo, que por sua vez é compensado pela adsorção de cátions nos espaços interlamelares. Cátions e ânions são também mantidos nas arestas do cristal. Em suspensões aquosas, estes íons podem permutar com íons da solução e são então chamados de cátions trocáveis. A quantidade de cátions adsorvidos à argila,

expressa em meq/100 g de argila seca, é denominada a capacidade de troca de cátions (CTC) (Van Olphen, 1977).

Mooney et al. (1952) afirmam que a carga negativa é balanceada por cátions intercalados entre as unidades estruturais e esses cátions, denominados cátions trocáveis, podem ser íons alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) ou metal alcalino Na^+ . Quando este cátion é o Na^+ , a argila é conhecida como bentonita sódica, e na literatura de fluidos de perfuração, como bentonita. De forma análoga, quando cátions Ca^{2+} são adsorvidos à superfície da argila, esta é conhecida como bentonita cálcica. Não são comuns as argilas magnesianas, mas há ainda um terceiro tipo denominado de bentonitas policatiônicas, nas quais estão presentes os três cátions supracitados. Argilas desse tipo são encontradas no Brasil.

2.3.2 Hidratação

Quando folhas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas nas superfícies das camadas de sílica, com o avanço da adsorção tem-se como resultado a separação das camadas de argila que proporciona a exposição de uma maior área para hidratação. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e com a quantidade de água disponível.

Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em um meio líquido (Lummus & Azar, 1986). Até os 40,0 Å de expansão basal, as camadas lamelares basais de cargas elétricas opostas são atraídas umas às outras pelas forças de van der Waals. Aos 40,0 Å, as camadas estruturais não possuem praticamente forças de atração entre si suficientes para formar o empilhamento das camadas basais. Acima dos 40,0 Å, o movimento browniano do meio vence as forças de van der Waals, as camadas lamelares separam-se e se dispersam no líquido (Souza Santos, 1992).

Se o cátion for cálcio, o inchamento interlamelar varia de 11,8 Å, quando em estado seco, a um máximo de 18,0 Å. A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas e seja, então, adsorvida, como pode ser visto na Figura 2.3 (Lummus & Azar, 1986).

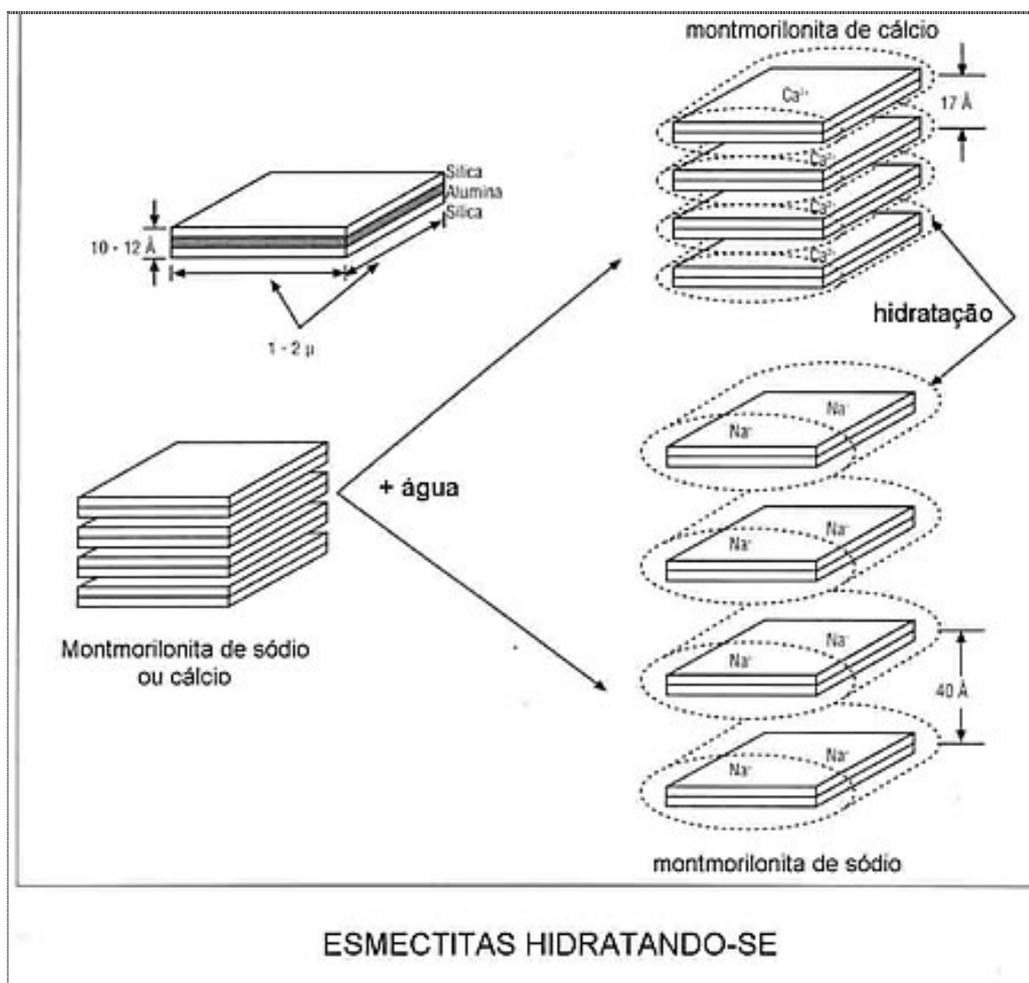


Figura 2.3. Hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica. Fonte: Lummus & Azar, 1986.

O tamanho, estrutura e forma das partículas, capacidade de troca de cátions, adsorção de água, densidade e a associação de partículas determina o comportamento reológico de suspensões de bentonitas, sendo de grande importância aos fluidos de perfuração.

2.4 Jazidas de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, PB

O interesse pelas argilas bentoníticas do município de Boa Vista, PB data de algumas dezenas de anos, quando moradores da região às utilizavam como pigmentos nas pinturas de suas casas (Dantas et al., 1984).

Os depósitos de argilas de Boa Vista, PB, estão localizados em minas denominadas de Lages, Bravo, Juá e Canudos, e as argilas naturais são identificadas de acordo com suas cores características; verde azeitona como verde-lodo, vermelha arroxeadada como chocolate e creme como bofe (Dantas et al., 1984). Segundo Souza Santos (1968), é observada uma grande variedade de cores, com argilas de tonalidades rósea, verde, vermelha, creme, amarela, cinza e chocolate.

Até a década de 60, o Brasil importava toda a bentonita utilizada em fluidos de perfuração. Hoje, as jazidas de Boa Vista, PB tornam o país praticamente auto-suficiente em argilas bentoníticas, sendo responsável por 88% de toda a produção de argila bruta e beneficiada do Brasil (Oliveira, 2004).

No Brasil, em 2004, as reservas de bentonita totalizaram cerca de 47 milhões de toneladas, das quais 74% são reservas medidas. No Estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Cubati, estão concentrados 25,3% das reservas nacionais e em São Paulo, municípios de Taubaté e Tremembé, 26,6%, no Estado do Paraná, nos municípios de Quatro Barras, 47,7% ficando o restante nos Estados da Bahia, Minas Gerais e Piauí (Oliveira, 2004).

No tocante à produção mundial, a única estatística disponível preliminar é referente aos Estados Unidos, com uma produção da ordem de 4,5 milhões de toneladas de bentonita/ano. O Brasil encontra-se entre os dez principais produtores. Em 2004, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada produzida no Estado da Paraíba representou 88% do total da produção brasileira, sendo a parcela restante produzida no Estado de São Paulo (Oliveira, 2004).

No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, é realizada a “ativação”, pela adição do carbonato de sódio (barrilha), transformando-se bentonita naturalmente policatiônica em sódica. A empresa paraibana BUN (Bentonit União Nordeste S.A.) responde por 74,0% da produção de argila beneficiada

nacional, sendo esta empresa fornecedora de bentonita sódica para fluidos de perfuração utilizados pela Petrobras, a BENTONISA com 9,1%, a DRESCON com 3,9%, e a DOLOMIL com 3,3%. A Paraíba tem sido o principal estado produtor desse bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas operando cerca de quatorze minas (Trindade, 2001).

Os produtos industrializados são composições de diversas espécies de argila, em proporções variadas, que condicionam suas aplicações. Segundo Trindade (2001), são produzidas na Paraíba argilas bentoníticas para areias de fundição, pelletização de minério de ferro, rejeitos de dejetos animais, na indústria química e farmacêutica, clarificantes, captação de água e como agente viscosificante e tixotrópico para fluidos de perfuração de poços tubulares.

Quarenta anos após a sua descoberta, o processo de exploração das jazidas de argilas de Boa Vista, PB, torna-se cada vez mais intenso e em virtude do processo de industrialização, as variedades de melhor qualidade já foram extraídas e atualmente não são mais encontradas. Segundo mineradores da região, a reserva da argila Chocolate, considerada de boa qualidade, é suficiente para o abastecimento até os próximos cinco anos. Algumas argilas, consideradas de qualidade inferior, podem ser encontradas em grande quantidade como as argilas denominadas de Bofe (argila de cor creme) e Verde-lodo (argila de cor verde escura) (Amorim, 2004).

Em virtude deste problema os mineradores da região começam a controlar o fornecimento de argilas de melhor qualidade, fornecendo aos compradores composições constituídas de aproximadamente 50% de argilas de boa qualidade e 50% das de qualidade inferior. As empresas beneficiadoras de maior porte procuram negociar a compra das variedades de argila na quantidade determinada pelos mineradores, mas exigem que estas sejam vendidas separadamente. Assim, dão prioridade às argilas de melhor qualidade, utilizando-as em maior quantidade e dependendo da finalidade do produto industrializado, chegam a desprezar as variedades de qualidade inferior (Amorim & Pereira, 2003).

2.4.1 Estudos Realizados com Argilas de Boa Vista, PB, Visando seu Uso como Agente Viscosificante e Tixotrópico para Fluidos de Perfuração

As argilas bentoníticas de Boa Vista são largamente empregadas como agente tixotrópico em fluidos à base de água utilizados nas etapas iniciais da perfuração de poços. Contudo, quando em dispersão aquosa, apresentam comportamento reológico pouco satisfatório, com valores de viscosidades aparente e plástica próximas dos mínimos especificados pela Petrobras. Desde sua descoberta, vários estudos foram desenvolvidos visando corrigir estas variáveis. Na Universidade de São Paulo – USP e na Universidade Federal da Paraíba – UFPB, atual Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, as argilas de Boa Vista vêm sendo estudadas como agentes tixotrópicos para fluidos de perfuração desde o final da década de 60, e os resultados encontrados não elucidam os fenômenos que causam este comportamento ou pouco contribuíram para a melhoria das suas propriedades reológicas.

Na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG várias técnicas foram estudadas, entre elas, encontram-se a cura, em câmara úmida (Kiminami & Ferreira, 1980, 1981 e 1981a), câmara climatizada (Barbosa, 1985 & Queiroz, 1985) e autoclave (Ramos, 1985), a diálise através de membranas celulósicas (papel celofane) (Souza Santos, 1968, Ramos, 1985, Barbosa, 1985 & Kiminami et al., 1985) e o tratamento térmico com temperaturas entre 40°C e 97°C (Lira, 1988).

Posteriormente, foram estudados os efeitos de diversos aditivos (defloculantes, viscosificantes e redutores de perda de fluido) nas propriedades reológicas das dispersões de argilas naturais e de argilas sódicas industrializadas (Pedroso, 1991 & Accioly, 1994). Esta nova metodologia conduziu a resultados animadores com indicações de aditivos que conduzem a valores mais altos de viscosidades aparente e plástica e a valores mais baixos de perda por filtração.

Em 2000, os estudos com as argilas bentoníticas foram retomados na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UAEMa do Centro de Ciências e Tecnologia - CCT da UFCG. Destes estudos foi observado que as

argilas naturais, tratadas com Na_2CO_3 , e muitas das argilas sódicas industrializadas na Paraíba, provenientes das jazidas de Boa Vista, não atingem os limites mínimos de viscosidades aparente e plástica especificados pela Petrobras (1998). Esta observação aliada à caracterização mineralógica das amostras estudadas, indica que as argilas atualmente disponíveis para exploração têm qualidade inferior à das argilas quando da sua descoberta (Amorim, 2003).

Amorim (2003) avaliou a ação de alguns aditivos poliméricos na melhoria, proteção e recuperação de fluidos hidroargilosos contaminados com cloretos de cálcio e magnésio. Este estudo foi baseado nos freqüentes problemas provocados pela contaminação do fluido de perfuração durante as operações de perfuração de poços de petróleo. Com a realização deste trabalho, ficou evidenciado que os tipos de argilas de Boa Vista, PB apresentam comportamento bastante diferenciado quando tratadas com polímeros à base de celulose de diferentes graus de viscosidade, conhecidos por carboximetilcelulose (CMC). Dentre as argilas naturais estudadas (Bofe, Chocolate e Verde-Iodo), apenas a Bofe apresentou resultados satisfatórios quando dos tratamentos de proteção e recuperação. Com base nestes resultados, a autora propõe a fabricação de bentonitas modificadas com polímeros para uso em perfurações com perfis geológicos que possam ser prováveis fontes de contaminação.

Ferreira (2005) realizou estudos com argilas das jazidas de Boa Vista visando o desenvolvimento de argilas organofílicas adequadas para uso em fluidos de perfuração base óleo. O tratamento de organofilização das bentonitas apresentou resultados satisfatórios e possibilitou a obtenção de fluidos com parâmetros reológicos que atendem às especificações exigidas para aplicação em fluidos de perfuração base óleo.

2.5 Estudos Realizados com Composições de Argilas Bentoníticas

Segundo Murray (1991) composições de bentonitas sódicas e bentonitas cálcicas são normalmente utilizadas nas mais diversas aplicações visando à otimização das propriedades de cada uma delas.

Estudos realizados por Keren (1989, 1991) sobre a reologia de composições de caulinita e bentonita, e por Neaman e Singer (2000) sobre a reologia de composições de paligorskita com bentonita mostraram que as propriedades reológicas e as interações entre as partículas do sistema dependem fortemente da concentração de bentonita na formulação.

Em geral, a formulação das argilas utilizadas na preparação dos fluidos de perfuração à base de água e argila corresponde a composições de argilas aditivadas utilizadas em proporções distintas para a composição de um fluido que deve atender inúmeros requisitos no processo de perfuração de poços de petróleo. As principais razões para a utilização de mais de uma argila na composição do fluido é a possibilidade de combinar as propriedades de duas ou mais matérias-primas com características diferentes para a obtenção de um fluido que possua um conjunto de propriedades adequadas, sendo de grande importância que a proporção entre as argilas constituintes do mesmo seja definida com critério.

Apesar da importância da questão, até o momento, na literatura são encontrados poucos dados relativos ao estudo de composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração.

Estudos recentes realizados pelo Grupo de Pesquisa, Fluidos de Perfuração, da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, mostraram que é possível corrigir as propriedades de viscosidades e volume de filtrado de fluidos obtidos com as argilas bentoníticas de Boa Vista por meio da mistura de duas ou mais espécies de argilas bentoníticas disponíveis visando sua utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo (Campos et al., 2005 e Viana, 2005).

2.6 Aditivas Poliméricas Visando a Melhoria das Propriedades Reológicas dos Fluidos de Perfuração

Além da argila bentonítica, são geralmente empregados na composição dos fluidos de perfuração aditivos poliméricos com o objetivo de melhorar ou controlar suas propriedades reológicas e de filtração.

Dentre os aditivos poliméricos mais comuns e bastante utilizados em fluidos como viscosificante e redutor de filtrado, destaca-se o carboximetilcelulose (CMC) (Hughes et al., 1993), polímero natural derivado da celulose que para tornar-se solúvel é modificado para a forma de polieletrólito. Esta modificação envolve uma alteração da unidade repetitiva do polímero pela introdução do grupo carboximetil aniônico ($\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$). O CMC é então obtido através da reação entre a celulose, o hidróxido de sódio, (NaOH), formando a álcali-celulose, e o ácido monocloroacético (ClCH_2COOH). Nesta reação tem-se a substituição dos hidrogênios das hidroxilas da celulose por grupos carboximetil (Pereira, 2006).

As propriedades físico-químicas do CMC dependem do grau de polimerização (DP), do grau de substituição (DS) e da uniformidade da substituição e da pureza do produto. 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. O DS é definido como o número médio de grupos carboximéticos substituídos por unidade monomérica. Seu valor pode atingir um máximo de 3,0, mas na prática, são atingidos valores máximos entre 1,2 e 1,4 (Darley & Gray, 1988). A distribuição uniforme dos grupos carboxílicos confere ao polímero melhor solubilidade e melhor desempenho.

A ação viscosificante do CMC em fluidos à base de água e argila deve-se à hidratação do polímero que, quando em solução aquosa, libera o íon Na^+ tornando-se aniônico e livre pra 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 dissociada e o polímero perde em solubilidade (Pereira, 2006).

O uso do CMC reduz as perdas por filtração e produz rebocos muito finos e capazes de impedir o escoamento do fluido através das formações geológicas que estão sendo perfuradas (Pereira, 2006a). A redução do volume de filtrado pela introdução de aditivos poliméricos em fluidos de perfuração à base de água é explicada através dos mecanismos de estabilização eletrostática e de estabilização eletroestérica. A estabilização eletrostática ocorre como consequência da repulsão entre as cadeias do polímero adsorvidas às superfícies das 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 em virtude das interações de caráter elétrico repulsivo entre as cadeias do polímero (Oliveira et al., 2000). Esses mecanismos evitam o fenômeno de floculação das partículas de argila, obtendo-se sistemas com as partículas de argila dispersas no meio líquido.

Segundo Durand et al. 1997, a redução do volume de filtrado pode ser explicada pelo preenchimento dos poros do reboco pelos polímeros não adsorvidos às partículas de argila.

A adsorção de polieletrólitos, como o CMC, sobre superfícies de argila pode promover também a floculação da suspensão e pode ser explicada pela formação de pontes que ocorre quando segmentos de uma mesma cadeia polimérica são adsorvidos em diferentes partículas, ligando-as umas às outras, permitindo assim uma interação atrativa entre elas. Este tipo de floculação ocorre mais facilmente quando as cadeias dos polímeros são muito extensas (Luckham & Rossi, 1999). A floculação também pode ocorrer através de interações laterais entre grupos hidrofóbicos de duas cadeias poliméricas adsorvidas às superfícies de diferentes partículas sólidas (Somasundaran et al, 1966).

Diversos trabalhos foram desenvolvidos visando avaliar o efeito da adsorção de polímeros em argilas bentoníticas (Lagaly & Ziesmer, 2003 e Sueyoshi, 1994), a relação entre a estrutura e a eficiência de aditivos poliméricos para fluidos de perfuração (Hughes et al., 1993 e Lecourtier & Degouy, 1994) e a relação entre a composição, a estrutura e a permeabilidade

de rebocos formados a partir de fluidos de perfuração contendo argilas bentoníticas e polímeros aniônicos (Durand et al., 1997).

Estudos foram desenvolvidos por Pedroso (1991) e Accioly (1994) na Universidade Federal de Campina Grande, com amostras de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, com a finalidade de conhecer as causas que levam estas argilas a desenvolverem dispersões com comportamento reológico inadequado, bem como, tentar corrigir este problema com o uso de aditivos industriais. Os resultados permitiram concluir que os aditivos poliméricos têm efeito considerável na reologia dos fluidos e correções nos parâmetros reológicos são obtidas com a adição do aditivo carboximetilcelulose (CMC) proporcionando aos fluidos propriedades reológicas dentro das especificações exigidas pela Petrobras (1998).

Em 2003, Amorim avaliou a ação de aditivos poliméricos à base de celulose na melhoria das viscosidades aparente e plástica e do volume de filtrado de fluidos hidroargilosos preparados com argilas bentoníticas naturais e industrializadas da Paraíba, visando seu uso em perfurações de poços de petróleo, concluindo que as propriedades estudadas são fortemente dependentes da interação bentonita/polímero e esta, por sua vez, é dependente do grau de viscosidade e tamanho da cadeia do polímero. A autora avaliou a ação de aditivos poliméricos à base de celulose na proteção (tratamento do fluido com polímero antes da contaminação) e recuperação (tratamento do fluido, previamente contaminado, com o polímero) das propriedades reológicas e de filtração de dispersões das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, contaminadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, concluindo que os diferentes comportamentos apresentados pelas dispersões podem ser de grande utilidade para otimizar suas aplicações em fluidos de perfuração, dependendo das condições de campo.

Barbosa et al. (2004) estudaram parâmetros reológicos de argilas bentoníticas da Paraíba frente à adição de polímeros com diferentes tamanhos de cadeia: o CMC BV (carboximetilcelulose de baixa viscosidade), PHP (poliacrilamida) e MIX (formulação composta de CMC BV e PHP). Os autores concluíram que o CMC BV, polímero de cadeia curta, é responsável pela diminuição das perdas por filtração e pela correção no comportamento reológico dos fluidos apresentando uma ação viscosificante menos

pronunciada, enquanto a PHP, polímero de cadeia longa, aumenta demasiadamente a viscosidade do fluido.

Barbosa (2006) estudou bentonitas aditivadas com compostos poliméricos visando sua aplicação em fluidos à base de água para perfuração de poços de petróleo, concluindo que o estudo da combinação de matérias-primas poliméricas de características diferentes possibilita a obtenção de um composto polimérico com propriedades adequadas para a aditivação de bentonitas.

2.7 Efeito dos Sais nos Fluidos de Perfuração

Freqüentes problemas são provocados pela contaminação do fluido de perfuração por sais durante as operações de perfuração de poços de petróleo. Este ponto é bem complexo e pouco controlável, pois é função da composição química das águas utilizadas no preparo do fluido e da dissolução de íons provenientes das formações geológicas que estão sendo perfuradas. São utilizadas no preparo dos fluidos de perfuração muitas das águas industriais, de rios, lagos ou de poços tubulares perfurados especialmente para servirem de fonte de água para o preparo do fluido. A composição química destas águas pode variar muito de uma região para outra, e é considerável também a incidência das condições atmosféricas (chuvas intensas, secas, etc.), provocando o enriquecimento das águas utilizadas com determinados sais (cloretos, por exemplo), o que poderá resultar em diferenças notáveis nas propriedades dos fluidos utilizados (Pereira 2006b).

Os sais presentes nos fluidos à base de água e argila inibem o inchamento da argila, prejudicando suas propriedades, ou seja, viscosidade, controle de filtrado e reboco. A variação do pH das águas também compromete a solubilidade de alguns aditivos poliméricos utilizados nos fluidos para correção de viscosidade e filtrado: pHs muito alcalinos, acima de 11,0, reduzem o grau de solubilidade de polímeros à base de celulose e promovem a quebra da cadeia polimérica, enquanto que, pHs abaixo de 5,5 promovem a sua floculação, ou seja, o polímero precipita e volta à forma de novelo (Pereira 2006b).

Segundo Pereira (2006b), a salinidade exerce um importante papel na efetividade do polímero, uma vez que a grande afinidade do sal com a água limita a disponibilidade de água necessária para a hidratação do polímero. A presença de cátions monovalentes, como o Na^+ , e divalentes, como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} , inibem o alongamento (efeito de estiramento que ocorre quando o polímero solúvel é adicionado à água) do polímero, que ao invés de desenrolar e expandir, permanece unido em forma de novelo, formando aglomerados e diminuindo a sua solubilidade. Como consequência, tem-se a floculação.

O CMC é um polímero linear aniônico suscetível de reagir em meio aquoso com os cátions presentes. De acordo com diversos autores (Glenn et al., 1980, Greminger, 1979 e Onoda, 1978), as interações mais importantes que podem ser produzidas são:

- os cátions alcalinos e o amônio formam sais solúveis com o CMC;
- o íon cálcio, em pequenas proporções, reage com o CMC provocando uma diminuição da viscosidade da solução, e em altas concentrações, é produzida a precipitação do CMC cálcico. Os íons magnésio e ferro (II) têm um efeito similar ao do cálcio;

A viscosidade das dispersões de CMC também varia com o pH do meio. Segundo Gimenez (1994), no intervalo de pH 7-9, é obtida a maior estabilidade deste polímero. Em $\text{pH} < 4$, devido à formação do ácido livre (menos solúvel), observa-se um aumento significativo da viscosidade, e algumas vezes pode-se produzir insolubilidade em $\text{pH} < 2$, enquanto que em pH superiores a 10 produz-se uma ligeira diminuição na viscosidade.

Lecoutier & Degouy (1994) estudaram as relações entre a estrutura e a eficiência de aditivos poliméricos para fluidos de perfuração e observaram a forte influência das dimensões das cadeias macromoleculares na sua habilidade para inibir a dispersão dos detritos de perfuração; em água deionizada as cadeias poliméricas estão alongadas devido à repulsão eletrostática entre os grupos carregados e mesmo para polímeros de menor peso molecular, as dimensões das macromoléculas permanecem suficientemente grandes para prevenir a dispersão dos detritos. Contudo, na presença de sais, as cadeias poliméricas adquirem uma conformação mais compacta e suas dimensões se tornam muito pequenas para estabilizar os detritos. Os autores observaram também que as propriedades de filtração são

fortemente dependentes das associações entre as partículas de bentonitas, e assim, das interações entre a bentonita e o polímero e a presença de cátions divalentes, como o Ca^{2+} , diminui drasticamente as dimensões do polímero, prejudicando a sua eficiência.

Segundo Durand et al. (1997), em dispersões argilosas contendo sais e polímeros há uma competição entre a agregação das partículas de argila induzida pelo sal e a sua dispersão induzida pelo polímero. Esta competição é largamente governada pela concentração e valência dos eletrólitos e a flexibilidade dos polímeros.

Segundo Güngör & Karaoglan (2001), cátions divalentes funcionam como agentes de ligações cruzadas (*cross-linking agents*) quando adicionados ao sistema bentonita-polímero, promovendo a formação de pontes entre as cadeias poliméricas e várias partículas de argila, gerando o fenômeno de floculação.

Sadicoff et al. (2001) verificaram a influência da adição de NaCl a soluções poliméricas. Após a adição de sal, foram observadas as alterações de solubilidade das soluções. A partir dos resultados observou-se que as quantidades de sal adicionadas às soluções poliméricas foram responsáveis pela precipitação do polímero em solução. Com o aumento da concentração de sal ocorre a contração da cadeia polimérica causada pelos grupos hidrófobos que se associam intramolecularmente causando a desestabilização do sistema polimérico.

Segundo Souza Santos (1989), a adição de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} diminui o potencial eletrocinético das partículas dos argilominerais e a repulsão entre as partículas, formando aglomerados de partículas, obtendo-se o fenômeno de floculação.

Segundo Luckham & Rossi (1999), na presença de eletrólitos as partículas de argilas se aproximam umas das outras causando o fenômeno de floculação. Este efeito é mais pronunciado quanto maior a valência dos cátions. Além disso, a concentração de eletrólitos e o pH do meio apresentam grande influência na associação de partículas de montmorilonitas. Em resumo, dependendo das condições do pH e da concentração do sal, associações entre partículas do tipo aresta-a-aresta e face-a-aresta são formadas. Estas associações são usualmente mais prováveis a baixos pHs e baixas

concentrações de eletrólitos. Concentrações mais elevadas aumentam a força atrativa entre as superfícies das partículas de argila e associações do tipo face-a-face tornam-se predominantes.

Na prática de perfuração, a correção do pH e a eliminação dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} na forma de CaCO_3 e de MgCO_3 , que são pouco solúveis, são obtidas pela adição de barrilha leve (Na_2CO_3). Quando a concentração de Mg^{2+} é bastante elevada adiciona-se também NaOH , que precipita o Mg^{2+} na forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que possui menor solubilidade que o MgCO_3 . Contudo, a contaminação pode ser proveniente de cloretos ou sulfatos, com formação de H_2S , e nestes casos, a adição de barrilha leve ou soda cáustica não é eficiente, sendo necessário o uso de produtos resistentes a esses contaminantes (Pereira, 2006).

Como consequência da contaminação dos fluidos com águas salinas, tem-se a perda das propriedades reológicas, indicando que o fluido não transportará de forma eficiente até a superfície os detritos gerados pela perfuração, causando uma má limpeza do poço, e como consequência trancamentos e prisões da coluna de perfuração. O aumento na taxa de filtração indica invasões excessivas de filtrado nas formações geológicas, podendo ocorrer desmoronamento de formações hidratáveis e redução do diâmetro do poço em virtude da formação de rebocos muito espessos, devido à alta permeabilidade da formação. Além disto, filtrados elevados contribuem fortemente para o processo de prisão diferencial e ainda para a perda total ou parcial do fluido de perfuração para as formações geológicas. Esta perda pode ocorrer a qualquer profundidade onde a pressão total exercida pelo fluido excede a pressão total contrária da formação ocorrendo, assim, a fuga da fase contínua do fluido, podendo provocar desmoronamentos nas formações subjacentes, deposição dos detritos de perfuração sobre a broca e interrupção prolongada da sondagem. Estes problemas são fatores decisivos na elevação dos custos da perfuração, podendo reduzir o avanço da perfuração (Darley & Gray, 1988 e Pereira, 2006).

Os fluidos sintéticos e os fluidos à base de água, devido à intolerância a eletrólitos, são considerados tecnicamente inferiores a sistemas de fluidos a base óleo (Darley & Gray, 1988 e Lummus & Azar, 1996).

2.8 Planejamento e Otimização de Experimentos

2.8.1 O Uso do Delineamento de Misturas

A estatística lida com a coleta, a apresentação, a análise e o uso dos dados para tomar decisões, resolver problemas e planejar produtos e processos. Devido a muitos aspectos na prática da engenharia envolverem o trabalho com dados, torna-se importante o conhecimento de estatística (Montgomery & Runger, 2003).

Segundo Cornell (1990), a pesquisa estatística de experimentos com composições, refletida em artigos da literatura estatística e quase todas teorias e metodologias de experimentos com composições emanaram da comunidade estatística a partir das décadas de 60 e 70. Cornell (1990), em seu livro “Experiments With Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data” concentra-se nas discussões de projetos de experimentos com composições e nas técnicas de análise de dados de composições que surgiram a partir de 1955.

Atualmente, observa-se muitas publicações sobre experimentos com composições na forma de artigos em periódicos como o “Quality Engineering”, “Journal of Quality Technology” e “Technometrics”.

Dentre diversas técnicas de análise e planejamento experimentais, o uso do delineamento de misturas vem crescendo continuamente, despertando interesse, não só nas universidades, como também na indústria. Isso porque muitos materiais são formados pela mistura de vários componentes e as propriedades do produto manufaturado dependem das proporções dos componentes na formulação (Cornell, 1990).

Uma prática que é comumente adotada durante a confecção de peças cerâmicas é a mistura de diferentes tipos de argilas, realizada muitas vezes de maneira intuitiva e empírica, onde as características do produto são fortemente dependentes das proporções usadas nessas composições. Alexandre et al. (2001) apresentam uma metodologia numérica, utilizando o planejamento em rede simplex, na previsão das propriedades mecânicas de peças cerâmicas vermelhas. O delineamento de misturas permitiu a escolha de modelos

matemáticos significativamente eficazes para previsão das propriedades mecânicas a partir do conhecimento prévio das propriedades de cada componente original, bem como das composições em determinadas proporções fundamentais, fazendo apenas alguns experimentos.

Na área da ciência e tecnologia de alimentos, o delineamento de misturas e a aplicação da metodologia de superfície de resposta são de grande importância para o desenvolvimento e otimização de produtos (Nxs et al., 1999, Martins, 2002 e Dingstad et al., 2003).

Branco & Gasparetto (2003) apresentam a aplicação da metodologia de superfície de resposta para o estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de composições ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura, descrevendo a influência de cada componente sobre os parâmetros reológicos.

Com esta metodologia é possível otimizar os custos envolvidos no desenvolvimento de novos materiais em função das quantidades de matérias-primas e aditivos cerâmicos. Nardi & Hotza (2002 e 2004), demonstram a possibilidade de minimizar custos, na produção de materiais cerâmicos cimentantes compostos por três componentes, através da análise de superfície de resposta.

Curto et al. (2003) apontam a importância da utilização do delineamento de misturas na investigação da composição e da plasticidade na resistência mecânica de massas cerâmicas triaxiais.

Gomes (2004) utilizou o delineamento de misturas no estudo da defloculação de composições cerâmicas triaxiais (argila/feldspato/quartzo) com o objetivo de modelar matematicamente a concentração ideal de defloculante em função das frações mássicas dos componentes das composições. Neste trabalho, a autora conclui que a utilização do delineamento de misturas mostrou-se bastante adequada, sendo possível a obtenção de um modelo matemático que correlacionasse a concentração ideal de defloculante com as proporções das matérias-primas nas composições.

Correia et al. (2004) afirmam que no desenvolvimento e fabricação de revestimentos cerâmicos, propriedades tecnológicas são determinadas basicamente pela combinação de matérias-primas e condições de processamento e, quando os parâmetros são mantidos constantes, a técnica

de delineamento de misturas pode ser usada para modelar as propriedades (resistência mecânica, densidade aparente, coeficiente de dilatação térmica linear, retração linear e absorção de água) em corpos cerâmicos, sendo possível, através do uso da metodologia de superfícies de resposta, delimitar a gama de composições que permite produzir um corpo cerâmico com características pretendidas, sujeito a restrições impostas pelo processo de fabricação.

Este tipo de ferramenta mostrou-se útil na indústria cerâmica, no desenvolvimento de formulação de massas e esmaltes (Zauberas, 2004).

Na literatura, são encontrados ainda vários estudos envolvendo delineamento de misturas, na fabricação de produtos hospitalares (Collantes, 1999), na formulação de detergentes (Kamoun, 2002) e na formulação de medicamentos na indústria farmacêutica (Mura et al., 2004).

Utilizando técnicas de delineamento experimental e otimização, Correia et al. (2005) avaliaram o efeito simultâneo das características e conteúdo de três argilas nas propriedades de composições para cerâmica vermelha estrutural. Os autores concluem, que através das técnicas empregadas, foi possível selecionar as melhores combinações das três argilas para produzir um tijolo estrutural com propriedades específicas.

2.8.2 Metodologia do Delineamento de Misturas

O propósito geral em um experimento com composições é tornar possível, por meio de superfícies de resposta, a estimativa das propriedades de um sistema multicomponente, 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).

O planejamento experimental utilizado para composições difere dos planejamentos fatoriais, uma vez que as propriedades de uma composição são determinadas pelas proporções de seus componentes, e não pela quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma

composição não são independentes. A soma de todas elas deve totalizar 100%. Para uma mistura de q componentes tem-se:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (3)$$

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 2.4(a). Um estudo da variação da viscosidade de suspensões com x_1 = concentração de sólidos, x_2 = teor de defloculante e x_3 = temperatura, por exemplo, seria um caso típico. No caso de mistura de três componentes, a Equação 3 torna-se $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. Essa equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo, Figura 2.4(a). As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às composições binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis composições de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição pode ser representada por uma superfície de resposta acima do triângulo, como mostrado na Figura 2.4(b). Representando essa superfície por suas curvas de nível seria obtido o diagrama triangular da Figura 2.4(c).

Foi demonstrado que se o número de componentes na formulação é q , o espaço de fator disponível torna-se uma figura simples com $(q - 1)$ dimensões (por exemplo, um triângulo para $q = 3$, um tetraedro para $q = 4$) (Montgomery, 1997).

O número e a localização das composições selecionadas no espaço fatorial em que se representam as composições são, normalmente, definidos por uma rede de pontos uniformemente espaçados, conhecido como arranjo simplex $\{q,m\}$, onde q é o número de componentes e m é o parâmetro de espaçamento no arranjo.

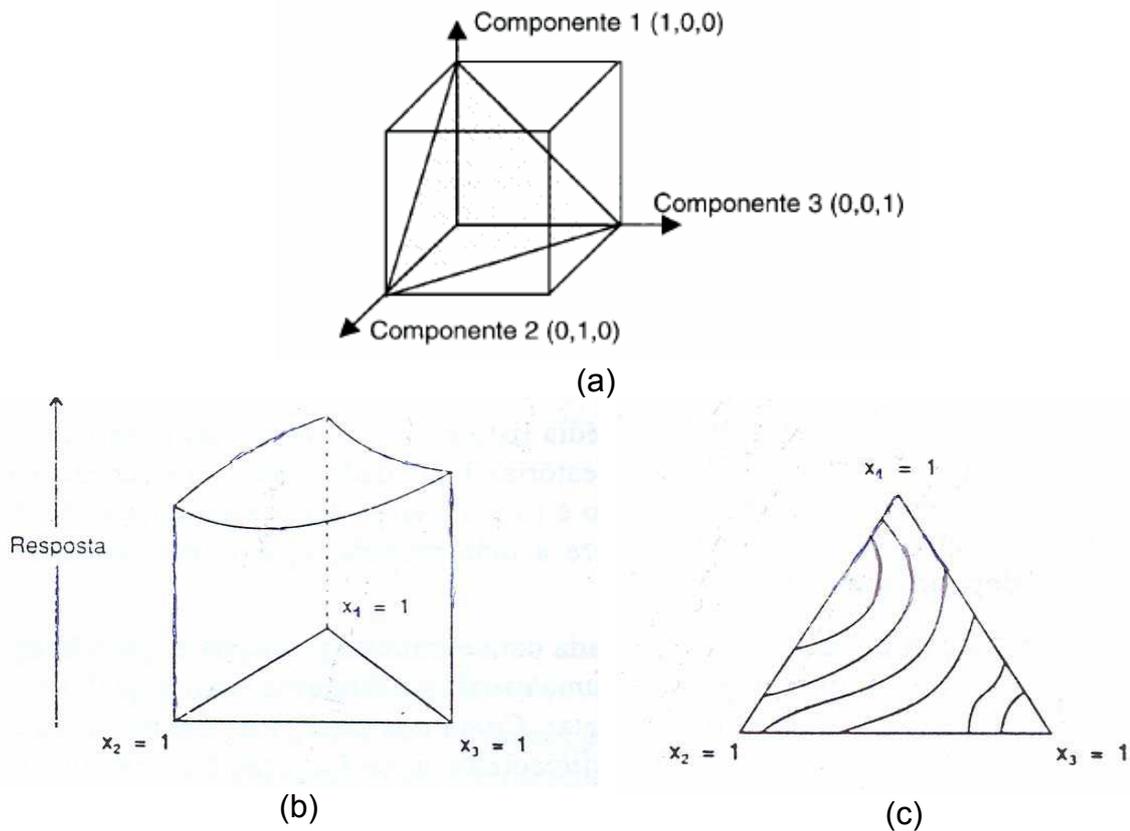


Figura 2.4. (a) Espaço experimental para processos com três variáveis independentes; (b) Superfície de resposta para todas as possíveis formulações dos componentes 1, 2 e 3; (c) Curvas de nível dessa superfície de resposta (Montgomery, 1997).

Um planejamento simplex $\{q, m\}$ 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,

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \text{ onde } i = 1, 2, \dots, q \tag{4}$$

e todas as combinações possíveis são formadas usando as proporções dos componentes da Equação 4.

Para um sistema com $q = 3$ 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 três 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 os 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 composições 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.

O simplex $\{3, 2\}$ é mostrado na Figura 2.5(a). Cada uma das proporções dos componentes na formulação é um número fracionário 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.

Uma abordagem alternativa da rede simplex é o simplex com pontos no centróide (Figura 2.5(b)). Nesse tipo de planejamento, existirão além de $2q - 1$ pontos, os pontos do centróide $(1/q)$. Assim, quando pretende-se observar a influência real da mistura dos q componentes, utiliza-se o planejamento simplex centróide.

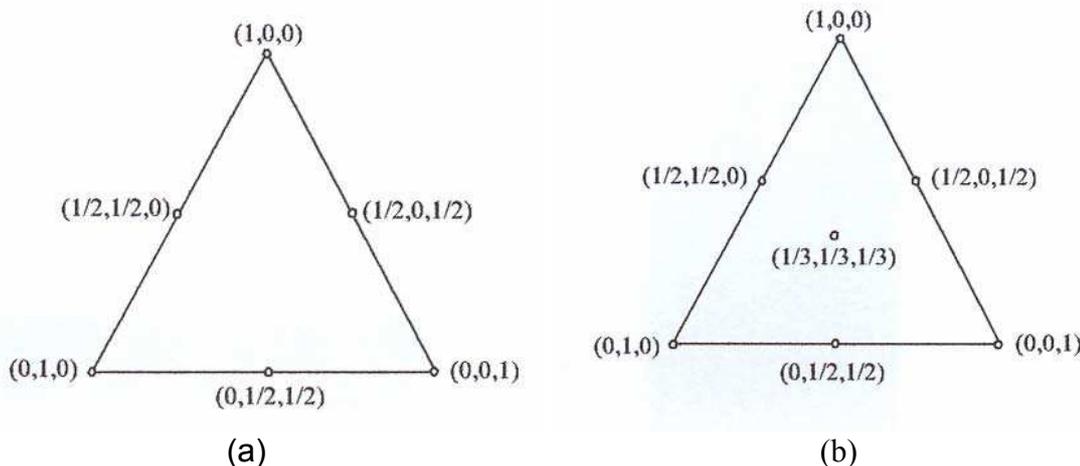


Figura 2.5. Arranjos simplex para três componentes (a) sem e (b) com ponto no centróide (Cornell, 1990).

Algumas propriedades atrativas do arranjo simplex $\{q, m\}$ 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.

Uma desvantagem do arranjo simplex $\{q, m\}$ acontece quando q é grande e $m > 2$, pois o número de pontos experimentais pode se tornar excessivo.

Freqüentemente, há casos em que não se explora totalmente o simplex, por causa de certas restrições nos limites das proporções dos componentes. Restrições nos limites inferiores de x_i limitam as composições a uma sub-região do simplex. Essa limitação a uma sub-região também resulta na definição dos limites superiores de alguns componentes da formulação. Um outro caso que ocorre com freqüência é quando os limites inferiores e superiores de algumas ou de todas as proporções dos componentes são limitadas, ou seja, requer-se a presença de todos os componentes para que se tenha um produto aceitável. Em qualquer uma dessas situações, o fato de se ter um subconjunto do simplex, ou uma região menor de experimentação para a análise, diminui o custo e o tempo de experimentação, bem como aumenta a precisão das estimativas do modelo.

2.8.3 Metodologia de Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta, ou MSR, é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas úteis para a modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por várias variáveis e o objetivo seja otimizar essa resposta. Por exemplo, um engenheiro químico que deseje encontrar os níveis de temperatura (x_1) e concentração da alimentação (x_2) que maximizem o rendimento (Y) de um processo. O rendimento do processo é uma função dos níveis de temperatura e concentração de alimentação, como:

$$Y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (5)$$

Sendo ε o ruído ou erro observado na resposta Y . Se a resposta for denotada por $E(Y) = f(x_1, x_2) = \eta$, então a superfície representada por:

$$\eta = f(x_1, x_2) \quad (6)$$

é chamada de superfície de resposta (Montgomery, 1997).

O delineamento experimental de misturas é um tipo especial de problema que envolve MSR. Neste caso, os fatores são componentes ou ingredientes de uma composição, e a resposta depende das proporções dos ingredientes presentes (Bergman, 1998).

2.8.3.1 Modelos de Regressão

Na maioria dos problemas de MSR, a forma da relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida. Assim, a primeira etapa na MSR é encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre Y e as variáveis independentes. Geralmente, emprega-se um polinômio de baixo grau em alguma região das variáveis independentes. Se a resposta for bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação será o modelo de primeira ordem:

$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i \quad (7)$$

De maneira análoga ao modelamento em primeira ordem, tem-se os modelos de segunda e terceira ordem, respectivamente:

$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (8)$$

$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k} \sum_{i < j < k}^k \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (9)$$

Em um projeto experimental consistindo de N ensaios, $N > k$, o valor observado ou medido para a resposta será denotado por Y_i , o qual contém o erro experimental ε_i :

$$Y_i = f + \varepsilon_i, 1 \leq i \leq N \quad (10)$$

Assume-se que o erro experimental ε_i é distribuído aleatoriamente com $E(\varepsilon_i) = 0$ e $\text{Var}(\varepsilon_i) = \sigma^2$.

Após a coleta de N observações, os parâmetros desconhecidos ou coeficientes no modelo são estimados pelo método dos mínimos quadrados (Montgomery, 1997).

2.8.4 Fundamentos de Otimização

A formulação de um problema de otimização envolve considerações, definição geral das metas e exigências para uma dada atividade, de forma que seja possível transcrevê-las em completas séries de equações matemáticas bem definidas. Mais precisamente, a formulação de um problema de otimização envolve (Bhatti, 2000, Miller, 2000 e Edgar & Himmelblau, 1989):

- seleção de uma ou mais variáveis de otimização;
- escolha de uma função objetivo e
- identificação de restrições.

A função objetivo e as restrições devem ser função de uma ou mais variáveis de otimização (x_i), expressas como um modelo matemático.

Na seleção das variáveis de otimização, encontra-se um vetor de variáveis de otimização, $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$, sendo n representando o número total de variáveis de otimização, com o objetivo de:

- minimizar (ou maximizar) uma função objetivo, $f(x)$

Sujeito a

$$g_i(x) \leq 0 \quad \text{ou} \quad g_i(x) \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (11)$$

$$h_i(x) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (12)$$

$$x_{iL} \leq x_i \leq x_{iU} \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (13)$$

Onde, nas Equações do tipo (11), m é equivalente ao número total de inequações de restrição. Equações do tipo (12) referem-se a restrições formadas por equações, sendo p o número total de equações de restrição. A restrição do tipo (13) limita as fronteiras das variáveis de otimização, em um extremo inferior (x_{iL}) e/ou superior (x_{iU}).

Se o número de restrições de igualdade é igual ao número de variáveis de otimização, isto é, se $p = n$, o problema não é de otimização. Resolvendo as equações pode-se encontrar a solução. Se $p > n$, o problema de otimização não está formulado corretamente, uma vez que as restrições devem ser dependentes umas das outras. Assim, na formulação de um problema de otimização geral, $p < n$. Como as restrições formadas por inequações não representam uma relação específica entre variáveis de otimização, não existe limite para o número de inequações em um problema (Bhatti, 2000).

2.8.5 Solução de Problemas de Otimização

Os métodos para resolver problemas de otimização tendem a ser complexos e exigem considerável esforço numérico. Em muitas situações, métodos especiais e eficientes são disponíveis para certas formas especiais do caso geral (Bhatti, 2000, Miller, 2000 e Edgar & Himmelblau, 1989).

2.8.5.1 Otimização Gráfica

Para problemas envolvendo duas variáveis de otimização, é possível obter uma solução através da construção do contorno de funções que compõem as restrições e a função objetivo. Este é um método geral, que também fornece um grande número de possibilidades de escolhas no interior do espaço de todas as regiões prováveis (Bhatti, 2000).

Otimização gráfica é um método simples para resolver problemas de otimização envolvendo uma ou duas variáveis. No caso de duas variáveis, é possível obter uma solução através da construção de gráficos das funções que representam as restrições e a função objetivo. Problemas envolvendo três variáveis poderão ser transformados em problemas de duas variáveis se for

possível relacionar estas três variáveis. No caso de experimentos com composições, a soma das variáveis é igual à unidade, o que possibilita que a função se transforme em duas variáveis. Como exemplo, seja a função que relaciona a retração linear (RL) com a composição x_1 , x_2 e x_3 (Correia et al., 2004):

$$RL = 14,88 x_1 + 6,72 x_2 - 11,94 x_3 - 3,36 x_1x_2 + 20,62 x_1x_3 + 77,24 x_2x_3 - 134,85 x_1x_2x_3 \quad (14)$$

Colocando x_3 como função de x_1 e x_2 , isto é, $x_3 = 1 - x_1 - x_2$, a Equação (14) passa a ter a forma:

$$RL = -11,04 + 47,44 x_1 + 95,90 x_2 - 236,07 x_1x_2 - 20,62 x_1^2 - 77,24 x_2^2 + 134,85 x_1^2x_2 + 134,85 x_1x_2^2 \quad (15)$$

A partir do caso mais genérico descrito pelas Equações 11 a 13, considere um problema de otimização envolvendo duas variáveis de otimização, por exemplo, a Equação 15, escrita na seguinte forma padrão:

Encontrar o vetor de variáveis de otimização, (x_1, x_2) , visando minimizar ou maximizar um função objetivo, $f(x_1, x_2)$, sujeito a

$$g_i(x_1, x_2) \leq 0 \quad \text{ou} \quad g_i(x_1, x_2) \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (16)$$

$$h_i(x_1, x_2) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (17)$$

O procedimento para a solução gráfica deste problema envolve as seguintes etapas:

- escolher uma faixa apropriada para as variáveis de otimização;
- construir contornos para cada função de restrição para representar suas fronteiras;
- construir vários contornos para a função objetivo.

A seguir cada uma destas etapas será descrita detalhadamente.

a) Escolha de uma faixa apropriada para as variáveis de otimização

Os valores inferiores e superiores dessa escolha devem conter o(s) ponto(s) ótimo(s). Uma faixa muito grande pode resultar em contornos gráficos de difícil diferenciação entre as diferentes restrições. Por outro lado, uma faixa muito estreita para os valores das variáveis pode não mostrar a região que representa os valores para a solução ótima (Bhatti, 2000).

b) Construção dos contornos das funções de restrições

A região sobre a qual todas as restrições estão satisfeitas é chamada região viável. Admitindo que as restrições são escritas na forma padrão (menor ou igual que, maior ou igual que, com o lado direito sendo igual a 0), torna-se necessário construir linhas representando equações $g_i(x_1, x_2) = 0$ e $h_i(x_1, x_2) = 0$. Estas linhas de contorno podem ser construídas selecionando-se vários valores para uma das variáveis e resolvendo-se para a outra variável da função de restrição. Para cada valor de x_1 , deve-se computar o correspondente valor de x_2 pela solução da equação $g_i(x_1, x_2) = 0$. Uma linha passando através dos pares (x_1, x_2) representa um contorno para a função $g_i(x_1, x_2) = 0$. Após todos os contornos das funções de restrições serem construídas, a intersecção dos lados viáveis de todas as restrições representa a região viável para o problema de otimização. Os pontos no interior da região viável satisfazem todas as restrições.

c) Construção dos contornos da função objetivo

Nesta etapa, deve-se selecionar um ponto no domínio viável que tem os valores ótimos para a função objetivo. Isto é obtido construindo-se alguns (no mínimo dois) contornos para a função objetivo para determinar a direção na qual a mesma está crescendo (ou decrescendo). Após escolher os valores para os limites, os contornos da função objetivo podem ser traçados de maneira similar ao caso das funções de restrições.

3.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa. Os materiais são relacionados indicando-se suas procedências e condições físicas. São citados os métodos de ensaios normatizados e descritos, ou referenciados, os métodos que não são normatizados.

3.2 Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa os seguintes materiais foram utilizados.

3.2.1 Argilas Bentoníticas

Foram selecionadas três amostras de argilas bentoníticas policatiônicas extraídas de forma representativa da Mina Bravo, localizada em Boa Vista, PB, identificadas como Bofe, Chocolate e Verde-lodo.

Foi utilizada como referência (padrão) a argila bentonítica sódica industrializada denominada Brasgel PA, proveniente da Empresa Bentonit União Nordeste – BUN, situada na Avenida Assis Chateaubriand, 3877, Campina Grande, PB.

3.2.2 Aditivos

Foram selecionados aditivos designados como primário, secundário e terciário.

3.2.2.1 Aditivo Primário

Carbonato de sódio (Na_2CO_3) anidro PA da marca VETEC, adquirido junto à Medical, localizada na Avenida Agamenon Magalhães, 3158, Recife, PE. Este aditivo foi utilizado para transformar as argilas bentoníticas com suas composições policatiônicas em sódicas.

3.2.2.2 Aditivos Secundários

Cloreto de cálcio (CaCl_2), cloreto de magnésio (MgCl_2), sulfato de cálcio (CaSO_4) e cloreto de sódio (NaCl), da marca VETEC, adquiridos junto à Medical, localizada na Avenida Agamenon Magalhães, 3158, Recife, PE. Estes aditivos são classificados como floculantes e foram utilizados no tratamento de degradação das dispersões.

3.2.2.3 Aditivos Terciários

Carboximetilcelulose (CMC) de diferentes graus de viscosidade, utilizados em fluidos de perfuração, denominados CMC AV (CMC de alta viscosidade), CMC MV (CMC de média viscosidade) e CMC BV (CMC de baixa viscosidade), fornecidos pela Empresa Denver Indústria e Comércio Ltda., localizada na Estrada Fernando Nobre, 600A, São Paulo, SP. Estes aditivos foram utilizados nos tratamentos de proteção e recuperação das dispersões.

3.3 Métodos

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho consistiu nas etapas descritas a seguir. Na Figura 3.1, está apresentado o fluxograma geral das etapas que foram realizadas no desenvolvimento do trabalho de tese.

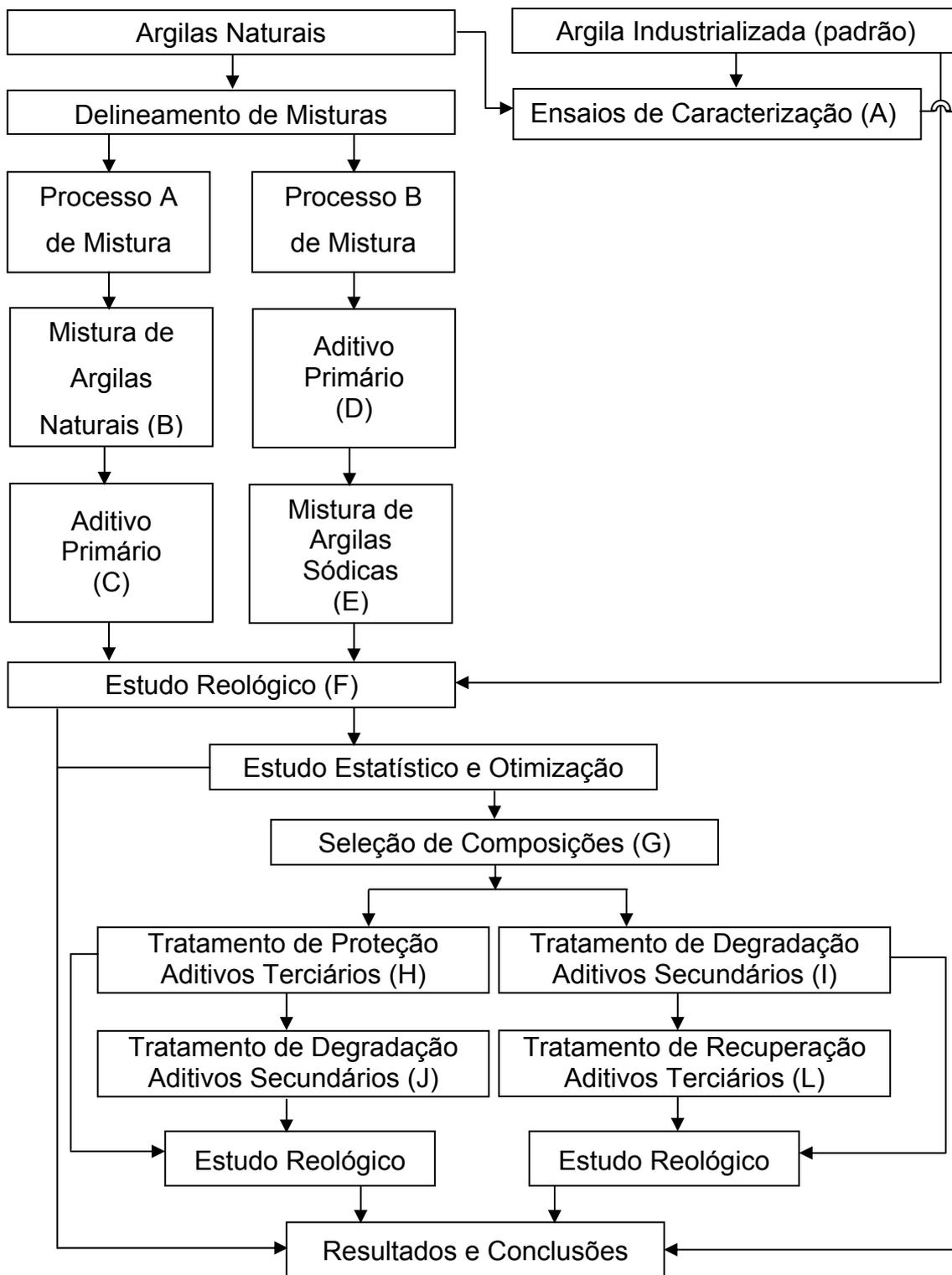


Figura 3.1. Fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho.

3.3.1 Preparação das Amostras

As amostras de argilas naturais foram secas em estufa à $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante um período de 7 dias. Em seguida, foram moídas e passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm).

As amostras de argilas naturais e a amostra de argila industrializada foram acondicionadas em sacos plásticos de 50 kg, etiquetadas de forma a permitir sua identificação e colocadas em recipientes plásticos fechados para evitar umidificação.

3.3.2 Ensaios de Caracterização

As amostras de argilas naturais e industrializadas foram caracterizadas através dos ensaios abaixo relacionados (Etapa A da Figura 3.1).

3.3.2.1 Caracterização Física

3.3.2.1.1 Teor de Umidade

O teor de umidade das amostras foi determinado segundo norma N-2605 (Petrobras, 1998a).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES da UAEQ/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

Os resultados são a média de duas determinações e são apresentados em %, com aproximação de duas casas decimais.

3.3.2.1.2 Análise Granulométrica por Difração de Laser

Para realização deste ensaio, a argila bentonítica foi passada em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersa em 250mL de água destilada em agitador Hamilton Beach modelo 936 na velocidade de 17.000 rpm por 10 min, utilizando como defloculante o pirofosfato de sódio. Em seguida, essa dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo

úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

3.3.2.1.3 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A CTC das amostras foi determinada através do método de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et al. (1972). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES da UAEQ/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

Os resultados são apresentados em meq/100g de argila seca.

3.3.2.1.4 Área Específica

A área específica (AE) das amostras foi determinada através dos métodos de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et al. (1972) e pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Os ensaios pelo método de adsorção de azul de metileno foram realizados no Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES da UAEQ/CCT/UFCG, Campina Grande, PB, enquanto que os ensaios pelo método de BET foram realizados em equipamento marca Micromerictis, modelo ASP-2370, no laboratório de Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos, SP.

Os resultados são apresentados em m²/g.

3.3.2.2 Caracterização Mineralógica

3.3.2.2.1 Análise Química

Neste trabalho as determinações de: perda ao fogo, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, FeO, MgO, Na₂O, K₂O e resíduos insolúveis foram analisadas.

As análises químicas foram realizadas por via úmida no Laboratório de Análises Mineraias – LAM do CCT/ UFCG, Campina Grande, PB.

3.3.2.2 Análises Térmicas

As análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) das amostras foram realizadas em equipamento BP Engenharia, Modelo RB 3000, operando a 12,5°C/min. A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de 1000°C e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais UAEMa do CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

3.3.2.3 Difração de Raios X

As análises por difração de raios X das amostras de argilas bentoníticas naturais e da argila bentonítica industrializada, na forma seca e tratadas com etileno glicol, foram realizadas em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K α do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°. As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cerâmica da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais UAEMa do CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

3.3.3 Delineamento de Misturas

As composições foram formuladas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo empregando a metodologia de modelagem de misturas do planejamento experimental (Cornell, 1990). Para definir as composições foi utilizado um planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado com pontos interiores, total de dez pontos (Figura 3.2). As combinações encontram-se na Tabela 3.1.

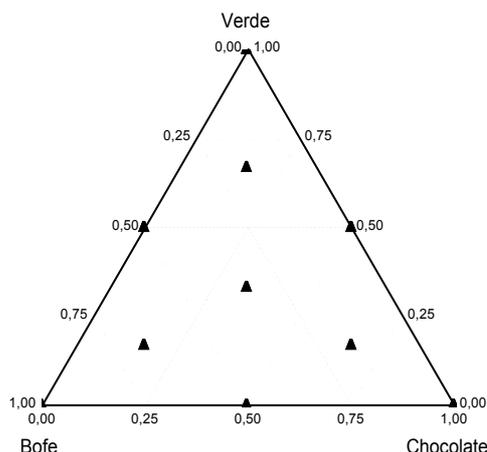


Figura 3.2. Sistema ternário Bofe, Chocolate, Verde-lodo, mostrando o triângulo das matérias-primas e os pontos simplex.

Tabela 3.1. Composições obtidas através do planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado

Composições	Proporções das argilas (%)		
	Bofe	Chocolate	Verde-lodo
1	100,0	0	0
2	0	100,0	0
3	0	0	100,0
4	50,0	50,0	0
5	50,0	0	50,0
6	0	50,0	50,0
7	33,3	33,3	33,3
8	66,6	16,7	16,7
9	16,7	66,6	16,7
10	16,7	16,7	66,6

3.3.4 Parâmetros de Aditivação das Composições

Diferentes parâmetros de aditivação como teores de carbonato de sódio e processos de mistura foram avaliados com o objetivo de selecionar os parâmetros que proporcionam melhorias no comportamento reológico dos fluidos com composições de argilas que potencializem os usos das argilas de qualidade inferior (Bofe e Verde-lodo).

Foram realizados dois processos de mistura: Processo A - Mistura das argilas naturais e transformação das composições em sódicas e Processo B - Mistura das argilas naturais após transformação das argilas individuais em sódicas, como descrito abaixo.

3.3.4.1 Processo A - Mistura das Argilas Naturais e Transformação das Composições em Sódicas

Neste processo, as argilas naturais foram misturadas em proporções definidas no item 3.3.3 (Etapa B da Figura 3.1). Após a mistura, as argilas naturais foram tratadas com solução concentrada de carbonato de sódio em proporções de 75, 100, 125 e 150 meq/100 g de argila seca (Etapa C da Figura 3.1) e realizada a cura por um período de 5 dias em recipientes plásticos fechados. Após a cura, foram preparadas as dispersões de acordo com a metodologia descrita no item 3.3.5.

3.3.4.2 Processo B - Mistura das Argilas Naturais Após Transformação das Argilas Individuais em Sódicas

Neste processo as argilas naturais, nas proporções definidas no item 3.3.3, foram tratadas individualmente com solução concentrada de carbonato de sódio em proporções de 75, 100, 125 e 150 meq/100 g de argila seca (Etapa D da Figura 3.1) e, após realizada cura por um período de 5 dias em recipientes plásticos fechados, as argilas foram misturadas (Etapa E da Figura 3.1). Após a mistura, foram preparadas as dispersões de acordo com a metodologia descrita no item 3.3.5.

3.3.5 Preparação das Dispersões

As dispersões, em concentrações de 4,86 % em massa de argila, foram preparadas segundo a norma N-2605 (Petrobras, 1998), que consiste em adicionar 24,3 g de argila em 500 mL de água deionizada e agitar durante 20 min a uma velocidade de 17.000 rpm. A seguir, as dispersões permaneceram

em repouso por um período de 24 h em recipientes plásticos fechados, com 100% de umidade relativa.

As dispersões foram preparadas em agitadores mecânicos da marca Hamilton Beach, modelo 936.

3.3.6 Estudo Reológico

O estudo reológico das dispersões das argilas naturais aditivadas com solução concentrada de carbonato de sódio, da argila industrializada e das composições formuladas foi realizado segundo a norma N- 2605 (Petrobras, 1988), sendo determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) em viscosímetro Fann modelo 35A, o volume de filtrado (VF), em filtro prensa da marca Fann e o pH em pHmetro eletrônico da marca Quimis (Etapa F da Figura 3.1).

Os dados reológicos foram obtidos em duplicatas; VA e VP são dadas em cP e VF é dado em mL.

3.3.7 Estudo Estatístico

Na representação do ajuste dos valores de resposta (VA, VP e VF) utilizou-se os modelos linear (Equação 1), quadrático (Equação 2) e cúbico especial (Equação 3).

$$Y (x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (1)$$

$$Y (x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (2)$$

$$Y (x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (3)$$

Sendo:

Y = estimativa da resposta VA, VP e VF;

b = coeficientes da equação determinados conforme Cornell (1990) e

x = proporção dos componentes na formulação.

Os resultados obtidos no estudo reológico foram usados para calcular (iterativamente, até serem obtidos modelos estatisticamente significativos) os coeficientes das equações de regressão que relacionam VA, VP e VF com as proporções das argilas presentes nas dispersões. Os modelos foram ajustados para representar as respostas sobre uma superfície, com o objetivo de encontrar modelos que descrevam o comportamento reológico das composições com a menor margem de erro possível, quando comparados com os resultados reais dos experimentos.

Uma avaliação da eficiência dos modelos foi feita por meio de métodos estatísticos. Os cálculos foram executados com auxílio do software Statistica 5.5 (StatSoft, 2000).

3.3.8 Otimização Matemática

As equações de regressão foram sujeitas às restrições apresentadas pela norma da Petrobras (1998) para fluidos à base de água e argila utilizados na perfuração de poços de petróleo, que são:

$$VA \geq 15,0 \text{ cP}$$

$$VP \geq 4,0 \text{ cP}$$

$$VF \leq 18,0 \text{ mL}$$

A solução simultânea das equações de regressão, sujeitas a estas restrições, foi calculada usando o software Excel (Microsoft, 2002). Em termos gráficos, representando em diagrama triangular dos componentes, trata-se de encontrar a intersecção das superfícies de resposta das várias propriedades, sendo possível à determinação da região viável que conduzirá a gama de composições que satisfazem todas as restrições e que são adequadas para produzir fluidos de acordo com as normas da Petrobras (1998).

3.3.9 Seleção de Composições

Foram selecionadas (Etapa G da Figura 3.1) duas composições promissoras que utilizam as argilas de qualidade inferior (Bofe e Verde-lodo) em maior quantidade e o mínimo da argila Chocolate, considerada como a melhor argila da região das minas de Boa-Vista, PB. As composições selecionadas foram: a composição BCV composta pelas argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo nas proporções de 66,7%, 16,7% e 16,7% respectivamente e a composição BV composta pelas argilas Verde-lodo e Bofe nas proporções de 66,7% e 33,3% respectivamente.

As composições foram submetidas aos processos de mistura A e B e aditivadas com solução concentrada de Na_2CO_3 na concentração de 75 meq/100 g de argila.

3.3.10 Tratamentos de Degradação

As dispersões das composições selecionadas foram tratadas com os aditivos secundários (Etapa I da Figura 3.1) sulfato de cálcio (CaSO_4), cloreto de magnésio (MgCl_2), cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de sódio (NaCl).

Os aditivos foram adicionados simultaneamente na forma sólida à água deionizada e após diluição foi acrescentada a argila sob agitação na velocidade de 14.000 rpm em agitador Hamilton Beach, modelo 936. Após a adição, as dispersões foram preparadas como descrito no item 3.3.5 e curadas por 24 h, sendo em seguida, realizado o estudo reológico, como descrito no item 3.3.6.

Foram verificadas as ações dos agentes de degradação individualmente e em conjunto nas seguintes concentrações:

Agente de degradação 1 (AD1) - CaSO_4 : 24,8 meq/100 g de argila seca, 49,7 meq/100 g de argila seca e 74,5 meq/100 g de argila seca.

Agente de degradação 2 (AD2) - NaCl : 34,5 meq/100 g de argila seca, 172,5 meq/100 g de argila seca e 345,1 meq/100 g de argila seca.

Agente de degradação 3 (AD3) - $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$: 20,0 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca.

Agente de degradação 4 (AD4) - $\text{CaSO}_4 + \text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$: 74,5 meq/100 g de argila seca + 34,5 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca.

As concentrações dos aditivos degradantes foram escolhidas a partir dos estudos realizados por Amorim (2003), de dados da literatura (Reed, 1988) como a concentração dos sais nas águas de poços, da cidade e do mar, como também do teor de solubilidade dos sais em estudo.

3.3.11 Tratamentos de Proteção e Recuperação

As dispersões das composições selecionadas foram tratadas com aditivos terciários CMCBV, CMCMV e CMCAV (Etapa H da Figura 3.1). Os aditivos, em pó, foram adicionados à dispersão sob agitação na velocidade de 14.000 rpm. Após adição, as dispersões foram agitadas durante 5 min na velocidade de 17.000 rpm e curadas por 24 horas, sendo em seguida, realizado o estudo reológico.

As dispersões das composições selecionadas foram tratadas individualmente com cada aditivo polimérico nas concentrações de: 0,2g/24,3g de argila seca, 0,3g/24,3g de argila seca e 0,4g/24,3g de argila seca.

As concentrações dos aditivos poliméricos foram escolhidas a partir dos estudos desenvolvidos por Amorim (2003) e das informações técnicas cedidas pelo fornecedor.

Em seguida foi avaliada a ação de proteção e recuperação destes aditivos poliméricos, frente aos agentes degradantes, segundo metodologia descrita por Amorim (2003) (Etapas H, I, J e L da Figura 3.1). Como agentes degradantes foram utilizados os aditivos secundários.

Para avaliar a ação protetora dos aditivos terciários, as dispersões das composições foram tratadas com os aditivos terciários e, após 24 h, foram aditivadas com os agentes de degradação, nas concentrações supracitadas. O agente de degradação foi adicionado sob agitação na velocidade de 14.000 rpm em agitador Hamilton Beach, modelo 936. Em seguida, as dispersões foram agitadas na velocidade de 17.000 rpm durante 5 min. Após 24 h de cura, foi realizado o estudo reológico, como descrito no item 3.3.6.

Para avaliar a ação de recuperação dos aditivos terciários foi realizada a aditivação em ordem inversa, seguindo a mesma metodologia utilizada para o tratamento de proteção que consistiu nas seguintes etapas: as dispersões de argila foram tratadas com os agentes de degradação nas concentrações supracitadas, sendo estes adicionados à água antes do preparo das dispersões. Após 24 h, os aditivos terciários, nas concentrações supracitadas, foram adicionados sob agitação na velocidade de 14.000 rpm em Hamilton Beach, modelo 936. Em seguida, as dispersões foram agitadas na velocidade de 17.000 rpm durante 5 min. Após 24 h de cura, foi realizado o estudo reológico como descrito no item 3.3.6.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para o desenvolvimento do projeto de tese proposto. São analisados os resultados: i) dos ensaios de caracterização física e mineralógica das argilas naturais e da argila industrializada; ii) do estudo dos parâmetros reológicos, VA, VP e VF, de dispersões das argilas naturais e das formulações obtidas através do delineamento de misturas; iii) do estudo estatístico e da otimização gráfica para obtenção de fluidos com propriedades reológicas adequadas favorecendo uma análise conjunta de todos os parâmetros de aditivação estudados e iv) dos estudos de degradação, proteção e recuperação de duas composições promissoras frente à ação de aditivos poliméricos e de agentes degradantes.

4.2 Caracterização Física

Neste item são analisados e discutidos os resultados dos ensaios de teor de umidade, análise granulométrica e área específica das argilas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-Iodo) e da argila industrializada (Brasgel PA).

4.2.1 Teor de Umidade

Na Tabela 4.1, estão apresentados os resultados obtidos para os teores de umidade das amostras de argilas bentoníticas naturais Bofe, Chocolate e Verde-Iodo e da argila industrializada Brasgel PA.

Tabela 4.1. Teor de umidade das amostras de argilas naturais e industrializada

Amostras	Teor de umidade (%)
Bofe	10,40
Chocolate	12,00
Verde-lodo	8,90
Brasgel PA	12,80
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)	≤ 14,00

Os teores de umidade variaram de 8,9%, para a amostra Verde-lodo, a 12,8%, para a amostra Brasgel PA.

Segundo as especificações da Petrobras (1998), o teor de umidade das argilas naturais e aditivadas não deve ultrapassar 14,0%. Através dos dados contidos na Tabela 4.1, observa-se que todas as amostras apresentam umidade abaixo do permitido.

4.2.2 Análise Granulométrica

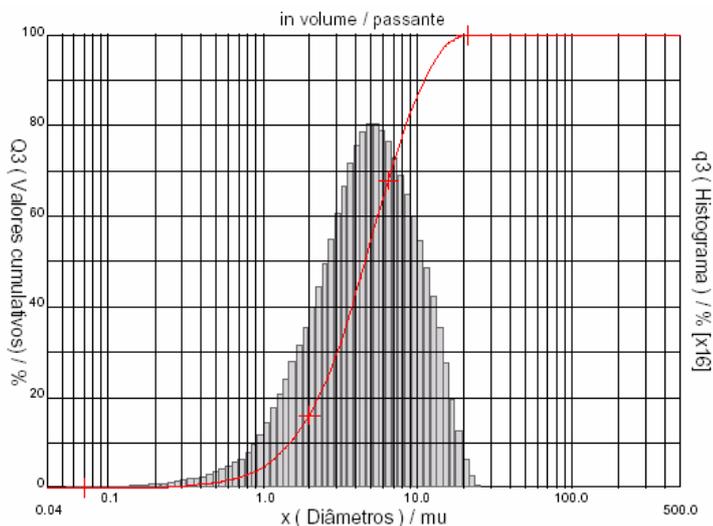
A Tabela 4.2 e as Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os resultados das análises granulométricas das argilas.

Tabela 4.2. Análises granulométricas das amostras de argilas naturais e industrializada

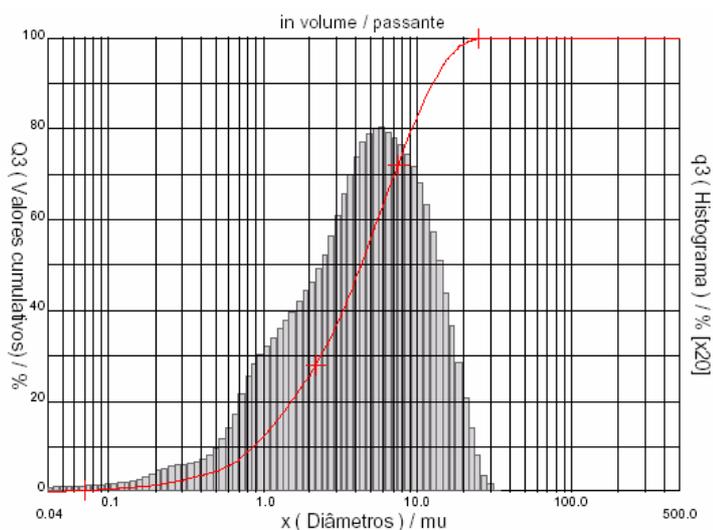
Amostras	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)	Massa acumulada (%) - diâmetro abaixo de 2 μm
Bofe	5,57	4,60	11,15	16,20
Chocolate	5,69	4,34	12,63	25,70
Verde-lodo	3,80	2,24	9,23	46,10
Brasgel PA	4,69	3,55	10,37	30,00

Através da análise granulométrica da amostra Bofe (Tabela 4.2 e Figura 4.1 (a)), observa-se que o diâmetro médio das partículas é de 5,57 μm , apresentando cerca de 16,2% da massa acumulada com diâmetro médio

equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, 83,3% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de $4,60\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre 3 e $9\mu\text{m}$.



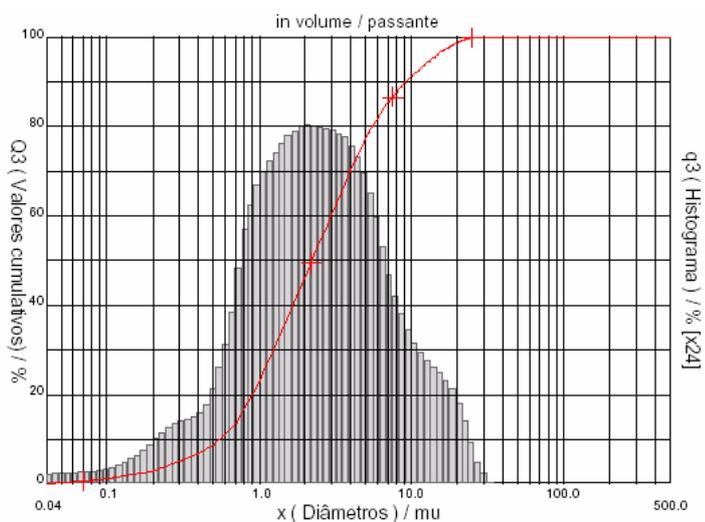
(a)



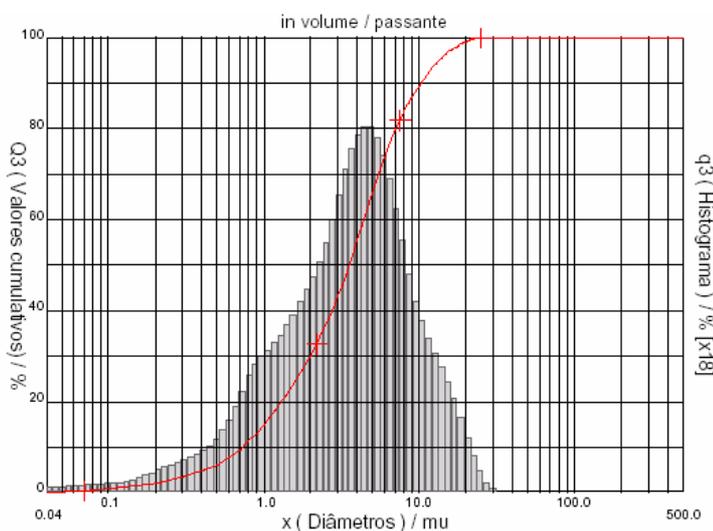
(b)

Figura 4.1. Análises granulométricas das argilas (a) Bofe e (b) Chocolate.

Para a amostra Chocolate (Tabela 4.2 e Figura 4.1 (b)), observa-se que o diâmetro médio das partículas é de $5,69\mu\text{m}$, apresentando cerca de 25,7% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, 74,3% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de $4,34\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre 4 e $9\mu\text{m}$.



(a)



(b)

Figura 4.2. Análises granulométricas das argilas (a) Verde-lodo e (b) Brasgel PA.

Para a amostra Verde-lodo (Tabela 4.2 e Figura 4.2 (a)), observa-se que o diâmetro médio das partículas é de $3,80\mu\text{m}$, apresentando cerca de 46,1% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, 53,9% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de $2,24\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre 1 e $5\mu\text{m}$.

Para a amostra Brasgel PA (Tabela 4.2 e Figura 4.2 (b)), observa-se que o diâmetro médio das partículas é de $4,69\mu\text{m}$, apresentando cerca de 30,0% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, 70,0% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de $3,55\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre 3 e $6\mu\text{m}$.

4.2.3 Capacidade de Troca de Cátions

Na Tabela 4.3, está apresentada a capacidade de troca de cátions (CTC) determinada através do método de azul de metileno das amostras de argilas bentoníticas naturais e da industrializada.

Através dos resultados, observa-se que a amostra de argila industrializada foi a que apresentou maior CTC. Este comportamento deve-se ao fato de que esta argila, uma vez na forma sódica, apresenta maior capacidade de dispersão e maior área específica, facilitando assim os mecanismos de adsorção das moléculas de azul de metileno com os argilominerais montmoriloníticos (Amorim, 2003).

Uma análise conjunta dos resultados mostra que as amostras estudadas apresentam CTC da ordem de 52 meq/100g de argila seca a 80 meq/100g de argila seca, valores típicos para as argilas montmoriloníticas submetidas à metodologia de azul de metileno, segundo dados de Amorim (2003).

Tabela 4.3. Capacidade de Troca de Cátions das amostras de argilas naturais e da argila industrializada

Amostras	CTC (meq/100g de argila seca)
Bofe	74
Chocolate	68
Verde-Iodo	52
Brasgel PA	80

4.2.4 Área Específica

Na Tabela 4.4, estão apresentadas as áreas específicas determinadas através do método de azul de metileno e de BET das amostras de argilas bentoníticas naturais e da industrializada.

Tabela 4.4. Área específica das amostras de argilas naturais e da argila industrializada

Amostras	Área Específica (m ² /g)	
	Adsorção de Azul de Metileno	BET
Bofe	590	104,446
Chocolate	531	91,706
Verde-lodo	406	76,298
Brasgel PA	624	89,887

Os resultados das áreas específicas pelo método de adsorção de azul de metileno variaram de 406 m²/g (argila Verde-lodo) a 624 m²/g (argila Brasgel PA), enquanto que os obtidos pelo método de BET variaram de 76,298 m²/g (argila Verde-lodo) a 104,446 m²/g (argila Bofe).

Observa-se que os resultados para avaliação da área específica das argilas estudadas apresentam-se discretamente mais elevados do que os das argilas bentoníticas Bofe, Chocolate, Verde-lodo e Brasgel PA estudadas por Amorim (2003), diferenças justificadas por serem amostras retiradas de minas diferentes.

4.3 Caracterização Mineralógica

Neste item são analisados e discutidos os resultados dos ensaios de análise química, análise térmica e difração de raios X das argilas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-lodo) e da argila industrializada (Brasgel PA).

4.3.1 Composição Química

Na Tabela 4.5, estão apresentadas as composições químicas das amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-lodo) e da argila industrializada (Brasgel PA).

Tabela 4.5. Composição química das amostras de argilas naturais e da argila industrializada

Amostras	Determinações (%)								
	PR	RI	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Bofe	9,38	1,18	67,02	4,80	15,10	Traços	2,02	0,28	0,08
Chocolate	11,56	1,06	54,74	8,00	21,35	Traços	2,02	0,50	0,12
Verde-lodo	11,64	3,06	49,88	6,87	25,41	Traços	4,02	0,42	0,45
Brasgel PA	8,67	0,76	59,82	7,19	17,91	1,21	1,81	0,80	0,15

Sendo: PR – perda ao rubro e RI – resíduo insolúvel.

A perda ao rubro (PR) representa a perda de água livre intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos (Souza Santos, 1989). Para as amostras estudadas os teores de PR variaram entre 8,67% para a amostra Brasgel PA, e 11,64% para a amostra Verde-lodo.

As amostras apresentaram teores de Fe₂O₃ variando entre 4,80%, para a amostra Bofe, e 8,00%, para a amostra Chocolate. Estes teores de Fe₂O₃ são típicos das argilas do Município de Boa Vista, PB e provavelmente provenientes do reticulado cristalino da illita e dos argilominerais do grupo da esmectita, ou seja, montmorilonita ou membro da série isomórfica nontronita-beidelita, segundo dados de Souza Santos (1989).

O óxido de cálcio (CaO) apresentou-se apenas como traços, exceção feita para a amostra de argila industrializada Brasgel PA, que apresentou teor de 1,21%.

A amostra Verde-lodo apresentou teor de óxido de magnésio (MgO) de 4,02%, valor bastante superior aos apresentados pelas amostras Bofe, Chocolate e Brasgel PA.

As amostras apresentaram teores de K₂O variando entre 0,08% para a amostra Bofe, e 0,45% para a amostra Verde-lodo. A presença do potássio pode interferir no comportamento reológico de argilas bentoníticas caso o processo de secagem das amostras seja realizado a temperaturas superiores a 60°C. Quando isto ocorre, parte da água interlamelar é expulsa e a argila pode adquirir a estrutura cristalina próxima à da mica muscovita. Sob esta condição,

a penetração de água entre as camadas fica dificultada, não sendo possível a dispersão da argila em água (Souza Santos, 1989). Contudo, a secagem das amostras foi controlada e realizada a temperatura de aproximadamente 60°C, de forma a evitar problemas de rehidratação.

Observa-se que os resultados para avaliação da composição química das argilas estudadas apresentam-se semelhantes aos das argilas bentoníticas Bofe, Chocolate, Verde-lodo e Brasgel PA estudadas por Amorim (2003) e Golpinath et al. (2003).

Através destes dados pode-se concluir que as amostras estudadas apresentam composição química típica de argilas bentoníticas.

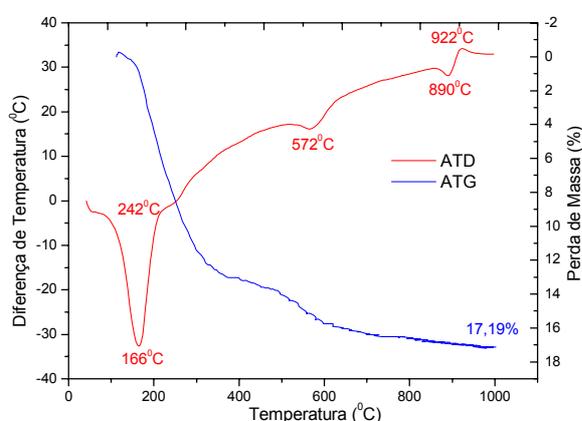
4.3.2 Análise Térmica

Nas Figuras 4.3 e 4.4, estão apresentadas, simultaneamente, as curvas das análises termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) das amostras de argilas bentoníticas naturais Bofe, Chocolate e Verde-Lodo e da amostra de argila industrializada Brasgel PA.

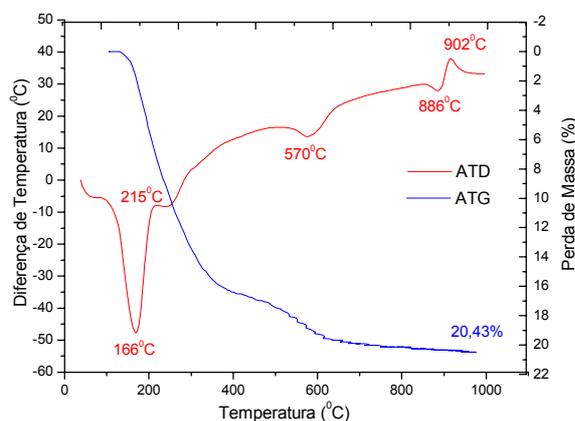
Através da curva termodiferencial da amostra Bofe observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso a 166°C, característico da presença de água adsorvida; banda endotérmica a aproximadamente 572°C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro; pico endotérmico a 890°C, característico da destruição do reticulado cristalino e pico exotérmico a 922°C, característico da formação de quartzo β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente. Através da curva termogravimétrica pode-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C, perda de massa de 14,27%, correspondente a perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa foi de 2,03%, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Bofe foi de 17,19%.

Através da curva termodiferencial da amostra Chocolate observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso a 166°C, característico da presença de água adsorvida; banda endotérmica a aproximadamente 570°C, característica da presença de hidroxilas estruturais

das argilas ricas em ferro; pico endotérmico a 886°C, característico da destruição do reticulado cristalino e pico exotérmico a 902°C, característico da formação de quartzo β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente. Através da curva termogravimétrica pode-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C, perda de massa de 17,41%, correspondente à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa foi de 2,50%, correspondente à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Chocolate foi de 20,43%.



(a)

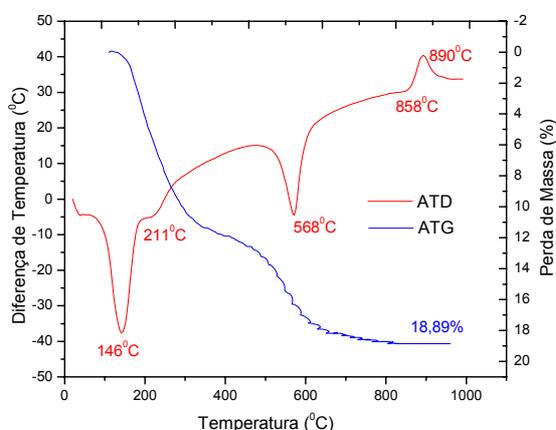


(b)

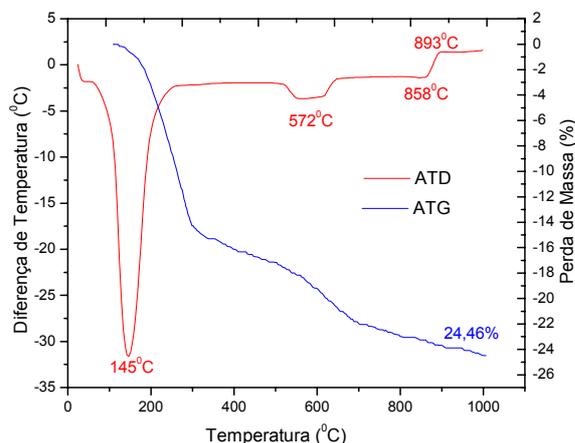
Figura 4.3. Termogramas das argilas naturais (a) Bofe e (b) Chocolate.

Através da curva termodiferencial da amostra Verde-Lodo observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso a 146°C, característico da presença de água adsorvida; banda endotérmica a

aproximadamente 568°C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro; pico endotérmico a 858°C, característico da destruição do reticulado cristalino e pico exotérmico a 890°C, característico da formação de quartzo β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente. Através da curva termogravimétrica pode-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C, perda de massa de 13,64%, correspondente à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa foi de 4,70%, correspondente à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Verde-Lodo foi de 18,89%.



(a)



(b)

Figura 4.4. Termogramas das argilas (a) Verde-lodo e (b) Brasgel PA.

Através da curva termodiferencial da amostra Brasgel PA observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso a 145°C, característico da presença de água adsorvida; banda endotérmica a

aproximadamente 572°C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro; pico endotérmico a 858°C, característico da destruição do reticulado cristalino e pico exotérmico a 893°C, característico da formação de quartzo β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente. Através da curva termogravimétrica pode-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C, perda de massa de 17,50%, correspondente à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa foi de 4,40%, correspondente à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Brasgel PA foi de 24,46%.

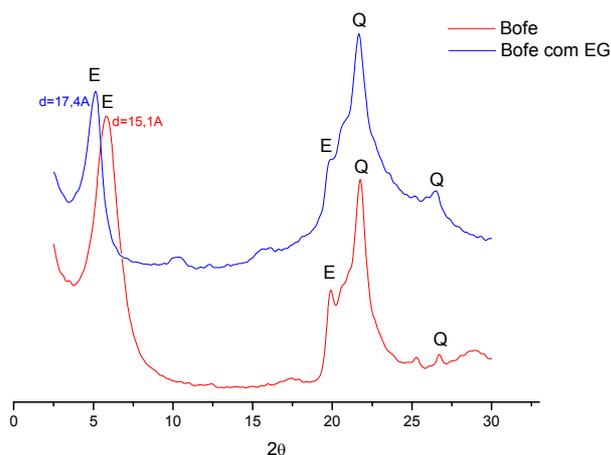
A análise conjunta das amostras de argilas (Bofe, Chocolate, Verde-lodo e Brasgel PA) mostra termogramas bastante semelhantes, apresentando: pico endotérmico, característico da presença de água adsorvida; banda endotérmica, característica da presença de hidroxilas das argilas bentoníticas ricas em ferro, indicativo da presença de argilominerais montmoriloníticos, muito provavelmente do tipo nontronita e confirmando os elevados teores de Fe_2O_3 determinados através dos ensaios de análise química, e pico endo-exotérmico característico das esmectitas dioctaédricas. Através das curvas termogravimétricas, observa-se inflexão característica da perda de hidroxilas da estrutura das ilitas e montmorilonitas na forma dioctaédrica.

4.3.3 Difração de Raios X

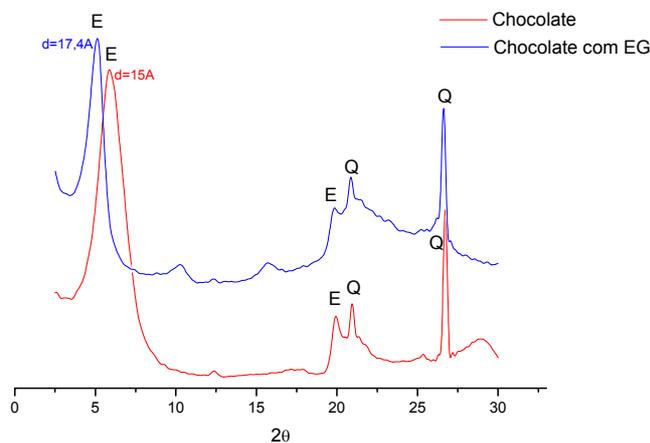
Nas Figuras 4.5 e 4.6, estão apresentados os difratogramas das amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-lodo) e industrializada Brasgel PA secas a 60°C e tratadas com etileno glicol, respectivamente.

Através dos difratogramas da amostra Bofe (Figura 4.5 (a)), observam-se: pico a 15,1Å com mudança para 17,4Å, para amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; bandas entre 4,6Å e 4,1Å, com sobreposição de picos, característicos da presença do argilomineral do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e pico a 3,35Å, característico da presença de quartzo.

Através dos difratogramas da amostra Chocolate (Figura 4.5 (b)), observam-se: pico a $15,0\text{\AA}$ com mudança para $17,4\text{\AA}$, para amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; pico a $4,4\text{\AA}$, característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e pico a $3,35\text{\AA}$, característico da presença de quartzo.



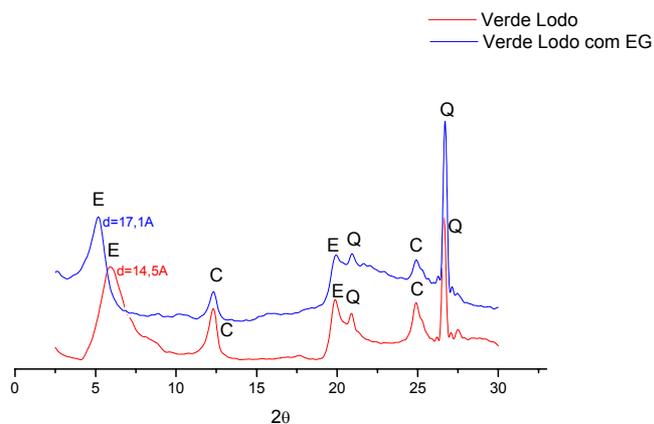
(a)



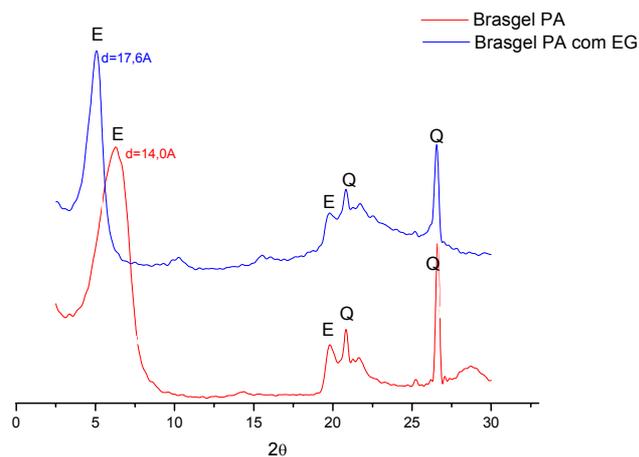
(b)

E – Esmectita; Q – Quartzo

Figura 4.5. Difratogramas das argilas (a) Bofe e (b) Chocolate secas a 60°C e tratadas com etileno glicol, respectivamente.



(a)



(b)

E – Esmeclita; Q – Quartzo; C – Caulinita

Figura 4.6. Difratoqramas das argilas (a) Verde Lodo e (b) Brasgel PA secas a 60°C e tratadas com etileno glicol, respectivamente.

Através dos difratogramas da amostra Verde Lodo (Figura 4.6 (a)), observam-se: pico a 14,5Å com mudança para 17,1Å, para amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmeclita; pico a 7,15Å, característico da caulinita, pico a 4,4Å, característico da presença do argilomineral do grupo da esmeclita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e quartzo, característico da presença de quartzo.

Através dos difratogramas da amostra Brasgel PA (Figura 4.6 (b)), observam-se: pico a 14,0Å com mudança para 17,6Å, para amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; pico a 4,5Å, característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e pico a 3,4Å, característico da presença de quartzo.

Em resumo, os espectros de difração de raios X confirmam que as argilas naturais e a industrializada são amostras de argilas bentoníticas compostas predominantemente por argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmoriloníticos ou membros da série nontronita-beidelita. Todas as amostras apresentam quartzo em suas composições e amostra Verde Lodo apresenta também caulinita.

4.4 Comportamento Reológico

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos estudos de viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com as formulações apresentadas na Tabela 3.1. Com o objetivo de facilitar a discussão dos resultados no texto, os valores de VA, VP e VF para os diferentes parâmetros de aditivação como teores de carbonato de sódio e processos de mistura são designados de acordo com a Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Designação dos parâmetros reológicos

Parâmetros de Aditivação		Parâmetros Reológicos		
Teores de Na_2CO_3 (meq/100g de argila seca)	Processos	VA	VP	VF
		(cP)	(cP)	(mL)
75	A	VA1	VP1	VF1
	B	VA2	VP2	VF2
100	A	VA3	VP3	VF3
	B	VA4	VP4	VF4
125	A	VA5	VP5	VF5
	B	VA6	VP6	VF6
150	A	VA7	VP7	VF7
	B	VA8	VP8	VF8

São apresentadas na Tabela 4.7 e nas Figuras 4.7 e 4.8 as médias dos parâmetros VA1, VP1, VF1, VA2, VP2 e VF2 das dispersões preparadas com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A (mistura das argilas e transformação das composições em sódicas) e B (mistura das argilas após transformação das argilas individuais em sódicas) de mistura e aditivadas com solução concentrada de Na_2CO_3 no teor de 75 meq/100g de argila.

Tabela 4.7. Parâmetros reológicos das dispersões preparadas com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A e B de mistura e aditivadas com 75 meq/100g de argila de Na₂CO₃

Composições	Proporções dos componentes (%)			Parâmetros Reológicos							
				Teor de Na ₂ CO ₃ – 75 meq/100g de argila							
	B	C	V	Processo A				Processo B			
VA1 (cP)				VP1 (cP)	VF1 (mL)	pH1	VA2 (cP)	VP2 (cP)	VF2 (mL)	pH2	
1	100,0	0	0	9,9	4,2	21,4	10,1	9,9	4,2	21,4	10,1
2	0	100,0	0	24,2	1,0	14,7	9,8	24,2	1,0	14,7	9,8
3	0	0	100,0	17,9	2,2	18,2	10,1	17,9	2,2	18,2	10,1
4	50,0	50,0	0	17,9	4,5	14,6	10,1	19,9	4,0	14,9	9,8
5	50,0	0	50,0	13,0	4,2	17,1	9,9	12,0	3,8	21,1	9,9
6	0	50,0	50,0	21,2	1,2	16,4	10,1	37,9	0,2	16,6	10,2
7	33,3	33,3	33,3	17,8	2,8	16,0	10,0	22,2	2,0	16,9	10,0
8	66,6	16,7	16,7	13,2	4,0	18,8	10,0	13,5	4,5	18,8	10,0
9	16,7	66,6	16,7	20,3	1,8	15,5	10,1	19,0	2,0	17,2	10,0
10	16,7	16,7	66,6	20,8	0,7	17,9	10,0	15,3	3,5	19,2	10,2
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)				VA ≥ 15,0	VP ≥ 4,0	VF ≤ 18,0	pH ≤ 10,0				
Brasgel PA				VA = 16,8	VP = 4,0	VF = 17,1	pH = 9,0				

Sendo: B, C e V – proporções das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo respectivamente.

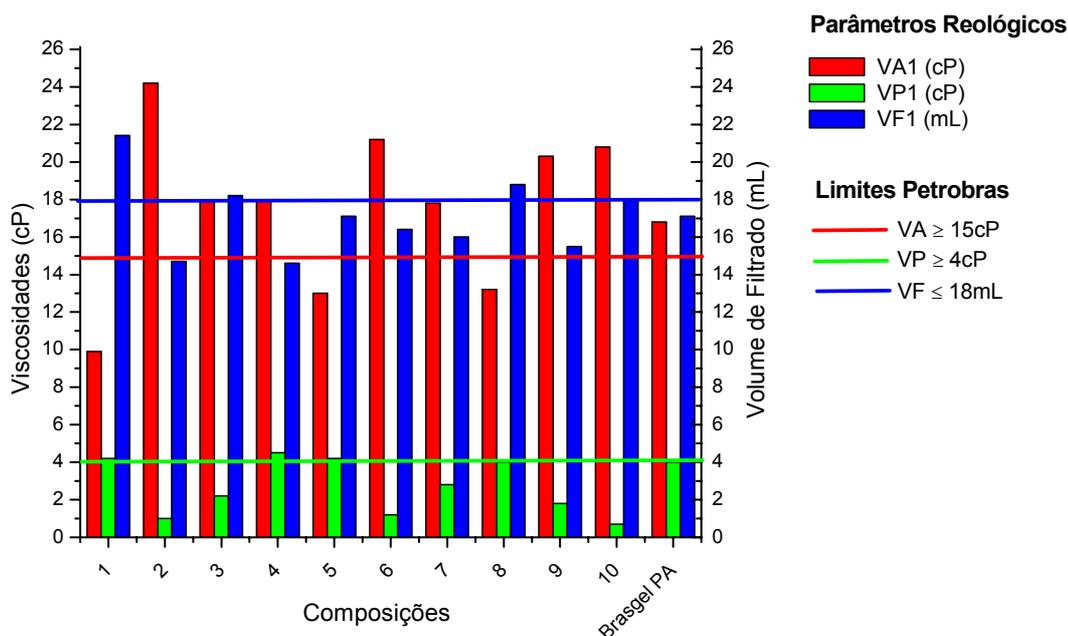


Figura 4.7. VA1, VP1, VF1 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.

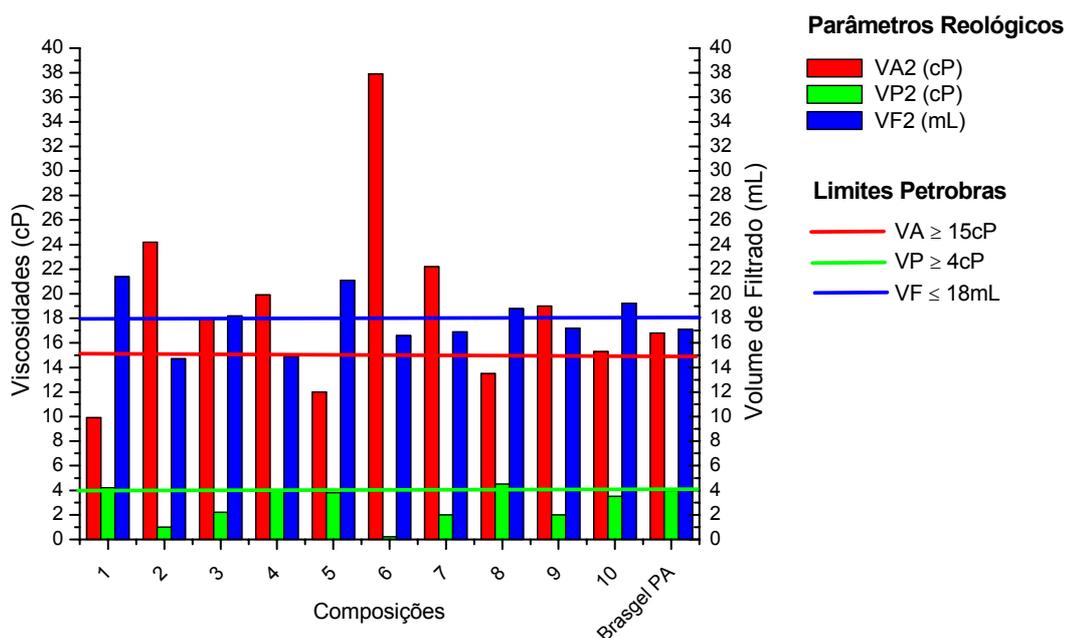


Figura 4.8. VA2, VP2, VF2 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.

São apresentadas na Tabela 4.8 e nas Figuras 4.9 e 4.10 as médias dos parâmetros VA3, VP3, VF3, VA4, VP4 e VF4 das dispersões preparadas com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A (mistura das argilas

e transformação das composições em sódicas) e B (mistura das argilas após transformação das argilas individuais em sódicas) de mistura e aditivadas com solução concentrada de Na_2CO_3 no teor de 100 meq/100g de argila.

Tabela 4.8. Parâmetros reológicos das dispersões preparadas com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A e B de mistura e aditivadas com 100 meq/100g de argila de Na_2CO_3

Composições	Proporções dos componentes (%)			Parâmetros Reológicos							
				Teor de Na_2CO_3 – 100 meq/100g de argila							
	B	C	V	Processo A				Processo B			
VA3 (cP)				VP3 (cP)	VF3 (mL)	pH3	VA4 (cP)	VP4 (cP)	VF4 (mL)	pH4	
1	100,0	0	0	9,0	5,0	19,4	10,2	9,0	5,0	19,4	10,2
2	0	100,0	0	27,8	0,5	15,7	10,0	27,8	0,5	15,7	10,0
3	0	0	100,0	20,1	1,8	18,2	10,4	20,1	1,8	18,2	10,4
4	50,0	50,0	0	17,7	4,0	14,5	10,1	24,9	4,0	15,1	9,8
5	50,0	0	50,0	10,2	3,8	17,4	10,0	12,6	3,5	20,2	9,9
6	0	50,0	50,0	23,9	0,5	17,8	10,1	47,8	0,0	19,4	10,4
7	33,3	33,3	33,3	15,6	3,0	16,4	10,2	21,2	2,2	19,1	10,2
8	66,6	16,7	16,7	10,9	4,5	17,7	10,0	11,5	4,0	19,6	10,2
9	16,7	66,6	16,7	24,0	1,0	15,6	10,1	24,3	0,0	15,1	10,3
10	16,7	16,7	66,6	17,8	1,8	17,8	10,0	22,5	1,0	20,0	10,4
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)				VA ≥ 15,0		VP ≥ 4,0		VF ≤ 18,0		pH ≤ 10,0	
Brasgel PA				VA = 16,8		VP = 4,0		VF = 17,1		pH = 9,0	

Sendo: B, C e V – proporções das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo respectivamente.

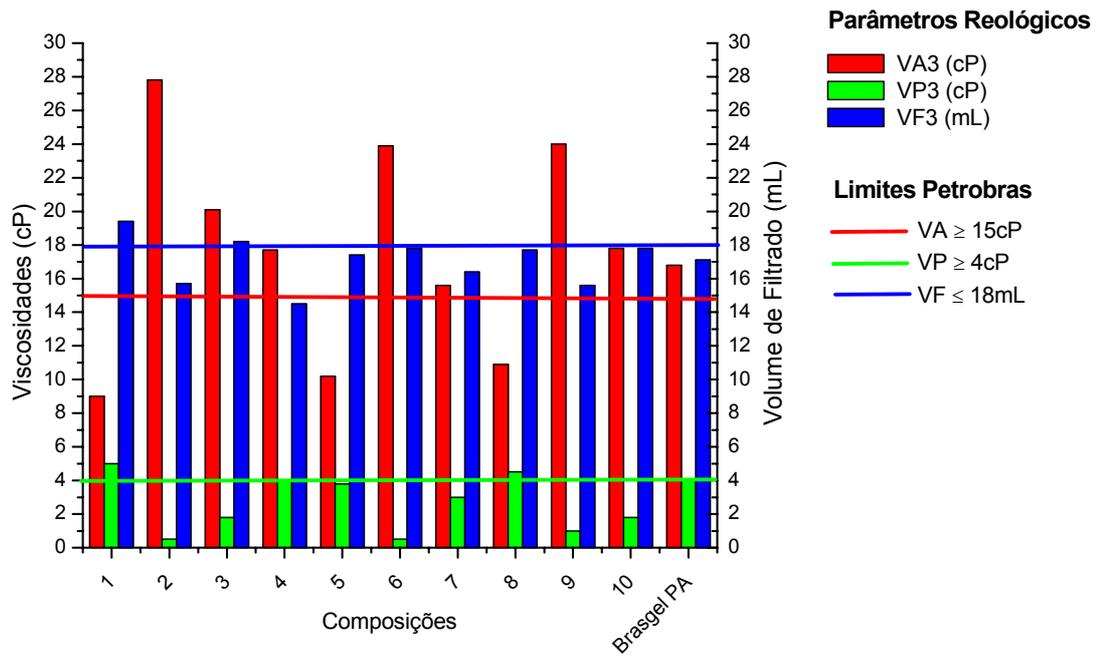


Figura 4.9. VA3, VP3, VF3 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.

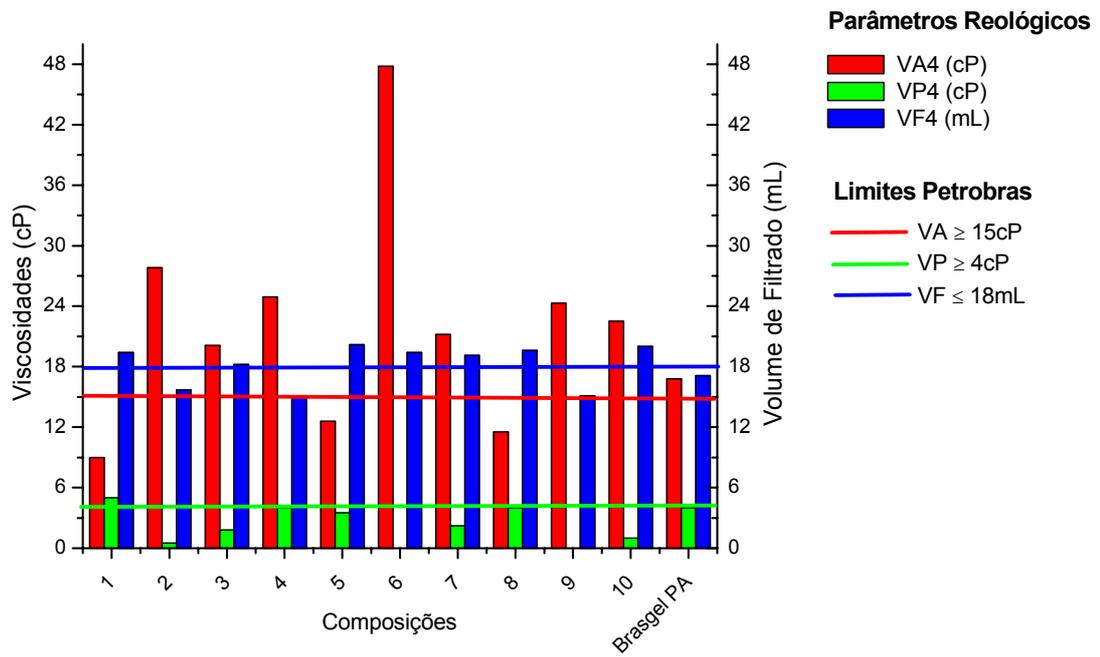


Figura 4.10. VA4, VP4, VF4 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.

São apresentadas na Tabela 4.9 e nas Figuras 4.11 e 4.12 as médias dos parâmetros VA5, VP5, VF5, VA6, VP6 e VF6 das dispersões preparadas com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A (mistura das argilas e transformação das composições em sódicas) e B (mistura das argilas após transformação das argilas individuais em sódicas) de mistura e aditivadas com solução concentrada de Na₂CO₃ no teor de 125 meq/100g de argila.

Tabela 4.9. Parâmetros reológicos das dispersões preparadas com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A e B de mistura e aditivadas com 125 meq/100g de argila de Na₂CO₃

Composições	Proporções dos componentes (%)			Parâmetros Reológicos							
				Teor de Na ₂ CO ₃ – 125 meq/100g de argila							
	B	C	V	Processo A				Processo B			
VA5 (cP)				VP5 (cP)	VF5 (mL)	pH5	VA6 (cP)	VP6 (cP)	VF6 (mL)	pH6	
1	100,0	0	0	8,3	3,5	20,0	10,2	8,3	3,5	20,0	10,2
2	0	100,0	0	35,1	0,0	15,3	10,1	35,1	0,0	15,3	10,1
3	0	0	100,0	19,8	1,5	21,0	10,8	19,8	1,5	21,0	10,8
4	50,0	50,0	0	15,1	4,2	13,9	10,3	21,6	4,5	15,9	10,2
5	50,0	0	50,0	8,9	4,0	17,4	10,3	11,2	4,2	21,5	10,2
6	0	50,0	50,0	25,5	0,2	17,3	10,3	44,6	0,0	19,6	10,4
7	33,3	33,3	33,3	15,0	3,0	16,8	10,2	20,6	2,5	17,1	10,2
8	66,6	16,7	16,7	9,4	4,5	18,9	10,2	12,8	5,0	19,1	10,2
9	16,7	66,6	16,7	21,5	1,5	15,0	10,2	20,3	1,0	17,1	10,4
10	16,7	16,7	66,6	15,8	2,0	17,9	10,2	20,5	1,0	21,4	10,4
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)				VA ≥ 15,0	VP ≥ 4,0	VF ≤ 18,0	pH ≤ 10,0				
Brasgel PA				VA = 16,8	VP = 4,0	VF = 17,1	pH = 9,0				

Sendo: B, C e V – proporções das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo respectivamente.

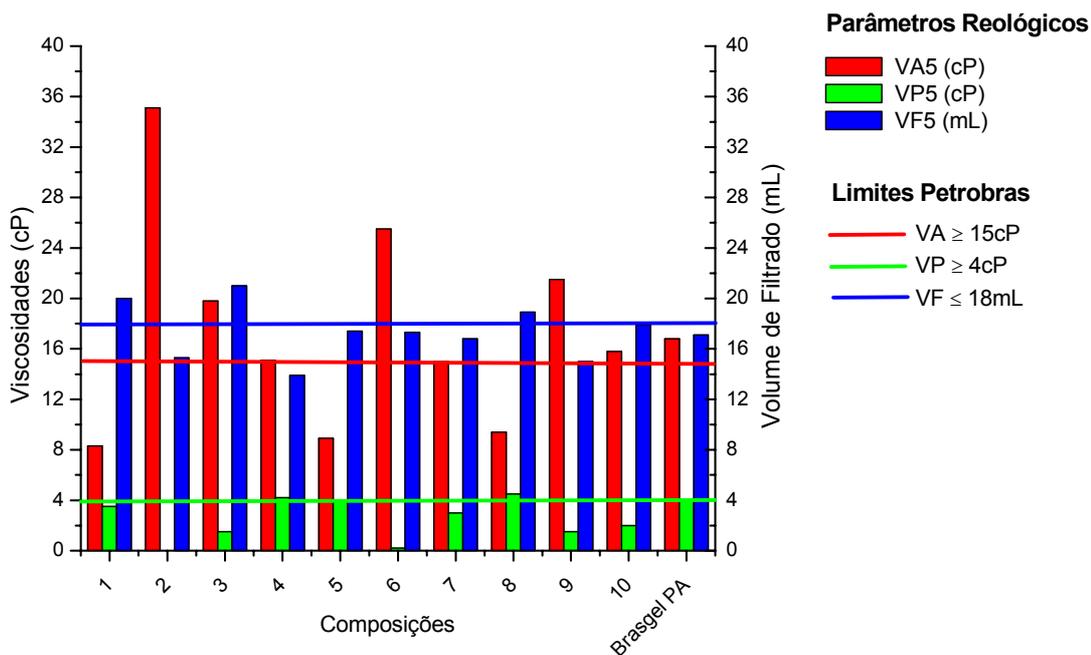


Figura 4.11. VA5, VP5, VF5 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.

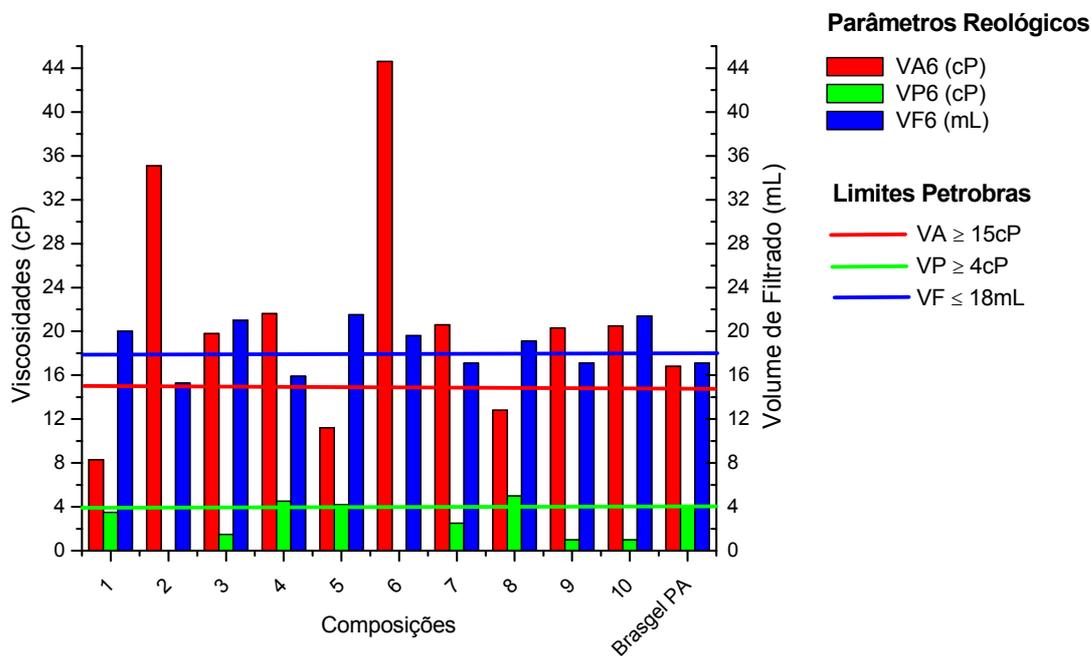


Figura 4.12. VA6, VP6, VF6 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.

São apresentadas na Tabela 4.10 e nas Figuras 4.13 e 4.14 as médias dos parâmetros VA7, VP7, VF7, VA8, VP8 e VF8 das dispersões preparadas

com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A (mistura das argilas e transformação das composições em sódicas) e B (mistura das argilas após transformação das argilas individuais em sódicas) de mistura e aditivadas com solução concentrada de Na_2CO_3 no teor de 150 meq/100g de argila.

Tabela 4.10. Parâmetros reológicos das dispersões preparadas com as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado, submetidas aos processos A e B de mistura e aditivadas com 150 meq/100g de argila de Na_2CO_3

Composições	Proporções dos componentes (%)			Parâmetros Reológicos							
				Teor de Na_2CO_3 – 150 meq/100g de argila							
	B	C	V	Processo A				Processo B			
VA7 (cP)				VP7 (cP)	VF7 (mL)	pH7	VA8 (cP)	VP8 (cP)	VF8 (mL)	pH8	
1	100,0	0	0	7,6	3,8	20,4	10,3	7,6	3,8	20,4	10,3
2	0	100,0	0	39,0	0,0	16,1	10,3	39,0	0,0	16,1	10,3
3	0	0	100,0	17,5	1,5	20,8	10,5	17,5	1,5	20,8	10,5
4	50,0	50,0	0	13,0	4,8	14,4	10,2	19,8	4,0	15,7	10,4
5	50,0	0	50,0	9,0	4,2	16,9	10,3	10,5	3,8	20,5	10,3
6	0	50,0	50,0	27,8	0,0	17,3	10,3	47,8	0,0	17,2	10,5
7	33,3	33,3	33,3	13,9	3,4	15,9	10,3	20,5	2,5	20,3	10,4
8	66,6	16,7	16,7	8,9	4,2	18,1	10,2	14,5	5,5	19,0	10,4
9	16,7	66,6	16,7	23,4	1,3	14,2	10,2	26,8	0,0	18,5	10,4
10	16,7	16,7	66,6	14,9	2,0	17,6	10,3	21,5	1,0	19,4	10,4
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)				VA ≥ 15,0	VP ≥ 4,0	VF ≤ 18,0	pH ≤ 10,0				
Brasgel PA				VA = 16,8	VP = 4,0	VF = 17,1	pH = 9,0				

Sendo: B, C e V – proporções das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo respectivamente.

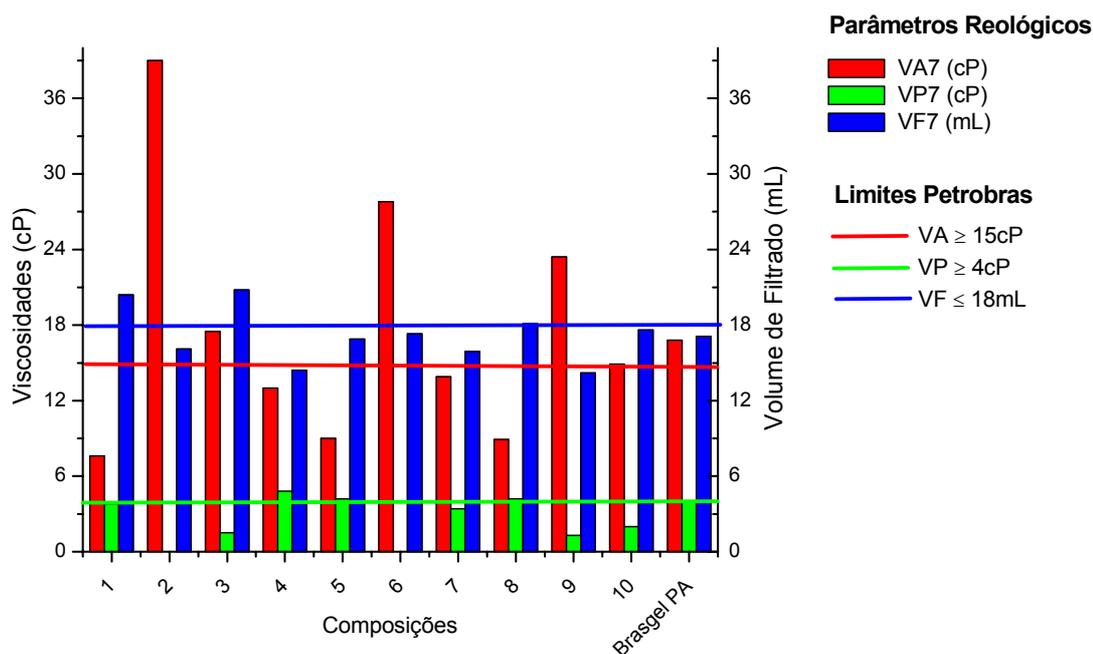


Figura 4.13. VA7, VP7, VF7 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.

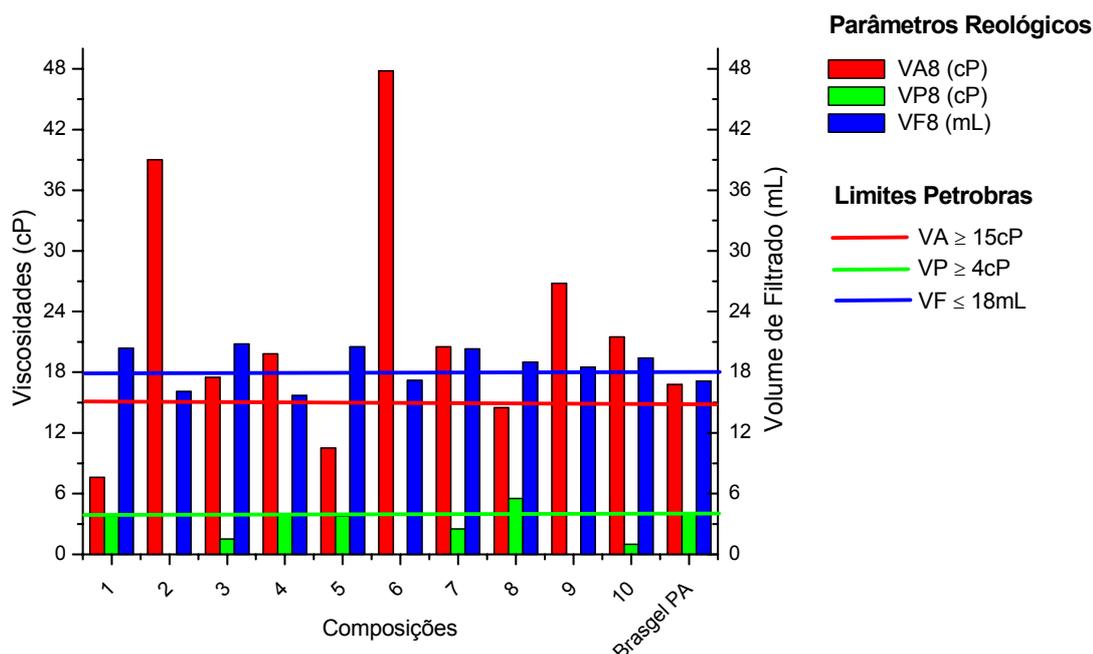


Figura 4.14. VA8, VP8, VF8 para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.

A argila industrializada Brasgel PA apresenta valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998).

Comparando os resultados das propriedades reológicas obtidos para as argilas individuais (Composições: 1 - 100% da argila Bofe, 2 - 100% da argila

Chocolate e 3 - 100% da argila Verde-lodo) com as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila (Petrobras, 1998), observa-se que as propriedades não satisfazem por completo às especificações, e dependendo do tipo de argila, obtêm-se sistemas com diferentes graus de floculação.

Os resultados das propriedades VA, VP e VF para a composição 4 (50% da argila Bofe e 50% da argila Chocolate), submetida aos parâmetros de aditivação 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 8, satisfazem por completo as normas (Petrobras, 1998) vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila. Os produtos industrializados são composições de diversas espécies de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, em proporções variadas que condicionam sua aplicação. Com base nesta consideração, comparou-se as propriedades reológicas e de filtração da composição 4 com as propriedades da argila bentonítica sódica industrializada Brasgel PA. Observa-se que os resultados encontrados para a composição 4 mostram-se bem próximos aos encontrados para a argila sódica industrializada, com resultados de VA e VF melhores.

Os resultados das propriedades VA, VP e VF para a composição 4 (50% da argila Bofe e 50% da argila Chocolate) submetida ao parâmetro de aditivação 7 não satisfazem por completo as normas (Petrobras, 1998) vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila, mas as propriedades reológicas para esta condição de aditivação aproximam-se bastante das propriedades da argila bentonítica sódica industrializada Brasgel PA.

As composições 6 (50% da argila Chocolate e 50% da argila Verde-lodo), 7 (33,3% da argila Bofe, 33,3% da argila Chocolate e 33,3% da argila Verde-lodo), 9 (16,7% da argila Bofe, 66,6% da argila Chocolate e 16,7% da argila Verde-lodo) e 10 (16,7% da argila Bofe, 16,7% da argila Chocolate e 66,6% da argila Verde-lodo), em todas as condições de aditivação, apresentaram-se no estado floculado-gel, de acordo com a classificação sugerida por Amorim (2003), caracterizado pelos elevados valores de VA e baixos valores de VP. Comparando os resultados das propriedades reológicas obtidos para estas formulações com as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila (Petrobras, 1998), observa-se que as propriedades não satisfazem por completo às especificações.

Os resultados reológicos das dispersões preparadas com as composições 5 (50% da argila Bofe e 50% da argila Verde-lodo) e 8 (66,6% da argila Bofe, 16,7% da argila Chocolate e 16,7% da argila Verde-lodo), que apresentam uma quantidade considerável da argila Bofe, evidenciaram um estado parcialmente defloculado em todas as condições de aditivação. Segundo Amorim (2003), este estado pode ser definido como um estado intermediário entre os estados defloculado e floculado, no qual as partículas estão dispersas no meio líquido com poucas interações elétricas e de massa. Em outras palavras, as forças atrativas entre as partículas de argila, que promovem a sua aglomeração, foram parcialmente vencidas pelas forças repulsivas originárias da transformação da argila policatiônica em sódica. Comparando os resultados das propriedades reológicas obtidos para estas formulações com as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila (Petrobras, 1998), observa-se que as propriedades não satisfazem por completo às especificações.

Como citado na revisão bibliográfica deste trabalho, vários estudos foram desenvolvidos visando corrigir VA, VP e VF das bentonitas das jazidas de Boa Vista, mas apenas estudos com aditivações poliméricas apresentaram resultados satisfatórios. A formulação de composições das argilas disponíveis nas jazidas apresentou resultados bastante positivos e promissores sendo possível à obtenção da composição formada por 50% da argila Bofe e 50% da argila Chocolate que apresenta VA, VP e VF dentro das especificações da Petrobras para uso em fluidos de perfuração, tal comportamento não era alcançado com a utilização das argilas individuais.

4.5 Delineamento de Misturas – Estudo Estatístico

Os resultados obtidos para o comportamento reológico e apresentados nas Tabelas 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, foram discutidos mediante utilização da técnica de análise do delineamento de misturas, análise de superfície de respostas e otimização gráfica.

A partir dos resultados obtidos em replicatas foi possível gerar equações de regressão de acordo com vários modelos, correlacionando as proporções

das argilas na composição com os parâmetros VA, VP e VF, para todas as condições de aditivação, escolhendo-se as equações que apresentem significância estatística ao nível de 95% de confiança.

Os modelos matemáticos correlacionando os valores de VA, VP e VF com as proporções das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo, para todas as condições de aditivação, são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Equações correlacionando os valores de VA, VP e VF com as frações mássicas das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo para todas as condições de aditivação

$$VA1 = 9,76 B^* + 24,36 C^* + 18,23 V^*$$

$$VA2 = 9,60 B^* + 24,28 C^* + 16,19 V^* + 47,68 CV^*$$

$$VA3 = 8,26 B^* + 27,72 C^* + 20,07 V^* - 17,59 BV^*$$

$$VA4 = 9,08 B^* + 27,35 C^* + 20,08 V^* + 24,02 BC^* - 7,64 BV^* + 90,81 CV^* - 309,21 BCV^*$$

$$VA5 = 8,74 B^* + 34,82 C^* + 19,90 V^* - 28,41 BC^* - 21,68 BV^* - 9,81 CV^*$$

$$VA6 = 4,18 B + 36,23 C^* + 21,21 V^*$$

$$VA7 = 8,05 B^* + 38,70 C^* + 16,65 V^* - 43,15 BC^* - 14,74 BV^*$$

$$VA8 = 7,83 B^* + 38,43 C^* + 16,33 V^* - 14,02 BC^* + 74,16 CV^* - 211,27 BCV^*$$

$$VP1 = 4,67 B^* + 0,76 C + 2,20 V^* + 7,33 BC^* - 27,35 BCV^*$$

$$VP2 = 4,47 B^* + 0,99 C^* + 2,61 V^* + 4,94 BC^* - 5,57 CV^*$$

$$VP3 = 5,38 B^* + 0,24 C + 1,58 V^* + 4,38 BC^*$$

$$VP4 = 5,46 B^* + 0,25 C^* + 1,25 V^*$$

$$VP5 = 3,68 B^* - 0,04 C^* + 1,48 V^* + 9,47 BC^* + 5,63 BV^* - 2,52 CV^*$$

$$VP6 = 4,79 B^* - 0,22 C + 1,77 V^* + 8,34 BC^*$$

$$VP7 = 3,71 B^* - 0,03 C + 1,53 V^* + 10,97 BC^* + 6,07 BV^* - 3,45 CV^*$$

$$VP8 = 4,48 B^* - 0,38 C + 1,40 V^* + 7,36 BC^*$$

$$VF1 = 21,54 B^* + 14,79 C^* + 18,37 V^* - 11,33 BC^* - 8,56 BV^*$$

$$VF2 = 21,76 B^* + 14,99 C^* + 18,90 V^* - 12,51 BC^*$$

$$VF3 = 18,66 B^* + 15,91 C^* + 18,20 V^* - 10,48 BC^*$$

$$VF4 = 19,64 B^* + 15,45 C^* + 18,28 V^* - 9,51 BC^* + 6,65 BV^* + 9,96 CV^*$$

$$VF5 = 19,88 B^* + 15,44 C^* + 17,94 V^* - 12,25 BC^*$$

$$VF6 = 20,24 B^* + 15,25 C^* + 17,81 V^* - 7,39 BC + 10,00 BV^* + 10,54 CV^* - 65,31 BCV^*$$

$$VF7 = 20,74 B^* + 15,67 C^* + 19,93 V^* - 13,93 BC^* - 12,02 BV^*$$

$$VF8 = 20,32 B^* + 16,05 C^* + 20,13 V^* - 9,60 BC^* + 63,47 BCV^*$$

Sendo: B, C e V – proporções das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo respectivamente.

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

Segundo Cornell (1990), os componentes da mistura interagem sinergicamente quando os coeficientes das interações são maiores que zero contribuindo para elevar os valores das propriedades e interagem antagonisticamente quando os coeficientes das interações contribuem para diminuir seus valores.

Analisando os termos estatisticamente significativos dos modelos ajustados para VA, em todos os casos de aditivação, observa-se que as argilas Bofe e Chocolate interagem sinergicamente contribuindo para aumentar VA4 e interagem antagonisticamente contribuindo para diminuir os valores de VA5 e VA7. As argilas Bofe e Verde-lodo interagem antagonisticamente contribuindo para diminuir os valores de VA3, VA5 e VA7. As argilas Chocolate e Verde-lodo interagem sinergicamente contribuindo para elevar os valores de VA2, VA4 e VA8 e contribuem para diminuir o valor de VA5. A interação das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo contribui para diminuir VA4 e VA8.

Analisando os termos estatisticamente significativos dos modelos ajustados para VP, em todos os casos de aditivação, observa-se que as argilas Bofe e Chocolate interagem sinergicamente, isto é, contribuem para elevar os valores de VP. As argilas Bofe e Verde-lodo interagem sinergicamente contribuindo para elevar os valores de VP5 e VP7. As argilas Chocolate e Verde-lodo interagem contribuindo para diminuir VP2, VP5 e VP7.

Analisando os termos estatisticamente significativos dos modelos ajustados para VF, em todos os casos de aditivação, observa-se que as argilas Bofe e Chocolate interagem antagonisticamente, isto é, contribuem para diminuir os valores de VF. As argilas Bofe e Verde-lodo interagem sinergicamente contribuindo para elevar os valores de VF4 e VF6 e interagem antagonisticamente contribuindo para diminuir o valor de VF7. As argilas Chocolate e Verde-lodo interagem contribuindo para elevar VF4. A interação das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo contribui para diminuir VF6 e contribui para elevar VF8.

Em geral, através da análise dos coeficientes das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo, de todas as equações ajustadas, observa-se que: as argilas Chocolate e Verde-lodo contribuem para elevar VA, a argila chocolate contribui para diminuir VF e a argila Bofe contribui para elevar VP.

Conclui-se que nas composições formuladas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo, cada uma das argilas tem sua contribuição para o melhoramento dos parâmetros reológicos analisados.

A Tabela 4.12 apresenta os parâmetros estatísticos para os modelos ajustados e apresentados na Tabela 4.11. Os modelos foram analisados com os dados experimentais, VA, VP e VF, em replicatas.

Tabela 4.12. Estatísticas relevantes para análise de variância das variáveis VA, VP e VF para todas as condições de aditivação

Variáveis	Modelo	Teste F _{calc}	Valor p	R ²	F _{calc} /F _{tab}
VA1	Linear	124,1775	0,0000	0,9395	34,2088
VA2	Quadrático	15,7929	0,0002	0,7979	4,0599
VA3	Quadrático	151,6017	0,0000	0,9722	44,4580
VA4	Cúbico especial	28,8971	0,0000	0,9506	8,0718
VA5	Quadrático	186,0520	0,0000	0,9873	59,8238
VA6	Linear	19,1899	0,0002	0,7618	4,9331
VA7	Quadrático	475,2774	0,0000	0,9932	149,4583
VA8	Cúbico especial	61,7680	0,0000	0,9686	18,5495
VP1	Cúbico Especial	20,0742	0,0000	0,8515	6,4547
VP2	Quadrático	16,0162	0,0001	0,8535	4,5892
VP3	Quadrático	58,5654	0,0000	0,9311	17,1746
VP4	Linear	33,8860	0,0000	0,8390	8,8940
VP5	Quadrático	201,1062	0,0000	0,9882	64,6644
VP6	Quadrático	15,5593	0,0003	0,8093	4,3341
VP7	Quadrático	119,9028	0,0000	0,9804	38,5540
VP8	Quadrático	19,2562	0,0000	0,8280	5,5175
VF1	Quadrático	23,2205	0,0000	0,8690	7,4664
VF2	Quadrático	37,1899	0,0000	0,9029	10,6561
VF3	Quadrático	12,4469	0,0004	0,7418	3,6501
VF4	Quadrático	14,2180	0,0003	0,8767	4,2697
VF5	Quadrático	13,6402	0,0002	0,7451	4,0839
VF6	Cúbico especial	28,2724	0,0001	0,9550	7,8973
VF7	Quadrático	16,0288	0,0000	0,8314	5,0405
VF8	Cúbico especial	10,6115	0,0009	0,7942	3,1582

R² - coeficiente de múltipla determinação, F_{calc}/F_{tab} – Razão entre o teste F calculado e o teste F tabelado a 95% de confiança.

Analisando os parâmetros estatísticos principais (Teste F, Valor p, coeficiente de múltipla determinação, R² e o valor da razão entre o teste F calculado e o teste F tabelado no nível de 95% de confiança), observa-se que os modelos são estatisticamente significativos ao nível estipulado (valor p ≤

nível de significância), que o R^2 mostra que os modelos ajustados para VA, VP e VF, para todas as condições de aditivção, não apresentam variabilidades consideráveis; quanto mais perto da unidade estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados.

Para que uma regressão não seja apenas estatisticamente significativa, mas também útil para realizar previsões, o valor da razão entre o F calculado e o F tabelado deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor do F tabelado (Box & Wetz, 1973). Essa condição é amplamente satisfeita para os modelos encontrados, exceto para VF3 e VF8.

Como os dados de VA, VP e VF, para todas as condições de aditivção, foram obtidos em replicatas foi possível avaliar a adequação dos modelos fazendo testes para falta de ajuste que são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Resultados dos testes de falta de ajuste para as variáveis estudadas

Variáveis	Modelo	Teste F para falta de ajuste	Valor p
VA1	Linear	2,5837	0,0929
VA2	Quadrático	39,5473	0,0001
VA3	Quadrático	0,5603	0,7512
VA4	Cúbico especial	5,1462	0,0426
VA5	Quadrático	1,3876	0,3206
VA6	Linear	6,8609	0,0249
VA7	Quadrático	1,6006	0,2638
VA8	Cúbico especial	5,5224	0,0327
VP1	Cúbico Especial	6,0712	0,0099
VP2	Quadrático	4,6099	0,0450
VP3	Quadrático	1,6002	0,2754
VP4	Linear	2,2653	0,1692
VP5	Quadrático	2,8230	0,0988
VP6	Quadrático	0,9100	0,5524
VP7	Quadrático	2,7969	0,1007
VP8	Quadrático	11,3838	0,0046
VF1	Quadrático	1,9935	0,1738
VF2	Quadrático	3,4517	0,0786
VF3	Quadrático	1,2491	0,3847
VF4	Quadrático	2,5371	0,1480
VF5	Quadrático	5,5360	0,0152
VF6	Cúbico especial	3,4687	0,1070
VF7	Quadrático	2,0402	0,1766
VF8	Cúbico especial	0,3997	0,8334

Analisando os dados da Tabela 4.13, observa-se que os modelos ajustados para VA, VP e VF (Tabela 4.11), para todas as condições de aditivação, de uma maneira geral são aceitáveis, visto que o objetivo deste estudo é apenas encontrar a região do diagrama ternário que apresenta dispersões com propriedades reológicas adequadas, não havendo, pois necessidade de um ajuste mais rigoroso. Observa-se também que algumas variáveis (VA2, VA4, VA6, VA8, VP1, VP2, VP8 e VF5) apresentaram falta de ajuste (Valor $p < 0,05$) justificada, provavelmente, pelo fato de que algumas dispersões apresentaram-se no estado floculado-gel, estado em que ocorre grande variação dos parâmetros reológicos, contribuindo para uma variabilidade nas replicatas obtidas.

Em resumo, os modelos ajustados podem ser tomados como sendo estatisticamente significativos para descrever o comportamento de VA, VP e VF, em todas as condições de aditivação, em função das proporções das argilas na composição.

4.5.1 Superfícies de Resposta

As Figuras 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam as curvas de nível, referentes à projeção das superfícies de resposta, calculadas para os valores de VA, VP e VF, em todas as condições de aditivação. Nestas figuras visualiza-se a influência individual de cada argila sobre as propriedades analisadas.

Analisando as figuras observa-se que os maiores valores de VA foram encontrados para as composições localizadas próximo aos vértices das argilas Chocolate e Verde-lodo. Os maiores valores de VP estão localizados próximos ao vértice da argila Bofe. Os menores valores de VF estão localizados próximos ao vértice da argila Chocolate.

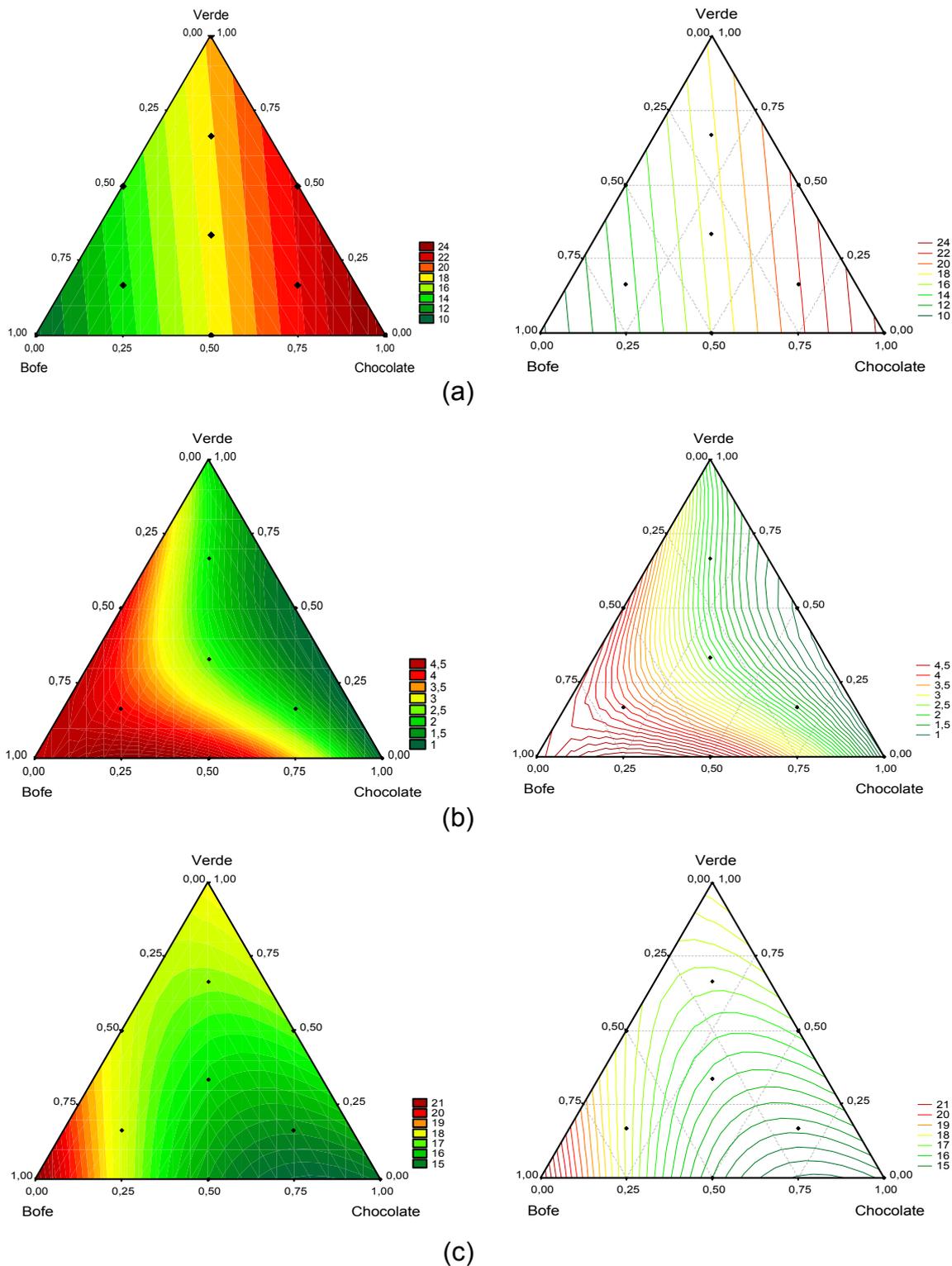


Figura 4.15. Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para (a) VA1, (b) VP1 e (c) VF1, calculadas a partir dos modelos linear, cúbico especial e quadrático respectivamente.

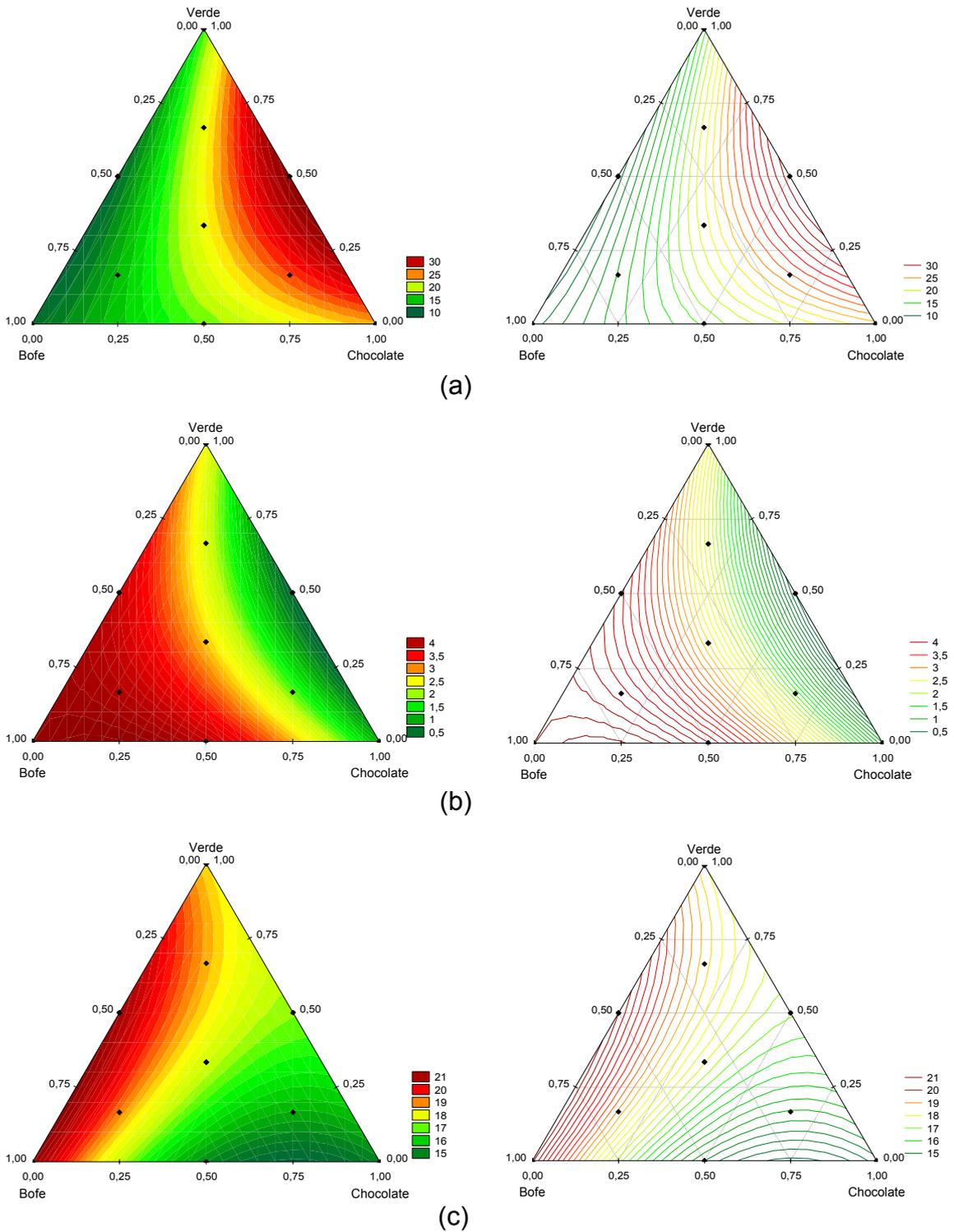


Figura 4.16. Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para (a) VA2, (b) VP2 e (c) VF2, calculadas a partir dos modelos quadráticos.

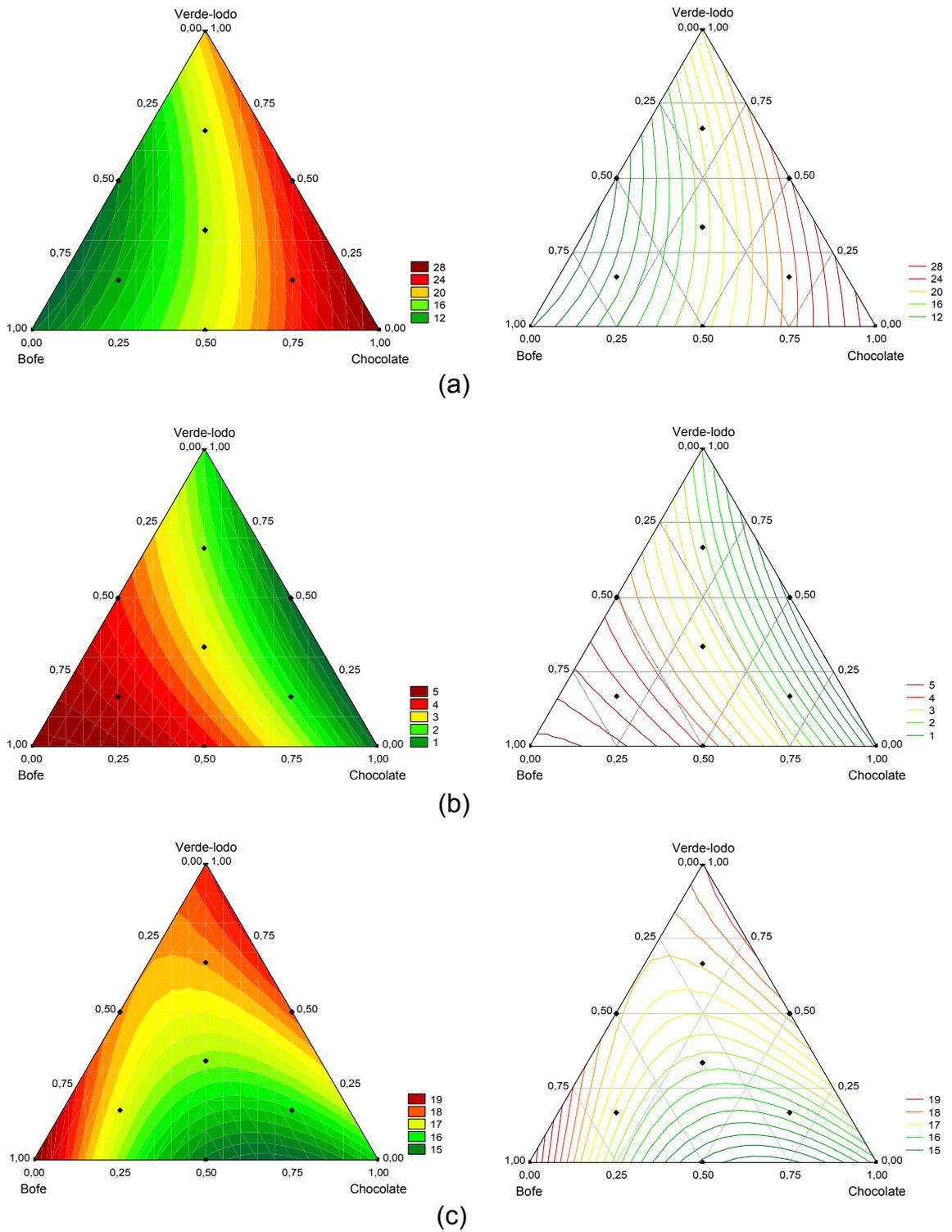


Figura 4.17. Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para (a) VA3, (b) VP3 e (c) VF3, calculadas a partir dos modelos quadráticos.

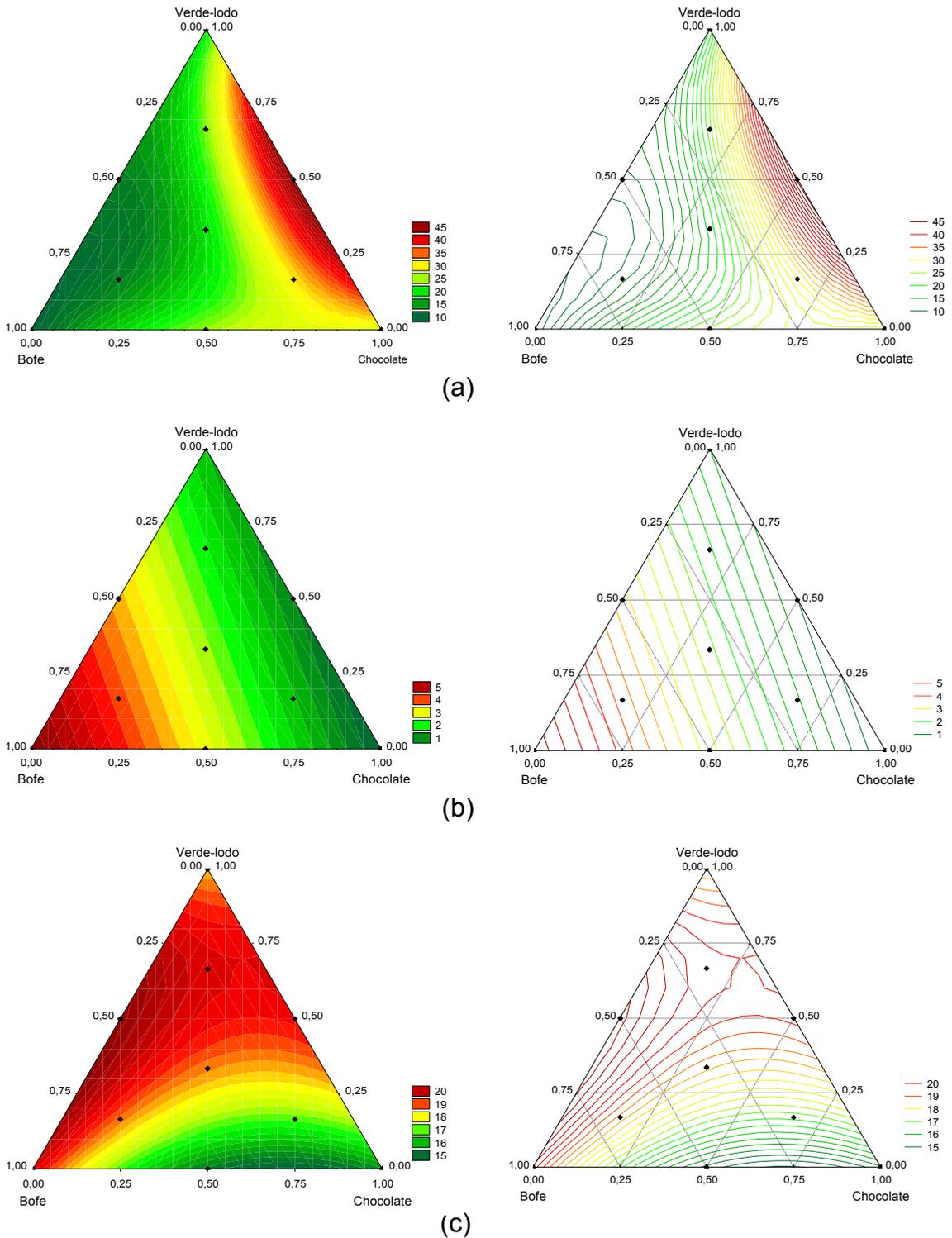


Figura 4.18. Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para (a) VA4, (b) VP4 e (c) VF4, calculadas a partir dos modelos cúbico especial, linear e quadrático respectivamente.

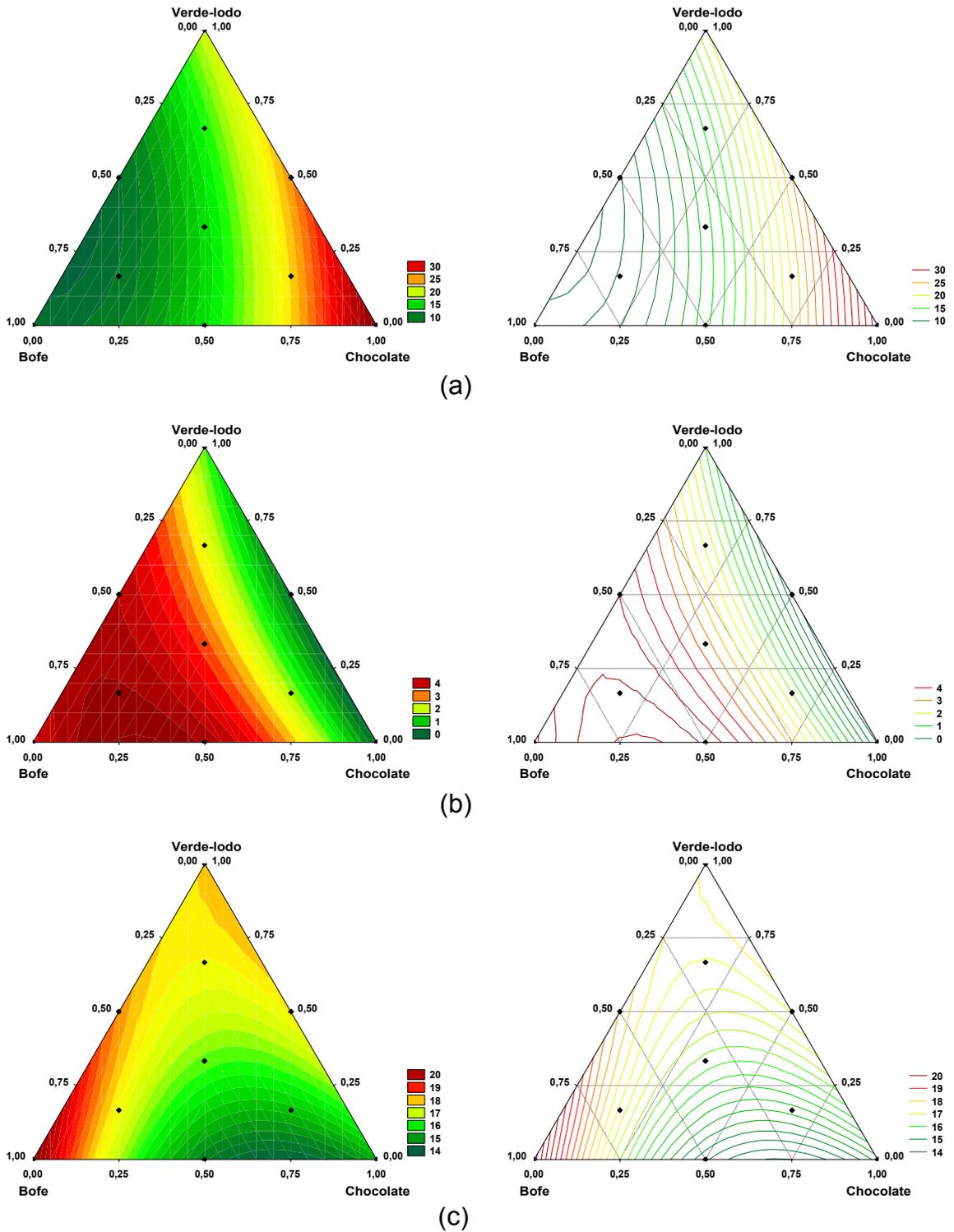


Figura 4.19. Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para (a) VA5, (b) VP5 e (c) VF5, calculadas a partir dos modelos quadráticos.

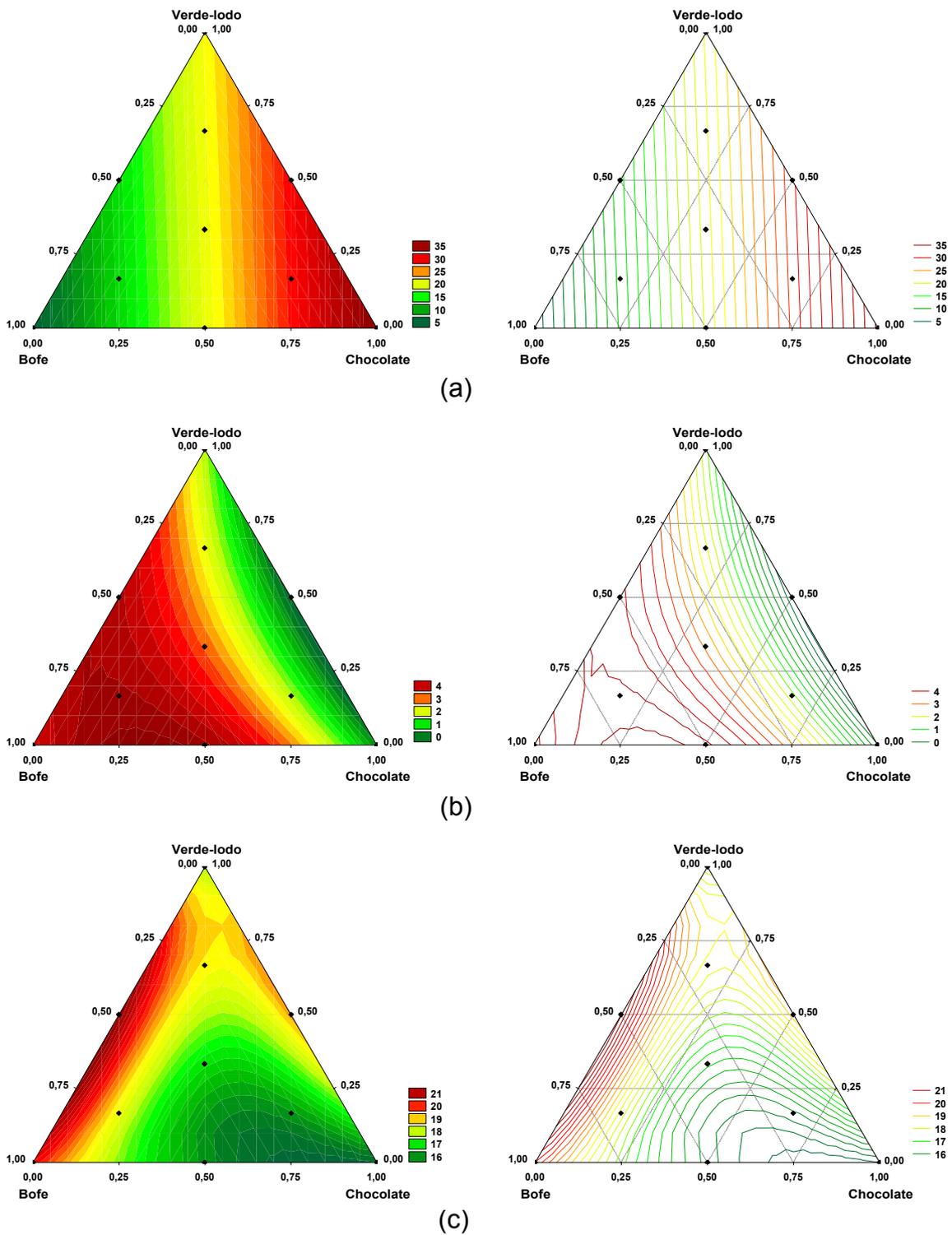


Figura 4.20. Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para (a) VA6, (b) VP6 e (c) VF6, calculadas a partir dos modelos linear, quadrático e cúbico especial respectivamente.

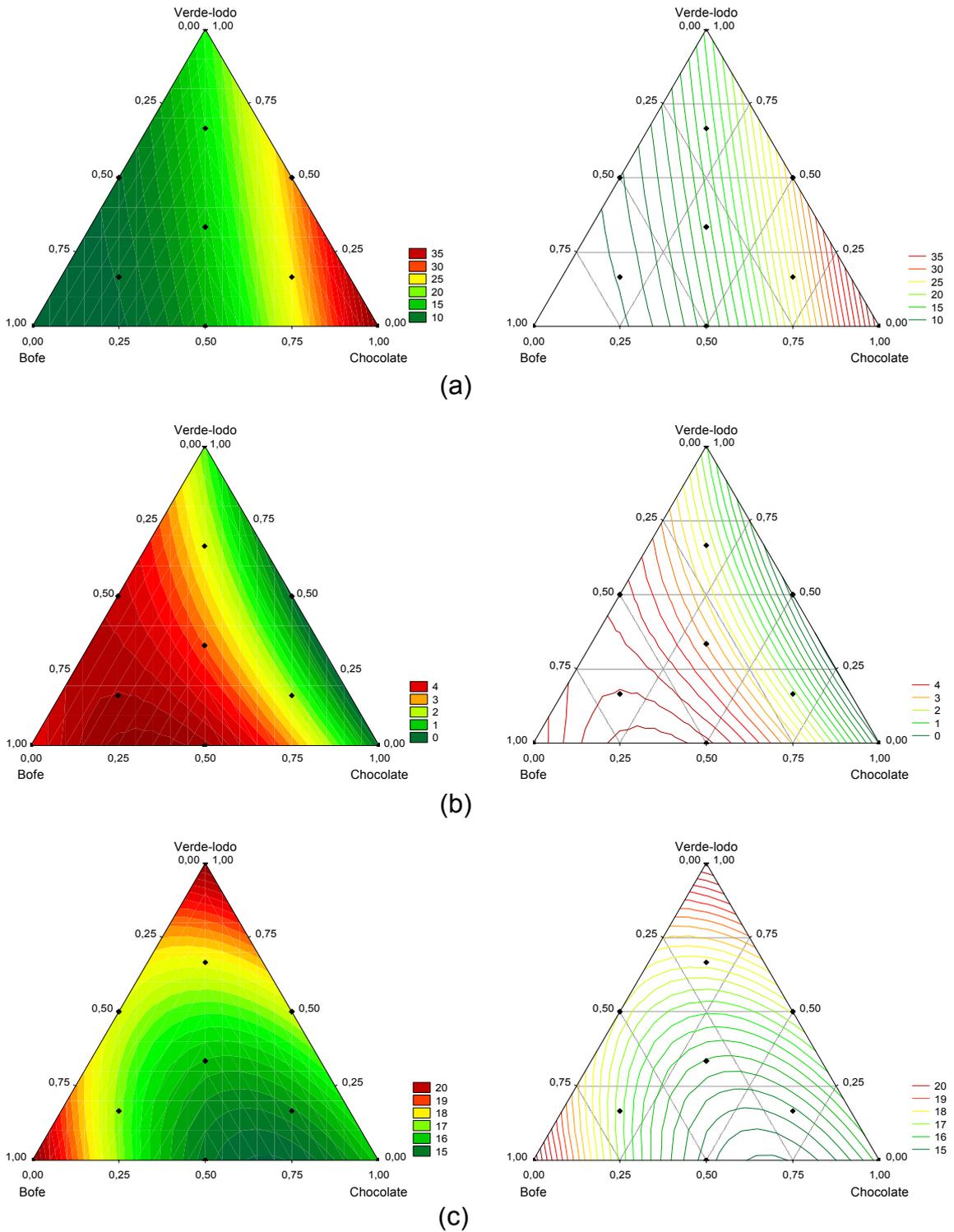


Figura 4.21. Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para (a) VA7, (b) VP7 e (c) VF7, calculadas a partir dos modelos quadráticos.

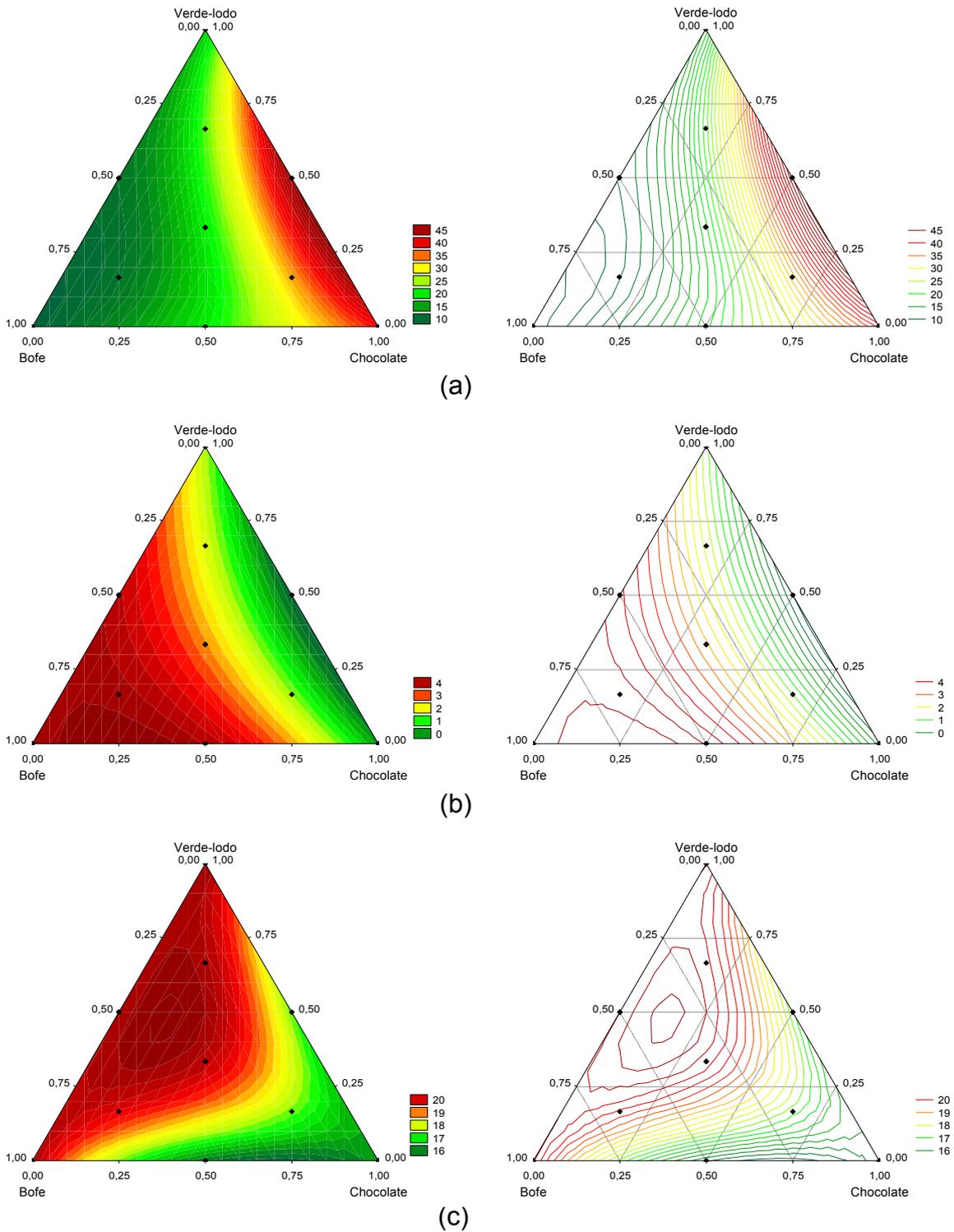


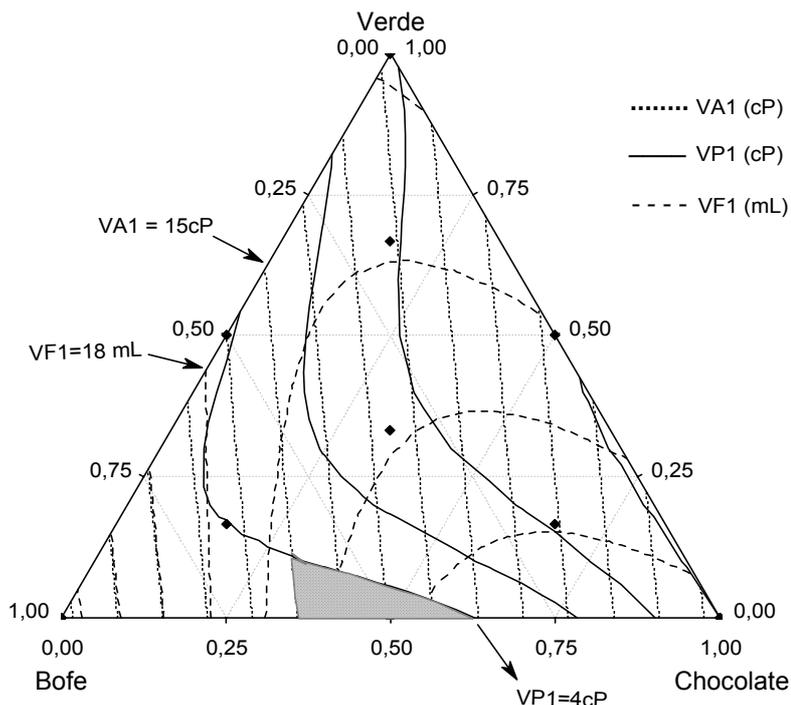
Figura 4.22. Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para (a) VA8, (b) VP8 e (c) VF8, calculadas a partir dos modelos cúbico especial, quadrático e cúbico especial respectivamente.

4.5.2 Otimização Gráfica para Obtenção de Fluidos com Propriedades Reológicas Adequadas

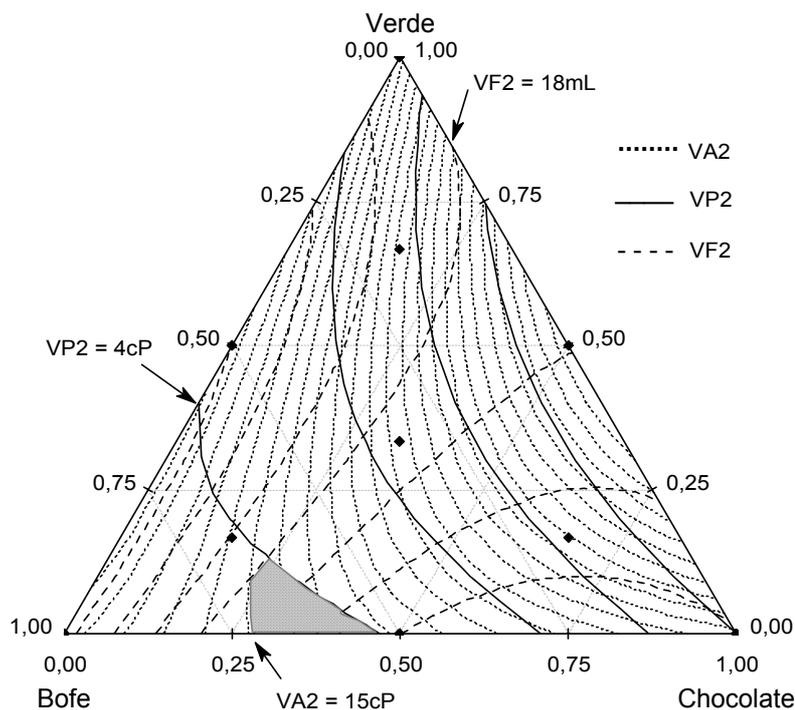
Uma importante consideração a respeito das superfícies de resposta é a possibilidade de se utilizar otimização gráfica para determinação das composições adequadas englobando todas as variáveis de interesse envolvidas (Correia et al., 2004).

A solução do sistema de inequações formado pelas equações de regressão (Tabela 4.11) e pelas restrições estabelecidas pela Petrobras (1998), conduziu a composições que, de acordo com os modelos matemáticos escolhidos, são adequadas para produzir dispersões com as características pretendidas, $VA \geq 15,0$ cP, $VP \geq 4,0$ cP e $VF \leq 18,0$ mL.

As Figuras 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26 mostram a intersecção das áreas definidas para cada propriedade individual (VA, VP e VF), para todas as condições de aditivação, apresentando a localização da região (região viável, em cinzento) de composições que satisfazem todas as restrições da Petrobras (1998) para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água e argila.



(a)



(b)

Figura 4.23. Intersecção das superfícies de respostas de (a) VA1, VP1 e VF1 e (b) VA2, VP2 e VF2, mostrando a gama de composições adequadas para uso como fluidos de perfuração à base de água (região viável, em cinzento).

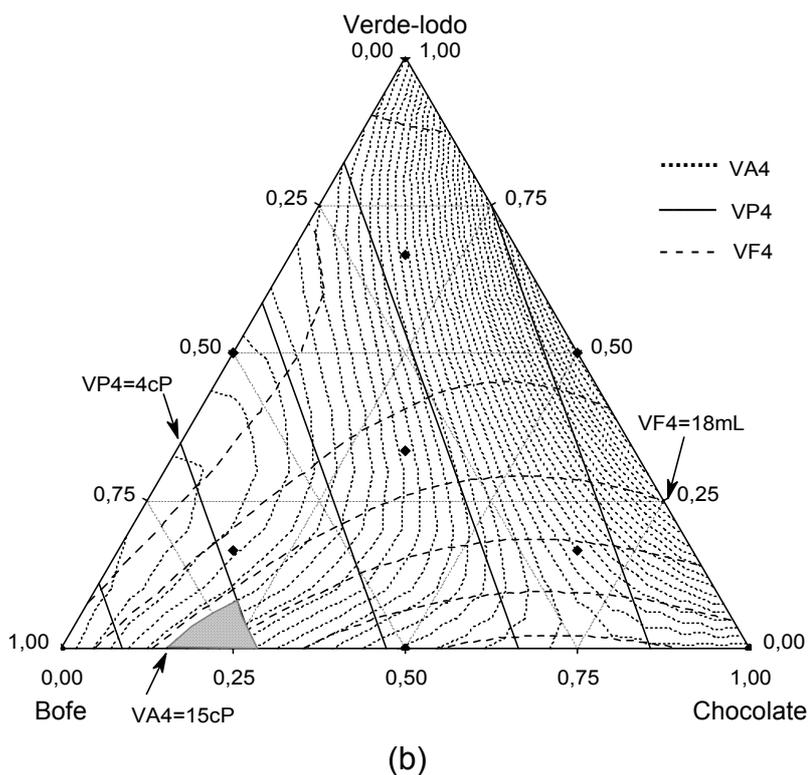
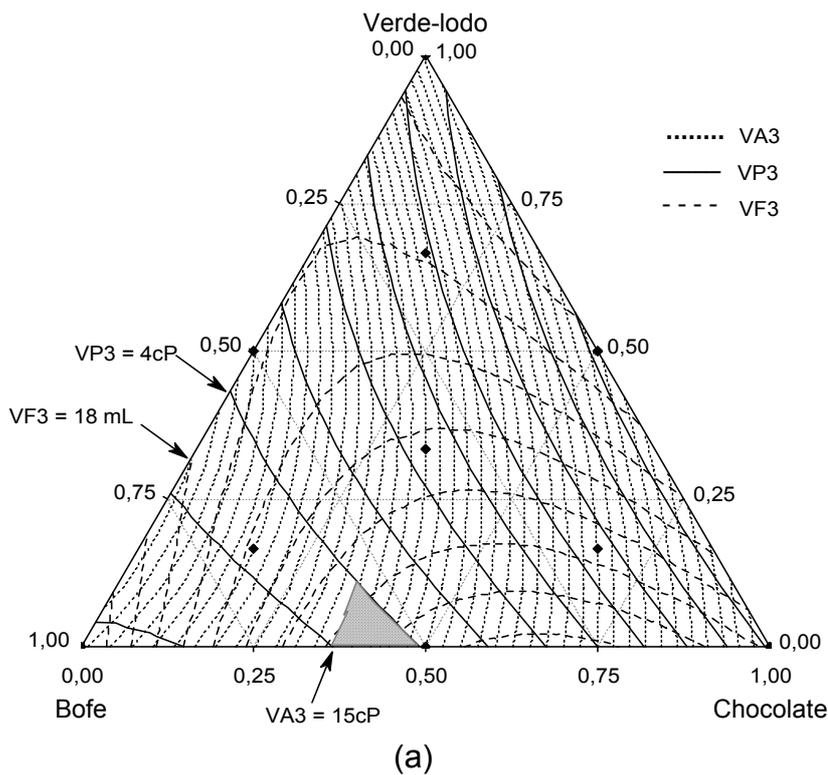


Figura 4.24. Intersecção das superfícies de respostas de (a) VA3, VP3 e VF3 e (b) VA4, VP4 e VF4, mostrando a gama de composições adequadas para uso como fluidos de perfuração à base de água (região viável, em cinzento).

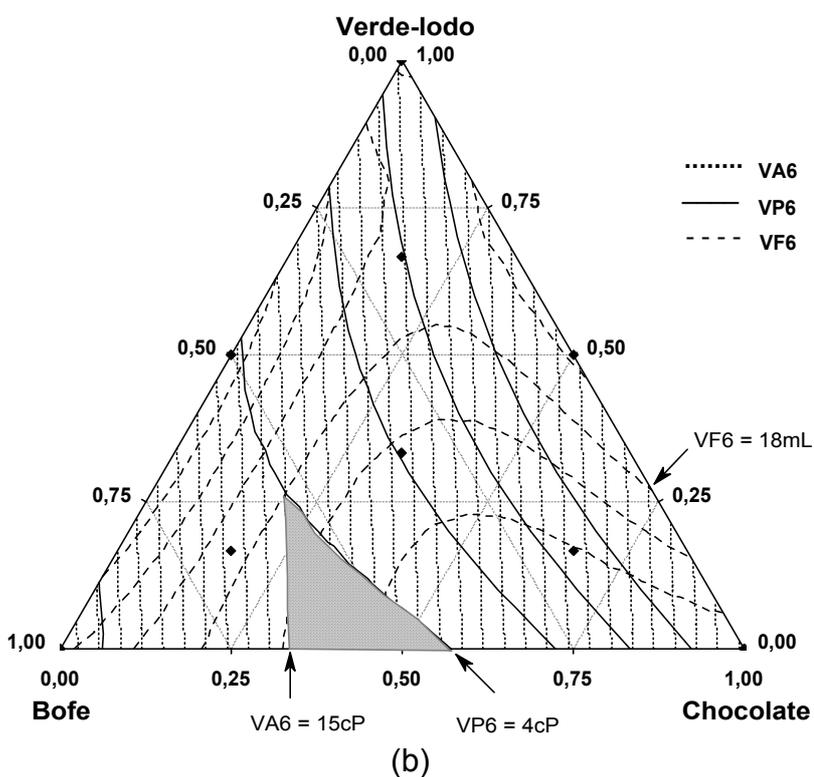
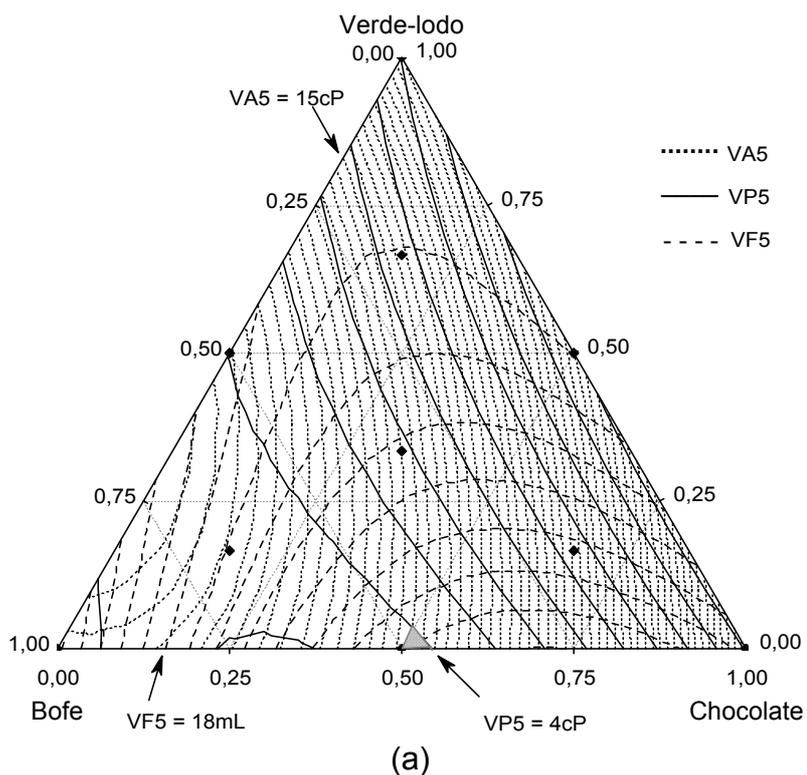


Figura 4.25. Intersecção das superfícies de respostas de (a) VA5, VP5 e VF5 e (b) VA6, VP6 e VF6, mostrando a gama de composições adequadas para uso como fluidos de perfuração à base de água (região viável, em cinzento).

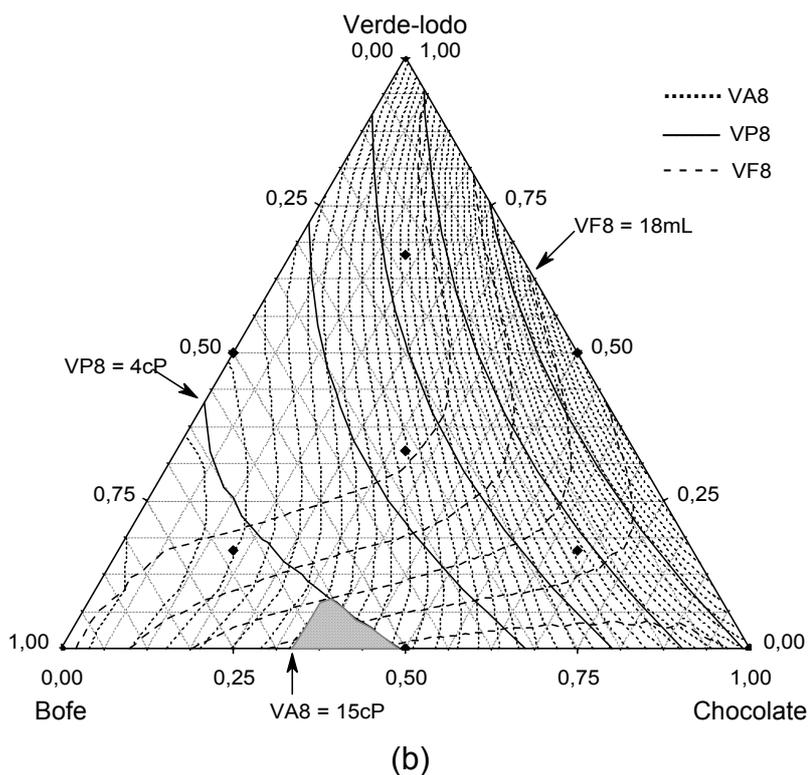
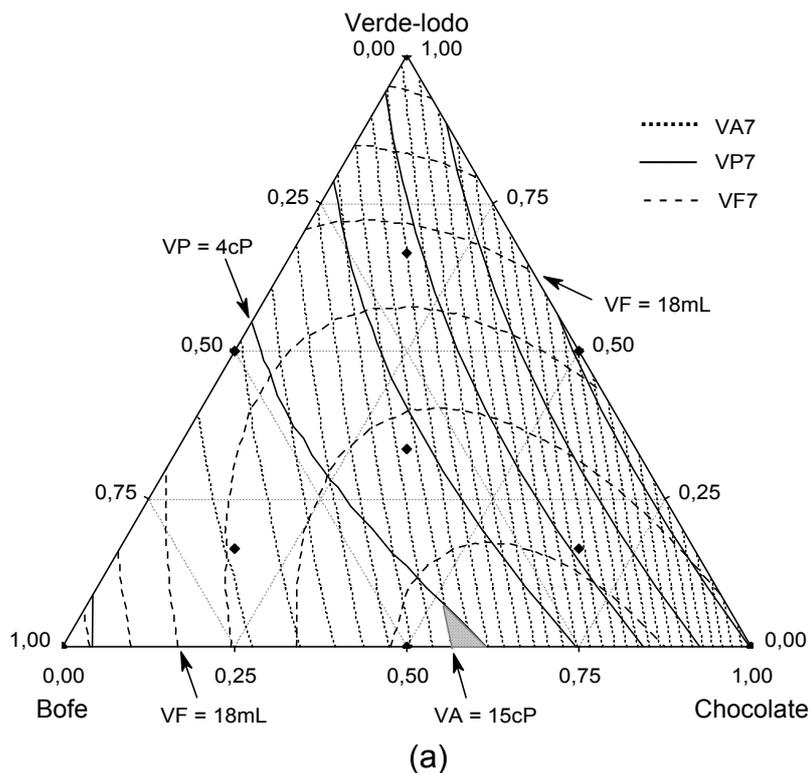


Figura 4.26. Intersecção das superfícies de respostas de (a) VA7, VP7 e VF7 e (b) VA8, VP8 e VF8, mostrando a gama de composições adequadas para uso como fluidos de perfuração à base de água (região viável, em cinzento).

Para condição de aditivção 1 (Figura 4.23(a)), pode-se observar que para satisfazer às restrições impostas, existem casos em que as quantidades da argila Verde-lodo devem ser nulas, em formulações constituídas pelas argilas Bofe e Chocolate. A argila Bofe só poderá ser utilizada em até 64,1% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 35,9% da argila de Chocolate. A argila Chocolate só poderá ser utilizada em até 62,7% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 37,3% da argila Bofe. A argila Verde-lodo só poderá ser utilizada em até 10,4% em peso, neste com 59,5% da argila Bofe e 30,1% da argila Chocolate.

Na análise da região viável da Figura 4.23(a), para a condição de aditivção 1, levando em conta a determinação das porcentagens dos componentes de tal forma que o uso da argila Chocolate seja minimizado, observa-se que a composição de 59,5% da argila Bofe, 30,1% da argila Chocolate e 10,4% da argila Verde-lodo satisfaz essa condição, maximiza o uso das argilas Bofe e Verde-lodo e atende as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila.

Para a condição de aditivção 2 (Figura 4.23(b)), pode-se observar que para satisfazer às restrições impostas, existem casos em que as quantidades da argila Verde-lodo devem ser nulas, em formulações constituídas pelas argilas Bofe e Chocolate. A argila Bofe só poderá ser utilizada em até 72,5% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 27,5% da argila de Chocolate. A argila Chocolate só poderá ser utilizada em até 46,8% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 53,2% da argila Bofe. A argila Verde-lodo só poderá ser utilizada em até 12,9% em peso, neste com 63,6% da argila Bofe e 23,5% da argila Chocolate.

Na análise da região viável da Figura 4.23(b) para a condição de aditivção 2, levando em conta a determinação das porcentagens dos componentes de tal forma que o uso da argila Chocolate seja minimizado, observa-se que a composição de 63,6% da argila Bofe, 23,5% da argila Chocolate e 12,9% da argila Verde-lodo satisfaz essa condição, maximiza o uso das argilas Bofe e Verde-lodo e atende as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila.

Para a condição de aditivção 3 (Figura 4.24(a)), pode-se observar que para satisfazer às restrições impostas, existem casos em que as quantidades

da argila Verde-lodo devem ser nulas, em formulações constituídas pelas argilas Bofe e Chocolate. A argila Bofe só poderá ser utilizada em até 63,4% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 36,6% da argila de Chocolate. A argila Chocolate só poderá ser utilizada em até 49,0% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 51,0% da argila Bofe. A argila Verde-lodo só poderá ser utilizada em até 11,7% em peso, neste com 54,8% da argila Bofe e 33,5% da argila Chocolate.

Na análise da região viável da Figura 4.24(a), para a condição de aditivação 3, levando em conta a determinação das porcentagens dos componentes de tal forma que o uso da argila Chocolate seja minimizado, observa-se que a composição de 54,8% da argila Bofe, 33,5% da argila Chocolate e 11,7% da argila Verde-lodo satisfaz essa condição, maximiza o uso das argilas Bofe e Verde-lodo e atende as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila.

Para condição de aditivação 4 (Figura 4.24(b)), pode-se observar que para satisfazer às restrições impostas, existem casos em que as quantidades da argila Verde-lodo devem ser nulas, em formulações constituídas pelas argilas Bofe e Chocolate. A argila Bofe só poderá ser utilizada em até 84,6% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 15,4% da argila de Chocolate. A argila Chocolate só poderá ser utilizada em até 28,0% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 72,0% da argila Bofe. A argila Verde-lodo só poderá ser utilizada em até 7,5% em peso, neste com 71,0% da argila Bofe e 21,5% da argila Chocolate.

Na análise da região viável da Figura 4.24(b), para a condição de aditivação 4, levando em conta a determinação das porcentagens dos componentes de tal forma que o uso da argila Chocolate seja minimizado, observa-se que a composição de 84,6% da argila Bofe, 15,4% da argila Chocolate e 0% da argila Verde-lodo satisfaz essa condição, maximiza o uso da argila Bofe e atende as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila.

Para a condição de aditivação 5 (Figura 4.25(a)), pode-se observar que para satisfazer às restrições impostas, existem casos em que as quantidades da argila Verde-lodo devem ser nulas, em formulações constituídas pelas argilas Bofe e Chocolate. A argila Bofe só poderá ser utilizada em até 48,8%

em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 51,2% da argila Chocolate. A argila Chocolate só poderá ser utilizada em até 54,7% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 45,3% da argila Bofe. A argila Verde-lodo só poderá ser utilizada em até 3,5% em peso, neste com 46,5% da argila Bofe e 50,0% da argila Chocolate.

Na análise da região viável da Figura 4.25(a), para a condição de aditivação 5, levando em conta a determinação das porcentagens dos componentes de tal forma que o uso da argila Chocolate seja minimizado, observa-se que a composição de 46,5% da argila Bofe, 50,0% da argila Chocolate e 3,5% da argila Verde-lodo satisfaz essa condição, maximiza o uso das argilas Bofe e Verde-lodo e atende as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila.

Para a condição de aditivação 6 (Figura 4.25(b)), pode-se observar que para satisfazer às restrições impostas, existem casos em que as quantidades da argila Verde-lodo devem ser nulas, em formulações constituídas pelas argilas Bofe e Chocolate. A argila Bofe só poderá ser utilizada em até 66,2% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 33,8% da argila de Chocolate. A argila Chocolate só poderá ser utilizada em até 57,1% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 42,9% da argila Bofe. A argila Verde-lodo só poderá ser utilizada em até 26,0% em peso, neste com 54,0% da argila Bofe e 20,0% da argila Chocolate.

Na análise da região viável da Figura 4.25(b), para a condição de aditivação 6, levando em conta a determinação das porcentagens dos componentes de tal forma que o uso da argila Chocolate seja minimizado, observa-se que a composição de 54,0% da argila Bofe, 20,0% da argila Chocolate e 26,0% da argila Verde-lodo satisfaz essa condição, maximiza o uso da argila Bofe e atende as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila.

Para a condição de aditivação 7 (Figura 4.26(a)), pode-se observar que para satisfazer às restrições impostas, existem casos em que as quantidades da argila Verde-lodo devem ser nulas, em formulações constituídas pelas argilas Bofe e Chocolate. A argila Bofe só poderá ser utilizada em até 43,3% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 56,7% da argila de Chocolate. A argila Chocolate só poderá ser utilizada em até 61,6% em peso, neste com

0% da argila Verde-lodo e 38,4% da argila Bofe. A argila Verde-lodo só poderá ser utilizada em até 8,1% em peso, neste com 40,6% da argila Bofe e 51,3% da argila Chocolate.

Na análise da região viável da Figura 4.26(a), para a condição de aditivção 7, levando em conta a determinação das porcentagens dos componentes, de tal forma que o uso da argila Chocolate seja minimizado, observa-se que a composição de 40,6% da argila Bofe, 51,3% da argila Chocolate e 8,1% da argila Verde-lodo satisfaz essa condição, maximiza o uso das argilas Bofe e Verde-lodo e atende as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila.

Para a condição de aditivção 8 (Figura 4.26(b)), pode-se observar que para satisfazer às restrições impostas, existem casos em que as quantidades da argila Verde-lodo devem ser nulas, em formulações constituídas pelas argilas Bofe e Chocolate. A argila Bofe só poderá ser utilizada em até 66,8% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 33,2% da argila de Chocolate. A argila Chocolate só poderá ser utilizada em até 49,0% em peso, neste com 0% da argila Verde-lodo e 51,0% da argila Bofe. A argila Verde-lodo só poderá ser utilizada em até 8,3% em peso, neste com 56,6% da argila Bofe e 35,1% da argila Chocolate.

Na análise da região viável da Figura 4.26(b), para a condição de aditivção 8, levando em conta a determinação das porcentagens dos componentes de tal forma que o uso da argila Chocolate seja minimizado, observa-se que a composição de 66,8% da argila Bofe, 33,2% da argila Chocolate e 0% da argila Verde-lodo satisfaz essa condição, maximiza o uso da argila Bofe e atende as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila.

Na análise conjunta das regiões viáveis, que apresentam uma gama de composições adequadas para uso como fluidos de perfuração à base de água, para todos os parâmetros de aditivção estudados foi possível observar que a adequação dos processos de mistura e do teor de carbonato de sódio para sistemas formados pelas composições binárias e ternárias das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo vai depender da proporção de cada argila presente na composição, uma vez que as argilas individuais apresentam comportamentos

reológicos bem diferenciados quando tratadas com os teores de carbonato de sódio estudados.

Para um melhor entendimento, tomando-se como exemplo os pontos extremos das regiões encontradas, que apontam a quantidade máxima permissível de cada argila nas composições binárias ou ternárias (composições adequadas para uso como fluidos de perfuração à base de água) calculadas pelos modelos matemáticos correspondentes, para os diversos parâmetros de aditivação (Figuras 4.27, 4.28 e 4.29), observa-se que os parâmetros 2 (processo B e 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$ de argila seca) e 4 (processo B e 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$ de argila seca) favorecem a utilização da argila Bofe em maior quantidade e, conseqüentemente, da argila Chocolate em menor quantidade. Os parâmetros que favorecem a utilização da argila Verde-lodo nas quantidades máximas permissíveis são os parâmetros 2 (processo B e 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$ de argila seca) e 6 (processo B e 125 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$ de argila seca).

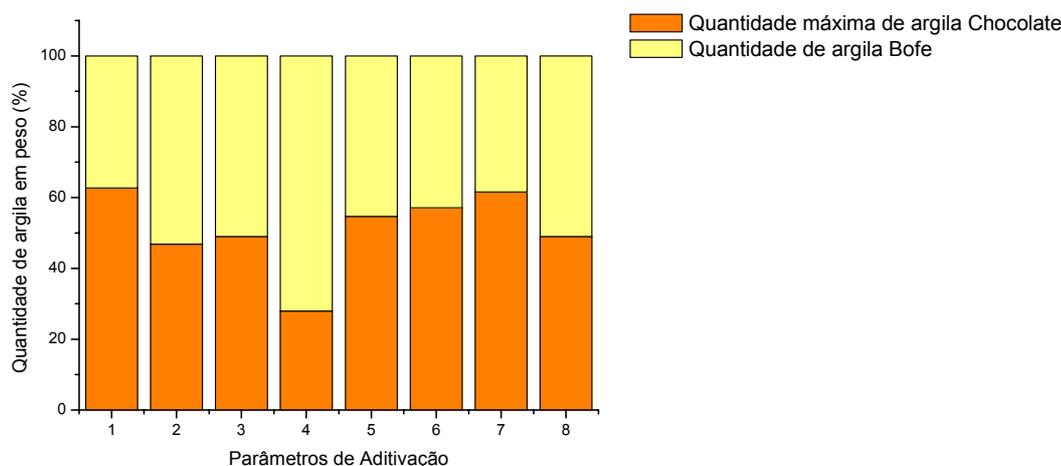


Figura 4.27. Quantidade máxima calculada da argila Chocolate em composições de Chocolate e Bofe que satisfazem às restrições da Petrobras para todos os parâmetros de aditivação estudados.

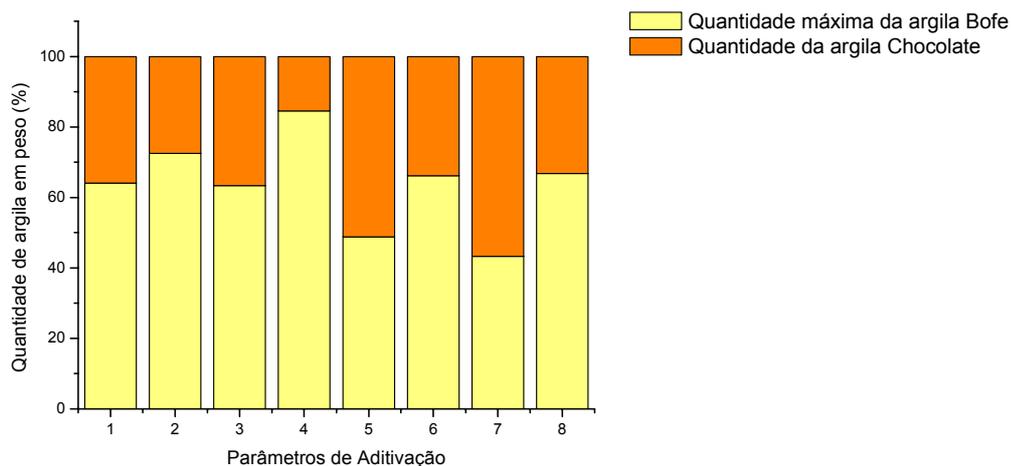


Figura 4.28. Quantidade máxima calculada da argila Bofe em composições de Bofe e Chocolate que satisfazem às restrições da Petrobras para todos os parâmetros de aditivação estudados.

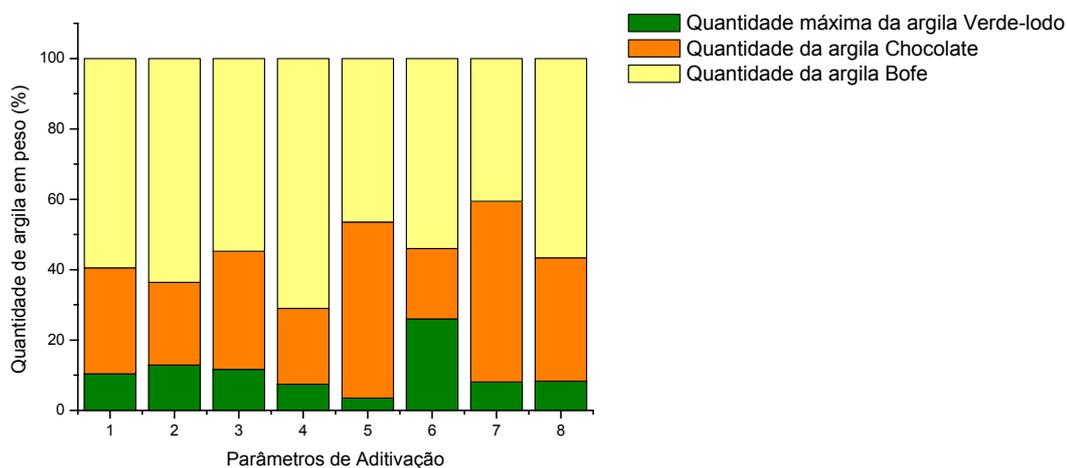


Figura 4.29. Quantidade máxima calculada da argila Verde-lodo em composições de Bofe, Chocolate e Verde-lodo que satisfazem às restrições da Petrobras para todos os parâmetros de aditivação estudados.

Observa-se que o processo B de mistura, processo em que a mistura das argilas é realizada após transformação das argilas individuais em sódicas, em todos os teores de carbonato de sódio utilizados, potencializa o uso das argilas Bofe e Verde-lodo e minimiza o uso da argila Chocolate. Esta diferença sugere, possivelmente, que ocorrem modificações nas trocas catiônicas que dependem do tipo de processo utilizado e das proporções das argilas na composição.

Para os sistemas formados por composições das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo, as mudanças nos parâmetros reológicos e no estado

de floculação/defloculação do sistema podem ser explicadas através das interações entre as partículas do sistema formado com as argilas individuais. A argila Bofe contribui para um estado de menor floculação enquanto as argilas Chocolate e Verde-lodo contribuem para um estado de maior floculação.

Conclui-se que os dois processos de mistura estudados, como também os diferentes teores de carbonato de sódio, apresentam influência considerável sobre os parâmetros reológicos das composições e, dependendo da composição das argilas, favorecem ou não a melhoria das propriedades reológicas.

Dentre todas as composições encontradas nas regiões viáveis, a composição binária de 84,6% da argila Bofe e 15,4% da argila Chocolate, submetida ao processo B de mistura e aditivada com 100 meq de Na_2CO_3 /100g de argila seca, merece destaque visto que é bastante promissora, pois atende as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila e é constituída por uma grande quantidade de argila Bofe (argila considerada de qualidade inferior).

4.5.3 Validação dos Modelos

Com o objetivo de validar os modelos e os resultados obtidos com a resolução das equações para todos os parâmetros de aditivação, foram selecionadas as composições apresentadas na Tabela 4.14. A Tabela 4.14 mostra as formulações de teste, os valores medidos das propriedades e os valores preditos pelos modelos.

Tabela 4.14. Composições utilizadas nos testes dos modelos e os respectivos valores observados e previstos de VA, VP e VF

Parâmetros de Aditivção		Proporções dos Componentes (%)			Valores Previstos			Valores Observados			
Teores de Na ₂ CO ₃ (meq/100g de argila seca)	Processos	B	C	V	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	
		1	75	A	59,5	30,1	10,4	15,0	4,0	16,6	14,5
2	B	63,6		23,5	12,9	15,4	4,0	18,0	15,7	4,5	18,0
3	100	A	54,8	33,5	11,7	15,0	4,0	15,8	15,3	5,0	16,4
4		B	84,6	15,4	0,0	15,0	4,6	17,8	14,7	5,0	18,4
5	125	A	46,5	50,0	3,5	15,0	4,0	14,7	15,0	4,5	15,4
6		B	54,0	20,0	26,0	15,0	4,0	17,9	15,5	4,5	17,2
7	150	A	40,6	51,3	8,1	15,0	4,0	14,8	15,0	4,5	14,6
8		B	66,8	33,2	0,0	15,0	4,5	16,8	16,0	4,5	15,8

Como já mencionado no item 4.5 deste capítulo, para que uma regressão não seja apenas estatisticamente significativa, mas também útil para realizar previsões, o valor da razão entre o F calculado e o F tabelado deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor do F tabelado (Box & Wetz, 1973). Essa condição é amplamente satisfeita para os modelos encontrados (Tabela 4.12), exceto para VF3 e VF8.

Observa-se que as medidas experimentais de VA, VP e VF encontram-se próximas das estimativas calculadas pelos modelos correspondentes. A pequena variabilidade entre os valores previstos e os valores observados experimentalmente, confirmam o comportamento observado através da análise de variância dos modelos ajustados a estas variáveis e quanto maior o valor da razão entre o F calculado e o F tabelado mais coerente é a previsão de VA, VP

e VF, é o caso das variáveis de resposta VA1, VA3, VA5, VA7, VA8, VP5, VP7 e VF2.

Em geral, os resultados obtidos com os modelos escolhidos para as formulações contendo as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo, quando comparados com os resultados obtidos experimentalmente mostram que os modelos empíricos são significativamente eficazes para previsão dos resultados das propriedades estudadas, ou seja, são preditivos.

4.6 Tratamentos de Degradação

Neste item são apresentados e discutidos os resultados das propriedades obtidos através do tratamento de degradação das dispersões das composições selecionadas: a composição VB composta pelas argilas Verde-lodo e Bofe nas proporções de 66,7% e 33,3% respectivamente e a composição BCV composta pelas argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo nas proporções de 66,7%, 16,7% e 16,7% respectivamente. As composições foram submetidas aos processos de mistura A e B e tratadas com solução concentrada de Na_2CO_3 na concentração de 75 meq/100 g de argila e com os aditivos secundários sulfato de cálcio (CaSO_4), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de magnésio (MgCl_2).

Na Tabela 4.15 e na Figura 4.30, estão apresentados os resultados das propriedades, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com a composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de degradação.

Mediante análise dos resultados, observa-se pequena redução nos valores de VA e aumento nos valores de VF, após tratamentos de degradação com CaSO_4 , indicando que a presença do íon cálcio inibiu a hidratação das partículas de argila, provavelmente, com interações entre partículas do tipo face-a-face. A concentração de 74,5 meq de CaSO_4 /100g de argila é a que conduz às dispersões ao maior estágio de degradação, concentração na qual são obtidos maiores valores de VF.

Através dos resultados dos tratamentos de degradação após adição e aumento na concentração do NaCl para a composição VB submetida ao

processo A de mistura, observa-se diminuição nos valores de VA e aumento dos valores de VF. Para a composição VB submetida ao processo B de mistura, observa-se o aumento de VA para as concentrações de 34,5 e 172,5 meq de NaCl/100g de argila seguido de diminuição de VA para a concentração de 345,1 meq de NaCl/100g de argila.

Variações são observadas, para os valores de VA, VP e VF, quando as composições são submetidas aos diferentes processos de mistura, supõe-se que isto ocorra devido a diferentes processos de troca catiônica que ocorre na transformação das argilas ou das suas composições em sódicas.

Na concentração mais elevada de NaCl, 345,1 meq de NaCl/100g de argila, independente do processo de mistura utilizado, as associações do tipo face-a-face tornam-se predominantes, traduzido pelos baixos valores de VA e elevados valores de VF.

Através dos resultados dos tratamentos de degradação da dispersão preparada com a composição VB, processo A de mistura, aditivada com 20,0 meq de $MgCl_2$ /100 g de argila seca + 20,0 meq de $CaCl_2$ /100 g de argila seca, observou-se que VA diminui e VF aumenta após contaminação. Para a dispersão da composição VB submetida ao processo B de mistura observa-se discreto aumento de VA e VF.

Após tratamento com todos os sais em conjunto, $CaSO_4$ + NaCl + $MgCl_2$ + $CaCl_2$ nas concentrações de 74,5 meq/100 g de argila seca + 34,5 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca, respectivamente, observou-se uma diminuição considerável de VA e aumento drástico de VF, promovendo a perda das propriedades estudadas.

A diminuição nas viscosidades das dispersões frente aos agentes de degradação é conseqüência da sensibilidade do sistema argila-água aos sais que, quando adicionados, reduzem a espessura da camada de água adsorvida ao redor das partículas de argila, promovendo sua floculação. Como conseqüência da perda de viscosidade, pode-se ter um aumento em VF, como observado. Este aumento deve-se à diminuição da energia de ligação entre as partículas de argila e as moléculas de água, aumentando a quantidade de água livre do sistema (Amorim, 2003).

Tabela 4.15. Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de degradação

Tratamentos	Concentrações (meq/100g de argila)	Processo A				Processo B			
		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
CaSO ₄	24,8	10,2	3,5	21,0	9,4	13,5	3,0	24,1	9,5
	49,7	12,0	3,0	22,4	9,1	12,0	2,5	24,0	9,2
	74,5	11,2	3,0	24,4	8,7	11,8	3,0	27,6	8,8
NaCl	34,5	12,0	3,0	22,2	9,5	16,5	2,5	22,4	9,6
	172,5	12,8	2,0	27,6	9,4	16,3	3,0	28,2	9,4
	345,1	8,5	2,5	33,0	9,2	11,2	4,0	32,4	9,3
MgCl ₂ + CaCl ₂	20,0+20,0	11,2	2,5	25,4	9,0	15,5	2,5	26,4	9,3
CaSO ₄ + NaCl + CaCl ₂ + MgCl ₂	74,5+34,5+ 20,0+20,0	2,8	2,0	56,4	8,4	3,0	2,0	56,5	8,5
Antes do tratamento de degradação		13,9	3,5	18,9	10,0	12,2	4,0	22,0	10,2
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		VA≥15,0		VP≥4,0	VF≤18,0		pH≤10,0		

Em geral, dependendo dos processos de mistura, das características reológicas individuais das argilas utilizadas na composição e da concentração de sal, as associações entre partículas formadas determinam o comportamento reológico das dispersões.

Comparando os resultados apresentados com a especificação N-2604 (Petrobras, 1998), observa-se que após o tratamento de degradação os valores de VA, VP e VF se distanciam dos limites sugeridos. A contaminação das dispersões da composição VB, pela adição dos sais estudados, promove a perda das suas propriedades reológicas, tornando-as inadequadas ao uso como fluidos de perfuração de poços à base de água.

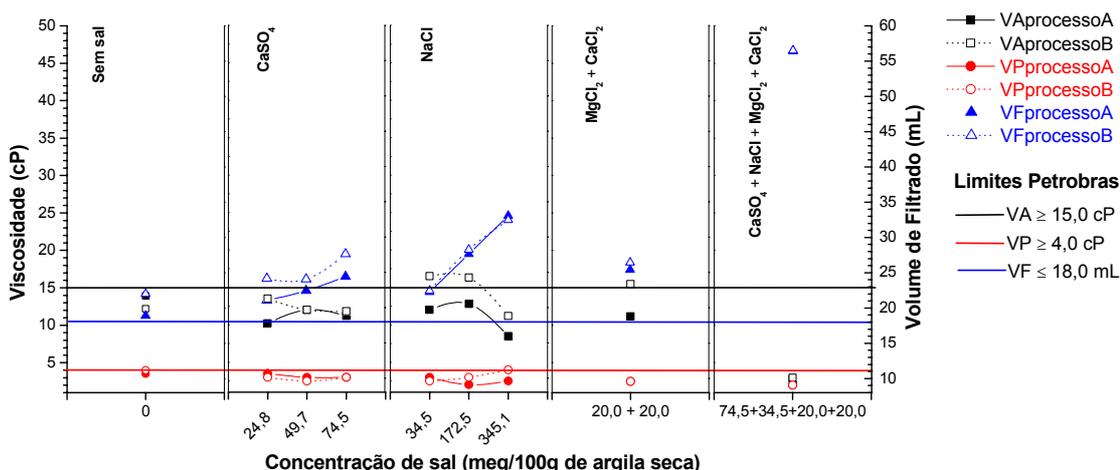


Figura 4.30. Propriedades reológicas, VA, VP e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de degradação.

Na Tabela 4.16 e na Figura 4.31, estão apresentados os resultados das propriedades, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com a composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de degradação.

Mediante análise dos resultados, observa-se redução nos valores de VA e VP e aumento nos valores de VF, após tratamentos de degradação com CaSO₄. A concentração de 74,5 meq de CaSO₄/100g de argila é a que conduz às dispersões maior estágio de degradação, concentração na qual são obtidos maiores valores de VF.

Através dos resultados dos tratamentos de degradação após adição e aumento na concentração do NaCl para a composição BCV submetida ao processo A de mistura, observa-se diminuição nos valores de VA e aumento dos valores de VF. Para a composição BCV submetida ao processo B de mistura, observa-se o discreto aumento de VA para a concentração de 34,5 meq de NaCl/100g de argila seguido de diminuição de VA para as concentrações de 172,5 e 345,1 meq de NaCl /100g de argila.

Para as concentrações mais elevadas de NaCl, independente do processo de mistura utilizado, as associações do tipo face-a-face tornam-se predominantes, traduzido pelos baixos valores de VA e elevados valores de VF.

Através dos resultados dos tratamentos de degradação da dispersão preparada com a composição BCV, aditivada com 20,0 meq de $MgCl_2$ /100 g de argila seca + 20,0 meq de $CaCl_2$ /100 g de argila seca, observou-se que VA e VP diminuem e VF aumenta após contaminação.

Após tratamento com todos os sais em conjunto, $CaSO_4$ + NaCl + $MgCl_2$ + $CaCl_2$ nas concentrações de 74,5 meq/100 g de argila seca + 34,5 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca respectivamente, observou-se uma diminuição considerável de VA e VP e aumento drástico de VF, promovendo a perda das propriedades reológicas.

Comparando os resultados apresentados com a especificação N-2604 (Petrobras, 1998), observa-se que após o tratamento de degradação os valores de VA, VP e VF se distanciam dos limites sugeridos. A contaminação das dispersões da composição BCV, pela adição dos sais nas concentrações estudadas, promove a perda das propriedades estudadas, tornando-as inadequadas ao uso como fluidos de perfuração de poços à base de água.

Os baixos valores de VA e VP indicam que o fluido não transportará de forma eficiente até a superfície os detritos gerados pela perfuração, causando uma má limpeza do poço, e, como consequência, trancamentos e prisões da coluna de perfuração. Os elevados valores de VF, por sua vez, indicam invasões excessivas de filtrado nas formações geológicas, podendo ocorrer desmoronamento de formações hidratáveis e redução do diâmetro do poço em virtude da formação de rebocos muito espessos, devido à alta permeabilidade da formação. Além disso, filtrados elevados contribuem fortemente para o processo de prisão diferencial, e ainda, para a perda total ou parcial do fluido de perfuração para as formações geológicas. Esta perda pode ocorrer a qualquer profundidade onde a pressão total exercida pelo fluido excede a pressão total contrária da formação, ocorrendo assim à fuga da fase contínua do fluido, podendo provocar desmoronamentos nas formações sobrejacentes, deposição dos detritos de perfuração sobre a broca e interrupção prolongada da sondagem. Estes problemas são fatores decisivos na elevação dos custos da perfuração, podendo reduzir o avanço da perfuração (Pereira, 2006b e Darley & Gray, 1988).

Tabela 4.16. Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de degradação

Tratamentos	Concentrações (meq/100g de argila)	Processo A				Processo B			
		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
CaSO ₄	24,8	9,5	4,5	19,4	9,5	14,0	4,5	21,8	9,4
	49,7	8,8	3,5	22,6	9,1	13,8	3,0	22,8	9,0
	74,5	7,5	2,5	25,2	8,6	10,5	3,0	27,0	8,2
NaCl	34,5	9,5	4,0	16,8	9,5	14,8	4,0	18,6	8,7
	172,5	7,5	3,0	29,4	9,3	11,8	3,0	29,5	9,2
	345,1	7,0	3,0	32,6	8,7	8,0	3,5	35,4	8,9
MgCl ₂ + CaCl ₂	20,0+20,0	7,8	3,0	26,2	9,0	11,0	2,0	28,2	8,9
CaSO ₄ + NaCl+ CaCl ₂ + MgCl ₂	74,5+34,5+ 20,0+20,0	4,5	2,5	55,8	8,4	4,5	2,5	54,6	8,4
Antes do tratamento de degradação		13,2	4,0	18,8	10,0	13,5	4,5	18,8	10,0
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		VA≥15,0		VP≥4,0	VF≤18,0	pH≤10,0			

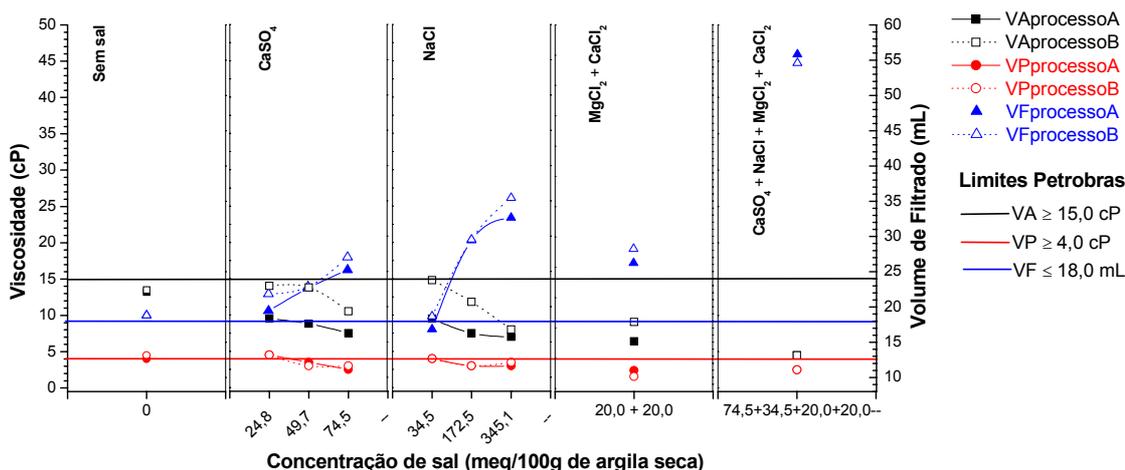


Figura 4.31. Propriedades reológicas, VA, VP e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de degradação.

Após análise dos resultados de VA, VP e VF das dispersões tratadas com as diversas concentrações de sulfato de cálcio (CaSO_4), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de magnésio (MgCl_2), foram escolhidas para os tratamentos de proteção e recuperação as seguintes concentrações dos agentes de degradação: CaSO_4 - 74,5 meq/100 g de argila seca; NaCl - 34,5 meq/100 g de argila seca; $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ - 20,0 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca e $\text{CaSO}_4 + \text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ - 74,5 meq/100 g de argila seca + 34,5 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca. Estas concentrações foram escolhidas através da análise de resultados de pré-tratamentos das dispersões degradadas, escolhendo os teores dos sais que permitem a ação de proteção e recuperação dos polímeros utilizados neste estudo.

4.7 Tratamentos de Proteção e Recuperação

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da incorporação dos aditivos poliméricos (CMC BV, CMC MV e CMC AV) e dos tratamentos de proteção e recuperação das dispersões das composições selecionadas: a composição VB composta pelas argilas Verde-Iodo e Bofe nas proporções de 66,7% e 33,3% respectivamente e a composição BCV composta pelas argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo nas proporções de 66,7%, 16,7% e 16,7% respectivamente.

As composições foram submetidas aos processos de mistura A e B, aditivadas com 75 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila e tratadas com três diferentes concentrações de cada aditivo polimérico: 0,2 g/24,3 g de argila seca, 0,3 g/24,3 g de argila seca e 0,4 g/24,3 g de argila seca. Nos textos estas concentrações dos polímeros CMC BV, CMC MV e CMC AV foram tratadas apenas como 0,2 g, 0,3 g e 0,4 g. Os agentes de degradação foram utilizados nas seguintes concentrações: CaSO_4 - 74,5 meq/100 g de argila seca; NaCl - 34,5 meq/100 g de argila seca; $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ - 20,0 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca e $\text{CaSO}_4 + \text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ - 74,5 meq/100 g de argila seca + 34,5 meq/100 g de argila seca + 20,0 meq/100 g de

argila seca + 20,0 meq/100 g de argila seca. Para facilitar as discussões dos resultados, os agentes de degradação, nas concentrações supracitadas, foram designados da seguinte forma: AD1 - CaSO_4 ; AD2 - NaCl ; AD3 - $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ e AD4 - $\text{CaSO}_4 + \text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ (todos os sais em conjunto).

4.7.1 Composição VB (66,7%+33,3%)

Na Tabela 4.17 e nas Figuras 4.32 e 4.33, estão apresentados os resultados das propriedades, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com a composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

Na Tabela 4.18 e nas Figuras 4.34 e 4.35, estão apresentados os resultados das propriedades, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com a composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC MV.

Na Tabela 4.19 e nas Figuras 4.36 e 4.37, estão apresentados os resultados das propriedades, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com a composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

Observa-se que a incorporação do CMC BV conduziu às dispersões da composição VB na forma sódica a menores valores de VA, maiores valores de VP e menores valores de VF, com VA distanciando-se dos limites especificados pela Petrobras e VP e VF de acordo com os limites. Os menores valores de VA devem-se ao fato do CMC BV ser um polímero de cadeia curta, com ação viscosificante menos pronunciada, apresentando como função principal reduzir as perdas por filtração. Os polímeros de cadeia curta agem geralmente como defloculantes, pois proporcionam uma máxima adsorção das suas cadeias poliméricas nas superfícies das partículas de argila, uma a uma, recobrando-as, diminuindo as interações elétricas atrativas e aumentando a distância entre elas (Güngör e Karaoglan, 2001).

O tratamento de proteção com o CMC BV frente aos agentes de degradação AD1, AD2, AD3 mostrou que o CMC BV preserva os valores de VP e VF. Os valores de VA são alterados, apresentam-se maiores para menores concentrações de CMC BV e à medida que o teor de CMC BV aumenta os valores de VA diminuem, ou seja, o polímero continua atuando para promover a defloculação do sistema.

O tratamento de proteção com o CMC BV frente ao agente de degradação AD4 mostrou que o CMC BV não preserva as propriedades reológicas das dispersões, que são afetadas pelo conjunto de sais utilizados.

O tratamento de recuperação com o CMC BV frente aos agentes de degradação AD1, AD2, AD3 mostrou que o CMC BV melhora as propriedades VP e VF, mas não recupera VA, comportamento esperado, já que o CMC BV é um polímero de cadeia curta que não possui ação viscosificante.

O tratamento de recuperação com o CMC BV frente ao agente de degradação AD4 não recupera as propriedades reológicas das dispersões.

Em geral, o CMC BV protege e melhora VP e VF das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 , NaCl , $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ nas concentrações estudadas.

Observa-se que a incorporação do CMC MV conduziu às dispersões da composição VB na forma sódica a acréscimos nos valores de VA e VP e reduções dos valores de VF. Para os teores de 0,3g (processo A de mistura) e 0,4g (processos A e B de mistura) de CMC MV adicionados à composição VB as propriedades VA, VP e VF apresentaram-se de acordo com os limites da Petrobras (1998). Os valores mais elevados de VA com relação aos resultados obtidos após tratamento com CMC BV devem-se ao fato do CMC MV ser um polímero de cadeia média, com ação viscosificante.

O tratamento de proteção com o CMC MV frente aos agentes de degradação AD1, AD2, AD3 mostrou que os valores de VA são alterados e apresentam-se maiores quanto maior o teor de CMC MV. O CMC MV protege na presença do AD1 (CaSO_4) e do AD3 ($\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$), mas não apresenta resultados satisfatórios na presença do AD2 (NaCl).

O tratamento de proteção com o CMC MV frente ao agente de degradação AD4 mostrou que o CMC MV não preserva as propriedades reológicas das dispersões, que são afetadas pelo conjunto de sais utilizados.

O tratamento de recuperação com o CMC MV frente aos agentes de degradação AD1, AD2, AD3 mostrou que o CMC MV recupera as propriedades VA, VP e VF.

O tratamento de recuperação com o CMC MV frente ao agente de degradação AD4 não recupera as propriedades reológicas das dispersões, exceto os valores de VF.

Em geral, o CMC MV protege e recupera VA, VP e VF das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 e $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ nas concentrações estudadas.

Observa-se que a incorporação do CMC AV conduziu às dispersões da composição VB na forma sódica a valores mais elevados de VA e VP e valores reduzidos de VF, com as propriedades VA, VP e VF de acordo com os limites da Petrobras (1998), para todos teores estudados. Os maiores valores de VA devem-se ao fato do CMC AV ser um polímero de cadeia longa, com ação viscosificante.

O tratamento de proteção com o CMC AV frente aos agentes de degradação AD1, AD2, AD3 mostrou que o CMC AV preserva as propriedades das dispersões nas presenças dos sais estudados.

O tratamento de proteção com o CMC AV frente ao agente de degradação AD4 mostrou que o CMC AV preserva as propriedades VP e VF para concentrações de 0,4g de CMC AV, sugerindo-se que com a adição de uma concentração maior deste polímero seja possível preservar todas as propriedades das dispersões que são afetadas pelo conjunto de sais utilizados.

O tratamento de recuperação com o CMC AV frente aos agentes de degradação AD1, AD2, AD3 mostrou que o CMC AV recupera as propriedades VA, VP e VF.

O tratamento de recuperação com o CMC AV frente ao agente de degradação AD4 não recupera as propriedades reológicas das dispersões.

O comportamento reológico das dispersões frente à ação do polímero CMC AV é similar ao comportamento das dispersões frente à ação do CMC MV. O aumento nas viscosidades e a redução no volume de filtrado era esperado por serem dois polímeros de ação viscosificante que têm como função melhorar a reologia e reduzir as perdas por filtração.

Em geral, o CMC AV protege e recupera VA, VP e VF das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 , NaCl e $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ nas concentrações estudadas.

Uma análise conjunta dos resultados das propriedades VA, VP e VF das dispersões da composição VB, submetidas aos tratamentos com os polímeros CMC BV, CMC MV e CMC AV e à degradação com CaSO_4 , $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$, NaCl e com todos os sais em conjunto nas concentrações estudadas, permite concluir que o CMC BV protege e melhora VP e VF das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 , NaCl, $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, o CMC MV protege e recupera as propriedades das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 e $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ e o CMC AV protege e recupera as propriedades das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 , NaCl, $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ e protegendo também as propriedades de VP e VF das dispersões degradadas com todos os sais em conjunto.

Tabela 4.17. Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV

Tratamentos	CMC BV (g)	Saís	Processo A				Processo B			
			VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na₂CO₃	0,0	0,0	13,9	3,5	18,9	10,0	12,2	4,0	22,0	10,2
CMC BV	0,2	0,0	8,5	4,5	12,0	9,6	9,0	4,5	14,2	9,7
	0,3		9,5	5,0	11,5	9,7	9,5	5,0	12,0	9,7
	0,4		9,8	5,0	11,2	9,7	10,2	5,0	12,1	9,7
Degradação	0,0	AD1	11,2	3,0	24,4	8,7	11,8	3,0	27,6	8,8
		AD2	12,0	3,0	22,2	9,5	16,5	2,5	22,4	9,6
		AD3	11,2	2,5	25,4	9,0	15,5	2,5	26,4	9,3
		AD4	2,8	2,0	56,4	8,4	3,0	2,0	56,5	8,5
Proteção (CMC BV + Agente de degradação)	0,2	AD1	20,5	8,5	13,2	8,6	16,0	5,5	14,2	8,7
	0,3		18,3	9,0	11,5	8,6	13,5	5,5	12,8	8,7
	0,4		14,5	5,5	11,2	8,6	11,3	5,0	12,4	8,8
	0,2	AD2	15,8	4,5	13,0	9,6	11,8	4,5	13,0	9,6
	0,3		14,3	5,0	11,8	9,5	11,5	5,0	12,8	9,5
	0,4		14,5	5,5	11,4	9,4	11,5	5,5	13,2	9,5
	0,2	AD3	20,3	4,0	13,2	9,0	15,0	7,0	15,1	9,1
	0,3		13,0	4,0	12,0	9,0	10,3	4,5	13,0	9,1
	0,4		12,0	4,5	11,4	9,0	10,5	5,0	12,2	9,2
	0,2	AD4	7,0	3,5	24,0	8,3	7,0	3,0	23,8	8,3
	0,3		8,0	4,0	18,8	8,3	7,8	3,5	18,8	8,3
	0,4		9,0	4,0	15,4	8,3	8,0	3,5	15,2	8,4
Recuperação (CMC BV + Agente de degradação)	0,2	AD1	7,8	3,5	14,2	8,5	5,0	5,0	15,0	8,6
	0,3		7,0	4,0	13,2	8,5	7,1	4,0	14,2	8,6
	0,4		7,3	5,0	11,8	8,5	8,0	5,0	12,8	8,6
	0,2	AD2	10,8	4,5	15,0	9,4	6,5	4,0	14,4	9,5
	0,3		11,8	4,5	12,6	9,4	6,3	4,0	13,6	9,5
	0,4		12,0	5,0	12,4	9,4	9,0	5,0	13,8	9,4
	0,2	AD3	9,8	4,5	13,8	9,1	7,5	4,0	15,8	9,0
	0,3		8,8	4,0	13,2	9,0	8,3	4,0	13,8	9,0
	0,4		10,0	5,5	13,0	9,0	8,3	5,0	13,8	9,1
	0,2	AD4	1,8	1,5	26,8	8,2	1,5	1,5	26,2	8,2
	0,3		1,8	2,0	19,8	8,2	1,5	2,0	19,9	8,3
	0,4		1,5	1,5	17,2	8,3	1,8	1,5	16,8	8,3
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) - VA≥15,0, VP≥4,0, VF≤18,0 e pH≤10,0										

Tabela 4.18. Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC MV

Tratamentos	CMC MV (g)	Sais	Processo A				Processo B				
			VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	
Na₂CO₃	0,0	0,0	13,9	3,5	18,9	10,0	12,2	4,0	22,0	10,2	
CMC MV	0,2	0,0	13,5	4,5	13,2	9,8	14,5	4,5	13,4	9,9	
	0,3		16,3	4,5	11,6	9,8	15,0	5,5	11,6	9,8	
	0,4		19,0	5,0	10,6	9,7	13,8	5,5	11,2	9,8	
Degradação	0,0	AD1	11,2	3,0	24,4	8,7	11,8	3,0	27,6	8,8	
		AD2	12,0	3,0	22,2	9,5	16,5	2,5	22,4	9,6	
		AD3	11,2	2,5	25,4	9,0	15,5	2,5	26,4	9,3	
		AD4	2,8	2,0	56,4	8,4	3,0	2,0	56,5	8,5	
Proteção (CMC MV + Agente de degradação)	0,2	AD1	20,8	5,5	18,6	9,0	20,3	7,5	17,0	8,7	
	0,3		26,5	4,5	13,4	9,2	23,0	3,5	13,2	8,7	
	0,4		28,0	4,5	12,8	8,6	24,8	5,5	12,6	8,8	
	0,2		30,5	2,0	15,6	9,6	24,5	3,5	15,8	9,6	
	0,3	AD2	27,8	4,0	13,0	9,5	20,0	4,0	12,8	9,6	
	0,4		24,3	2,5	11,2	9,5	17,5	3,5	12,6	9,7	
	0,2		AD3	29,0	5,0	17,6	8,9	23,8	5,0	18,0	9,2
	0,3			26,5	8,5	11,4	9,2	22,3	9,0	12,0	9,2
	0,4	32,5		3,0	11,8	8,9	26,0	4,5	13,0	9,2	
	0,2	AD4		9,5	5,0	32,0	8,1	8,0	3,0	30,0	8,3
	0,3		1,8	2,0	24,2	8,2	10,0	4,0	25,2	8,4	
	0,4		7,5	3,5	19,4	8,1	10,0	4,5	21,0	8,4	
0,2	AD1		12,5	5,5	16,2	8,6	11,0	6,5	16,8	8,7	
0,3		10,0	4,5	13,0	9,5	10,3	3,0	13,0	9,4		
0,4		10,8	5,0	13,4	8,6	9,8	5,0	13,8	8,7		
0,2		AD2	21,0	8,5	15,2	9,5	16,3	5,5	15,6	9,7	
0,3	16,5		3,5	12,6	9,5	10,8	4,5	13,2	9,5		
0,4	17,8		4,0	12,8	9,6	11,0	3,5	13,0	9,7		
0,2	AD3		14,0	7,0	17,8	9,0	15,6	6,5	18,2	9,0	
0,3		15,3	5,5	13,0	9,0	30,2	6,0	12,8	9,0		
0,4		12,0	4,5	12,2	9,0	22,0	4,0	13,2	9,1		
0,2		AD4	8,5	4,0	18,2	8,3	7,0	2,5	17,8	8,3	
0,3	1,5		1,5	18,2	8,2	2,0	1,5	17,9	8,2		
0,4	2,0		2,5	17,0	8,3	2,5	2,0	20,0	8,3		

Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) - VA≥15,0, VP≥4,0, VF≤18,0 e pH≤10,0

Tabela 4.19. Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV

Tratamentos	CMC AV (g)	Sais	Processo A				Processo B			
			VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na₂CO₃	0,0	0,0	13,9	3,5	18,9	10,0	12,2	4,0	22,0	10,2
CMC AV	0,2	0,0	16,2	5,5	14,0	9,8	19,5	8,5	14,7	9,9
	0,3		16,2	4,0	11,8	9,9	16,5	5,0	11,6	9,9
	0,4		18,5	5,0	11,0	9,7	15,2	5,5	11,4	9,8
Degradação	0,0	AD1	11,2	3,0	24,4	8,7	11,8	3,0	27,6	8,8
		AD2	12,0	3,0	22,2	9,5	16,5	2,5	22,4	9,6
		AD3	11,2	2,5	25,4	9,0	15,5	2,5	26,4	9,3
		AD4	2,8	2,0	56,4	8,4	3,0	2,0	56,5	8,5
Proteção (CMC AV + Agente de degradação)	0,2	AD1	21,0	9,5	18,8	8,6	19,5	9,0	19,0	8,6
	0,3		28,3	4,5	15,0	8,6	27,8	3,5	14,5	8,7
	0,4		39,5	7,5	11,8	8,6	34,3	5,0	11,4	8,8
	0,2	AD2	41,0	6,0	17,0	9,6	36,3	6,5	17,2	9,6
	0,3		47,3	5,5	13,0	9,5	39,0	10,0	13,4	9,6
	0,4		33,3	4,0	11,6	9,5	28,3	4,5	11,0	9,6
	0,2	AD3	29,5	10,5	18,8	9,1	29,5	10,0	18,9	9,2
	0,3		37,5	3,5	14,0	9,0	34,5	3,0	14,3	9,2
	0,4		42,0	5,0	11,0	9,1	37,5	8,0	10,6	9,2
	0,2	AD4	7,5	4,0	27,8	8,2	7,8	3,5	28,0	8,2
	0,3		9,8	4,5	24,0	8,3	9,5	4,5	23,0	8,3
	0,4		12,0	5,5	16,0	8,3	10,0	5,0	16,6	8,3
Recuperação (CMC AV + Agente de degradação)	0,2	AD1	13,3	7,0	18,0	8,6	8,0	4,0	17,5	8,6
	0,3		14,3	3,5	13,2	8,6	8,0	4,5	13,0	8,6
	0,4		16,0	3,0	12,8	8,7	9,0	5,5	12,8	8,7
	0,2	AD2	35,3	6,5	16,8	9,5	24,8	6,5	16,6	9,1
	0,3		31,8	6,0	12,6	9,5	23,8	13,0	12,8	9,6
	0,4		28,8	14,0	11,8	9,6	16,8	5,0	12,2	9,6
	0,2	AD3	22,3	7,5	19,8	9,1	14,5	6,5	20,0	8,2
	0,3		33,3	11,0	14,0	9,1	16,0	8,5	14,8	9,1
	0,4		19,0	4,0	12,8	9,2	12,3	6,0	12,0	9,0
	0,2	AD4	1,8	2,0	21,2	8,3	1,8	1,5	22,0	8,6
	0,3		2,0	2,0	18,6	8,3	2,0	2,0	18,2	8,3
	0,4		3,3	3,5	14,8	8,3	3,0	3,0	15,6	8,2
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) - VA≥15,0, VP≥4,0, VF≤18,0 e pH≤10,0										

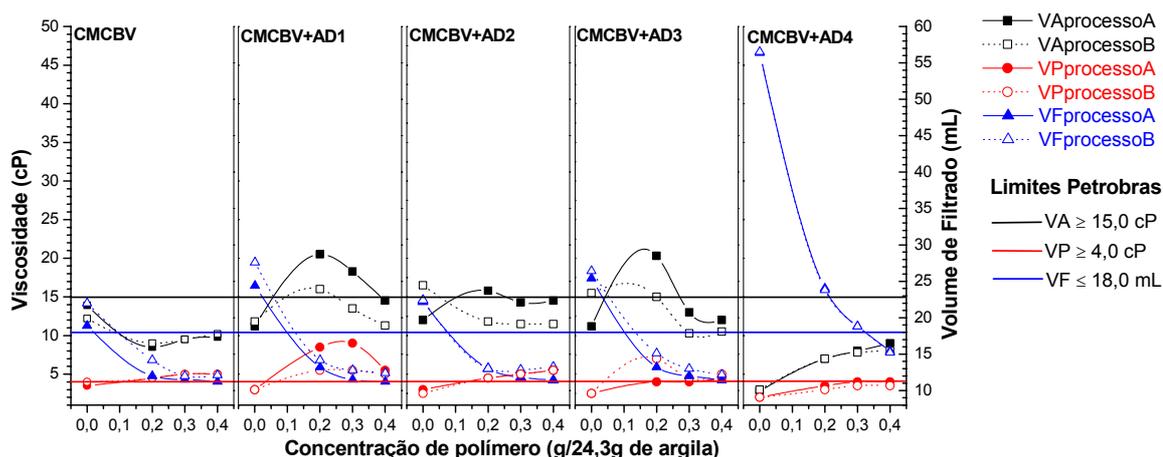


Figura 4.32. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção com o CMC BV.

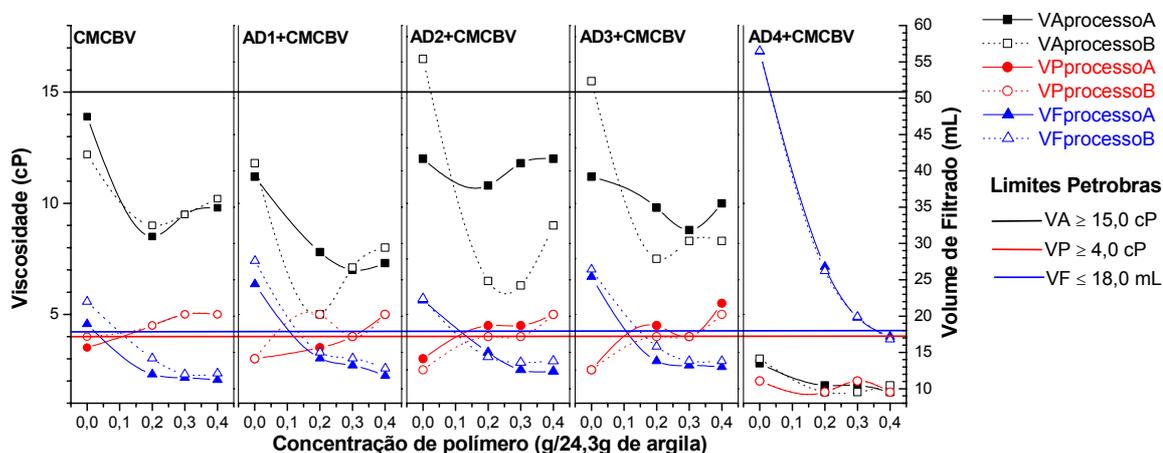


Figura 4.33. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica após tratamentos de recuperação com o CMC BV.

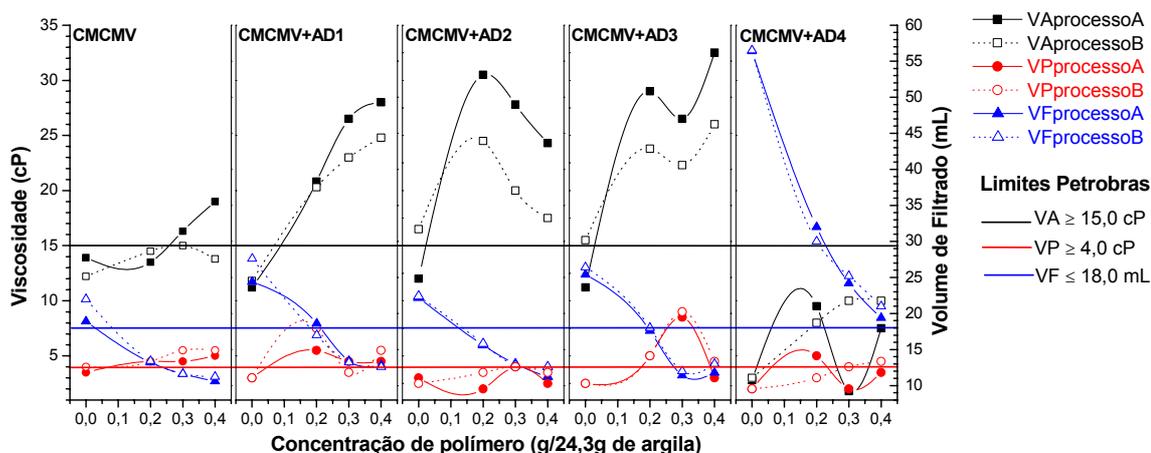


Figura 4.34. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica após tratamentos de proteção com o CMC MV.

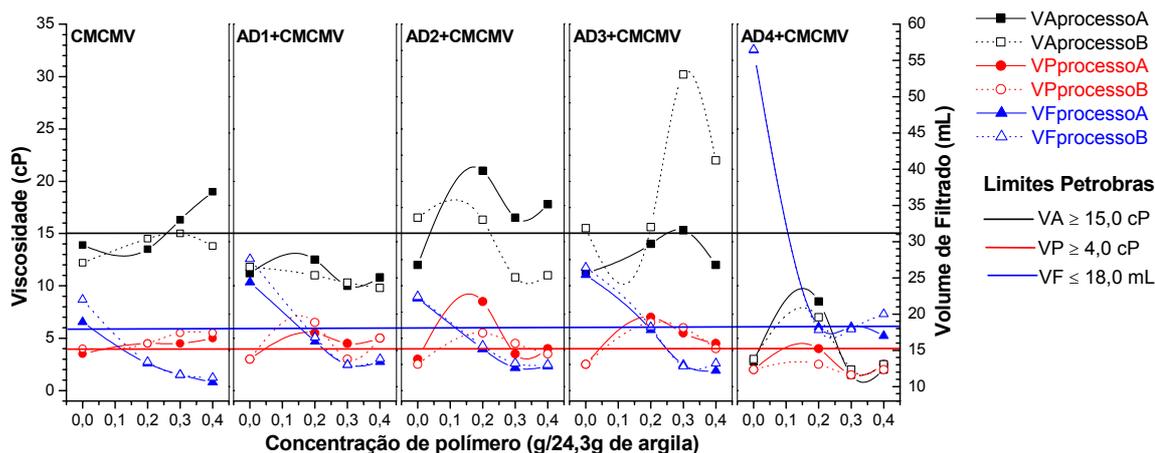


Figura 4.35. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de recuperação com o CMC MV.

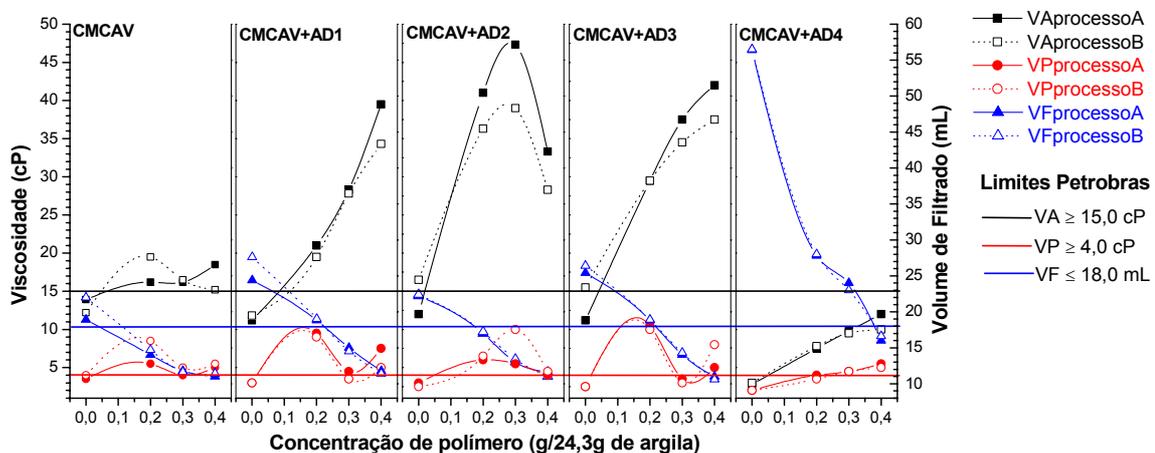


Figura 4.36. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção com o CMC AV.

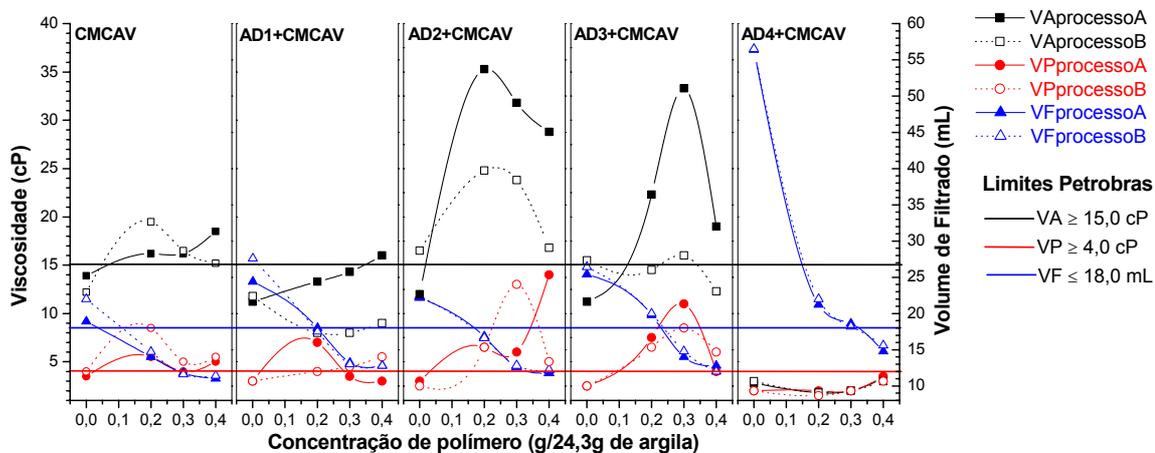


Figura 4.37. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) na forma sódica antes e após tratamentos de recuperação com o CMC AV.

4.7.2 Composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%)

Na Tabela 4.20 e nas Figuras 4.38 e 4.39, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com a composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

Na Tabela 4.21 e nas Figuras 4.40 e 4.41, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com a composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC MV.

Na Tabela 4.22 e nas Figuras 4.42 e 4.43, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com a composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

Observa-se que a incorporação do CMC BV conduziu as dispersões da composição BCV, na forma sódica, a menores valores de VA (exceto para o teor de 0,4g de CMC BV no processo B de mistura das argilas), a maiores valores de VP e menores valores de VF, com VA distanciando-se dos limites especificados pela Petrobras e VP e VF de acordo com os limites. Para o teor de 0,4g de CMC BV no processo B de mistura de argilas, os valores de VA, VP e VF atendem às normas da Petrobras, com valor de VA bastante próximo ao mínimo especificado. A redução nos valores de VA após adição do CMC BV deve-se ao fato do CMC BV ser um polímero de cadeia curta, com ação viscosificante menos pronunciada, apresentando como função principal reduzir as perdas por filtração. Os polímeros de cadeia curta agem geralmente como defloculantes, pois proporcionam uma máxima adsorção das suas cadeias poliméricas nas superfícies das partículas de argila, uma a uma, recobrando-as, diminuindo as interações elétricas e aumentando a distância entre elas (Güngör e Karaoglan, 2001).

O tratamento de proteção com o CMC BV frente aos agentes de degradação AD1, AD2, AD3 mostrou que o CMC BV protege as propriedades VA, VP e VF. Os valores de VA são alterados e à medida que o teor de CMC BV aumenta os valores de VA diminuem.

O tratamento de proteção com o CMC BV frente ao agente de degradação AD4 mostrou que o CMC BV preserva VP e VF e que 0,4g de CMCBV protege VA.

O tratamento de recuperação com o CMC BV frente aos agentes de degradação AD1, AD2, AD3 mostrou que o CMC BV recupera as propriedades VP e VF e em apenas alguns casos recupera VA (na presença de AD2), comportamento esperado, já que o CMC BV é um polímero de cadeia curta que não possui ação viscosificante.

O tratamento de recuperação com o CMC BV frente ao agente de degradação AD4 não recupera as propriedades reológicas das dispersões, exceto os valores de VF para a concentração de 0,4g de CMC BV.

A composição BCV, submetida ao processo B de mistura e tratada com 0,4g de CMC BV, apresenta resultados reológicos dentro dos limites especificados. Após degradação com AD1, o CMC BV não protegeu VP, com AD2 e AD3 protege todos os parâmetros. Após tratamento de recuperação, o polímero CMC BV não recupera VA para AD1, recupera todos os parâmetros para AD2 e não recupera VA para AD3.

Em geral, o CMC BV protege e recupera as propriedades VP e VF das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 , NaCl e $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ nas concentrações estudadas e protege e recupera VA para as dispersões degradadas com NaCl.

Observa-se que a incorporação do CMC MV conduziu às dispersões da composição BCV na forma sódica a acréscimos nos valores de VA e VP e reduções dos valores de VF, com valores de VA, VP e VF de acordo com os limites da Petrobras (1998). Os valores mais elevados de VA devem-se ao fato do CMC MV ser um polímero de cadeia média, com ação viscosificante.

O tratamento de proteção com o CMCMV frente aos aditivos AD1, AD2 e AD3 proporciona às dispersões elevados valores de VA e baixos valores de VP que caracterizam o sistema como floculado-gel, e quando em serviço, ou seja, durante a sondagem, podem causar vários problemas como ineficiência no

carreamento dos detritos de perfuração. Segundo Pereira (2006), fluidos com elevada viscosidade provocam erosão nas paredes do poço, dificultam a decantação dos finos nos tanques de fluidos e exigem maior potência das bombas, aumentando a diferença de pressão hidrostática entre o fluido de perfuração e as formações geológicas, podendo ser atingidas as pressões de fratura. Com isso, novos problemas são gerados, como a perda parcial ou total do fluido de perfuração através das fraturas das formações.

O estado de floculação mencionado acima foi atingido, ou mesmo acentuado, pela redução da distância entre as partículas de argila e compressão da dupla camada difusa; as cadeias do polímero são adsorvidas às superfícies das partículas de argila e quanto mais longas estas cadeias mais facilmente é obtido o fenômeno de floculação, pois várias partículas são adsorvidas na mesma cadeia polimérica, gerando o fenômeno de encapsulamento (formação de grandes flocos ou aglomerados de partículas de argila).

Segundo Luckham & Rossi (1999), a floculação pode ocorrer quando segmentos de uma mesma cadeia polimérica são adsorvidos às superfícies de diferentes partículas de argila. Este tipo de adsorção não promove uma cobertura completa da superfície da partícula de argila pelo polímero e sim uma interação atrativa entre as partículas, mantendo-as ligadas umas as outras. Ainda segundo estes autores, aglomerados de partículas obtidos com a adição de polímeros são mais fortes do que os obtidos pela adição de eletrólitos.

Segundo Güngör & Ece (1999), apenas a adsorção de macromoléculas nas superfícies das partículas de argila não é suficiente para produzir a floculação; é necessário que os laços (*loops*) das moléculas poliméricas adsorvidas interajam com outras partículas ou que estes laços se estendam a superfícies de outras partículas. Para tanto, os laços devem se estender a uma distância que supere a repulsão eletrostática, ou seja, a uma distância equivalente à soma das espessuras das duplas camadas eletrostáticas circunvizinhas das partículas.

Os valores de V_A , V_P e V_F das dispersões obtidos para os tratamentos de proteção com 0,4g de CMC MV, frente ao aditivo AD4 (todos os sais em conjunto) é um resultado promissor, provavelmente a adição de uma

quantidade maior de CMC MV proporcione a proteção de VA, VP e VF para estas dispersões.

O tratamento de recuperação com o CMC MV frente aos agentes de degradação AD1, AD2, AD3 mostrou que a adição de CMC MV proporcionou ganho em VA e VP e queda em VF, obtendo-se fluidos com propriedades de VA, VP e VF de acordo com as especificações.

Em geral, o CMCMV recupera as propriedades de VA, VP e VF das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 , NaCl e $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ nas concentrações estudadas.

Observa-se que a incorporação do CMC AV conduziu as dispersões da composição BCV na forma sódica a valores mais elevados de VA e VP e valores reduzidos de VF, com as propriedades VA, VP e VF de acordo com os limites da Petrobras (1998), para todos teores estudados. Os maiores valores de VA devem-se ao fato do CMC AV ser um polímero de cadeia longa, com ação viscosificante.

O tratamento de proteção com o CMC AV frente aos agentes de degradação AD1, AD2, AD3 e AD4 conduziu as dispersões a elevados valores de VA, mostrando que o CMC AV preserva as propriedades das dispersões nas presenças dos sais estudados, contudo obtém-se sistemas altamente floculados que resultam em uma grande variação nos valores de VA e VP.

O tratamento de recuperação com o CMC AV frente aos agentes de degradação AD1, AD2, AD3 mostrou que o CMC AV recupera as propriedades de VA, VP e VF.

O tratamento de recuperação com o CMC AV frente ao agente de degradação AD4 não recupera as propriedades reológicas das dispersões.

O comportamento reológico das dispersões frente à ação do polímero CMC AV é similar ao comportamento das dispersões frente à ação do CMC MV. O aumento nas viscosidades e a redução no volume de filtrado era esperado por serem dois polímeros de ação viscosificante que têm como função melhorar a reologia e reduzir as perdas por filtração.

Em geral, o CMC AV protege e melhora VP e VF das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 , NaCl , $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ nas concentrações estudadas. Evidenciando sua ação de proteção para as dispersões degradadas com todos os sais em conjunto.

Uma análise conjunta dos resultados das propriedades VA, VP e VF das dispersões da composição BCV, submetidas aos tratamentos com os polímeros CMC BV, CMC MV e CMC AV e à degradação com CaSO_4 , MgCl_2 + CaCl_2 , NaCl e com todos os sais em conjunto nas concentrações estudadas, permite concluir que o CMC BV protege e recupera as propriedades VP e VF das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 , NaCl e CaCl_2 + MgCl_2 nas concentrações estudadas e protege e recupera VA para as dispersões degradadas com NaCl . O CMC MV recupera as propriedades de VA, VP e VF das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 , NaCl e CaCl_2 + MgCl_2 nas concentrações estudadas. O CMC AV protege e melhora VP e VF das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 , NaCl , CaCl_2 + MgCl_2 nas concentrações estudadas, evidenciando sua ação de proteção para as dispersões degradadas com todos os sais em conjunto.

Tabela 4.20. Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV

Tratamentos	CMC BV (g)	Sais	Processo A				Processo B				
			VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	
Na₂CO₃	0,0	0,0	13,2	4,0	18,8	10,0	13,5	4,5	18,8	10,0	
CMC BV	0,2	0,0	10,0	5,0	13,3	9,6	11,8	6,0	15,0	9,7	
	0,3		12,5	7,0	13,0	9,6	12,5	6,0	13,2	9,4	
	0,4		12,2	7,0	12,6	9,5	15,8	7,0	12,2	9,5	
Degradação	0,0	AD1	7,5	2,5	25,2	8,6	10,5	3,0	27,0	8,2	
		AD2	9,5	4,0	16,8	9,5	14,8	4,0	18,6	8,7	
		AD3	7,8	3,0	26,2	9,0	11,0	2,0	28,2	8,9	
		AD4	4,5	2,5	55,8	8,4	4,5	2,5	54,6	8,4	
Proteção (CMC BV + Agente de degradação)	0,2	AD1	27,0	3,5	14,6	8,5	20,0	5,5	14,0	8,7	
	0,3		24,0	4,0	12,8	8,5	16,8	4,0	13,0	8,7	
	0,4		20,3	4,0	11,6	8,5	16,3	3,0	12,0	8,7	
	0,2		AD2	20,5	4,0	13,8	9,3	15,3	4,5	14,0	9,4
	0,3			17,0	4,0	13,2	9,2	15,8	5,5	13,4	9,4
	0,4			17,5	5,0	12,4	9,1	15,0	5,0	12,4	9,4
	0,2		AD3	21,0	3,5	12,8	9,0	17,5	4,0	13,2	9,0
	0,3			21,8	3,5	12,0	8,8	16,0	3,5	12,2	9,0
	0,4			21,0	4,0	11,0	8,8	16,3	4,5	12,4	9,0
	0,2		AD4	8,3	3,5	29,4	8,3	6,8	3,5	28,8	8,5
	0,3			9,5	4,0	24,4	8,2	8,5	4,0	23,8	8,5
	0,4			10,0	4,0	18,0	8,2	9,5	4,0	18,6	8,5
Recuperação (CMC BV + Agente de degradação)	0,2	AD1	10,8	4,5	15,0	8,6	10,5	4,5	15,6	8,6	
	0,3		10,5	4,5	13,2	8,6	10,5	5,0	13,6	8,6	
	0,4		10,0	4,5	12,0	8,7	10,5	4,0	13,2	8,6	
	0,2	AD2	16,0	5,0	15,0	9,2	12,5	5,0	15,2	9,3	
	0,3		16,0	5,5	13,2	9,2	16,0	5,0	13,4	9,3	
	0,4		17,0	5,5	12,4	9,3	15,3	5,5	12,6	9,3	
	0,2	AD3	14,0	4,5	13,9	8,9	8,5	4,0	13,4	9,0	
	0,3		12,8	5,5	14,8	8,9	9,0	4,0	14,3	8,9	
	0,4		13,3	5,5	13,8	8,9	11,0	5,0	14,8	8,9	
	0,2	AD4	2,8	2,0	22,0	8,3	2,0	2,0	21,8	8,4	
	0,3		3,3	2,5	19,0	8,4	2,5	2,0	19,2	8,4	
	0,4		3,0	2,5	18,8	8,4	2,0	2,0	18,8	8,3	
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) - VA≥15,0, VP≥4,0, VF≤18,0 e pH≤10,0											

Tabela 4.21. Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC MV

Tratamentos	CMC MV (g)	Sais	Processo A				Processo B				
			VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	
Na₂CO₃	0,0	0,0	13,2	4,0	18,8	10,0	13,5	4,5	18,8	10,0	
CMC MV	0,2	0,0	15,8	5,0	13,2	9,7	24,0	4,5	14,0	9,6	
	0,3		22,5	5,5	11,4	9,6	19,5	6,0	12,2	9,6	
	0,4		26,5	4,5	12,2	9,6	24,8	4,5	11,8	9,6	
Degradação	0,0	AD1	7,5	2,5	25,2	8,6	10,5	3,0	27,0	8,2	
		AD2	9,5	4,0	16,8	9,5	14,8	4,0	18,6	8,7	
		AD3	7,8	3,0	26,2	9,0	11,0	2,0	28,2	8,9	
		AD4	4,5	2,5	55,8	8,4	4,5	2,5	54,6	8,4	
Proteção (CMC MV + Agente de degradação)	0,2	AD1	46,3	0,0	15,0	8,6	24,0	4,0	14,8	8,7	
	0,3		53,3	0,0	13,4	8,6	30,8	1,5	12,8	8,6	
	0,4		56,0	0,5	12,8	8,6	37,0	2,5	12,0	8,7	
	0,2		AD2	31,0	2,0	12,0	9,4	22,3	4,0	12,4	9,4
	0,3			29,3	4,0	12,0	9,4	25,5	4,0	12,2	9,4
	0,4			37,0	3,0	11,4	9,3	28,8	2,5	11,6	9,4
	0,2		AD3	47,5	1,0	13,2	8,9	29,0	4,5	13,8	9,1
	0,3			46,5	2,5	11,2	8,9	27,5	3,0	11,4	9,1
	0,4			50,0	5,5	11,6	8,8	31,3	3,0	10,8	9,1
	0,2		AD4	10,0	4,0	30,0	8,3	9,3	3,5	27,8	8,4
	0,3			11,5	4,5	27,4	8,3	11,3	5,0	28,0	8,4
	0,4			14,3	5,5	10,4	8,3	13,3	5,5	10,0	8,5
Recuperação (CMC MV + Agente de degradação)	0,2	AD1	21,3	4,5	16,0	8,5	16,5	4,5	15,6	8,6	
	0,3		18,5	8,5	13,6	8,5	22,3	6,0	13,2	8,5	
	0,4		20,0	4,5	12,4	8,5	24,5	4,0	11,2	8,6	
	0,2	AD2	21,5	3,0	14,6	9,3	18,3	3,0	14,0	9,3	
	0,3		25,3	4,0	12,3	9,2	20,0	3,5	12,4	9,3	
	0,4		28,0	3,5	10,8	9,2	19,3	3,0	11,8	9,3	
	0,2	AD3	30,8	5,5	13,1	8,8	19,5	5,0	13,0	8,9	
	0,3		21,5	4,0	13,6	8,8	25,0	3,0	13,2	8,9	
	0,4		30,0	3,5	11,4	8,8	29,0	3,5	11,0	8,9	
	0,2	AD4	2,5	2,0	24,4	8,1	2,5	2,0	26,0	8,3	
	0,3		2,3	2,0	24,2	8,2	2,0	2,0	24,4	8,3	
	0,4		2,5	2,5	18,6	8,2	2,5	2,5	19,0	8,3	
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) - VA≥15,0, VP≥4,0, VF≤18,0 e pH≤10,0											

Tabela 4.22. Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV

Tratamentos	CMC AV (g)	Sais	Processo A				Processo B				
			VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	
Na₂CO₃	0,0	0,0	13,2	4,0	18,8	10,0	13,5	4,5	18,8	10,0	
CMC AV	0,2	0,0	15,2	5,0	12,0	9,5	17,2	5,5	13,0	9,6	
	0,3		15,8	7,0	10,8	9,8	19,5	6,0	12,4	9,6	
	0,4		16,8	8,0	10,2	9,5	21,5	7,5	10,0	9,6	
Degradação	0,0	AD1	7,5	2,5	25,2	8,6	10,5	3,0	27,0	8,2	
		AD2	9,5	4,0	16,8	9,5	14,8	4,0	18,6	8,7	
		AD3	7,8	3,0	26,2	9,0	11,0	2,0	28,2	8,9	
		AD4	4,5	2,5	55,8	8,4	4,5	2,5	54,6	8,4	
Proteção (CMC AV + Agente de degradação)	0,2	AD1	48,8	4,5	14,7	8,7	41,5	5,5	15,8	8,8	
	0,3		63,5	8,0	12,3	8,7	51,8	1,0	14,4	8,7	
	0,4		72,5	6,5	10,6	8,6	62,3	7,0	9,8	8,7	
	0,2		AD2	42,0	2,5	12,2	9,4	34,5	5,0	13,2	9,5
	0,3			31,0	6,0	11,6	9,9	26,5	4,5	12,6	9,5
	0,4			33,0	4,5	10,4	9,3	28,8	5,5	11,0	9,4
	0,2		AD3	75,3	10,0	12,8	9,1	59,3	3,5	14,0	9,1
	0,3			66,8	2,0	11,2	9,0	48,8	6,0	13,4	9,0
	0,4			23,8	6,0	10,8	9,5	48,0	3,5	10,8	9,0
	0,2		AD4	41,0	8,0	22,2	8,7	9,8	4,5	21,4	8,4
	0,3			17,3	6,5	16,0	8,3	12,0	5,0	18,0	8,4
	0,4			22,5	4,0	16,2	8,3	16,0	6,5	17,8	8,4
Recuperação (CMC AV + Agente de degradação)	0,2	AD1	22,5	5,5	13,0	9,4	15,3	5,0	16,0	9,0	
	0,3		25,5	5,5	12,0	8,6	37,2	2,5	14,8	8,6	
	0,4		23,8	6,0	11,0	8,6	62,3	7,0	9,8	8,7	
	0,2		AD2	28,5	3,5	14,2	9,4	21,0	3,5	13,8	9,4
	0,3			16,0	5,0	11,6	9,3	31,0	5,0	12,4	9,7
	0,4			26,3	5,5	11,0	9,3	31,3	5,0	12,2	9,4
	0,2		AD3	36,3	7,5	13,8	9,0	20,3	6,0	14,6	9,1
	0,3			25,5	4,5	12,2	8,9	18,5	5,5	13,8	8,9
	0,4			24,5	4,5	12,0	8,9	26,5	4,0	11,0	9,3
	0,2		AD4	3,3	2,5	18,0	8,2	2,5	2,0	17,2	8,7
	0,3			4,0	3,0	16,2	8,3	3,0	3,5	16,8	8,4
	0,4			5,3	4,0	16,0	8,2	4,0	6,0	17,8	8,3
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) - VA≥15,0, VP≥4,0, VF≤18,0 e pH≤10,0											

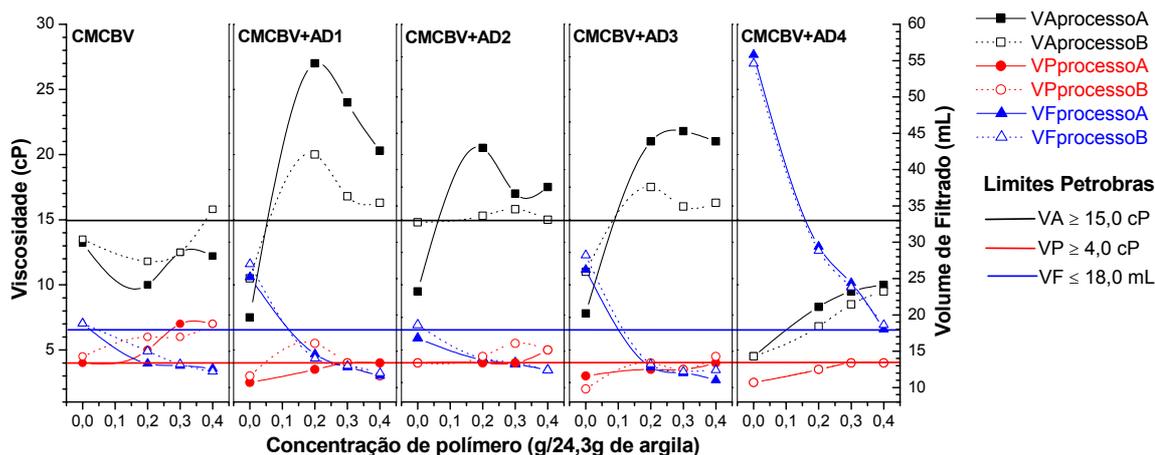


Figura 4.38. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção com o CMC BV.

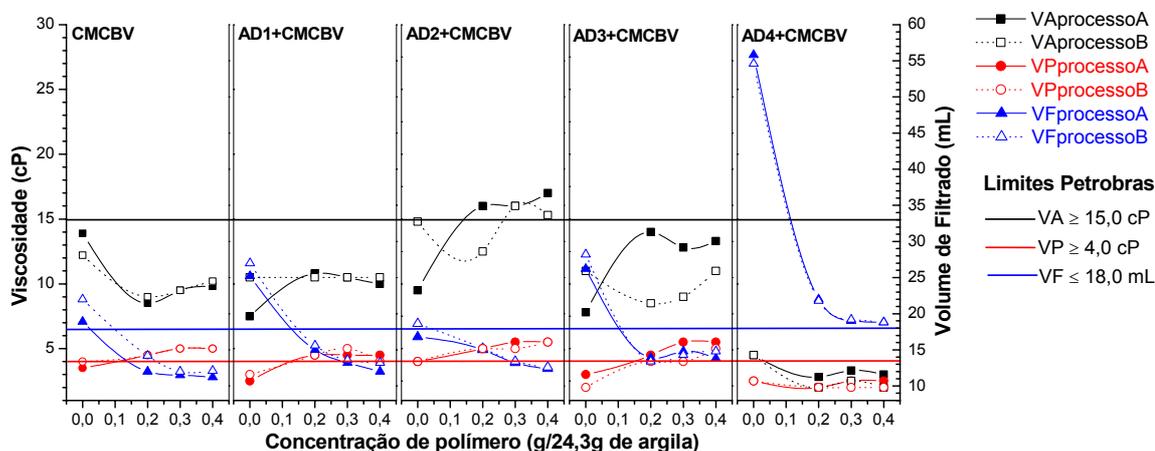


Figura 4.39. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica após tratamentos de recuperação com o CMC BV.

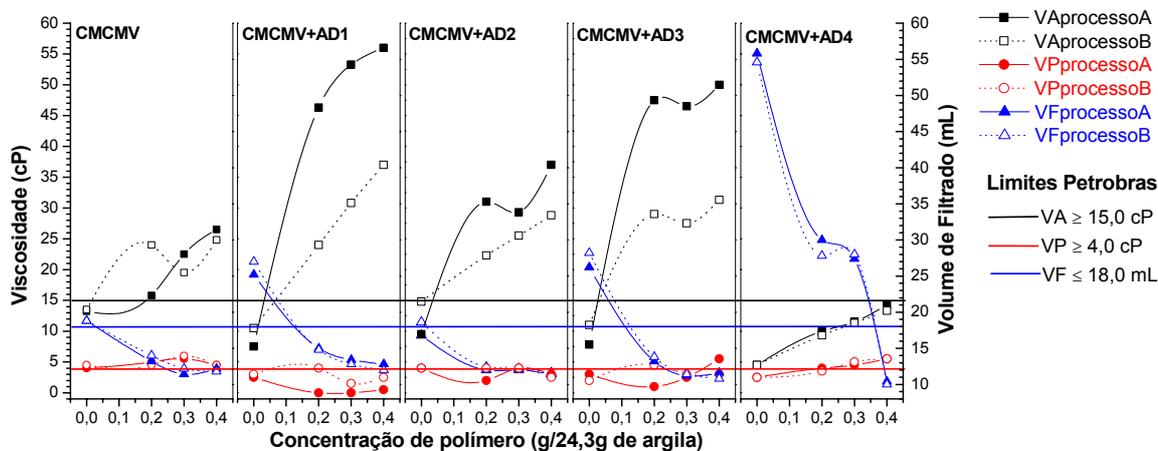


Figura 4.40. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica após tratamentos de proteção com o CMC MV.

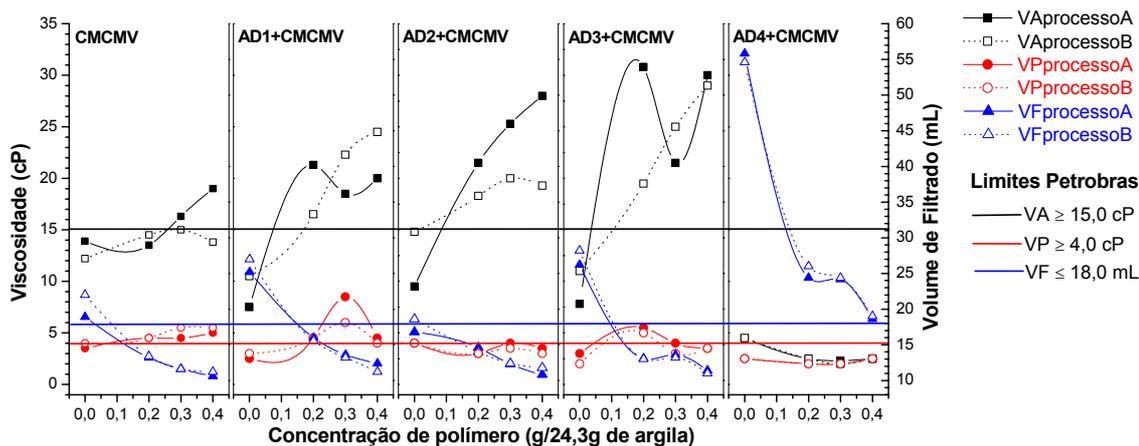


Figura 4.41. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de recuperação com o CMC MV.

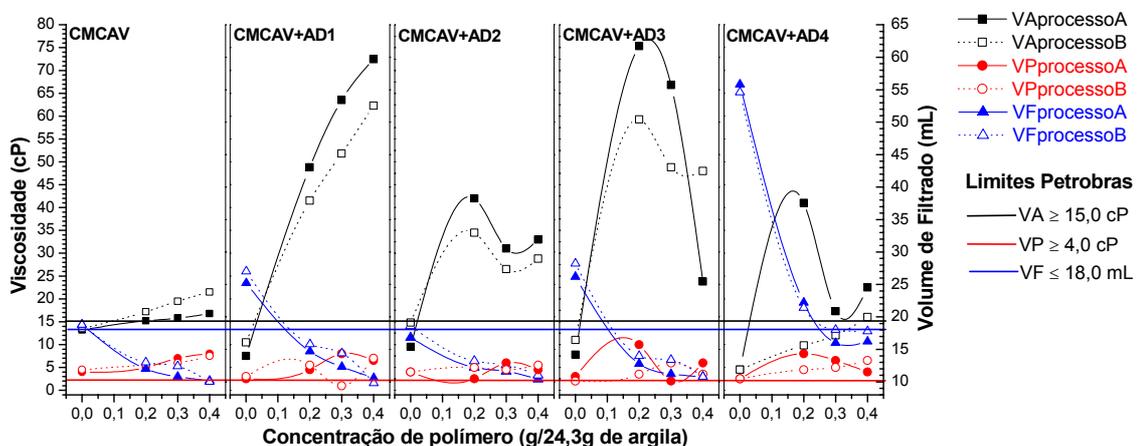


Figura 4.42. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de proteção com o CMC AV.

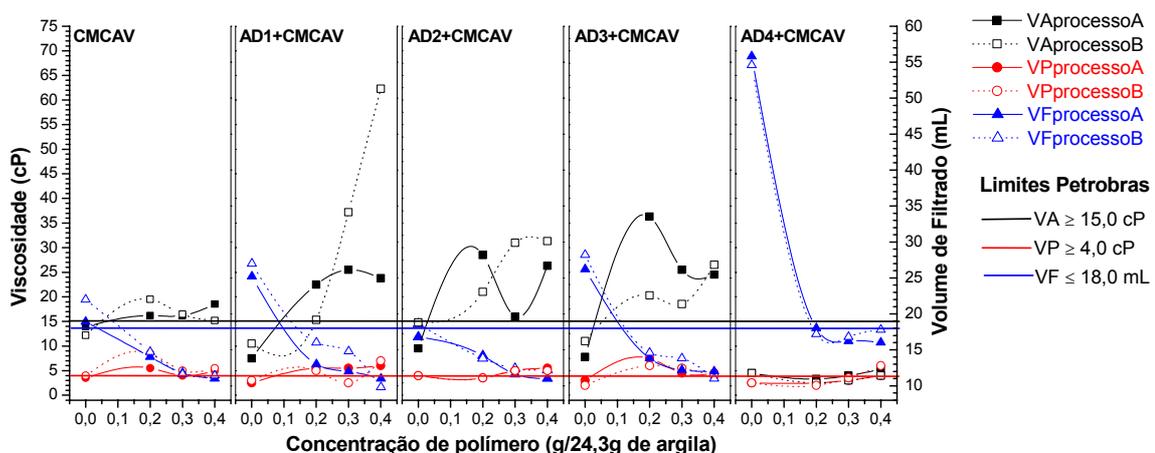


Figura 4.43. Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) na forma sódica antes e após tratamentos de recuperação com o CMC AV.

4.7.3 Análise Conjunta dos Tratamentos de Proteção e Recuperação

Em geral, as propriedades reológicas das dispersões estudadas, após tratamentos de proteção e recuperação, são modificadas por diferentes fatores, entre os quais pode-se destacar os seguintes:

- alterações no método de mistura das argilas (mistura antes ou após transformação das argilas em sódicas) utilizado para obtenção das composições;
- variações na ordem de tratamento com o CMC, antes ou após o tratamento com o agente de degradação;
- variações na proporção de (CMC) e nas suas propriedades;
- variação da natureza e da proporção dos íons presentes na água de preparo, que interagem com as partículas sólidas, com o CMC.

Amorim (2003), após estudar argilas bentoníticas, frente à ação de aditivos poliméricos, em tratamentos de proteção e recuperação, concluiu que através destes tratamentos, observa-se comportamentos diferenciados para cada tipo de argila e aditivos estudados. Os resultados mostraram que não é possível fazer generalizações sobre qual tipo de polímero deverá ser utilizado como agente de proteção e recuperação em dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, uma vez que o fator determinante é o tipo de argila utilizada no seu preparo. Por outro lado, observa-se que além do tipo de argila utilizada para o preparo das dispersões, o tipo de polímero e a dimensão das suas cadeias poliméricas são critérios de grande importância e que necessitam ser cuidadosamente analisados e escolhidos para que se tenha uma maior eficiência quando da sua aplicação em perfurações passíveis de contaminação.

Os resultados obtidos com o desenvolvimento deste trabalho reforçam os estudos de Amorim (2003), concluindo-se que as formulações devem ser avaliadas individualmente frente à ação dos aditivos poliméricos e à presença dos sais na água de preparo e/ou na formação geológica do poço a ser perfurado na busca dos melhores aditivos a serem utilizados.

Para as composições VB e BCV, a utilização dos polímeros CMC BV, CMC MV e CMC AV proporciona a melhoria das propriedades VA, VP e VF,

estes polímeros protegem e recuperam as dispersões na presença dos sais CaSO_4 , NaCl e $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ nas concentrações estudadas. O CMC AV protege e melhora as propriedades evidenciando sua ação de proteção para as dispersões degradadas com todos os sais em conjunto.

Na presença dos sais em conjunto, em todas as concentrações estudadas, observa-se modificações das propriedades VA, VP e VF das composições tratadas com o CMC, a maioria das dispersões tornam-se inadequadas ao uso como fluidos de perfuração à base de água, principalmente se o polímero é adicionado após degradação (tratamento de recuperação).

Na prática da perfuração, a eliminação dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} são obtidas pela adição de barrilha leve (Na_2CO_3) e/ou soda cáustica (NaOH) (Darley & Gray, 1988). A adição do Na_2CO_3 precipita o Ca^{2+} e o Mg^{2+} na forma de CaCO_3 e de MgCO_3 que são pouco solúveis. O NaOH precipita o Mg^{2+} na forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que possui menor solubilidade que o MgCO_3 . Os agentes redutores de cálcio são bastante utilizados para reduzir o teor de cálcio da água do mar e anular os efeitos causados por anidrida e pelo gesso, ambas formas de CaSO_4 . Principalmente quando a contaminação é proveniente de cloretos ou sulfatos faz-se necessário o uso de produtos resistentes a esses contaminantes (Pereira, 2006a). Com base nesta informação e nos resultados dos tratamentos de proteção e recuperação das dispersões das formulações estudadas, sugere-se o desenvolvimento de estudos de aditivos poliméricos associados com agentes de controle de sais, que resultem em fluidos com resistência à degradação promovida por águas salinas.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Caracterização Física e Mineralógica

A partir da caracterização física e mineralógica das amostras de argilas concluiu-se que:

- i) as argilas apresentam teor de umidade de acordo com a especificação da Petrobras (1998) para uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração à base de água;
- ii) as argilas apresentam CTC, área específica e composição química típicos de argilas bentoníticas;
- iii) as argilas naturais e a industrializada são amostras de argilas bentoníticas compostas predominantemente por argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmoriloníticos ou membros da série nontronita-beidelita. Todas as amostras apresentam quartzo em suas composições e amostra Verde Lodo apresenta também caulinita.

5.2 Comportamento Reológico

Comparando os resultados de VA, VP e VF obtidos para as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo com as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila (Petrobras, 1998), observa-se que as propriedades estudadas não satisfazem por completo às especificações.

A argila industrializada Brasgel PA apresenta valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998).

Os resultados das propriedades VA, VP e VF para a composição 4 (50% da argila Bofe e 50% da argila Chocolate), submetida aos parâmetros de aditivação 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 8, satisfazem por completo as normas (Petrobras, 1998) vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila, e os

resultados encontrados mostram-se bem próximos aos apresentados para a argila sódica industrializada. Este é um resultado bastante positivo e promissor, pois tal comportamento não é alcançado com as dispersões das argilas individuais.

Os parâmetros reológicos estão diretamente relacionados com as composições de argilas formuladas e dependem fortemente do comportamento de VA, VP e VF das argilas individuais. Nas composições formuladas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo, cada uma das argilas tem sua contribuição para o melhoramento dos parâmetros reológicos. As argilas Chocolate e Verde-lodo contribuem para elevar VA, a argila Chocolate contribui para diminuir VF e a argila Bofe contribui para elevar VP.

A argila Bofe contribui para um estado de menor floculação enquanto as argilas Chocolate e Verde-lodo contribuem para um estado de maior floculação.

5.2.1. Delineamento de Misturas – Estudo Estatístico

A utilização do delineamento de misturas mostrou-se adequada para o estudo de dispersões aquosas de composições de bentonitas. Para cada parâmetro de aditivação foi possível gerar equações de regressão de acordo com vários modelos, correlacionando as proporções das argilas na composição com os parâmetros VA, VP e VF. Os modelos matemáticos ajustados podem ser tomados como sendo estatisticamente significativos para descrever o comportamento de VA, VP e VF em função das proporções das argilas na composição.

Através da metodologia de superfícies de resposta, da otimização gráfica e da solução simultânea das equações de regressão, sujeitas a restrições impostas à VA, VP e VF, foi possível delimitar uma gama de composições (região viável) das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo, que favorece a melhoria das viscosidades e da perda por filtração para uso em fluidos à base de água e argila utilizados na perfuração de poços de petróleo.

Resultados obtidos com os modelos escolhidos para as formulações contendo as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo, quando comparados com os resultados obtidos experimentalmente mostram que os modelos são

estatisticamente significativos e eficazes para previsão dos resultados das propriedades estudadas.

Na análise das regiões viáveis para as composições submetidas a todos os parâmetros de aditivação estudados foi possível determinar as porcentagens dos componentes, que favorecem a melhoria das viscosidades e perdas por filtração e potencializam o uso das argilas de qualidade inferior (Bofe e Verde-lodo), o que satisfaz o objetivo geral deste estudo.

Conclui-se que os dois processos de misturas estudados, como também os diferentes teores de carbonato de sódio, apresentam influência considerável sobre os parâmetros reológicos das composições, e dependendo da composição de argilas, favorecem ou não a melhoria das propriedades estudadas.

O processo B de mistura, processo em que a mistura das argilas é realizada após transformação das argilas individuais em sódicas, em todos os teores de carbonato de sódio utilizados, potencializa o uso das argilas Bofe e Verde-lodo e minimiza o uso da argila Chocolate.

Dentre todas as composições encontradas nas regiões viáveis a composição binária de 84,6% da argila Bofe e 15,4% da argila Chocolate, submetida ao processo B de mistura e aditivada com 100 meq de Na_2CO_3 /100g de argila seca, merece destaque visto que é bastante promissora, pois atende as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água e argila e é constituída por uma grande quantidade da argila Bofe (argila considerada de qualidade inferior).

5.3 Tratamentos de Degradação, Proteção e Recuperação

O tratamento de degradação das dispersões das composições VB e BCV promove a perda das suas propriedades, VA, VP e VF, tornando-as inadequadas ao uso em fluidos de perfuração de poços à base de água.

Os resultados das propriedades VA, VP e VF das dispersões da composição VB (66,7%+33,3%) permite concluir que o CMCBV protege e melhora VP e VF das dispersões degradadas com os sais CaSO_4 , NaCl , CaCl_2

+ $MgCl_2$, o CMC MV protege e recupera as propriedades das dispersões degradadas com os sais $CaSO_4$ e $CaCl_2 + MgCl_2$ e o CMC AV protege e recupera as propriedades das dispersões degradadas com os sais $CaSO_4$, NaCl, $CaCl_2 + MgCl_2$ e protegendo também as propriedades de VP e VF das dispersões degradadas com todos os sais em conjunto.

Os resultados das propriedades VA, VP e VF das dispersões da composição BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%) permite concluir que o CMCBV protege e recupera as propriedades VP e VF das dispersões degradadas com os sais $CaSO_4$, NaCl e $CaCl_2 + MgCl_2$ nas concentrações estudadas e protege e recupera VA para as dispersões degradadas com NaCl. O CMCMV recupera as propriedades de VA, VP e VF das dispersões degradadas com os sais $CaSO_4$, NaCl e $CaCl_2 + MgCl_2$ nas concentrações estudadas. O CMCAV protege e melhora VP e VF das dispersões degradadas com os sais $CaSO_4$, NaCl, $CaCl_2 + MgCl_2$ nas concentrações estudadas, evidenciando sua ação de proteção para as dispersões degradadas com todos os sais em conjunto.

VA, VP e VF das dispersões estudadas, após tratamentos de proteção e recuperação, são modificadas por diferentes fatores, como: alterações no método de mistura das argilas; variações na ordem de tratamento com o CMC, antes ou após o tratamento com o agente de degradação; variações na proporção de CMC e nas suas propriedades e variação da natureza e da proporção dos íons presentes na água de preparo, que interagem com as partículas sólidas, com o CMC.

As formulações devem ser avaliadas individualmente frente à ação dos aditivos poliméricos e à presença dos sais na água de preparo e/ou na formação geológica do poço a ser perfurado.

5.4 Conclusão Geral

Os resultados obtidos mostram a importância do estudo de composições de argilas bentoníticas e a viabilidade na obtenção de fluidos com comportamento reológico satisfatório, de acordo com as especificações atualmente vigentes para uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos à base de água para perfuração de poços de petróleo.

O estudo de aditivos poliméricos na proteção e recuperação de VA, VP e VF das dispersões preparadas com as composições VB (66,7%+33,3%) e BCV (66,7% + 16,7% + 16,7%), apresenta resultados positivos, possibilitando à obtenção de fluidos resistentes à ação de agentes de degradação.

O estudo desenvolvido com as composições das argilas poderá trazer inúmeros benefícios aos mineradores e indústria beneficiadora das argilas de Boa Vista, como também ao setor do petróleo, visto a possibilidade do uso das argilas de qualidade inferior, disponíveis em maior quantidade nos jazimentos, em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Perspectivas para Futuros Trabalhos

Visando contribuir para pesquisas futuras que permitam a continuação dos estudos de composições formuladas com as argilas bentoníticas de Boa Vista, pode-se sugerir os seguintes pontos:

- ampliar os estudos de tratamentos de proteção e recuperação das dispersões que atendem às normas da Petrobras utilizando composições de aditivos poliméricos;
- desenvolver estudos com aditivos poliméricos associados com agentes de controle de sais, que resultem em fluidos de perfuração com resistência à degradação promovida por águas salinas;
- estudar a viabilidade econômica da aplicação das composições de argilas que potencializam os usos das argilas Bofe e Verde-lodo;
- desenvolver estudos na busca de composições que potencializem o uso das argilas Bofe e Verde-lodo para as diversas aplicações dessas argilas;
- estudar composições das argilas Bofe e Verde-lodo para aplicações em fluidos de perfuração de poços de petróleo de alto desempenho;
- estudar composições das argilas Bofe e Verde-lodo, em concentrações menores, aditivadas com polímeros visando à obtenção de fluidos de perfuração com baixo teor de sólidos.

Bibliografia

Accioly, C.V., *Uso de Argilas Esmectíticas em Lamas para Execução de Paredes de Diafragma*, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande, PB, 1994. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.

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.

Alexandre, J., Toledo, R., Saboya, F. & Pereira, M., *Utilização de Planejamento em Rede Simplex na Previsão de Propriedades Mecânicas de Peças Cerâmicas Vermelhas*, *Cerâmica* 47 (303), 170 (2001).

Amorim, L.V., *Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo*, Tese de Doutorado. Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, PB, 2003. Orientadores: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira e Prof. Dr. Kepler Borges França.

Amorim, L.V. & Pereira, E., *Bentonita da Paraíba: A Exaustão de uma Riqueza Brasileira*, *ABAS Informa*, nº 147, março de 2003.

Amorim, L.V., *Bentonitas em Boa Vista podem Acabar dentro de Cinco Anos*, *Jornal da Paraíba*, 20 de junho de 2004.

Amui, S., *Reologia*, Divisão de Ensino – Diven, 1979.

Barbosa, M.L., *Estudo de Algumas Propriedades Reológicas de Argilas Esmectíticas da Localidade de Bravo, Distrito de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba, Após Cura em Câmara Climatizada*, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande, PB, 1985. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.

- Barbosa, M.I.R., *Bentonitas Aditivadas com Polímeros para Aplicação em Fluidos de Perfuração*, Dissertação de Mestrado, Mestrado em Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, 2006. Orientadores: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira e Prof^a. Dra. Luciana Viana Amorim.
- Barbosa, M.I.R., Viana, J.D., Farias, E., Amorim, L.V. & Ferreira, H.C., *O Uso de Polímeros no Tratamento e Recuperação de Fluidos de Perfuração Contaminados*, XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Cuiabá, MT, 2004.
- Barros Neto, B., Scarminio, J.S. & Bruns, R.E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2^a Edição, Editora UNICAMP, Campinas, SP, 1996.
- Bhatti, M.A., *Practical Optimization Methods with Mathematica Applications*, New York: Springer Telos, 2000.
- Bergman, R. et al., *Experimental Design and Optimization*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 42, 3-40 (1998).
- Branco, I.G. & Gasparetto, C.A., *Aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta para o Estudo do Efeito da Temperatura sobre o Comportamento Reológico de Misturas Ternárias de Polpa de Manga e Sucos de Laranja e Cenoura*, Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 23 (Supl), 166 (2003).
- Box & Wetz, 1973. In: Barros Neto, B., Scarminio, J.S. & Bruns, R.E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2^a Edição, Editora UNICAMP, Campinas, SP, p. 152, 1996.
- Burke, C.J. & Veil, J.A., *Syntetic-Based Drilling Fluids Have Many Environmental Pluses*, Oil & Gas Journal 27, 59-64 (1995).

- Caenn, R. & Chillingar G.V., *Journal of Petroleum Science and Engineering* 14, 221-230 (1996).
- Campos, L.F.A., Barboza, K.R.A., Viana, J.D., Amorim, L.V. & Ferreira, H.C., *Aplicação do Planejamento Experimental no Estudo da Influência da Composição de Misturas Binárias de Bentonitas sobre o Comportamento Reológico de Dispersões*, 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, SP, 2005.
- Collantes, H.D.C., *Desenvolvimento do Processo de Fabricação de Tubos Hospitalares por RVNRL: Otimização e Protótipo de Extrusão a Baixas Temperaturas*, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP, São Paulo, 1999. Orientador: Dr. João Alberto Osso Jr.
- Cornell, J.A., *Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data*, 3rd edition, New York: John Wiley & Sons, 1990.
- 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*, Anais do Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul, Joinville, SC, 2004.
- Correia, S.L., Grun, E., Denardi, C.D., Hotza, D. & Folgueras, M.V., *Aplicação de Delineamento Experimental e Otimização para Avaliar o Efeito de Argilas na Microestrutura e Propriedades Tecnológicas de Composições Cerâmicas*, Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, SP, 2005.
- Curto, K.A.S., Costa, A.F., Reis, J.P., Correia, S.L. & Hotza, D., *Utilização de Experimentos com Misturas na Investigação do Efeito da Composição e da Plasticidade na Resistência Mecânica de Massas Cerâmicas Triaxiais*, Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, PB, 2003.

- Dantas, J.R.A., Freitas, V.P.M., Gopinath, T. & Feitosa, R.N., *Depósitos de Bentonita da Região de Boa Vista*, Estado da Paraíba, Departamento Nacional de Produção Mineral, 1984.
- Darley, H.C.H. & Gray, G.R., *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.
- Dingstad, G., Egelanddal, B. & NXs, T., Modeling Methods for Crossed Mixture Experiments – A Case Study from Sausage Production, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 66, 175-190 (2003).
- Durand, C., Lecoutier, J., Rosenberg, E. & Loeber, L., *Relationship Between Composition, Structure and Permeability of Drilling Filter Cakes*, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 51 (06), 777 (1997).
- Edgar, T.F. & Himmelblau, D.M., *Optimization of Chemical Process*, New York:McGraw Hill, 1989.
- Ferraz, A.I., *Manual de Engenharia dos Fluidos de Perfuração*, Divisão Magcobar Grupo Oilfield Products Dresser Industries, Inc. Houston, Texas, 1977.
- Ferreira, H.C., Chen, T., Zandonadi, A.R. & Souza Santos, P., *Correlações Lineares entre Áreas Específicas de Caulins Determinadas por Diversos Métodos – Aplicação a Alguns caulins do Nordeste Brasileiro (estados da Paraíba e Rio Grande do Norte)*, *Cerâmica* 18 (71), 333 (1972).
- Ferreira, H.S., *Obtenção de Argilas Organofílicas Purificadas para Uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo*, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande, PB, 2005. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.

- Gimenez, E., *Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Castellón (España)*. Tesis doctoral, Granada, 1994.
- Glenn, I; Stelzer, R. & Klug, E. D. *Carboxymethylcellulose*. En: Handbook of watersoluble gums and resins, p. 4-2 a 4-28, New York: McGraw Hill, 1980.
- Gopinath, T.R., Cruz, 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 (2003).
- Gomes, C.M., *Avaliação do Comportamento Reológico de Suspensões Cerâmicas Triaxiais Utilizando Abordagem do Delineamento de Misturas*, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, 2004. Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza.
- Greminger, G.K. *Cellulose derivatives*, ethers. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, vol.5, p. 143-163, New York: Wiley, 1979.
- Grim, R.E. & Nüven, N., *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- Güngör, N. & Karaoglan, S., *Interaction of Polyacrylamide Polymer with Bentonite in Aqueous Systems*, Materials letters 48, 168-175 (2001).
- Hughes, T. L., Jones, T. G. J., Houwen, O. H., *Chemical Characterization of CMC and Its Relationship to Drilling-Mud Rheology and Fluid Loss*, SPE Drilling & Completion, 157-163 (1993).
- Júnior, L.G., Gheyi, H.R. & Medeiros, J.F., *Composição Química de Águas do Cristalino do Nordeste Brasileiro*, Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 3 (1), 11-17 (1999).

- Kamoun, A., Chaabouni, M., Sergent, M. & Phaen-Tan-Luu, R., *Mixture Design Applied to the Formulation of Hydrotropes for Liquid Detergents*, *Chenometrics and Intelligent Laboratory Systems* 63, 69-79 (2002).
- Keren, R., *Rheology of Mixed Kaolinite-montmorillonite Suspension*. *Soil Science Society of America Journal*, 52, 924-928 (1989).
- Keren, R., *Absorbed Sodium Fraction's Effect on Rheology of Kaolinite-montmorillonite in Suspension*, *Soil Science Society of America Journal*, 53, 925 (1991).
- Kiminami, R.H.G.A. & Ferreira, H.C., *Propriedades Reológicas da Argilas Montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista – Campina Grande – PB, Após Tratamento com Carbonato de Sódio e Cura em Câmara Climatizada Visando sua Aplicação em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo*, *Cerâmica* 26 (131), 307 (1980).
- Kiminami, R.H.G.A. & Ferreira, H.C., *Estudos Preliminares, em Câmara Climatizada Visando a Otimização das Propriedades Reológicas das Argilas Montmoriloníticas ou Esmectíticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba*, *Cerâmica* 27 (133), 21 (1981).
- Kiminami, R.H.G.A. & Ferreira, H.C., *Propriedades Reológicas das Argilas Montmoriloníticas ou Esmectíticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, PB, Após Tratamento com Carbonato de Sódio e Cura (até 24h) em Câmara Climatizada, Visando Aplicação como Fluidos Tixotrópicos para Perfuração de Poços de Petróleo*, *Cerâmica* 27 (137), 225 (1981a).
- Kiminami, R.H.G.A., Souza Santos, P. & Ferreira, H.C., *Estudo dos Efeitos de Tratamento de Cura em Argilas Esmectíticas de Boa Vista, Campina Grande – PB, Parte 3 – Efeito da Diálise Antes e Após Tratamento de Cura em Câmara Climatizada*, *Cerâmica* 31 (133), 165 (1985).

- Lagaly, G. & Ziesmer, S., *Colloid Chemistry of Clay Minerals: The Coagulation of Montmorillonite Dispersions*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100, 128 (2003).
- Lecourtier, J. & Degouy, D., *Relations Between Structure and Efficiency of Polymeric Additives for Drilling Fluids*, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 49 (2), 177-186 (1994).
- Lira, H. de L., *Modificações de Propriedades Reológicas de Esmectíticas Sódicas por Tratamento Térmico*, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande, PB, 1988. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.
- Luckham, P.F. & Rossi, S., *The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspension*, *Advances in Colloid and Interface Science* 82, 43-92 (1999).
- Lumms, J.L. & Azar, J.J., *Drilling Fluids Optimization: A Practical Field Approach*, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.
- Martins, C.M.R., *Proposta Metodológica para Otimização Experimental de Formulações: Um Estudo de Caso no Setor Alimentício*, Dissertação de Mestrado Profissional em Engenharia de Produção, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2002.
- Miano, F. & Rabaioli, M.R., *Rheological Scaling of Montmorillonite Suspensions: Effect of Electrolytes and Polyelectrolytes*, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 84, 229-237 (1994).
- Miller, R.E., *Optimization Foundations and Applications*, New York: John Wiley and Sons, 2000.
- Montgomery, D.C. & Runger, G.C., *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*, 2ª edição, Rio de Janeiro, 2003.

- Montgomery, D.C., *Design and Analysis of Experiments*, 4 th ed., New York: John Wiley & Sons, 1997.
- Mooney, R.W., Keenan, A.G. & Wood, L.A., *Journal American Chemical Society* 74, 1371 (1952).
- Mura, P., Furlanetto, S., Cirri, M., Maestrelli, F. Marras, A.M. & Pinzauti, S., *Optimization of Glibenclamide Tablet Composition through the Combined Use of Differential Scanning Calorimetry and D-optimal Mixture Experimental Design*, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 37, 65-71 (2005).
- Murray, H.H., *Overview- Clay Mineral Applications*, *Applied Clay Science*, 5, 379-395 (1991).
- Nxs, T., Bjerke, F. & Fxrgestad, E.M., *A Comparison of Design and Analysis Techniques for Mixtures*, *Food Quality and Preference*, 10, 209-217 (1999).
- Nardi, J.V. & Hotza, D., *Otimização das Proporções de Pastas Pozolânicas através de Método de Delineamento de Misturas e Superfície de Respostas*, *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Paulo, SP, 2002.
- Nardi, J.V. & Hotza, D., *Minimização de Custos em Misturas Cerâmicas Cimentantes*, *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Curitiba, PR, 2004.
- Neaman, A. & Singer, A., *Rheology of Mixed Palygorskite – Montmorillonite Suspensions*, *Clays and Clays Minerals*, 48, 713-715 (2000).
- Oliveira, M.L., *Bentonita*, www.dnpm.org.br, Dezembro de 2004, Acesso em: 12 de dezembro, 2006.

- Oliveira, I.R., Studart A. R., Pileggi R. G.& Pandolfelli V. C., *Dispersão e Empacotamento de Partículas*, Fazenda Arte Editorial, São Paulo, SP 2000.
- Onoda, G.Y. *The rheology of organic binder solutions*. In: Ceramic processing before firing (edited by G. Y. Onoda and L. L..Hench), p. 235-351, New York: Wiley, 1978.
- Pedroso, M.A.S., *Modificações de Propriedades Reológicas de Dispersões de Esmectíticas Sódica*, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande, PB, 1991. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.
- Pereira, E., *Química dos Polímeros e Aplicações – Parte IV*, Disponível em: www.systemmud.com.br, Acesso em: 12 de dezembro, 2006.
- Pereira, E., *Fluido de Perfuração PAC/CMC x Bentonita: Um Confronto Desigual*, Disponível em: www.systemmud.com.br, Acesso em: 12 de dezembro, 2006a.
- Pereira, E., *Química dos Polímeros e Aplicações - Parte III*, Disponível em: www.systemmud.com.br,. Acesso em: 08 de julho, 2006b.
- Petrobras, *Viscosificante para Fluido de Perfuração à Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo*, Especificação, N-2604, 1998.
- Petrobras, *Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração à Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo*, Método, N-2605, 1998a.
- Queiroz, M.F.V., *Influência do Tratamento de Cura em Câmara Úmida e Climatizada nas Propriedades Reológicas e nos Teores de Carbonatos e Bicarbonatos das Argilas Esmectíticas de Boa Vista, Município de Campina Grande, PB*, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande, PB, 1985. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.

- Ramos, R.R., *Estudo de Algumas Propriedades Reológicas e Teores de Carbonatos e Bicarbonatos Após Cura em Câmara Úmida e Autoclave de Três Argilas Esmectíticas Tratadas com Carbonato de Sódio da Localidade de Bravo, Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande-PB*, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande, PB, 1985. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.
- Reis, C. & Andrade, J.C., *Planejamento Experimental para Misturas usando Cromatografia em Papel*, Química Nova, 19 (3), 313 (1996).
- Reed, J.S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, A Wiley-Interscience Publication, 1988.
- Sadicoff, B.L., Brandão, E.M. e Lucas, E.F., *Copolimerização Micelar de Poli(Acrilamida-g-Óxido de Propileno): Avaliação Reológica e Caracterização de suas Soluções*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11 (2), 41-50 (2001).
- Somasundaran, P., Healy, T.W. & Fuerstenau, D.W., *The Aggregation of Colloidal Alumina Dispersion by Absorbed Sufactant Ions*, Journal of Colloid and Interface Science 22 (6), 599-605 (1966).
- Souza Santos, P., *Estudo Tecnológico de Argilas Montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande- PB*, Tese para Concurso à Cátedra de Química Industrial, EPUSP, São Paulo, 1968.
- Souza Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Editora Edgard Blücher, vol. 2, p. 609, São Paulo, 1989.
- Souza Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Editora Edgard Blücher, vol. 1, São Paulo, 1992.
- Stefan P., *Métodos de Ensaio de Argilas e Bentonitas para Fluidos de Perfuração*, Cerâmica 12 (266), 47-48 (1966).

- Sueyoshi, K. H., *Propriedades Coloidais e Reológicas de Suspensões de Bentonitas Aditivadas com Poliacrilamida e Cloreto de Sódio*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1994. Orientador: Prof. Dr. César Costapinto Santana.
- Trindade, M.H.A., *Bentonita*, www.dnpm.org.br, 20 de setembro, 2001, Acesso em: 20 de dezembro, 2006.
- Valenzuela Díaz, F.R., *Zeolitas e Argilas na Indústria do Petróleo*, Curso promovido pela Pós-Graduação em Engenharia Química/CCT/UFCG, Campina Grande, março de 2003.
- Van Olphen, H., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Second Edition, Interscienc, New York, 1977.
- Viana, J.D., *Estudo de Diferentes Processos de Troca de Cátions em Composições Binárias de Argilas Bentoníticas*, Dissertação de Mestrado, Mestrado em Engenharia de Materiais UFCG, Campina Grande, PB, 2005. Orientadores: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira e Prof^a. Dra. Luciana Viana Amorim.
- Zauberas R. T., Gomes P. L. S., Diniz C. A. R. & Boschi A. O., *Planejamento Estatístico de Experimentos Aplicado ao Desenvolvimento de Formulações para Revestimentos Cerâmicos*, *Cerâmica* 50, 33-37 (2004).