

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Karine Castro Nóbrega

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DE
CARBOXIMETILCELULOSES PARA USO COMO REDUTOR DE FILTRADO EM
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**

Campina Grande – PB

2018

Karine Castro Nóbrega

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DE
CARBOXIMETILCELULOSES PARA USO COMO REDUTOR DE FILTRADO EM
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadores: Prof.^a Dr.^a Luciana Viana Amorim e Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira
Agência Financiadora: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Campina Grande – PB

2018

N754c Nóbrega, Karine Castro.
Caracterização e avaliação da viabilidade técnica de carboximetilceluloses para uso como redutor de filtrado em fluidos de perfuração / Karine Castro Nóbrega. – Campina Grande, 2018.
125 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação: Prof.^a Dr.^a Luciana Viana Amorim, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".
Referências.

1. Carboximetilcelulose. 2. Carboximetilcelulose - Propriedades. 3. Carboximetilcelulose - Filtração. 4. Poços de Petróleo - Perfuração. I. Amorim, Luciana Viana. II. Lira, Hélio de Lucena. III. Título.

CDU 547.458(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenharia de Materiais pela UFCG (2013).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2015).

KARINE CASTRO NOBREGA

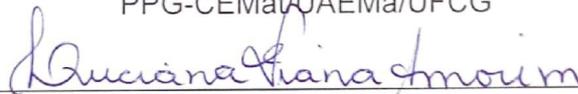
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DE
CARBOXIMETILCELULOSES PARA USO COMO REDUTOR DE FILTRADO EM
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de **Doutor em Ciência
e Engenharia de Materiais**.

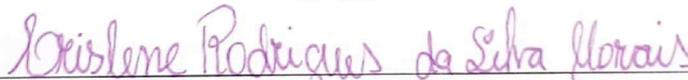
Aprovado em: 26/11/2018



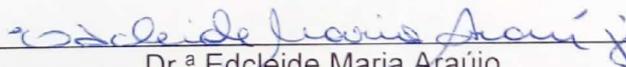
Dr. Helio de Lucena Lira
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



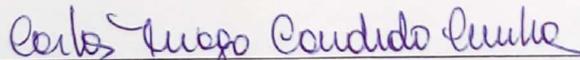
Dr.ª Luciana Viana Amorim
Orientadora Externa
UFCG



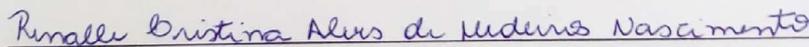
Dr.ª Crislene Rodrigues da Silva Moraes
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.ª Edcléide Maria Araújo
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Carlos Thiago Candido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG



Dr.ª Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento
Examinadora Externa
UFRPE

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Marcelo e Silvana, por todo amor,
incentivo e paciência.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que esteve ao meu lado e me concedeu saúde e fé para não desistir e seguir em frente mesmo diante de tantas dificuldades e assim pudesse concluir este trabalho com muita força de vontade e sabedoria.

Aos meus pais, Marcelo e Silvana, por todas as orações e apoio incondicional. Obrigado por vocês terem me ensinado a importância do amor de Deus e o respeito ao próximo.

A minha amada filha Valentina, por ter alegrado a minha vida com a sua chegada, trazendo muito amor e paz! Ainda na barriga minha Valentina foi capaz de transmitir toda tranquilidade e paciência tão importantes na reta final do doutorado.

Ao meu esposo Kleilton, agradeço por seu companheirismo, amor e paciência.

A minha irmã Camila e ao meu cunhado Wagner, por toda amizade, carinho e por sempre estarem dispostos a me ajudar.

A minha sobrinha Maria Fernanda, por me tratar com tanto carinho e amor. Obrigada minha princesa por ter se preocupado comigo e por ter tentado entender a minha ausência em meio a tantos finais de semana em que precisei ficar em casa estudando.

A minha família, principalmente aos meus avós Fernando, Tereza, Francisco e Iraci, que sempre apoiaram os meus estudos e souberam entender com sabedoria e carinho os momentos em que precisei me ausentar para estudar.

As minhas amigas Paula e Simone, pelo carinho, amizade e por todo incentivo na vida pessoal e profissional.

A Professora Luciana Amorim, agradeço por sua valiosa orientação, paciência, dinamismo e competência. Ao seu lado, me tornei uma profissional melhor! Muito obrigada por ter acreditado no meu potencial, este trabalho tem muito da Senhora.

Ao Professor Hélio, agradeço pelo permanente acompanhamento e orientação, pelo apoio e pelas valiosas sugestões para escrita deste trabalho. Seus ensinamentos me ajudaram muito a discutir os resultados deste trabalho e sua humildade em querer me ajudar sempre me incentivava a voltar a sua sala para nos reunir mais uma vez.

A todos que fazem parte do grupo de fluidos de perfuração do PeFLab, especialmente à Sarah, por ter sido uma constante ajuda na parte experimental deste

trabaho e pelos conhecimentos partilhados. À Caline, Waleska, Carol e Yuri agradeço por todos os momentos de muito companheirismo vividos no laboratório e na salinha. Tenho muita sorte em participar desse grupo de pesquisa, em que o respeito e apoio mútuo sempre prevalecem.

Aos participantes da banca examinadora, Prof.^a Dr.^a Crislene Rodrigues da Silva Moraes, Prof.^a Dr.^a Edcleide Maria Araújo, Prof. Dr. Carlos Tiago Candido Cunha e Prof.^a Dr.^a Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento, agradeço por terem aceitado o convite para avaliação deste trabalho, bem como por seus questionamentos e contribuições prestadas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/UFCG, em especial aos professores Romualdo Rodrigues Menezes e Gelmires de Araújo Neves, à secretária Márcia e André, pela atenção, disponibilidade e gentileza com a qual sempre me atenderam.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro para a realização do presente trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração (PeFLab) instalado no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES), pelo uso de suas instalações físicas e apoio à pesquisa.

Ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) e ao Laboratório de Caracterização de Materiais, pela realização da caracterização das carboximetilceluloses.

As empresas parceiras: Adcer Produtos Auxiliares, pelo fornecimento do hidroxipropilamido e da carboximetilcelulose comercial, Bentonit União Nordeste (BUN), pelo fornecimento da argila, Petrobras, pelo fornecimento da calcita, System Mud an Imdex Limited Company, pelo fornecimento dos aditivos (anti-espumante, óxido de magnésio, bactericida, goma xantana e calcita) e Denver Especialidades Químicas, pelo fornecimento das amostras de carboximetilcelulose, em especial ao Gerente Técnico Antônio Luiz Barboza Filho, por todas as informações, sugestões e inúmeras explicações, as quais foram muito úteis e essenciais para a realização deste trabalho.

Há muito mais a quem agradecer... A todos aqueles que, embora não nomeados, me ajudaram ao longo da realização deste trabalho, o meu reconhecido e carinhoso muito obrigada!

RESUMO

Este trabalho se propôs em avaliar a influência das propriedades físico-químicas de carboximetilceluloses (CMC) nas propriedades de filtração de fluidos poliméricos para perfuração de poços de petróleo. Para tanto, o estudo foi realizado em três etapas distintas: na 1ª etapa, as amostras de CMC foram caracterizadas por medidas de pureza, pH, viscosidade e grau de substituição, por meio da classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição e, ensaios de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA); na 2ª etapa, as amostras de CMC foram avaliadas nas normas PE-2POC-00727-0 e API *Specification* 13A e, na 3ª e última etapa, seis amostras de CMC foram selecionadas para serem avaliadas como redutor de filtrado em fluidos poliméricos. De acordo com os resultados obtidos a partir da caracterização, as amostras de CMC apresentaram diferentes graus de polimerização como função do aumento dos valores de viscosidade de 30 a 142cP e graus de substituição (0,71-0,87), além de diferentes uniformidades de substituição (comportamento tixotrópico e pseudoplástico). Segundo os testes na norma PE-2POC-00727-0, das doze amostras estudadas, apenas a amostra denominada de CMC7 foi considerada reprovada, podendo as demais serem utilizadas no fluido aquoso com a função de controlar as perdas por filtração. No entanto, nenhuma amostra de CMC foi aprovada na norma API *Specification* 13A, o que impede que as amostras poliméricas estudadas sejam utilizadas como CMC de baixa viscosidade em fluidos de perfuração de petróleo e gás natural. As CMCs 3, 4, 5, 9, 10 e 11 foram capazes, não somente de conferir aos fluidos poliméricos a redução do volume de filtrado, como também foi possível a obtenção de filtrados inferiores quando comparados com o filtrado obtido a partir do teste de filtração do fluido formulado com a CMC comercial. Dessa forma, diante dos resultados obtidos conclui-se que as CMCs estudadas apresentam potencial para serem utilizadas como redutor de filtrado em fluidos de perfuração e o desempenho dessa função poderá ser otimizado a partir da seleção de amostras especialmente com uma menor viscosidade, maior grau de substituição e mais uniformemente substituída, considerando o uso em um meio aquoso com baixa força iônica.

Palavras-chave: Propriedades. Carboximetilceluloses. Filtração. Normas.

ABSTRACT

The purpose of this work is to evaluate the influence of the physical and chemical properties of carboxymethylcelluloses (CMC) on filtration properties of polymeric drilling fluids. The study was accomplished in three stages. In the first stage, the CMC samples were characterized by measurements of purity, pH, viscosity and degree of substitution, using the classification of the rheological behavior regarding to the uniformity of substitution and spectroscopy tests by the Fourier Transform Infrared Region (FTIR), X-ray Diffraction (XRD) and Thermogravimetric Analysis (TGA). On the second stage, the CMC samples were evaluated according to the standards PE-2POC-00727-0 and API Specification 13A. Finally, in the third and last step, six CMC samples were selected to be evaluated as a fluid loss additive in polymeric fluids. According to the results obtained from the characterization, the CMC samples presented different degrees of polymerization as a function of the increase of the viscosity values from 30 to 142cP and degrees of substitution (0.71-0.87), besides different uniformities (thixotropic and pseudoplastic behavior). According to the tests in the standard PE-2POC-00727-0, from the twelve samples studied, only CMC7 sample was considered to be faulty. In this way, all the other samples could be used in the aqueous fluid in order to control filtration losses considering this standard. However, no CMC sample was approved in API Specification 13A, which prevents the polymer samples studied from being used as low viscosity CMC in drilling fluids. The samples 3, 4, 5, 9, 10 and 11 were not only able to give the polymeric fluids the reduction of the filtrate volume, but it was also possible to obtain lower filtrate volumes than that obtained from the filtration of the formulated fluid with commercial CMC. Thus, in view of the results obtained it is concluded that the CMCs studied have potential to be used as fluid loss additive in drilling fluids and the performance of this function can be optimized by selecting samples with a lower viscosity, a higher degree of substitution and more uniformly substituted, considering the use in an aqueous medium with low ionic strength.

Keywords: Properties. Carboxymethylcelluloses. Filtration. Standards.

PUBLICAÇÕES

NÓBREGA, K. C.; SILVA, S. S. S.; AMORIM, L. V.; LIRA, H. L.; MAGALHÃES, J. Caracterização de carboximetilamidos para uso como redutores de filtrado em fluidos poliméricos. In: 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros (14^o CBPol), Águas de Lindóia (São Paulo), 2017.

SILVA, S. S. S.; AMORIM, L. V.; NÓBREGA, K. C.; L. V.; LIRA, H. L.; MAGALHÃES, J. Evaluation of modified starches used in mining for application in drilling fluids. In: 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering (24th COBEM), Curitiba (Paraná), 2017.

SILVA, S. S. S.; NÓBREGA, K. C.; AMORIM, L. V.; BARBOZA FILHO, A. L. Caracterização e avaliação técnica de carboximetilceluloses como redutor de filtrado em fluidos de perfuração aquosos. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference 2018, Rio de Janeiro (Rio de Janeiro), 2018.

NÓBREGA, K. C.; SILVA, S. S. S.; AMORIM, L. V.; LIRA, H. L.; COSTA, W. R. P. Influence of the chemical structure of different carboxymethylcelluloses on the performance of clay dispersions. **Cerâmica**, 2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular da celulose.....	24
Figura 2 - Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre duas cadeias de celulose paralelas.....	25
Figura 3 - Representação esquemática das regiões cristalinas e não cristalinas da microfibrila de celulose.....	25
Figura 4 - Modificações químicas da celulose.....	26
Figura 5 - Representação esquemática da carboximetilcelulose.....	30
Figura 6 - Representação da formação do álcali de celulose.....	31
Figura 7 - Reação de eterificação para a formação da CMC.....	31
Figura 8 - Taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento para líquidos newtonianos e pseudoplásticos.....	36
Figura 9 - Fluxo tixotópico.....	37
Figura 10 - Fluxo extremamente tixotrópico com força gel.....	37
Figura 11 - Solução de CMC à esquerda tixotrópica e à direita não tixotrópica.....	38
Figura 12 - Efeito da concentração de CMCs na perda de água de um fluido de água salgada saturada.....	42
Figura 13 - Estabilização de suspensões de minerais: (a) eletrostática; (b) estérica e (c) combinação de estabilização estérica e eletrostática.....	43
Figura 14 - Invasão de fluidos de perfuração e formação do reboco.....	46
Figura 15 - Curvas de volume de filtrado versus raiz quadrada do tempo.....	47
Figura 16 - Fluxograma com as etapas realizadas.....	54
Figura 17 - Agitador <i>Hamilton Beach</i>	56
Figura 18 - Filtro-prensa API.....	59
Figura 19 - Viscosímetro Fann 35A.....	62
Figura 20 - Extensômetro.....	67
Figura 21 - A influência do pH na ionização da CMC.....	70
Figura 22 (a) à (l) - Comportamentos reológicos das amostras de CMC 1 a 12 estudadas, respectivamente.....	75
Figura 23 - Espectros de infravermelho das amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC6).....	76
Figura 24 - Espectros de infravermelho das amostras de carboximetilcelulose (CMC7 a CMC12).....	77

Figura 25 - Difratoogramas de raios X das amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC6).....	79
Figura 26 - Difratoogramas de raios X das amostras de carboximetilcelulose (CMC7 a CMC12).....	79
Figura 27 - Difratoograma de raios X de uma amostra de CMC BV comercial.....	80
Figura 28 - Curvas TGA/DTGA da CMC1.....	82
Figura 29 - Curvas TGA/DTGA da CMC2.....	82
Figura 30 - Curvas TGA/DTGA da CMC3.....	82
Figura 31 - Curvas TGA/DTGA da CMC4.....	82
Figura 32 - Curvas TGA/DTGA da CMC5.....	83
Figura 33 - Curvas TGA/DTGA da CMC6.....	83
Figura 34 - Curvas TGA/DTGA da CMC7.....	83
Figura 35 - Curvas TGA/DTGA da CMC8.....	83
Figura 36 - Curvas TGA/DTGA da CMC9.....	83
Figura 37 - Curvas TGA/DTGA da CMC10.....	83
Figura 38 - Curvas TGA/DTGA da CMC11.....	84
Figura 39 - Curvas TGA/DTGA da CMC12.....	84
Figura 40 - Valores da leitura a 600rpm (L_{600}) das soluções poliméricas preparadas com as amostras de carboximetilcelulose estudadas segundo a norma API <i>Specification 13A</i>	93
Figura 41 - Volume de filtrado (V_f) das suspensões salinas tratadas com as amostras de carboximetilcelulose estudadas segundo a norma API <i>Specification 13A</i>	94
Figura 42 - Curvas de fluxo dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4 e 5, respectivamente.....	103
Figura 43 - Curvas de fluxo dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 9, 10 e 11, respectivamente.....	104
Figura 44 - Estrutura das cadeias de CMC: (a) na ausência de sais e (b) na presença de sais.....	107
Figura 45 - Curvas de <i>spurt loss</i> dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4 e 5, respectivamente.....	108
Figura 46 - Curvas de <i>spurt loss</i> dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 9, 10 e 11, respectivamente.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores de celulose, hemicelulose e lignina em biomassa lignocelulósica.....	20
Tabela 2 - Alguns ésteres e éteres de celulose mais comuns comercialmente.....	27
Tabela 3 - Carboximetilcelulose com diferentes graus de pureza e suas aplicações típicas.....	40
Tabela 4 - Aditivos e suas respectivas concentrações utilizados na formulação dos fluidos aquosos.....	58
Tabela 5 - Requisitos da norma PE-2POC-00727-0.....	60
Tabela 6 - Especificações físicas da CMC BVT.....	60
Tabela 7 - Formulação do fluido polimérico.....	64
Tabela 8 - Medidas de pureza, pH, μ e DS e, classificação do comportamento reológico quanto à UN das amostras de carboximetilcelulose estudadas.....	68
Tabela 9 - Grau de cristalinidade das amostras de carboximetilcelulose estudadas e da celulose branqueada de <i>Eucalyptus sp</i>	81
Tabela 10 – Dados da perda de massa (PM) das curvas termogravimétricas das amostras de carboximetilcelulose estudadas.....	84
Tabela 11 - Variáveis analisadas para avaliar as amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC6) na norma PE-2POC-00727-0.....	87
Tabela 12 - Variáveis analisadas para avaliar as amostras de carboximetilcelulose (CMC7 a CMC12) na norma PE-2POC-00727-0.....	87
Tabela 13 - Dados quantitativos do filtrado médio máximo (V_f) em ordem crescente, da viscosidade (μ) e do grau de substituição (DS) e, qualitativo da classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição (UN)) das amostras de carboximetilcelulose estudadas.....	90
Tabela 14 - Dados quantitativos da leitura a 600rpm (L_{600}) das soluções poliméricas preparadas com as amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC12) em ordem crescente, da viscosidade (μ) e do grau de substituição (DS) e, qualitativo da classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição (UN)) referentes às CMCs estudadas.....	96
Tabela 15 - Dados quantitativos do volume de filtrado (V_f) das suspensões salinas tratadas com as amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC12) em ordem crescente e da viscosidade (μ) e do grau de substituição (DS) e, qualitativo da	

classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição (UN) referentes às CMCs estudadas.....	98
Tabela 16 - Equações e parâmetros das equações matemáticas das curvas de fluxo dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente.....	105
Tabela 17 - Propriedades reológicas dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente.....	106
Tabela 18 - Propriedades de filtração dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente.....	107
Tabela 19 - Equações, parâmetros e valores de <i>spurt loss</i> dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente.....	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGU - Unidade de Anidroglicose
API - American Petroleum Institute
BUN - Bentonit União Nordeste
CAS - Chemical Abstracts Service
CLP - Polpa de Linter de Algodão
CMC - Carboximetilcelulose
CMC AV - Carboximetilcelulose de Alta Viscosidade
CMC BV - Carboximetilcelulose de Baixa Viscosidade
CMC BVT - Carboximetilcelulose de Baixa Viscosidade de Grau Técnico
CMC MV - Carboximetilcelulose de Média Viscosidade
DP - Grau de Polimerização
DRX - Difração de Raios X
DS - Grau de Substituição
DTGA - Análise Termogravimétrica Derivada
Eup - Eucalyptus Gobulus
FCMC3 - Fluido Formulado com a Carboximetilcelulose 3
FCMC4 - Fluido Formulado com a Carboximetilcelulose 4
FCMC5 - Fluido Formulado com a Carboximetilcelulose 5
FCMC9 - Fluido Formulado com a Carboximetilcelulose 9
FCMC10 - Fluido Formulado com a Carboximetilcelulose 10
FCMC11 - Fluido Formulado com a Carboximetilcelulose 11
FG - Força Gel
FP - Fluido Padrão
FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
GX - Goma Xantana
HPA - Hidroxipropilamido
HPAM - Poliacrilamida Parcialmente Hidrolisada
KC - Kappa-carragenana
LabSMaC - Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
MCA - Ácido Monocloroacético
NaCMC - Carboximetilcelulose de Sódio
PAC - Celulose Polianiônica

PAC UL - Celulose Polianiônica de Baixa Viscosidade

PeFLab - Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração

Picp - Picea Smithiana

pKa - pH do Ácido

PM - Perda De Massa

RMN - Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear

SMCA - Monocloroacetato de Sódio

SPL - Spurt Loss

TGA - Análise Termogravimétrica

UN - Uniformidade de Substituição

VA - Viscosidade Aparente

VP - Viscosidade Plástica

VF - Volume de Filtrado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Matérias-primas para Produção de Carboximetilcelulose.....	20
2.2	Celulose.....	23
2.2.1	Produção de Derivados de Celulose.....	26
2.2.1.1	Carboximetilcelulose.....	29
2.2.1.1.1	Processo de Síntese da Carboximetilcelulose	30
2.2.1.1.2	Propriedades da Carboximetilcelulose	32
2.2.1.1.3	Aplicações da Carboximetilcelulose.....	40
2.3	Uso da Carboximetilcelulose em Fluidos de Perfuração.....	41
2.4	Processo de Filtração Desenvolvido pelos Fluidos de Perfuração	45
2.5	Produção Científica Baseada na Utilização de Carboximetilcelulose como Redutor de Filtrado	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1	Materiais	53
3.2	Métodos	53
3.2.1	Primeira Etapa: Caracterização das Amostras de Carboximetilcelulose...53	
3.2.1.1	Determinação da Pureza, do Potencial Hidrogeniônico, da Viscosidade, do Grau de Substituição e Classificação do Comportamento Reológico quanto à Uniformidade de Substituição.....	55
3.2.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	55
3.2.1.3	Difração de Raios X (DRX)	56
3.2.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA)/Análise Termogravimétrica Derivada (DTGA)	56
3.2.2	Segunda Etapa: Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose nas normas PE-2POC-00727-0 e API <i>Specification</i> 13A.....	57
3.2.2.1	Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose na norma PE-2POC-00727-0.....	57
3.2.2.2	Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose na norma API <i>Specification</i> 13A.....	60

3.2.3 Terceira Etapa: Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose como Redutor de Filtrado em Fluidos Poliméricos.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1 Primeira Etapa: Caracterização das Amostras de Carboximetilcelulose.....	68
4.1.1 Avaliação da Pureza, do Potencial Hidrogeniônico, da Viscosidade, do Grau de Substituição e da Uniformidade de Substituição	68
4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	76
4.1.3 Difração de Raios X (DRX)	78
4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)/Análise Termogravimétrica Derivada (DTGA).....	82
4.1.5 Conclusões Parciais.....	85
4.2 Segunda Etapa: Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose nas normas PE-2POC-00727-0 e API <i>Specification</i> 13A	87
4.2.1 Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose na norma PE-2POC-00727-0	87
4.2.2 Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose na norma API <i>Specification</i> 13A	93
4.2.3 Conclusões Parciais.....	101
4.3 Terceira Etapa: Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose como Redutor de Filtrado em Fluidos Poliméricos	103
4.3.1 Avaliação das Propriedades Reológicas	103
4.3.2 Avaliação das Propriedades de Filtração	107
4.3.3 Conclusões Parciais.....	110
5 CONCLUSÕES FINAIS.....	111
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

1 INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração desempenham funções essenciais durante os processos de perfuração de poços de petróleo, como transportar os cascalhos do poço até a superfície, manter a estabilidade do poço e lubrificar e resfriar a broca de perfuração. Uma preocupação especial diz respeito a prevenção de danos à formação devido à filtração excessiva de fluido em direção à rocha porosa, o que poderia levar à redução da permeabilidade do petróleo na região do poço. Nesse sentido, o controle do desempenho da filtração é obrigatório, especialmente no caso de fluidos de perfuração à base de água (Luz, Fagundes e Balaban, 2017).

Os aditivos são usados em fluidos de perfuração para atingir vários objetivos, como o controle da viscosidade, da densidade, do pH e da perda de fluido. Os aditivos chamados de controladores de filtrado reduzem a quantidade de fluido perdido para a formação rochosa adjacente durante a perfuração. Bentonita, carboximetilcelulose (CMC), hidroxipropilamido (HPA) e carbonato de cálcio (CaCO_3) funcionam como agentes de controle de filtração (Lomba, 2010; Onuh *et al.*, 2017).

A carboximetilcelulose é um derivado hidrossolúvel obtido industrialmente a partir da reação em suspensão (*slurry process*) de celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético (Caraschi e Campana Filho, 1999). Esse polímero é utilizado principalmente como redutor de perda de fluido, mas também produz viscosidade em fluidos de água doce e salina, cujo teor de sal não exceda 50.000mg/L (Kumar, Mahto e Sharma, 2003).

Entre todos os polissacarídeos, a carboximetilcelulose sódica é um polieletrólito aniônico solúvel em água, amplamente utilizada em muitos setores industriais, incluindo alimentos, produtos têxteis, papel, adesivos, tintas, produtos farmacêuticos, cosméticos, detergentes, processamento de minerais e perfuração de poços de petróleo (Paljevac *et al.*, 2007; Lopez *et al.*, 2015).

Para melhorar a funcionalidade em aplicações existentes, ou para desenvolver novas, é essencial determinar as propriedades físico-químicas, por exemplo, viscosidade, grau de substituição, distribuição do substituinte no polímero, pH e pureza da carboximetilcelulose (Enebro *et al.*, 2007).

De acordo com pesquisas realizadas na literatura existem poucos trabalhos que relacionam as propriedades físico-químicas, especialmente a uniformidade de substituição (UN), da carboximetilcelulose ao comportamento de filtração desenvolvido pelos fluidos de perfuração poliméricos quando formulados com esse tipo de aditivo. Dessa forma, em razão da necessidade de se entender como a UN influencia o desempenho desse polímero, como um aditivo controlador de filtrado, será possível elucidar como a forma organizada ou aleatória de disposição dos grupos substituintes ao longo das cadeias do polímero, além do seu peso molecular e as características de substituição, afetam o perfil reológico e as propriedades de filtração de fluidos com alta carga iônica.

Dentre os poucos trabalhos científicos que investigaram as propriedades da carboximetilcelulose e relacionaram ao seu desempenho, pode-se destacar os estudos feitos por Caraschi e Campana Filho (1999) que verificaram que as amostras de CMC sintetizadas a partir do bagaço da cana-de-açúcar apresentaram um padrão de substituição em blocos e, por Khaled e Abdelbaki (2012) que observaram que as dispersões de CMC na ausência e na presença de sais apresentaram curvas de fluxo não-lineares representadas pelo modelo reológico de *Ostwald-de-Waale*.

Sabe-se que as aplicações específicas de carboximetilceluloses em campos petrolíferos dependem, por exemplo, do seu peso molecular, do número de grupos funcionais e organização dos mesmos ao longo da cadeia polimérica. O conhecimento destas características, aliado ao conhecimento das propriedades dos fluidos de perfuração, que apresentam em sua composição este tipo de aditivo, deverá evidenciar as funções que o mesmo desempenha, bem como ajudar a definir, de forma mais precisa, as concentrações para sua aplicação. Nesse contexto, o crescente interesse na obtenção e uso de novos redutores de filtrado, com características apropriadas para um bom desempenho durante o mecanismo de filtração, tem incentivado pesquisas visando uma maior exploração das potencialidades de CMCs.

Buscando correlacionar a caracterização estrutural e térmica e a avaliação técnica do potencial de utilização de amostras de carboximetilcelulose como redutor de filtrado, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência das propriedades físico-químicas de carboximetilceluloses nas propriedades de filtração de fluidos poliméricos para perfuração de poços de petróleo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Matérias-primas para Produção de Carboximetilcelulose

As preocupações ambientais crescentes forçaram os pesquisadores a obter materiais industriais úteis a partir da biomassa vegetal, um recurso renovável (Singh e Singh, 2013). A biomassa vegetal consiste principalmente em três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina, juntamente com menores quantidades de pectina, proteína, extrativos e cinzas. Estes polímeros estão associados entre si em uma hetero-matriz em diferentes graus e a composição relativa varia dependendo do tipo e da espécie de planta e até mesmo da fonte da biomassa (Bajpai, 2016), conforme os exemplos apresentados na Tabela 1, em que o percentual de celulose varia entre 36,75 e 54,09%, seguido de 10,20 a 35,50% de hemicelulose e, 2,80 a 30,15% de lignina.

Tabela 1 - Teores de celulose, hemicelulose e lignina em biomassa lignocelulósica (Mielenz, Bardsley e Wyman, 2009; Kim e Day, 2011; El-Kassas e Mourad, 2013; Sánchez *et al.*, 2013).

Biomassa lignocelulósica	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Casca de soja	38,40	10,20	2,80
Bagaço de cana-de-açúcar	41,60	25,10	20,30
Palha de arroz	39,63	35,50	13,92
Palha de trigo	38,09	34,03	14,13
Madeira de abeto	54,09	23,40	30,15
Espiga de milho	36,75	29,98	23,13

As fontes mais comuns de celulose para uso industrial são *linters* de algodão (contém 90% de celulose) e polpa de madeira (contém 40-50% de celulose). No entanto, esforços globais estão em andamento com o objetivo de investigar biomassa de celulose de outras fontes como matéria-prima alternativa aos *linters* de algodão que apresentam um alto valor agregado e a polpa de madeira que atualmente apresenta um uso desestimulado em virtude dos regulamentos relacionados a preservação do meio ambiente (Varshney e Naithani, 2011; Singh e Singh, 2013).

Jahan e colaboradores (2007) realizaram estudos para descobrir um método adequado para a preparação de carboximetilcelulose a partir de *linters* indígenas de

algodão. Foi dada uma ênfase especial ao método de purificação para remover a maioria dos constituintes não celulósicos. Esse método foi realizado em duas etapas (limpeza caústica e branqueamento com peróxido de hidrogênio) para a preparação de carboximetilcelulose solúvel em água com grau de substituição (DS) de 0,89 e viscosidade de 235cP (solução a 0,5%).

Latif, Anwar e Noor (2007) prepararam carboximetilceluloses com diferentes graus de substituição a partir da polpa de celulose de madeira (*Eucalyptus globulus* (Eup) e *Picea smithiana* (Picp)) e polpa de *linter* de algodão (CLP) e avaliaram suas propriedades físico-químicas (DS, viscosidade, pureza e umidade) como material potencial para uso em indústrias de alimento e têxtil. Os autores, nas suas discussões, inferiram que aparentemente as propriedades das CMCs preparadas estavam intimamente relacionadas com a quantidade de material solúvel em álcali na polpa de celulose. As polpas Eup foram as mais difíceis de eterificar e as CMCs que foram obtidas tiveram baixo valor de pureza (na faixa de 93,74-97,86%) em relação as outras polpas de celulose (Picp – 95,8-99,26%; CLP – 96,85-100%). A baixa pureza das CMCs, preparadas a partir da polpa Eup, pode ser devido ao alto teor de material solúvel em álcali e baixa acessibilidade da sua estrutura durante a reação de eterificação. A CMC obtida a partir da polpa CLP apresentou DS elevado (na faixa de 1-2) e baixíssimo conteúdo de material solúvel em álcali. A pureza da CMC aumentou com o aumento do DS. Este fenômeno sugere que quanto mais alto um DS, um maior número de moléculas de ácido monocloroacético (MCA) são substituídas para o polímero de celulose, diminuindo assim a possibilidade do MCA reagir com hidróxido de sódio para formar subprodutos.

Uma pesquisa na literatura revelou que várias outras fontes celulósicas, como fibras de agave (Vieira *et al.*, 2002), beterraba açucarada (Togrul e Arslan, 2003), palha de arroz e trigo (Jahan e Rahmanb, 2006), resíduo de sagu (Pushpamalar *et al.*, 2006), erva daninha (Varshney *et al.*, 2006), bagaço de cana-de-açúcar (Ruzene *et al.*, 2007), casca da laranja (YASAR, TOGRUL e ARSLAN, 2007), entre outras, foram utilizados para sintetizar CMCs por diferentes métodos.

Ragheb e colaboradores (1991) realizaram um trabalho cujo objetivo era descobrir as condições mais adequadas para a preparação de CMC usando fibras de resíduos de juta. Para atingir esse objetivo, estes últimos foram utilizados em

diferentes graus de pureza e a carboximetilação foi realizada sob diferentes condições. O principal produto de reação, isto é, CMC, foi avaliado quanto ao grau de substituição e propriedades reológicas. Os autores observaram que o grau de substituição da CMC aumentou com o aumento do grau de pureza do material celulósico de partida e da concentração dos agentes eterificantes (ácido monocloroacético e hidróxido de sódio). Foi observado ainda que as soluções de CMC apresentaram comportamento pseudoplástico, com exceção de poucas amostras que apresentaram comportamento tixotrópico.

Adinugraha, Marseno e Haryadi (2005) sintetizaram carboximetilcelulose de sódio (NaCMC) a partir da carboximetilação de celulose do pseudo-tronco de banana cavendish. As principais características da CMC obtidas a partir deste trabalho foram DS de 0,75, viscosidade de 4033cP, pureza de 98,63% e cristalinidade de 38,33%. Esta CMC foi sintetizada utilizando 15% de NaOH e 6g de monocloroacetato de sódio (SMCA) por 5g de celulose. A carboximetilcelulose de sódio resultante foi classificada como sendo de grau técnico e média viscosidade.

He *et al.* (2009) descreveram a reutilização do lodo de papel, um lixo sólido industrial, para a preparação de carboximetilcelulose de sódio. O processo incluiu o pré-tratamento, a basificação e a eterificação. No processo de preparação da CMC, a ordem decrescente dos fatores que influenciaram a reação foi: temperatura de eterificação; dosagem de hidróxido de sódio; temperatura de basificação; tempo de eterificação; dosagem de cloroacetato de sódio. A condição de preparação ideal da CMC foi: $m_{\text{lodo de papel}} : m_{\text{hidróxido de sódio}} : m_{\text{cloroacetato de sódio}} = 0,9 : 0,8 : 1,15$; basificação a 40°C; eterificação a 60°C durante 1h. Sob estas condições, foi produzida CMC com viscosidade inferior a 20mPa.s, um DS superior a 0,50 e uma pureza superior a 90%. O produto foi caracterizado por difração de raios X (DRX) e os resultados indicaram que o mesmo apresenta características de alto DS e baixa cristalinidade.

Singh e Singh (2013) determinaram a condição ideal para a produção de CMC com DS elevado a partir de espigas de milho. A celulose extraída da biomassa de resíduo lignocelulósico de espiga de milho foi convertida em CMC por processo de eterificação usando hidróxido de sódio e ácido monocloroacético sob condição heterogênea. A reação de carboximetilação foi otimizada de encontro a concentração de NaOH, concentração de ácido monocloroacético, temperatura e tempo de reação.

Após a modificação química da celulose, os autores concluíram que as condições otimizadas para produzir CMC com DS alto de 1,18 são: concentração de NaOH aquoso 3,25mol/unidade de anidroglicose (AGU), 25% (p/v); concentração de MCA, 2,4mol/AGU; tempo de reação, 3h e temperatura, 60°C com álcool isopropílico como meio solvente corroborante.

Asl, Mousavi e Labbafi (2017) utilizaram o bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima para produzir celulose. A celulose foi extraída do bagaço de cana através da eliminação de lignina e hemicelulose e, então convertida em carboximetilcelulose utilizando monocloroacetato de sódio e várias concentrações de hidróxido de sódio. Os autores obtiveram o DS na faixa esperada de 0,45-0,78, o mesmo aumentou com a adição da concentração de NaOH até 30%, o que comprovou a concentração eficiente de reagente alcalino no procedimento de carboximetilação. Foi verificado ainda, que a viscosidade das amostras de CMC aumentou com a concentração de NaOH (20 a 30%) à temperatura constante devido à presença de maiores grupos hidrofílicos na estrutura do polímero induzida por um DS maior, o que proporcionou maior capacidade ao polímero para imobilizar a água no sistema aquoso. Além disso, a medida em que a concentração de NaOH aumentou acima de 30%, a viscosidade caiu.

2.2 Celulose

A celulose é o principal constituinte de todos os materiais vegetais, incluindo madeira, algodão, linho, juta, palha de cereais e bagaço de cana-de-açúcar, da mesma forma cerca de meio a um terço dos tecidos vegetais é constantemente reabastecida por fotossíntese. Assim, é o recurso natural mais abundante e renovável na terra (Mandal e Chakrabarty, 2011).

A celulose é um polissacarídeo constituído por unidades de anidroglicose ligadas entre si por (1 → 4)-β-D-ligações glicosídicas (Figura 1). Essas ligações são do tipo 1-4, pois estes são únicos carbonos não ligados a grupos hidroxila e por isso disponíveis para a formação de pontes entre as unidades glicosídicas. Devido a estas β-D-ligações glicosídicas, a conformação mais estável para celulose é aquela em que cada unidade de glicose é girada 180° em relação à unidade anterior.

Conseqüentemente, a menor unidade repetitiva é a celobiose (duas unidades de glicose) (Richardson e Gorton, 2003; Klemm *et al.*, 2005).

Como resultado, a celulose é um homopolímero extenso de cadeia linear com um grande número de grupos hidroxilas (três por unidade de anidroglicose ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente) presente na conformação termodinamicamente preferida $4C^1$ (Klemm *et al.*, 2005).

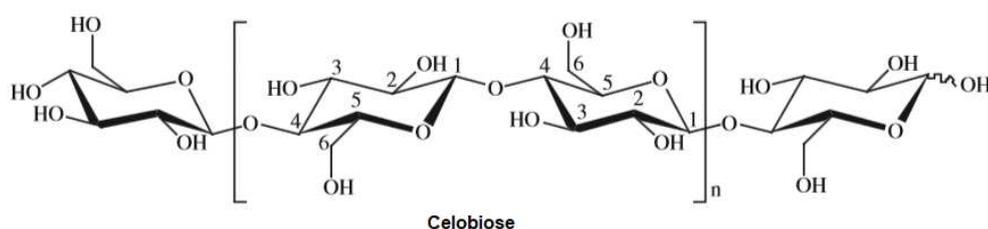


Figura 1 - Estrutura molecular da celulose (Adaptado de Hallac e Ragauskas, 2011).

O comprimento da cadeia de celulose expresso no número de AGUs constituintes (grau de polimerização, DP) varia de acordo com a origem e o tratamento da matéria-prima. No caso da polpa de madeira, os valores são tipicamente 300 e 1700. O algodão e outras fibras vegetais possuem valores DP na faixa de 800-10000, dependendo do tratamento (Klemm *et al.*, 2005).

Todos os anéis de β -D-glicopiranosose adotam uma conformação de cadeia $4C^1$ e, como consequência, os grupos hidroxila são posicionados no plano do anel (equatorial), enquanto os átomos de hidrogênio são posicionados na posição vertical (axial) (Habibi, Lucia e Rojas, 2010). Essa estrutura é estabilizada através de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, conforme exemplo representado na Figura 2. Como relatado anteriormente, sabe-se que a celulose é constituída por monômeros de celobiose e que cada unidade de glicose é rotacionada em 180° em relação a unidade anterior. O resultado direto é que apenas os grupos hidroxilas na posição C-3 e C-6 são responsáveis pela ligação de hidrogênio atrativa que mantém as cadeias de celulose juntas. O grupo hidroxila na posição C-2 apenas reforça a interação intracadeia com a molécula de glicose vizinha. Conseqüentemente, os solventes de celulose precisam apenas atacar a ligação de hidrogênio associada aos grupos

hidroxilas C-3 e C-6 para dissolver a celulose sem degradação (Pinkert, Marsh e Pang, 2010).

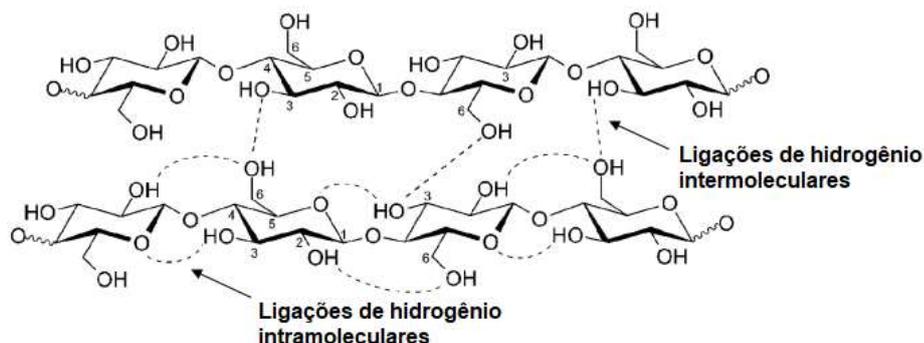


Figura 2 - Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre duas cadeias de celulose paralelas (Adaptado de Pinkert, Marsh e Pang, 2010).

As ligações de hidrogênio intramoleculares entre as hidroxilas conferem resistência à celulose. Já as interações intermoleculares entre hidroxilas são responsáveis pela formação da fibra vegetal, na qual seis a oito moléculas de celulose se alinham paralelamente para formar uma fibra, eliminando as moléculas de água, tornando a microfibrila extremamente longa e resistente (Santos *et al.*, 2012). No interior dessas microfibrilas existem regiões onde as cadeias de celulose estão dispostas de forma altamente ordenada (cristalina) e desordenadas (amorfas), como apresentado na Figura 3 (Moon *et al.*, 2011).

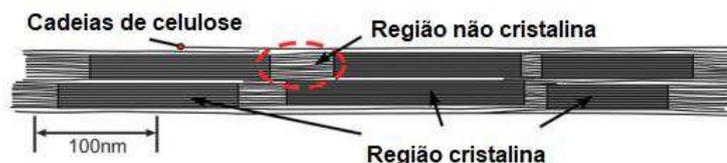


Figura 3 - Representação esquemática das regiões cristalinas e não cristalinas da microfibrila de celulose (Adaptado de Moon *et al.*, 2011).

Devido as ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares muito forte, a celulose é insolúvel em água. A água é incapaz de quebrar essas ligações de hidrogênio e entrar em associação com a celulose para dissolvê-la. Assim, são necessários derivados de celulose solúveis em água para aplicações em campos

petrolíferos. Esses derivados são exemplos de polímeros de origem natural modificados quimicamente (Chatterji e Borchadt, 1981).

2.2.1 Produção de Derivados de Celulose

A falta intrínseca de solubilidade da celulose pura na água e na maioria dos solventes orgânicos comuns constitui um grande obstáculo para a utilização da celulose em muitas aplicações industriais. A modificação química da celulose é realizada para produzir derivados celulósicos com propriedades funcionais específicas, aumentando as aplicações desse polímero (Richardson e Gorton, 2003).

As reações de derivatização da celulose mais comuns são (Figura 4): esterificação, eterificação, oxidação, graftização por copolimerização e ligações cruzadas (Klemm *et al.*, 1998; Varshney e Naithani, 2011; Ferreira, 2015; Coseri, Biliuta e Simionescu, 2018).

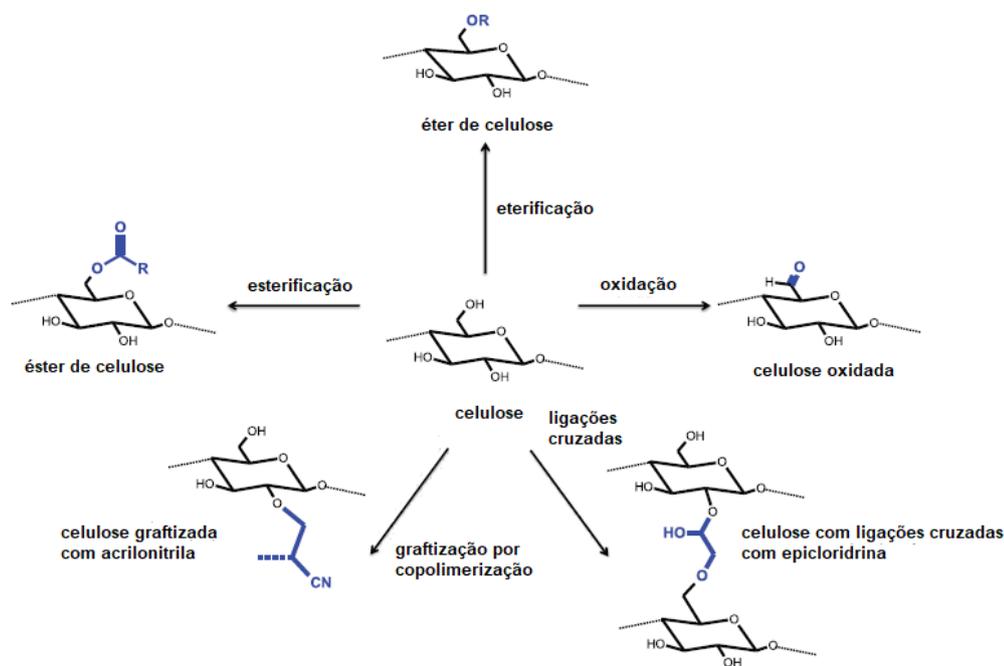


Figura 4 - Modificações químicas da celulose (Adaptado de Klemm *et al.*, 1998).

Os derivados de celulose são utilizados em uma ampla gama de campos industriais e sua disponibilidade, eficiência econômica, facilidade de manuseio e baixa

toxicidade são os motivos de um mercado mundial em constante expansão (Richardson e Gorton, 2003). Os derivados de maior importância comercial dizem respeito aos ésteres e éteres solúveis na água ou solventes orgânicos (Tabela 2). No entanto, os copolímeros de celulose graftizados e reticulados também apresentam importância industrial significativa (Varshney e Naithani, 2011).

Tabela 2 - Alguns ésteres e éteres de celulose mais comuns comercialmente (Adaptado de Varshney e Naithani, 2011).

Derivados de celulose	Faixa de DS	Solubilidade	Aplicações
Ésteres de celulose			
Nitrato	1,5-3,0	Metanol e éter de etanol	Filmes, fibras e explosivos
Acetato	1,0-3,0	Acetona	Filmes, fibras, revestimentos e tecidos resistentes ao calor e degradação orgânica
Éteres de celulose			
Metil	1,5-2,4	Água quente	Aditivos alimentares, filmes, cosméticos e papel impermeável
Carboximetil	0,5-1,2	Água	Aditivos alimentares, fibras, revestimentos, aditivos de fluidos de perfuração, tintas e detergentes
Etil	2,3-2,6	Solventes orgânicos	Plásticos
Hidroxietil	Baixo DS	Água	Filmes
Hidroxipropil	1,5-2,0	Água	Tintas
Hidroxipropilmetil	1,5-2,0	Água	Tintas
Cianoetil	2,0	Solvente Orgânicos	Produtos com altas constantes dielétricas e tecidos resistentes ao calor e degradação orgânica

Os ésteres e éteres de celulose são produzidos pela reação dos grupos hidroxilas livres nas AGUs com vários grupos de substituição química. A introdução do substituinte perturba as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares na celulose, o que leva à liberação do caráter hidrofílico dos numerosos grupos hidroxilo e à

restrição das cadeias para se associar intimamente. No entanto, a substituição com grupos alquila reduz o número de grupos hidroxilas livres (Bono *et al.*, 2009).

A esterificação e eterificação são exemplos de reações de derivatização que não alteram o esqueleto da celulose. Nessas reações, as hidroxilas da celulose são, parcial ou totalmente, substituídas por grupos orgânicos (ésteres e éteres, respectivamente), que se ligam covalentemente à cadeia de celulose. Uma das principais vantagens dos ésteres e éteres de celulose em relação à celulose pura é sua solubilidade em solventes comuns, tais como água, acetona e álcool. A oxidação, por sua vez, envolve a conversão dos grupos hidroxilas em grupos carbonilas ou grupos carboxilas (Ferreira, 2015).

Os ésteres de celulose são ainda categorizados em grupos orgânicos e inorgânicos. Os ésteres orgânicos incluem acetato de celulose, triacetato de celulose, propionato de celulose, acetato ftalato de celulose e acetato butirato de celulose. Os ésteres inorgânicos incluem nitrato de celulose e sulfato de celulose (Prabhu e Li, 2015).

Os éteres de celulose são mais categorizados em alquila, hidroxialquila e carboxialquila. O éter alquílico inclui metilcelulose, etilcelulose, etilmetilcelulose. O éter hidroxialquila inclui, hidroxietil celulose, hidroxipropil celulose, hidroxietilmetilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose e etil hidroxietilcelulose enquanto o carboxialquila consiste em carboximetilcelulose (Prabhu e Li, 2015).

A ligação cruzada (*cross linking*) é a principal rota de modificação do esqueleto da celulose. Nesse tipo de reação ocorre a formação de ligações covalentes entre duas cadeias poliméricas de celulose. Tais ligações são mais fortes que as de hidrogênio, presentes na cadeia de celulose não modificada. As ligações cruzadas podem ser efetuadas por agentes polifuncionais de esterificação ou eterificação ou por agentes de oxidação. Esse tipo de interligação normalmente confere ao produto de fibras celulósicas resistência a úmido e estabilidade dimensional, sendo, portanto, de maior interesse para a indústria celulósica têxtil (Ferreira, 2015).

A grafitação por copolimerização é um tipo de reação de derivatização que altera o esqueleto da celulose. Essa reação como o próprio nome diz, ocorre pela formação de um segundo polímero ligado covalentemente à estrutura da celulose, iniciando-se por uma etapa que produz um centro ativo na estrutura da celulose e leva

geralmente a uma estrutura ramificada, que afeta principalmente as propriedades reológicas (Ferreira, 2015).

As propriedades funcionais dos derivados de celulose são predominantemente determinadas pela natureza do substituinte e pelo DS, mas também pela distribuição dos substituintes ao longo da cadeia do polímero. Comum para todos os tipos de éteres de celulose é que eles proporcionam solubilidade em água, solventes alcalinos ou orgânicos. Derivados com DS abaixo de 0,1 são geralmente insolúveis, mas se o DS for aumentado até 0,2-0,5 (dependendo do tipo de grupo éter), o produto torna-se solúvel em solução alcalina. A solubilidade em água é obtida para os éteres iônicos com um DS superior a aproximadamente 0,4 enquanto que para os éteres não iônicos é necessário um DS de aproximadamente 1,0. Os éteres comerciais de celulose com substituintes neutros são normalmente produzidos com DS alto o suficiente para torná-los solúveis em água fria (Richardson e Gorton, 2003).

Do ponto de vista industrial, os derivados de celulose apresentam importantes propriedades funcionais, como espessamento de soluções aquosas e orgânicas, estabilização de suspensões ou emulsões, retenção de água, formação de filme e adesividade (Richardson e Gorton, 2003).

2.2.1.1 Carboximetilcelulose

Carboximetilcelulose, ou mais corretamente carboximetilcelulose de sódio, é o sal de sódio de um éter carboximetílico de celulose produzido a partir de celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético. A CMC possui grupos substituintes carboximéticos ao longo da cadeia de celulose, que tornam o polímero significativamente aniônico (Khraisheh *et al.*, 2005). A estrutura da CMC é mostrada na Figura 5.

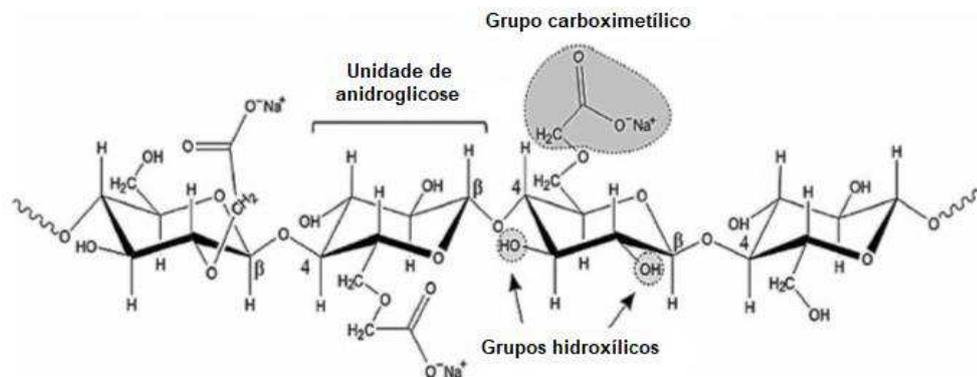


Figura 5 - Representação esquemática da carboximetilcelulose (Adaptado de Luna-Martínez *et al.*, 2013).

Como derivado da celulose, a CMC herdou suas principais peculiaridades estruturais: (a) rigidez na cadeia devido a presença do anel de glicose; (b) conformação quase totalmente estendida devido a impossibilidade de rotação em torno das ligações C-O-C entre os resíduos de glicose, em função do impedimento estérico provocado pela configuração no átomo C1 na ligação 1,4; e (c) orientação dos grupos constituintes maiores (-OH, -CH₂OH e -OCH₂COOH) no plano equatorial fora do anel. A substituição de átomos de hidrogênio da hidroxila por grupos carboximetílicos (-CH₂COO⁻) diminui a possibilidade de associação paralela das cadeias de CMC devido ao impedimento estérico e a repulsão eletrostática, mas isso não exclui a possibilidade de interação intra e intermolecular por ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila não substituídos (Zhivkov, 2013).

A conformação da cadeia de CMC é definida pela sua estrutura química e propriedades elétricas que determinam a rigidez de cadeia e a densidade de carga linear, parâmetros médios que dependem do potencial hidrogeniônico, força iônica e temperatura do meio (Zhivkov, 2013).

2.2.1.1.1 Processo de Síntese da Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose de sódio é um polímero produzido principalmente a partir da celulose derivada de madeira ou *linters* de algodão. A CMC torna-se solúvel em água através de uma reação química entre a celulose com ácido monocloroacético na presença de hidróxido de sódio. Na prática, a síntese da CMC é realizada em duas

etapas: a alcalinização e a eterificação (Stigsson *et al.*, 2005; Gu *et al.*, 2012; Singh e Khatri, 2012).

Na etapa de alcalinização, a celulose é tratada com hidróxido de sódio na presença de um solvente inerte (isopropanol ou etanol) que atua simultaneamente como agente intumescedor e diluente facilitando a penetração do NaOH na estrutura da celulose (Stigsson *et al.*, 2005; Gu *et al.*, 2012). A reação de ativação de celulose-NaOH é frequentemente referida como mercerização e geralmente é realizada em temperatura aproximadamente ambiente (Stigsson *et al.*, 2005). A Figura 6 representa a formação do álcali de celulose. Esta reação é do tipo ácido/base, onde as hidroxilas da celulose (ácido fraco) reagem com uma base forte (geralmente NaOH) produzindo sal (álcali de celulose) e água (Machado, 2000).

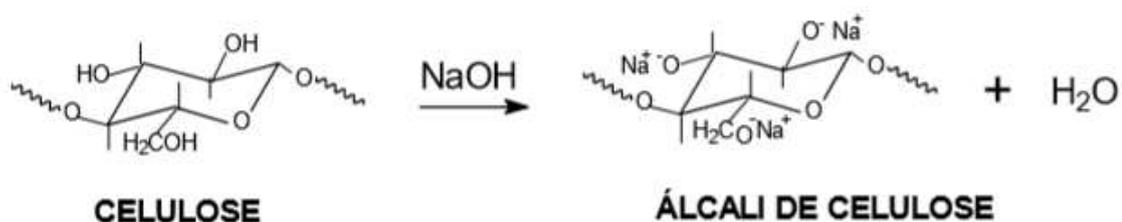


Figura 6 - Representação da formação do álcali de celulose (Machado, 2000).

Na segunda etapa ocorre a reação de eterificação para a formação da CMC, conforme apresentado na Figura 7. A reação ocorre entre o álcali de celulose e o ácido monocloroacético ou o seu sal de sódio. Essa reação pode ser realizada tanto em fase sólida como em suspensão de misturas hidroalcoólicas empregando álcool t-butílico, isopropílico ou etílico e a temperatura normalmente utilizada corresponde a cerca de 70°C (Machado, 2000; Stigsson *et al.*, 2005).

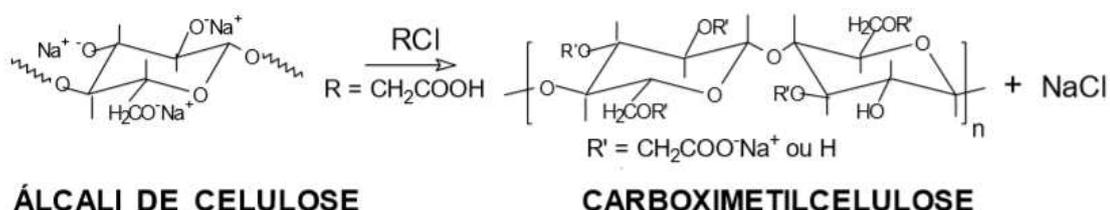


Figura 7 - Reação de eterificação para a formação da CMC (Machado, 2000).

Paralelamente, o NaOH reage com MCA para formar glicolato de sódio e cloreto de sódio, de acordo com a reação representada na Equação 1 (Machado, 2000; Stigsson *et al.*, 2005).



Após reação no reator, o polímero CMC pode ser neutralizado e seco imediatamente a fim de conferir um grau técnico (teor de CMC < 75%) ou neutralizado e lavado para obtenção de um grau purificado (teor de CMC > 98%) (Heinze e Koschella, 2005; Stigsson *et al.*, 2005).

Nas reações de síntese da CMC, as três posições possíveis para a derivatização na celulose são os grupos hidroxilas nos carbonos 2, 3 e 6 (C2 > C6 >> C3), de acordo com a Figura 1. A diferente reatividade dos três grupos hidroxilas nas posições 2, 3 e 6 possibilita a obtenção de diferentes derivados (Machado, 2000).

O efeito da temperatura, da duração do tratamento alcalino e da quantidade de ácido monocloroacético tem um efeito significativo na solubilidade em água, viscosidade e teor de grupo carboximetilo no produto carboximetilado (Latif, Anwar e Noor, 2007). Dessa forma, a reação em suspensão para obtenção da carboximetilcelulose permite que, mediante estabelecimento de formulações e condições de processo diferenciadas, diferentes tipos de CMC sejam obtidas (Denver Especialidades Químicas Ltda., 2015).

2.2.1.1.2 Propriedades da Carboximetilcelulose

As várias propriedades e aplicações da carboximetilcelulose dependem de quatro fatores: peso molecular do polímero, número médio de grupo carboximetila por unidade de anidroglicose, distribuição de substituintes carboximetila ao longo das cadeias do polímero e pureza do produto (Caraschi e Campana Filho, 1999; Ruzene *et al.*, 2007; Singh e Khatri, 2012; Ali, Atta e Senna, 2015; Barboza Filho, 2015).

O grau de polimerização refere-se ao número de unidades monoméricas presentes na molécula do polímero (Fernandes e Lona, 2004). O peso molecular médio da carboximetilcelulose sódica é determinado pelo comprimento médio da sua

cadeia e pelo seu grau de substituição (Shah *et al.*,1981). O DP de um derivado de celulose, como a CMC, pode ser determinado por vários métodos físicos, como medidas de viscosidade intrínseca e dispersão de luz (Varshney e Naithani, 2011). A viscosidade das dispersões de carboximetilcelulose aumenta à medida que o peso molecular aumenta e, assim, é utilizada como uma medida do grau de polimerização (Shah *et al.*,1981).

Como a viscosidade é determinada em grande parte pelo comprimento das moléculas de polímero, uma grande variedade de CMCs comerciais com diferentes viscosidades estão disponíveis. Os pesos moleculares variam de 40.000 a 1.000.000 (Feddersen e Thorp, 1993).

Embora a CMC seja mais resistente ao ataque microbiológico do que a maioria das outras gomas solúveis em água, suas soluções não são imunes. As soluções podem ser armazenadas à temperatura ambiente por períodos indefinidos sem perda de viscosidade, desde que permaneçam assépticas (Feddersen e Thorp, 1993).

O comportamento reológico das dispersões de CMC é influenciado significativamente pelo tipo de CMC (diferenciado pelo grau de polimerização, grau de substituição, uniformidade de substituição e pureza do polímero), temperatura e particularmente concentração (Pilizota, Subaric e Lovric, 1996).

A viscosidade máxima e a melhor estabilidade da carboximetilcelulose de sódio ocorrem a pH 7-9 e em pH > 10 ocorre uma ligeira diminuição na viscosidade, além disso, em pH \leq 2 ocorre eventualmente insolubilidade. Devido à natureza polar do grupo carboxílico, a carboximetilcelulose sódica é solúvel em água quente e fria (Panda, 2002). A viscosidade das soluções de CMC depende da temperatura, diminuindo à medida que a temperatura aumenta, mas mudanças permanentes não ocorrem a menos que as soluções sejam mantidas a altas temperaturas por longos períodos de tempo, condição na qual ocorre a degradação do polímero (Thomas, 1982; Feddersen e Thorp, 1993; Panda, 2002).

As moléculas de CMC em baixas concentrações apresentam-se na maior parte em conformação estendida em função da repulsão eletrostática distribuída ao longo da cadeia principal do polímero, no entanto, com o aumento da concentração,

as moléculas se enovelam, ocorrendo o emaranhamento conduzindo a formação de um gel termoreversível (Coutinho, 2013).

O grau de substituição é definido como o número médio de grupos hidroxílicos por monômero substituídos por grupos $-\text{CH}_2\text{COO}^-$. Cada unidade básica de glicose anidra ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) na estrutura da celulose tem três grupos hidroxílicos ($-\text{OH}$) localizados nas posições 2, 3 e 6 capazes de reagir com o monocloroacetato sódico. Assim, teoricamente, poderiam ser substituídos três grupos hidroxílicos por monômero, o que daria um grau de substituição igual a 3 (Acquarone, 1997).

Os produtos industrialmente importantes apresentam graus médios de substituição inseridos em uma faixa relativamente restrita ($0,5 < \text{DS} < 1,5$) e, considerando que são obtidos por reação heterogênea, a distribuição dos substituintes inseridos nas cadeias de celulose não é uniforme e depende da facilidade de acesso dos reagentes aos sítios reativos da macromolécula, sendo uma característica de difícil controle (Acquarone, 1997; Caraschi e Campana Filho, 1999). Numa mesma molécula podem existir regiões mais densamente substituídas que outras. Nas regiões cristalinas, as cadeias estão ordenadas e as interações com reagentes são dificultadas, enquanto que nas regiões amorfas estão os sítios mais reativos da cadeia (Acquarone, 1997).

A solubilidade da CMC é função direta do DS; para DS maiores que 0,45, as CMCs são consideradas solúveis em água. As CMCs comerciais apresentam DS entre 0,7 e 0,8 (Amorim, 2003). O DS pode ser analisado por várias técnicas, incluindo espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN), titulação e cromatografia (Enebro *et al.*, 2007).

A uniformidade de substituição é a regularidade com que os grupos carboximetílicos estão distribuídos na cadeia celulósica. E, a pureza de um polímero, como a carboximetilcelulose sódica, refere-se ao percentual de matéria ativa presente nos produtos comerciais (Barboza Filho, 2015).

O primeiro elemento na preparação de um polímero uniformemente substituído é a preparação de uma celulose alcalina uniforme. A quantidade adequada de hidróxido de sódio deve ser colocada em contato com as fibras de celulose de uma forma que garanta uma distribuição uniforme. Se o cuidado adequado não for tomado na produção de celulose alcalina, nenhuma quantidade posterior desse reagente

permitirá a produção de um produto uniformemente substituído. O cuidado na distribuição detalhada do ácido monocloroacético é menos crítico (Feddersen e Thorp, 1993).

Segundo Enebro *et al.* (2007), ao aplicar enzimas seletivas de celulose, tais como endoglucanases, é possível hidrolisar seletivamente as ligações glicosídicas em celulose nas regiões que contêm poucos ou nenhum grupo carboximetílico. A estrutura química e a concentração dos produtos enzimáticos dependerão da seletividade da enzima e da composição química (por exemplo, DS e distribuição de substituintes) do substrato celulósico. Portanto, a hidrólise seletiva pode servir como uma ferramenta analítica para análise da distribuição de substituintes em CMC.

A uniformidade da derivação também afetará a maneira pela qual a CMC interage com outros componentes da solução, como sais e sólidos. As moléculas mais uniformemente substituídas são mais compatíveis com os sais dissolvidos e mais facilmente defloculam sólidos como partículas de argila (Feddersen e Thorp, 1993).

Debutts, Hudy e Elliott (1957) estudaram as propriedades de fluxo de soluções aquosas de carboximetilcelulose de sódio e classificaram o comportamento reológico como fluxo pseudoplástico, independente do tempo, e como fluxo tixotrópico, dependente do tempo, ambas formas de fluxo não-newtoniano.

As soluções de CMC apresentam pseudoplasticidade porque as moléculas poliméricas tendem a orientar-se na direção do fluxo à medida que a força aplicada (tensão de cisalhamento) é aumentada, desse modo a resistência ao fluxo (viscosidade) diminui. Quando uma força menor é aplicada, a viscosidade aparente (VA) é maior porque a orientação aleatória e o emaranhamento de moléculas não alinhadas provoca uma maior resistência ao fluxo (Feddersen e Thorp, 1993).

Ao traçar o reograma da taxa de cisalhamento versus a tensão de cisalhamento (Figura 8), um fluido newtoniano é representado como uma linha reta passando pela origem e um líquido pseudoplástico, como uma solução de carboximetilcelulose, fornece uma linha curva (Feddersen e Thorp, 1993).

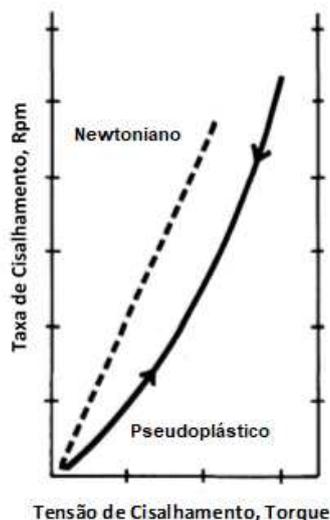


Figura 8 - Taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento para líquidos newtonianos e pseudoplásticos (Adaptado de Feddersen e Thorp, 1993).

A tixotropia é caracterizada por um aumento da viscosidade quando uma solução permanece em repouso por um período de tempo. Em certos casos, a solução pode desenvolver uma força gel ou até mesmo um gel quase sólido. Se for exercido uma tensão de cisalhamento suficiente sobre a solução tixotrópica, a estrutura é quebrada e a viscosidade é reduzida (Feddersen e Thorp, 1993).

O reograma de uma solução tixotrópica mostra um ciclo de histerese quando a taxa de cisalhamento é plotada versus a tensão de cisalhamento (Figura 9). O aumento da tensão de cisalhamento necessário para quebrar a estrutura tixotrópica reduz a resistência ao fluxo (Feddersen e Thorp, 1993).

Segundo Ragheb *et al.* (1991), o grau de tixotropia é representado pela área entre as curvas de fluxo ascendente e descendente e, quando esta área é pequena significa que a solução de CMC apresenta um comportamento mais próximo ao fluxo pseudoplástico.

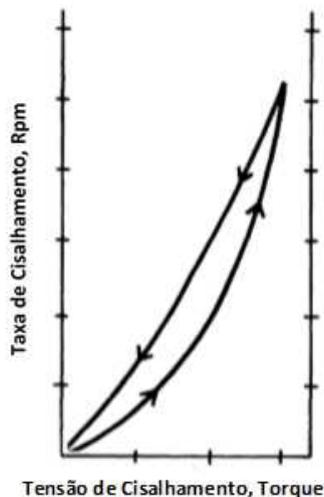


Figura 9 - Fluxo tixotópico (Adaptado de Feddersen e Thorp, 1993).

Se uma solução apresentar resistência ao gel, um “estímulo” é observado no ciclo de histerese (Figura 10). Esse “estímulo” indica a tensão necessária para quebrar a estrutura do gel e fazer com que a solução flua com sua viscosidade aparente normal. Enquanto uma solução pseudoplástica reverte instantaneamente a sua viscosidade em repouso após a remoção do cisalhamento, uma solução de CMC tixotrópica requer tempo para retornar ao seu estado em repouso (Feddersen e Thorp, 1993).

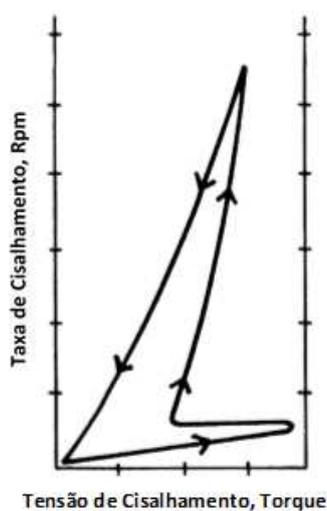


Figura 10 - Fluxo extremamente tixotrópico com força gel (Adaptado de Feddersen e Thorp, 1993).

A tixotropia em soluções de CMC surge devido à presença de pequenas quantidades de resíduos cristalinos não substituídos nesse polímero, que dão origem a micelas franjadas que podem formar centros de reticulação, aprisionando várias quantidades de CMC molecularmente dispersas, efetuando assim a formação de uma estrutura tridimensional (Debutts, Hudy e Elliott, 1957; Feddersen e Thorp, 1993). A Figura 11 ilustra a diferença na aparência entre soluções de CMCs tixotrópica e não tixotrópica.

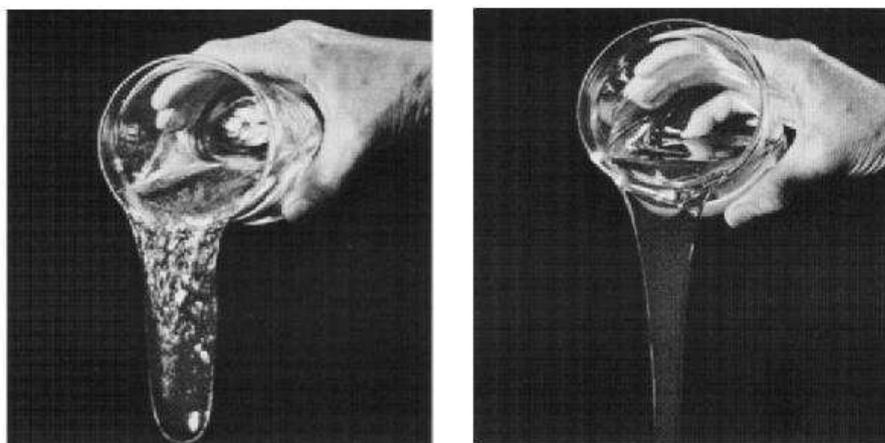


Figura 11 - Solução de CMC à esquerda tixotrópica e à direita não tixotrópica (Adaptado de Feddersen e Thorp, 1993).

Enebro e colaboradores (2007) realizaram um estudo para investigar correlações entre a distribuição de substituintes e as propriedades de fluxo de duas carboximetilceluloses de sódio com composição de monômero semelhante, mas com diferenças significativas nas propriedades viscoelásticas, que não poderiam ser atribuídas a variações na massa molar média. Os autores concluíram que as amostras de CMC estudadas apresentaram diferenças expressivas na fração de segmentos de celulose não substituídos. Além disso, a CMC com as interações intermoleculares atrativas mais fortes, de acordo com a reometria, também continha a maior fração de segmentos de celulose não substituídos.

Quanto maior o DS e/ou a uniformidade de distribuição, maior a solubilidade em água. Entretanto, as características de solubilidade da CMC podem ser modificadas, resultando em maior ou menor insolubilização na presença de soluções concentradas de ácidos, bases fortes e de sais (Martinez, 1996).

A compatibilidade da CMC em soluções de sal depende do tipo de sal, da quantidade adicionada, do pH da solução, do DS e da uniformidade de substituição dos grupos carboximetila nas cadeias de CMC, e da forma como o sal e a CMC interagem (Feddersen e Thorp, 1993; Acquarone, 1997). O aumento da tolerância ao sal pode ser obtido pela dissolução da CMC antes de adicionar o sal. Adicionar esse polímero seco a uma solução de sal ou dissolver o sal e a goma simultaneamente diminuirá a compatibilidade (Feddersen e Thorp, 1993).

Como regra geral, os cátions monovalentes (como cloreto de sódio e cloreto de potássio) geralmente formam sais solúveis e têm pouco efeito sobre a viscosidade da solução ou outras propriedades (Chatterji e Borchadt, 1981; Feddersen e Thorp, 1993). A viscosidade depende principalmente da ordem de adição da goma e do sal. Se a CMC for completamente dissolvida na água antes da adição do sal, há pouca influência sobre a viscosidade. No entanto, a viscosidade será fortemente afetada se a goma for adicionada a uma solução salina. A viscosidade desenvolvida por uma CMC altamente substituída uniformemente é muito pouco afetada por sais de cátions monovalentes, independentemente da ordem de adição (Feddersen e Thorp, 1993).

Os cátions divalentes (como cloreto de cálcio e cloreto de zinco) são “intermediários” formando soluções turvas com viscosidade reduzida e os cátions trivalentes (como cloreto de alumínio e cloreto de ferro) formam sais insolúveis (Chatterji e Borchadt, 1981; Feddersen e Thorp, 1993; Acquarone, 1997). Geralmente, os cátions divalentes não formarão géis reticulados com a CMC. Os tipos de CMC com alto DS e uniformemente substituídos são apenas ligeiramente afetados por concentrações moderadas de cátions divalentes quando o cátion é adicionado à solução polimérica (Feddersen e Thorp, 1993).

Kulicket *et al.* (1996) investigaram dois conjuntos de amostras de carboximetilcelulose. Um conjunto de amostras foi variado em massa molar, o outro no DS, sendo o grau parcial de substituição aumentado uniformemente nas posições C2, C3 e C6. Os autores verificaram que o comportamento reológico de uma solução aquosa de CMC é influenciado principalmente pela massa molar da CMC dissolvida e sua concentração. O grau de substituição só tem um efeito substancial em termos de aumento da solubilidade. As amostras investigadas não mostraram qualquer melhoria no rendimento de viscosidade quando o DS foi elevado para DS maior que 2. A

preparação de NaCMC altamente substituída não é, portanto, necessária para obter um bom produto a ser utilizado com o objetivo de aumentar a viscosidade de soluções poliméricas. As interações entre NaCMC e eletrólitos com carga iônica mais alta do que NaCl provavelmente exibirão dependências mais fortes em relação ao DS.

2.2.1.1.3 Aplicações da Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose foi preparada pela primeira vez em 1918 e produzida comercialmente no início da década de 1920 no IG Farbenindustrie AG na Alemanha. Desde então, melhorias significativas na tecnologia de processos, na qualidade do produto e na eficiência da produção tem sido feitas. Atualmente, CMCs de diferentes qualidades são aplicadas em muitas áreas da indústria e da vida humana (Tabela 3) (Heinze e Koschella, 2005).

Tabela 3 - Carboximetilcelulose com diferentes graus de pureza e suas aplicações típicas (Adaptado de Heinze e Koschella, 2005).

Qualidade da CMC	Exemplos de Áreas de Aplicação	Teor de CMC (%)
Técnico	Detergentes e flotação na mineração	< 75
Semi-purificado	Fluidos de perfuração de petróleo e gás	75-85
Purificado	Revestimento de papel, engomagem e impressão de têxteis, ligante cerâmico e fluidos de perfuração	> 98
Extra purificado (goma de celulose)	Alimentos, pasta de dente e produtos farmacêuticos	> 99,5

Segundo Benchabane e Bekkour (2008), a CMC é um derivado de celulose com uma variedade de diferentes usos em inúmeras indústrias. Em aplicações cosmética e farmacêutica, esse polímero é usado em vários produtos, como em

formulações de cremes e loções por exemplo, devido as suas propriedades de ligação, espessamento e estabilização. A CMC também é usada na indústria têxtil como um agente de revestimento, em tintas adesivas e de impressão e em cores de revestimento para a indústria de papel.

A CMC de grau alimentar é amplamente utilizada devido à sua capacidade de viscosificar a água, atuar como aglutinante de umidade, dissolver-se rapidamente em sistemas aquosos quentes e frios e texturizar uma ampla gama de produtos alimentares como iogurtes, molhos, sorvetes, pães, bolos e empanados (Feddersen e Thorp, 1993; Denver Especialidades Químicas Ltda., 2015).

O desempenho da CMC na sua capacidade de dispersar argilas e outros sólidos minerais presentes na fase aquosa e evitar a perda de líquido do fluido de perfuração para a formação porosa e permeável adjacente é incomparável com outros aditivos químicos utilizados em fluidos. Esta propriedade de controle de "perda de água" resultou no crescente uso da CMC na atividade de perfuração de poços de petróleo (Feddersen e Thorp, 1993).

2.3 Uso da Carboximetilcelulose em Fluidos de Perfuração

Vários tipos de materiais são usados para controlar a perda de filtrado em fluidos de perfuração. Basicamente, esses materiais reduzem a perda de fluido indiretamente, atuando sobre os sólidos argilosos e/ou minerais presentes no fluido ou diretamente, agindo como um espessante. Na maioria dos casos, eles afetam as propriedades de fluxo, bem como a perda de fluidos para formação (Annis e Smith, 1974).

A escolha de polímeros com aplicações na indústria petrolífera depende das características estruturais e conformacionais e da massa molar dessas substâncias, que permitem a associação de suas propriedades com as propriedades dos outros aditivos (Dias, Souza e Lucas, 2015).

Dos derivados de celulose, a carboximetilcelulose de sódio foi a primeira a ser usada no fluido de perfuração, pela Phillips Petroleum Co., em torno de 1944, em um poço no Oklahoma Panhandle. Um pouco mais tarde, a grande utilidade do produto foi estabelecida nos poços do Leste do Texas e na Costa do Golfo (Darley e Gray,

1988). No Brasil, a CMC vem sendo utilizada desde a década de 70 e os excelentes resultados de produtividade dos poços fizeram deste aditivo a mais nobre matéria-prima dos fluidos de perfuração (Amorim, 2003).

Nos fluidos de perfuração, é apropriado utilizar a CMC para aumentar a viscosidade, controlar as perdas de fluido e manter as propriedades de fluxo adequado em condições de pressão e temperaturas variáveis de acordo com o tipo de reservatório de petróleo e gás (Benchabane e Bekkour, 2008). A Figura 12 exemplifica a capacidade de CMCs com diferentes graus de substituição em reduzir a perda de líquido do fluido de perfuração para a formação rochosa circundante quando adicionadas em concentrações crescentes a um fluido aquoso salgado saturado (Feddersen e Thorp, 1993).

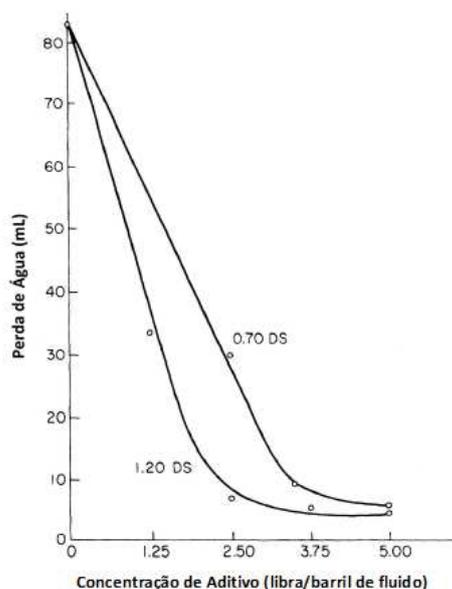


Figura 12 - Efeito da concentração de CMCs na perda de água de um fluido de água salgada saturada (Adaptado de Feddersen e Thorp, 1993).

O ganho de viscosidade deve-se à hidratação do polímero; o grupo carboximetílico ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COONa}$), quando em solução aquosa, libera o íon Na^+ tornando-se aniônico e livre para hidratar-se. Desta forma, moléculas de água são adsorvidas às cadeias do polímero, que adquirem uma conformação alongada e elevam a viscosidade do sistema. Esta solubilidade ocorre em pHs entre 8,5 e 9,5, condição necessária para ionizar o grupo carboximetílico e tornar o polímero solúvel.

Em meios ácidos, o grupo carboximetílico retorna a sua forma carboxila e o polímero perde em solubilidade (Amorim, 2003).

À medida que a salinidade da água aumenta, torna-se mais difícil hidratar e expandir a molécula de CMC, sendo necessário um cisalhamento da mistura extremamente alto. Em salinidades superiores a 50.000mg/L de cloretos, a CMC torna-se rapidamente menos eficaz como agente de controle de perda de fluidos. Também torna-se ineficaz nas concentrações de cálcio acima de 100mg/L (Annis e Smith, 1974).

A redução de filtrado e da espessura do reboco com o uso da CMC é alcançada através da formação de uma película polimérica ao redor das partículas de minerais, estabilizando-as e mantendo-as dispersas no meio líquido (Amorim, 2003). Os mecanismos de estabilização eletrostática, estérica e a combinação desses mecanismos (estabilização eletroestérica) além da interação ácido-base, descritos a seguir, são utilizados para explicar a adsorção de polímeros iônicos em superfícies minerais.

A adsorção de polímeros na superfície de sólidos dispersos em solução aquosa conduz a formação de uma camada protetora em torno das partículas sólidas, e, uma vez que estas camadas adsorvidas são hidrofílicas, interagem fortemente com a água através de ligações de hidrogênio e, assim, evitam que as partículas com tais camadas adsorvidas, suspensas em água, se agreguem. Alguns polímeros iônicos, como a carboximetilcelulose, podem proporcionar a combinação dos mecanismos de estabilização estérica e eletrostática, como mostra a Figura 13 (c) (Laskowski, Liu e O'connor, 2007).

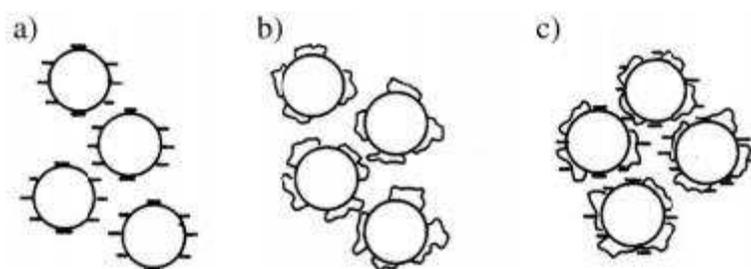


Figura 13 - Estabilização de suspensões de minerais: (a) eletrostática; (b) estérica e (c) combinação de estabilização estérica e eletrostática (Laskowski, Liu e O'connor, 2007).

Segundo Oliveira *et al.* (2000), a estabilização eletrostática ocorre como consequência da repulsão entre as cadeias do polímero adsorvidas às superfícies das partículas de argila, enquanto que, a estabilização estérica ocorre quando as partículas são recobertas com uma camada de polímero de cadeia molecular suficientemente longa para dificultar, por impedimento físico, que as partículas se aproximem da região de forte atuação das forças de *Van der Waals*.

Uma das principais vantagens da estabilização estérica sobre estabilização eletrostática é a sua relativa insensibilidade à presença de eletrólitos. Baixas quantidades de eletrólito podem induzir a floculação das partículas, a menos que essas estejam protegidas pela presença de polímeros unidos às suas superfícies (Luckham e Rossi, 1999).

Na estabilização eletroestérica, as forças de repulsão são originárias da adsorção específica de polieletrólitos na superfície das partículas. Os íons provenientes da dissociação dos grupos ionizáveis dos polieletrólitos somam ao efeito estérico uma barreira eletrostática e, desta forma, além de produzirem uma película que impede a aglomeração do sistema pelo aumento da distância mínima de separação entre as partículas, também estabilizam as suspensões pela interação de caráter elétrico entre as cadeias carregadas (Oliveira *et al.*, 2000).

Os polissacarídeos adsorvem nos minerais através de interações com espécies metálicas hidroxiladas que estão presentes nas superfícies minerais. A natureza dessas interações pode ser classificada como uma interação ácido-base, com os polissacarídeos se comportando como um ácido. Assim, superfícies minerais fortemente básicas terão uma forte interação ácido-base com os polissacarídeos revelando uma interação química, enquanto uma superfície mineral fortemente ácida terá uma fraca interação ácido-base com os polissacarídeos revelando uma ligação de hidrogênio (Laskowski, Liu e O'connor, 2007).

A interação ácido-base é uma hipótese. Se a mesma for válida, a adsorção de polissacarídeos dependerá dos estados de valência, raios iônicos e números de coordenação dos íons metálicos presentes nas superfícies minerais. Essas características contribuem para a basicidade dos grupos hidroxílicos, que por sua vez ditam a interação com os polissacarídeos (Liu, Zhang e Laskowski, 2000).

A CMC, como outros aditivos orgânicos, possui uma variação de tempo de degradação térmica que dificulta a identificação de uma temperatura de degradação. À medida que a temperatura aumenta acima de aproximadamente 121°C, a taxa de degradação acelera muito até que a degradação quase completa seja alcançada em 16h a aproximadamente 149°C. O controle de perda de fluido em temperaturas acima de aproximadamente 121°C deve ser considerado apenas como controle de curto prazo (Annis e Smith, 1974).

2.4 Processo de Filtração Desenvolvido pelos Fluidos de Perfuração

O processo de filtração desenvolvido por fluidos de perfuração é composto por dois períodos distintos: o primeiro período (chamado de jato de lama ou *spurt loss* (SPL)) corresponde aos primeiros minutos de filtração e caracteriza-se por uma rápida invasão de filtrado (fluido que subsequentemente penetra na formação) no meio poroso. Durante este período há uma deposição progressiva dessas partículas no meio poroso da formação criando um reboco interno nos primeiros centímetros invadidos da mesma e a taxa de invasão decresce rapidamente; quando este reboco interno está completamente formado a maior parte das partículas sólidas é retida fora da formação criando geralmente um fino reboco externo, que controla principalmente a taxa de invasão de filtrado, caracterizando assim o segundo período do processo de filtração (Herzhaft *et al.*, 2001; Ding *et al.*, 2004; Caenn, Darley e Gray, 2011).

No poço, devido à erosão causada pelo fluido e ao desgaste mecânico causado pela coluna de perfuração, a filtração é dinâmica durante a perfuração; entretanto, ela é estática durante as manobras. A taxa de filtração e o aumento da espessura do reboco dependem do fato de a superfície do reboco estar ou não sujeita à erosão mecânica ou por fluido durante o processo de filtração. Quando o fluido está estático, o volume de filtrado (VF) e a espessura do reboco aumentam proporcionalmente com a raiz quadrada do tempo. Sob condições dinâmicas, a superfície do reboco está sujeita à erosão a uma taxa constante e, quando a taxa de crescimento do reboco torna-se igual à taxa de erosão, a espessura do reboco e taxa de filtração permanecem constantes (Caenn, Darley e Gray, 2011).

Um regime de fluxo em estado estacionário, caracterizado por uma taxa de invasão de filtrado constante e uma espessura constante de reboco, é geralmente observado, como ilustrado esquematicamente na Figura 14 (Ding *et al.*, 2004).

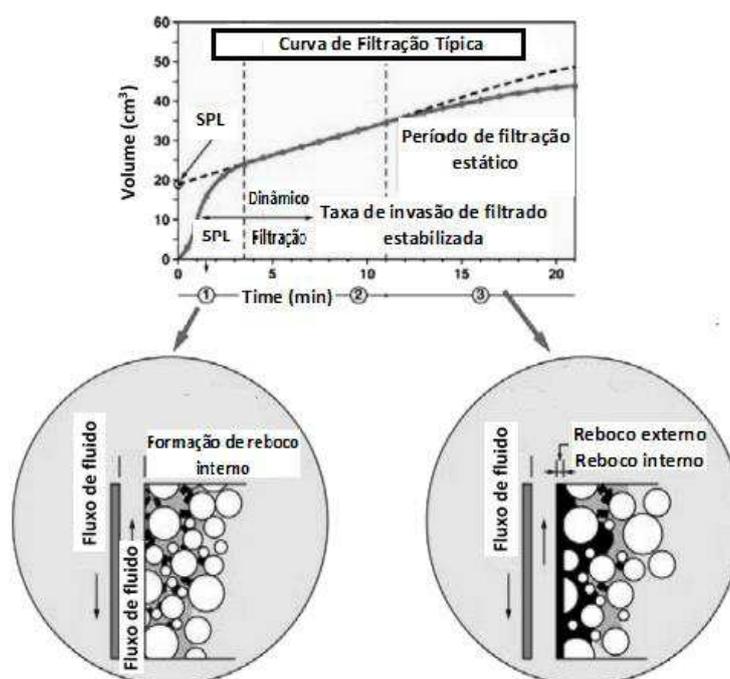


Figura 14 - Invasão de fluidos de perfuração e formação do reboco (Adaptado de Ding *et al.*, 2004).

Barkman e Davidson (1972) mostraram três curvas de volume de filtrado versus a raiz quadrada do tempo. De acordo com os experimentos três tipos de forma de curva de filtração foram obtidos e são apresentadas na Figura 15 (a; b; c). A forma característica de cada curva dependerá das propriedades dos sólidos em suspensão e do comportamento do fluido quando submetido a condições variáveis de pressão e temperatura durante a filtração.

Quando as partículas em suspensão são maiores do que os poros do meio filtrante, nenhuma invasão ocorre, ou seja, não ocorre *spurt loss*, e a curva obtida é semelhante a apresentada na Figura 15 (a). A interceptação da porção linear no tempo zero é negativa. Quando os sólidos suspensos são muito menores do que os poros do meio filtrante, a invasão ocorre pelo menos durante o início do teste reproduzindo um *spurt loss* significativo. Obteve-se então um resultado positivo de interceptação,

como mostrado na Figura 15 (b). O terceiro tipo de curva, que possui uma forma de “S” característica, também pode ocorrer em algumas circunstâncias, como mostrado na Figura 15 (c) (Barkman e Davidson, 1972).

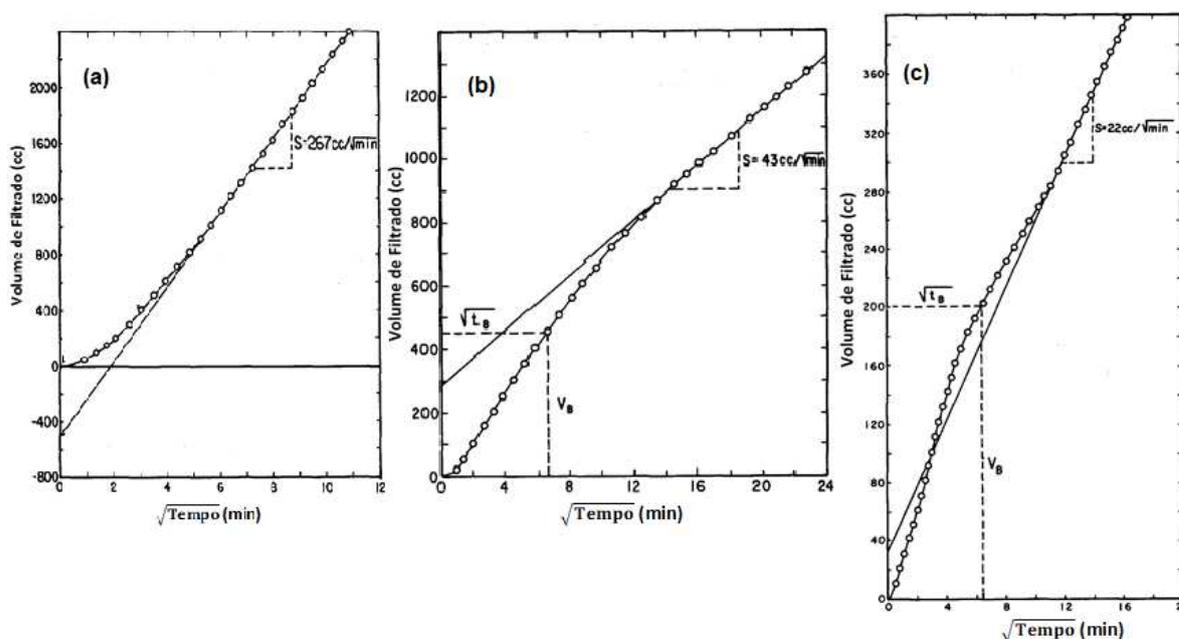


Figura 15 - Curvas de volume de filtrado versus raiz quadrada do tempo (Adaptado de Barkman e Davidson, 1972).

A capacidade do fluido de selar formações permeáveis expostas pela broca com um reboco fino de baixa permeabilidade é outro requisito importante para a completação bem-sucedida do poço. Como a pressão da coluna de fluido precisa ser maior do que a pressão de poros da formação, a fim de impedir o influxo dos fluidos da formação, o fluido invadiria continuamente as formações permeáveis se um reboco não fosse formado (Caenn, Darley e Gray, 2011).

O controle da perda de filtrado é um parâmetro muito importante no processo de construção de um poço de petróleo, sendo alcançado a partir do aumento da viscosidade do fluido e do uso de aditivos chamados de controladores de filtrado que contribuem para a formação do reboco interno/externo (Aston *et al.*, 2002; Khan *et al.*, 2004).

A perda de fluido e o comportamento do reboco podem influenciar aspectos como estabilidade do poço, prisão diferencial, processos de recuperação de óleo e

danos à formação produtora. Como resultado, o controle dos parâmetros de filtração (filtrado e reboco) é importante tanto para o desempenho da perfuração quanto para a produtividade do poço (Aston *et al.*, 2002).

As medidas de filtração estática e espessura do reboco são essenciais para o controle e tratamento do fluido de perfuração. Essas características são influenciadas pela natureza e quantidade de sólidos no fluido e sua interação física e química com os demais aditivos presente na fase contínua do fluido (Hamida, Kuru e Pickard, 2010).

2.5 Produção Científica Baseada na Utilização de Carboximetilcelulose como Redutor de Filtrado

A eterificação da celulose através da carboximetilação é uma das rotas adotadas mais importante para a funcionalização desse polissacarídeo. Combinações de variáveis como grau de polimerização, grau de substituição, uniformidade de substituição e pureza produzem uma grande variedade de tipos de celuloses modificadas, como a carboximetilcelulose, com propriedades diferentes e aplicações tecnológicas específicas (Acquarone, 1997; Barboza Filho, 2015). O estudo das propriedades físico-químicas da carboximetilcelulose e avaliação técnica torna possível a seleção desse polímero modificado para desempenhar com eficiência o controle do filtrado em fluidos de perfuração, tão desejado durante a perfuração de poços de petróleo.

Apesar da importância do estudo das propriedades físico-químicas da carboximetilcelulose e sua relação com o desempenho do fluido de perfuração durante o mecanismo de filtração, nota-se que pouca pesquisa tem sido divulgada no setor acadêmico. Paralelamente a isso, constata-se que a grande maioria dos trabalhos sintetizam a carboximetilcelulose e propõe uma aplicação específica para a mesma, sem que haja um estudo mais aprofundado baseado na avaliação desse polímero em normas estabelecidas pelos diferentes órgãos como do setor petrolífero, que visam a aprovação do polímero modificado para determinado uso. Na sequência, são apresentados alguns estudos relacionados ao objetivo dessa pesquisa.

Heinle, Shah e Glass (1986) estudaram a adsorção de vários polissacarídeos em montmorilonita peptizada e a influência desses polissacarídeos nas propriedades

de controle de filtração de fluidos de perfuração argilosos modificados com esses polímeros solúveis em função do aumento da salinidade da solução. Os autores observaram que com o aumento do grau de substituição (0,99 a 1,46), a CMC é mais eficaz no controle da perda do filtrado, provavelmente devido aos laços prolongados de segmentos poliméricos carregados anionicamente e ao aumento da hidrofiliabilidade que esses segmentos proporcionam.

Hughes, Jones e Houwen (1993) realizaram um estudo cujo objetivo era estabelecer a influência do peso molecular e da densidade de carga (grau de substituição) de uma série de amostras de CMCs (celulose polianiónica (PAC), carboximetilcelulose de baixa viscosidade (CMC BV), carboximetilcelulose de média viscosidade (CMC MV) e carboximetilcelulose de alta viscosidade (CMC AV)), anteriormente caracterizadas, na reologia e perda de filtrado de fluidos de perfuração aquosos contendo água, bentonita e CMC. Os autores concluíram que a perda de filtrado em fluidos de bentonita/polímero, nos quais a força iônica é igual a zero é independente do peso molecular médio ou grau de substituição do polímero nas faixas de 5 a 25×10^4 g/mol e 0,7 a 1,0, respectivamente; a perda de filtrado, no entanto, depende da concentração de polímero, o qual sugere que a dependência dessa propriedade em relação ao peso molecular seria observada para pesos moleculares < 50.000 g/mol; quando S aumenta para 0,5M, o fluido formulado com bentonita/PAC apresenta um menor filtrado do que o fluido equivalente em $S = 0$. Similarmente, a perda de fluido em $S = 0,5$ M é menor para a CMC LV em concentrações > 5 g/L, em concentrações de polímero mais baixas, a perda de fluido é maior em comparação ao fluido contendo CMC LV em $S = 0$.

Alaskari e Teymoori (2007) realizaram uma investigação experimental sobre os efeitos da concentração de polímero, salinidade, temperatura e do pH nas propriedades reológicas e de filtração de fluidos de perfuração aquosos. Alguns dos resultados significativos observados neste estudo foram: (i) a CMC HV teve um efeito considerável no controle de filtração e um pequeno aumento na sua concentração causou um crescimento considerável na viscosidade do fluido; (ii) o efeito da salinidade no fluido formulado com a goma xantana (polímero XC) é insignificante em comparação com o fluido contendo CMC HV. Para esse último fluido, em altas salinidades, as propriedades reológicas diminuíram acentuadamente; (iii) outro efeito

da salinidade foi o aumento do volume de filtrado, provavelmente devido a hidratação da argila, que diminuiu rapidamente com o aumento da concentração de sal no fluido; (iv) o aumento da temperatura levou a uma diminuição da viscosidade da fase líquida dos fluidos de perfuração que, por sua vez, aumentou o volume de perda de fluido; (v) o aumento do pH conduziu a uma diminuição no volume de perda de filtrado, provavelmente devido ao aumento da viscosidade dos fluidos de perfuração aditivados com CMC BV, CMC HV e amido verde e de milho.

Amorim e colaboradores (2007) realizaram um estudo para avaliar a influência da força iônica nas viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e, no VF de suspensões de bentonita sódica tratadas com polímeros. A argila foi dispersa em água de diferentes forças iônicas ($S = 0,0; 0,015; 0,030$ e $0,045M$) seguido da adição de polímero. Foram estudadas três amostras de polímero (CMC BV, PAC e poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM)). Os autores obtiveram as seguintes conclusões: o tratamento polimérico alterou as viscosidades e o volume de filtrado das suspensões de bentonita, levando ao desenvolvimento de estruturas com diferentes graus de floculação, a HPAM atuou como floculante e, a CMC BV e PAC como defloculantes. Além disto, os autores observaram que as viscosidades aparente e plástica e o volume de filtrado das suspensões de bentonita tratadas com CMC BV foram apenas ligeiramente afetadas pelo aumento da salinidade.

Safi *et al.* (2015) utilizaram dois tipos de polímeros (CMC HV e celulose polianiónica de baixa viscosidade (PAC UL)) na formulação de fluidos de perfuração aquosos para comparar seus efeitos nas propriedades físico-químicas dos mesmos. Foi observado que o filtrado do fluido contendo PAC UL diminuiu significativamente de 13,6 para 6mL e depois estabilizou em 6mL a uma concentração de 8g/L. Foi verificado também, que o filtrado foi significativamente diminuído de 13-6,5mL e depois estabilizou em 6mL, quando a CMC HV foi adicionada ao fluido a uma concentração de 12g/L. De acordo com esses resultados, pode-se confirmar que a baixa massa molar da PAC UL foi determinante no maior controle do filtrado em relação a CMC HV.

Lima (2016) sintetizou a carboximetilcelulose proveniente da celulose do bagaço da cana de açúcar e utilizou esse éter de celulose como aditivo na formulação de fluidos de perfuração de poços de petróleo a fim de avaliar as propriedades

reológicas e de filtração dos mesmos. De acordo com os resultados obtidos no viscosímetro e filtro-prensa, os autores observaram que ambos os fluidos aquosos formulados com CMC comercial e CMC sintetizada apresentaram um perfil reológico semelhante como de um fluido não newtoniano com características pseudoplásticas e a amostra sintetizada apresentou um controle de filtrado um pouco maior (11,9mL) em relação à amostra comercial (10,1mL), resultado esse provavelmente justificado pelas condições de síntese (temperatura, tempo reacional e massa de ácido monocloroacético) adotadas para o preparo da carboximetilcelulose.

Madruga (2016) realizou um estudo a fim de analisar o comportamento reológico da kappa-carragenana (KC) e da CMC em solução, variando a força iônica e pH, frente à adição de íons monovalentes e bivalentes, como Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , e variando a temperatura, bem como avaliar as propriedades reológicas e de filtração de fluidos aquosos à base de KC e CMC com concentrações variáveis de sais ou bases. A partir dos estudos realizados o autor concluiu que: as soluções poliméricas de KC são menos sensíveis a salinidade e a temperatura que as soluções de CMC, em 25 °C e 55 °C; a adição de íons monovalentes tende a blindar as cargas da CMC, causando uma diminuição em sua viscosidade e, por consequência, um aumento de seu volume de filtrado, diferentemente da KC, que em pH alcalino, tende a se manter em dupla-hélice na presença dos íons, o que mantém a sua viscosidade e controla a filtração por estabilização do reboco formado; a adição de íons bivalentes ocasiona uma diminuição da viscosidade dos fluidos a base de CMC, associado a um aumento no volume de filtrado, por formar um reboco mais permeável, devido aos cátions bivalentes formarem ligações iônicas entre as cadeias de CMC, unindo-as; para ambos fluidos formulados, o aumento do pH acima de 12 resultou numa diminuição da viscosidade e aumento do volume de filtrado, devido a degradação alcalina que resulta em diminuição dos grupos funcionais e aumento da sensibilidade em meio salino para a KC e CMC.

Luz, Fagundes e Balaban (2017) realizaram um estudo para avaliar a influência da goma xantana (GX) e CMC no processo de filtração de fluidos poliméricos e o comportamento dos fluidos após adição de calcita (carbonato de cálcio). Foram preparados dezesseis fluidos de perfuração com a mesma concentração de goma xantana, porém com diferentes salinidades (NaCl - 0; 0,17;

0,34 e 0,51 mol.L⁻¹) e, com ou sem CMC e calcita em concentrações constantes. Os resultados indicaram que a contribuição da GX como viscosificante não é suficiente para controlar eficientemente a filtração do fluido mesmo na presença de calcita. Entretanto, a adição de CMC e calcita aos fluidos salinos contendo GX aumentou a viscosidade e diminuiu significativamente a perda de filtrado. Este resultado foi atribuído a interações sinérgicas entre a GX, CMC e calcita.

Diante do exposto, foi verificado que a carboximetilcelulose é um polímero linear aniônico usado como agente redutor de filtrado e viscosificante em fluidos de perfuração aquosos (Amorim *et al.*, 2002; Alsabagh *et al.*, 2014; Nwosu e Ewulonu, 2014; Fagundes *et al.*, 2015; Saboori *et al.*, 2018). Existem várias características que influenciam as propriedades de filtração dos fluidos aditivados com esse polímero além da viscosidade e do grau de substituição, como taxa de cisalhamento, temperatura, concentração, sais e uniformidade de substituição. Essa última característica apesar de influenciar de forma considerável o comportamento da carboximetilcelulose em fluidos contendo eletrólitos praticamente não recebeu a atenção necessária em estudos divulgados na literatura, apesar da mesma ser considerada um dos parâmetros determinantes para aprovação ou reprovação do produto polimérico para aplicabilidade como redutor de filtrado em fluidos utilizados na exploração e produção de poços de petróleo. Dessa forma, em virtude da carboximetilcelulose ser um aditivo promissor por apresentar características que o confere grande versatilidade físico-química na indústria do petróleo é indicado a realização do presente estudo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foram estudadas 12 amostras de carboximetilcelulose obtidas a partir da polpa de eucalipto denominadas de CMC1 a CMC12.

3.2 Métodos

Para uma melhor compreensão, a metodologia deste estudo foi dividida em três etapas, conforme apresentado no fluxograma (Figura 16) e nos itens 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3.

3.2.1 Primeira Etapa: Caracterização das Amostras de Carboximetilcelulose

A caracterização das amostras de carboximetilcelulose teve como objetivo conhecer as propriedades físico-químicas desses polímeros e permitir a correlação dessas propriedades com os resultados obtidos a partir da avaliação técnica das CMCs nas normas PE-2POC-00727-0 e API *Specification* 13A e, também a partir da avaliação das CMCs como redutor de filtrado em fluidos poliméricos constantes nos itens 3.2.2 e 3.2.3, respectivamente.

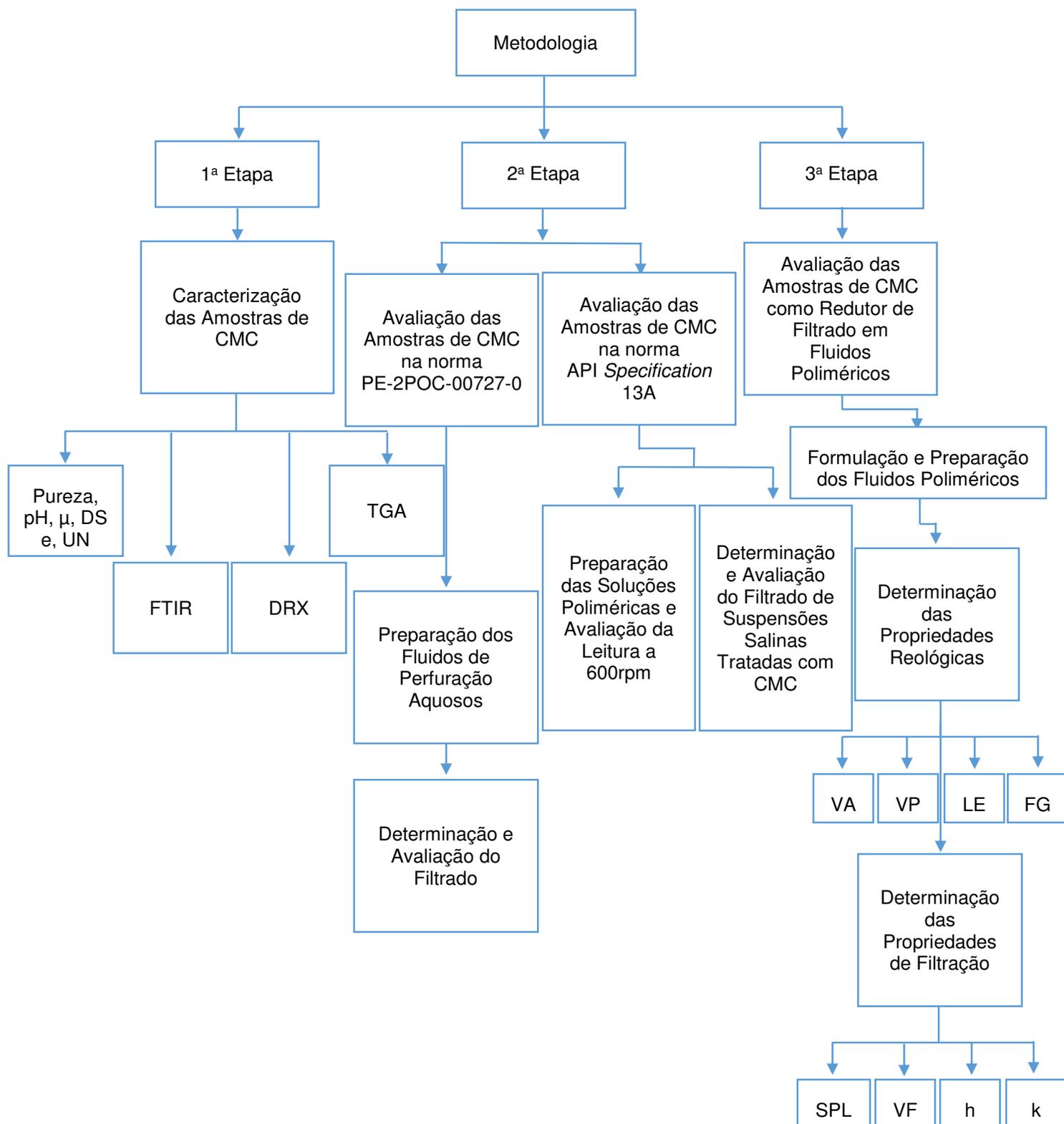


Figura 16 - Fluxograma com as etapas realizadas.

3.2.1.1 Determinação da Pureza, do Potencial Hidrogeniônico, da Viscosidade, do Grau de Substituição e Classificação do Comportamento Reológico quanto à Uniformidade de Substituição

As determinações da pureza, do potencial hidrogeniônico, da viscosidade (viscosidade *Brookfield* LVF a 30rpm, pino 1 – solução aquosa a 2% em base seca) e do grau de substituição das amostras de carboximetilcelulose foram realizadas com base na norma D1439-03 (*American Society for Testing and Materials*, 2003) e procedimentos internos de laboratório adotados pela Empresa Denver Especialidades Químicas, a qual realizou esses ensaios.

A classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição das amostras de carboximetilcelulose foi realizada com base na norma D1439-03 (*American Society for Testing and Materials*, 2003). Foram preparadas soluções contendo 8% de massa do polímero (base seca) em 250mL de água deionizada. Em velocidade baixa (13.000rpm), a massa de CMC foi adicionada à água e permaneceu sob agitação por 5min em agitador mecânico *Hamilton Beach*, modelo 936 (Figura 17). Após o preparo das soluções, estas foram deixadas em repouso por 24h. Passado esse tempo, foi realizada a avaliação visual da aparência das soluções poliméricas possibilitando a classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição das diferentes CMCs. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração – PeFLab/UFCG.

3.2.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras de carboximetilcelulose na forma de pó foram obtidos no Espectrômetro FT-IR da *Bruker* da linha *Vertex 70* na região de 4000 a 400cm⁻¹. Nessa faixa, a radiação infravermelha quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular, sendo possível a identificação de grupos funcionais presentes na estrutura do material e assim observar as modificações na estrutura química do polímero.



Figura 17 - Agitador *Hamilton Beach*.

3.2.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras de carboximetilcelulose foram obtidos em um Difratorômetro de Raios X (*Bruker – D2 Phaser*) utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54184\text{\AA}$), tensão de 30KV, corrente de 10mA, varredura entre 2θ de 5 a 50° e velocidade de varredura de $0,0016^\circ/\text{min}$. O grau de cristalinidade presente nas amostras poliméricas foi determinada com auxílio do *software* EVA *Bruker-AXS* (DIFFRAC.EVA).

Os ensaios de FTIR e DRX foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC/UFMG.

3.2.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)/Análise Termogravimétrica Derivada (DTGA)

As curvas termogravimétricas das amostras de carboximetilcelulose na forma de pó foram obtidas em um aparelho da *Schimadzu Scientific Instruments* modelo DTG-60H, sob atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas no intervalo da temperatura ambiente a 400°C com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de gás nitrogênio de $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e, a massa de amostra utilizada foi de

aproximadamente 13-17mg em cadinho de alumina. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais/UFMG.

3.2.2 Segunda Etapa: Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose nas normas PE-2POC-00727-0 e API *Specification* 13A

A avaliação das amostras de carboximetilcelulose nas normas PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017) e *API Specification* 13A (American Petroleum Institute, 2006) teve como objetivo analisar o desempenho desses polímeros de acordo com os procedimentos adotados por cada norma.

Na norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017) foi verificado quais das CMCs estudadas atenderam as especificações para uso como redutor de filtrado em fluidos de perfuração aquosos e na norma *API Specification* 13A (American Petroleum Institute, 2006) foi realizada a classificação das CMCs quanto ao nível de viscosidade.

Essa etapa também teve como objetivo auxiliar na seleção das amostras de CMC para estudo na Terceira Etapa.

3.2.2.1 Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose na norma PE-2POC-00727-0

A norma PE-2POC-00727-0 especifica as características exigidas para qualificação, aceitação e método de ensaio para avaliação do redutor de filtrado para fluido de perfuração base água na exploração e produção de poços de petróleo, em conformidade com Procedimentos, Diretrizes e Boas Práticas da Petrobras (Petrobras, 2017).

Nesta norma, foram utilizados os seguintes aditivos químicos para formulação dos fluidos aquosos: cloreto de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, hidróxido de sódio, calcário aragonita micronizado, além das 12 amostras de carboximetilcelulose.

Para a avaliação de cada amostra de carboximetilcelulose segundo a norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017) foram preparados 9 fluidos de perfuração

aquosos. Na Tabela 4 estão apresentados os aditivos e suas respectivas concentrações utilizados na formulação dos fluidos.

Para a preparação dos fluidos, os aditivos foram adicionados de acordo com as concentrações e ordem apresentadas na Tabela 4. Em velocidade baixa (13.000rpm), os sais e a base foram adicionados à água deionizada e permaneceram sob agitação por 15min em agitador *Hamilton Beach*. Em seguida, foi adicionada a CMC na dispersão preparada, por 1min, agitando por mais 4min em velocidade baixa. Por fim, foi adicionado o calcário a dispersão, contendo a água, os sais, a base e a CMC, prolongando a agitação por 1min em velocidade baixa (Petrobras, 2017).

Tabela 4 - Aditivos e suas respectivas concentrações utilizados na formulação dos fluidos aquosos (Petrobras, 2017).

Aditivos	Concentrações (g/350mL de água)
NaCl	21
CaCl ₂	0,07
MgCl ₂	0,028
NaOH	1
CMC	5
CaCO ₃	40

Após o preparo do fluido, o mesmo foi vertido imediatamente para a célula do filtro-prensa API (Figura 18) e deixado em repouso por 15min (tempo considerado entre o final da agitação e o início da filtração). Após esse tempo de repouso foi aplicado imediatamente uma pressão de $345 \pm 35\text{kPa}$ ($50 \pm 5\text{psi}$). A pressão foi mantida durante 30min e ao final desse tempo todo o filtrado contido na proveta de 25mL foi recolhido para análise baseando-se nos valores matemáticos (filtrado médio, desvio padrão e incerteza) calculados a partir das Equações 2, 3 e 4 respectivamente e, em requisitos (Tabela 5) exigidos pela norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017).



Figura 18 - Filtro-prensa API.

A média aritmética simples dos volumes de filtrado para os 9 ensaios executados foi calculada de acordo da Equação 2:

$$V_f = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^9 V_{fi} \quad (2)$$

Onde: i = subscrito que identifica cada ensaio.

O desvio padrão foi calculado de acordo com a Equação 3:

$$\delta_v = \sqrt{\sum_{i=1}^9 \frac{(V_{fi} - V_f)^2}{(n-1)}} \quad (3)$$

Onde: δ_v = desvio padrão dos volumes de filtrado;

V_{fi} = volume de filtrado de cada ensaio;

V_f = volume de filtrado médio;

n = número de ensaios = 9.

A incerteza foi calculada de acordo com a Equação 4:

$$U(V_f) = \frac{2,366 \times \delta_v}{3} \quad (4)$$

Onde: $U(V_f)$ = incerteza da medida do volume de filtrado.

Tabela 5 - Requisitos da norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017).

Filtrado (mL)	Método Estatístico	Requisitos (Máximo)
	Média aritmética simples	10
Incerteza	2	

3.2.2.2 Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose na norma API *Specification 13A*

A norma API *Specification 13A* avalia CMCs de baixa viscosidade de grau técnico (CMC-BVT) de acordo com as especificações físicas apresentadas na Tabela 6 (*American Petroleum Institute, 2006*).

Tabela 6 - Especificações físicas da CMC BVT (*American Petroleum Institute, 2006*).

Parâmetro de Teste	Especificação
Presença de amido ou derivados de amido	Isento
<hr/>	
Propriedades da solução e suspensão	
<hr/>	
Leitura do dial do viscosímetro a 600rpm	Máximo de 90
Volume de filtrado, cm ³	Máximo de 10

*A medida é realizada até o dial do viscosímetro estabilizar.

Após o ensaio de caracterização para determinação da pureza das amostras de CMC estudadas (Etapa 1), foi verificado que todas as amostras apresentam grau extra purificado (pureza > 99,5%) conforme dados apresentados na Tabela 3 (Heinze e Koschella, 2005).

A norma API *Specification 13A*, supracitada, embora não seja aplicada para amostras de CMCs de elevada pureza, foi utilizada neste estudo visto que é a única norma internacional que abrange materiais como a CMC de baixa viscosidade para uso em fluidos de perfuração de petróleo e gás natural.

Importante ressaltar que na Europa e nos Estados Unidos qualquer CMC com pureza abaixo de 99,5% é via de regra classificada como de grau técnico, enquanto que no Brasil, a CMC de grau técnico é aquela que apresenta grau de pureza inferior a 75% (Heinze e Koschella, 2005; Barboza Filho, 2017). Essas diferenças, aliadas ao exposto acima, justificam o uso da norma *American Petroleum Institute* (API) nesta pesquisa.

Nesta norma, foram utilizados os seguintes aditivos: argila de avaliação padrão API, cloreto de sódio (CAS N° 7647-14-5), bicarbonato de sódio (CAS N° 144-55-8), além das 12 amostras de carboximetilcelulose.

Para que as amostras de CMC sejam aprovadas na norma API *Specification* 13A é necessário que essas estejam isentas de amido ou derivados de amido. Portanto, uma determinação qualitativa de amido deve ser realizada antes de proceder com o teste de desempenho da CMC (*American Petroleum Institute*, 2006). Essa determinação não foi realizada, pois as amostras estudadas foram sintetizadas exclusivamente para esta pesquisa e vieram acompanhadas de certificado de qualidade que garante que são isentas de amido ou derivados.

Foram preparadas soluções contendo 10,5g de CMC em 350mL de água deionizada. A uma taxa uniforme (13.000rpm), a massa de CMC foi adicionada à água ao longo de um intervalo de tempo de cerca de 60s no agitador *Hamilton Beach*. Depois de agitar 5min, o copo contendo a solução polimérica foi retirado do agitador e os lados internos foram raspados com uma espátula para remover qualquer resíduo de amostra que estivesse aderido às paredes do copo. Após esse passo, o copo foi devolvido até que o tempo de mistura total da solução completasse 20min sob velocidade de 17.000rpm. Depois do preparo da solução, a mesma permaneceu em repouso durante $2h \pm 5min$ num recipiente coberto à temperatura ambiente. Decorrido o tempo de repouso, a solução foi agitada durante 5min sob velocidade de 17.000rpm e então transferida para o copo do viscosímetro Fann modelo 35A (Figura 19). A leitura do dial do viscosímetro no ajuste de velocidade do rotor em 600rpm foi registrada quando um valor constante nessa rotação foi alcançado a uma temperatura de $25 \pm 1^\circ C$ (*American Petroleum Institute*, 2006).



Figura 19 - Viscosímetro Fann 35A.

Um volume de solução saturada de sal suficiente para testar as 12 amostras de CMC foi preparado a partir da mistura de 45g de cloreto de sódio para cada 100mL de água deionizada, a uma velocidade de 17.000rpm, em agitador *Hamilton Beach* por 20min. Após o preparo, a solução permaneceu em repouso em um balão de vidro por 24h a fim de decantar.

Com a solução salina preparada, foi separada, para cada CMC, 350mL de solução no copo do agitador *Hamilton Beach*. Assim, sob velocidade de 13.000rpm, foi adicionado 1g de bicarbonato de sódio à solução, a qual permaneceu agitando cerca de 1min. Em seguida foi adicionada lentamente 35g de argila à solução. Depois de agitar 5min, o copo do agitador foi retirado e os lados internos do mesmo foram raspados com uma espátula para remover qualquer argila que estivesse aderida as paredes do copo. Após esse passo, o copo foi devolvido ao equipamento até que o tempo de mistura total da suspensão completasse 20min sob velocidade de 17.000rpm. Decorrido o primeiro tempo de mistura, foi adicionado 3,15g de CMC à suspensão a uma taxa uniforme por cerca de 60s. Depois de agitar 5min, o copo do agitador foi retirado e os lados internos do mesmo foram novamente raspados com uma espátula para remover qualquer CMC que estivesse aderida as paredes do copo. Após esse passo, o copo foi devolvido ao equipamento até que o tempo de mistura total da suspensão completasse 20min sob velocidade de 17.000rpm. Por fim, a suspensão permaneceu em repouso durante $2h \pm 5min$ num recipiente coberto à temperatura ambiente.

Decorrido o tempo de repouso, a suspensão tratada com CMC foi agitada durante 5min sob velocidade de 17.000rpm e então vertida imediatamente em uma célula de filtro-prensa. Logo após foi aplicada uma pressão de $690 \pm 35\text{kPa}$ ($100 \pm 5\text{psi}$) durante 30min e, o volume de filtrado colhido na proveta graduada foi registrado e calculado conforme a Equação 5 (*American Petroleum Institute, 2006*).

$$V = 2 \cdot V_c \quad (5)$$

Onde: V_c é o volume do filtrado, em centímetros cúbicos (cm^3), coletados entre 7,5min e 30min.

Os ensaios do item 3.2.2.2 foram realizados em duplicada.

Esta etapa foi realizada no PeFLab/UFCG.

3.2.3 Terceira Etapa: Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose como Redutor de Filtrado em Fluidos Poliméricos

A avaliação das amostras de carboximetilcelulose como redutor de filtrado em fluidos poliméricos teve como objetivo testar o desempenho das CMCs selecionadas a partir do estudo das propriedades físico-químicas e da avaliação nas normas PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017) e *API Specification 13A* (*American Petroleum Institute, 2006*).

Nesta etapa, foram utilizados os seguintes aditivos químicos: anti-espumante, viscosificante (goma xantana (GX)), controlador de pH (óxido de magnésio (MgO)), redutores de filtrado (hidroxipropilamido (HPA)), 6 amostras de CMC com diferentes viscosidades e graus de substituição e mesma uniformidade de substituição (tixotrópica) denominadas de CMC3, CMC4, CMC5, CMC9, CMC10 e CMC11 e, uma amostra de CMC BV comercial), sal (NaCl), selante (calcita ($13,88\mu\text{m}$)) e bactericida (persulfato de sódio).

Tomando por base uma formulação típica de um fluido de perfuração de base aquosa (Tabela 7) foram formulados fluidos poliméricos com as CMCs 3, 4, 5, 9, 10 e

11 (FCMC3, FCMC4, FCMC5, FCMC9, FCMC10 e FCMC11), bem como um fluido contendo a CMC BV comercial para fins de comparação (fluido padrão (FP)).

Os fluidos poliméricos foram preparados de acordo com a prática de campo, que consiste em adicionar os aditivos, um a um, sob agitação constante em um agitador *Hamilton Beach*. Obedecendo a ordem descrita na Tabela 7, os aditivos foram adicionados a 350mL de água deionizada com intervalo de 10min entre cada um deles, com exceção do anti-espumante que passou 5min sob agitação constante a uma velocidade de 17.000rpm.

Tabela 7 - Formulação do fluido polimérico.

Aditivos	Concentração (g/350mL de água)
Anti-espumante	1
Viscosificante	0,6
Controlador de pH	1
Redutor de filtrado	3,5
Redutor de filtrado	3,5
Sal	18
Selante	20
Bactericida	1

O estudo do comportamento reológico foi realizado de acordo com as normas API *Recommended Practice* 13I (*American Petroleum Institute*, 2009) e EP-1EP-00011-A (Petrobras, 2011). O fluido, após 24h de repouso, foi agitado durante 5min em agitador *Hamilton Beach* na velocidade de 17.000rpm. Em seguida, o fluido foi transferido para o recipiente do viscosímetro Fann. Neste equipamento, seis valores de torque foram lidos com taxas de cisalhamento variando de 5,1 a 1022s⁻¹. O viscosímetro foi acionado na velocidade de 600rpm durante 2min e foi efetuada a leitura. Logo após, foi mudada para a velocidade de 300rpm, efetuando a leitura após 15s. Novamente, foi mudada a velocidade para 200rpm. Após a estabilização do sistema, realizou-se a leitura. O mesmo procedimento foi utilizado para as velocidades de 100, 6 e 3rpm. Com os dados de leitura e após tratamento matemático, foram

traçadas as curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) dos fluidos poliméricos estudados.

Para obtenção da força gel inicial, o fluido foi submetido à velocidade de 600rpm durante 15s, em seguida a velocidade foi alterada para 3rpm e o fluido ficou em repouso durante 10s, então foi feita a leitura obtendo o valor da força gel inicial. Em seguida, para a obtenção da força gel final, o fluido foi deixado em repouso durante 10min e efetuada a leitura na velocidade de 3rpm.

Com os dados das leituras obtidas no viscosímetro, foi calculada a viscosidade aparente (VA) em cP, a viscosidade plástica (VP) em cP, o limite de escoamento (LE) em N/m² e, a força gel (FG) em N/m², utilizando as Equações 6, 7, 8 e 9, respectivamente.

$$VA = \frac{L_{600}}{2} \quad (6)$$

$$VP = L_{600} - L_{300} \quad (7)$$

$$LE = L_{300} - VP \quad (8)$$

$$FG = G_f - G_o \quad (9)$$

Onde: L₆₀₀ é o valor obtido na leitura a 600rpm, L₃₀₀ é o valor obtido na leitura a 300rpm, G_f é o valor obtido do gel final e G_o é o valor obtido do gel inicial.

Os volumes de filtrado inicial (SPL) e final (VF) foram determinados conforme a norma *API Recommended Practice 13I (American Petroleum Institute, 2009)*. O fluido foi agitado por 1min em agitação constante (17.000rpm) no agitador *Hamilton Beach*, em seguida, o mesmo foi transferido para o recipiente do filtro-prensa, com aplicação de uma pressão na ordem de 100psi (690kPa) durante 30min. O filtrado foi coletado em proveta graduada nos tempos de 1; 5; 7,5; 10; 15; 25 e 30min registrando o valor correspondente em mL.

Com os valores encontrados para o volume de filtrado, em diferentes tempos, foram plotados os gráficos (volume de filtrado acumulado em função da raiz quadrada do tempo) para determinar a perda de filtrado inicial. Assim, ao plotar o gráfico do volume de filtrado versus a raiz quadrada do tempo ($VF \times \text{Tempo}^{1/2}$), o ponto onde a curva toca o eixo y, que indica que o tempo tende a zero, mostra o valor do *spurt loss* (SPL).

Para a determinação da espessura do reboco (h) foi utilizada a metodologia desenvolvida por Farias (2005), que consiste nas etapas apresentadas a seguir. Inicialmente, foi coletado o papel de filtro com o reboco após a realização do ensaio para a determinação do volume de filtrado. Em seguida, esse papel de filtro foi lavado três vezes a uma vazão de aproximadamente 110L/h com o auxílio de um recipiente de nível constante com vazão regulável, a uma distância de aproximadamente 7,0cm do controlador de vazão com diâmetro de 15mm e com ângulo de ataque do fluxo da água de aproximadamente 45°. Após a lavagem para a retirada do excesso do fluido na superfície do reboco, o papel de filtro foi colocado entre duas lâminas de vidro. A seguir, o papel de filtro com o reboco entre as lâminas de vidro foi submetido a uma pressão de aproximadamente 277,6N/m² por um período de 2min com a finalidade de uniformizar a superfície do reboco. Após esse período foi realizada a medida da espessura do reboco com o auxílio de um extensômetro (Figura 20). Foram feitas cinco medidas das espessuras das lâminas de vidro e do papel de filtro com o reboco em pontos distintos. Após obtenção das medidas, foi calculada uma média aritmética das cinco determinações e descontada a espessura das duas placas de vidro e do papel molhado, sendo determinada a espessura do reboco em milímetros com aproximação em centésimos.

A permeabilidade do reboco (k) foi determinada segundo a norma API *Recommended Practice 13I* (American Petroleum Institute, 2009), de acordo com a Equação 10.

$$k = Q_f \cdot \varepsilon \cdot \mu \cdot 8,95 \times 10^{-5} \quad (10)$$

Onde: k é dada em mD; Q_f é o volume de filtrado, dado em cm^3 ; ϵ é a espessura do reboco, dada em mm; e μ é a viscosidade da fase líquida do fluido, dada em cP.



Figura 20 - Extensômetro.

Esta etapa foi realizada no PeFLab/UFCG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Primeira Etapa: Caracterização das Amostras de Carboximetilcelulose

4.1.1 Avaliação da Pureza, do Potencial Hidrogeniônico, da Viscosidade, do Grau de Substituição e da Uniformidade de Substituição

Na Tabela 8 estão apresentadas as medidas de pureza, do pH, da viscosidade (μ) e do grau de substituição (DS) e, a classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição (UN) das amostras de carboximetilcelulose estudadas.

Tabela 8 - Medidas de pureza, pH, μ e DS e, classificação do comportamento reológico quanto à UN das amostras de carboximetilcelulose estudadas.

CMCs	Pureza (%)	pH da Solução	μ (cP)	DS	UN
1	99,87	6,8	30,0	0,73	Pseudoplástico
2	99,87	6,9	90,0	0,71	Pseudoplástico
3	99,87	6,5	30,0	0,72	Tixotrópico
4	99,87	7,0	120,0	0,73	Tixotrópico
5	99,61	6,5	90,0	0,73	Tixotrópico
6	99,74	6,8	126,0	0,71	Pseudoplástico
7	99,87	7,0	30,0	0,87	Pseudoplástico
8	99,87	6,8	120,0	0,85	Pseudoplástico
9	99,81	6,8	30,0	0,87	Tixotrópico
10	99,87	7,0	138,0	0,87	Tixotrópico
11	99,61	6,8	128,0	0,84	Tixotrópico
12	99,74	6,8	142,0	0,84	Pseudoplástico

De acordo com a Tabela 8, verifica-se que as amostras de CMC apresentaram valores muito próximos de pureza e de pH, porém os valores de μ e DS e o comportamento referente a UN, dependendo das comparações feitas entre as CMCs, mostraram-se diferentes. Essas propriedades físico-químicas diferenciadas provavelmente foram obtidas a partir do controle do processo de síntese no reator variando-se parâmetros de reação durante a carboximetilação, como temperatura do reator, tempo de reação, concentração de ácido monocloroacético e NaOH e, proporção do solvente utilizado, isopropanol ou etanol, na etapa de alcalinização, como mostrado por Singh e Khatri (2012).

CMCs com grau purificado para aplicações industriais têm frequentemente uma pureza de pelo menos 98%, enquanto as CMCs para aplicações alimentares, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, também chamadas de gomas de celulose, têm uma pureza de pelo menos 99,5% (Stigsson *et al.*, 2005). Observa-se, na Tabela 8, que as 12 amostras de carboximetilcelulose estudadas apresentaram pureza elevada entre 99,61 e 99,87%, ou seja, superior a 99,5%, podendo ser classificadas como de grau extra purificado, conforme classificação de Heinze e Koschella (2005).

A CMC exibe propriedades dependentes do pH devido à presença de grupo carboxila (-COOH) em sua estrutura química que é ionizável em grupo carboxilato (-COO⁻Na⁺). A Figura 21 ilustra o efeito do pH no grau de ionização da CMC. O valor de pH do ácido (pKa) da CMC é de aproximadamente 4,6. Assim, para soluções aquosas com pH acima do valor do pKa, predominam os íons carboxilato em solução, resultando em uma alta densidade de cargas negativas na cadeia do polímero e a CMC assume um comportamento de polieletrólito aniônico. Enquanto que abaixo de pH 4,6, os grupos carboxilato são protonados e a CMC adquire a sua forma ácida (Ekici, 2011; Lima, 2014).

A redução dos valores de pH da solução aumenta a disponibilidade de íons H⁺, resultando na conversão dos carboxilatos em ácido carboxílico, extinguindo a carga. A perda de carga aniônica aos polímeros carregados conduz à depreciação nos valores de viscosidade (Almeida e Moreno, 2011).

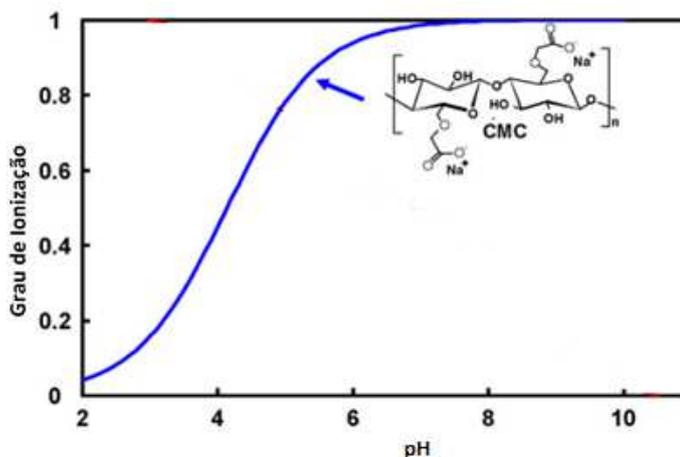


Figura 21 - A influência do pH na ionização da CMC (Adaptado de Feng, Leduc e Pelton, 2008).

Após análise da Tabela 8, pode-se verificar que todas as amostras de CMC apresentaram valor de pH na faixa de 6,5-7,0. Segundo Acquarone (1997), soluções diluídas de CMC têm pH em torno de 7; nesse meio quase todos os grupos carboximéticos estão na forma de sal e, portanto, há pouco ácido livre em solução.

Quanto à estabilidade ao pH, as soluções têm viscosidade aparente estável em uma faixa de pH de 5 a 10, com melhor estabilidade em pH próximo ao neutro. Abaixo de pH 3, os grupos carboximéticos estão na forma ácida e esses compostos precipitam, já que são insolúveis (Acquarone, 1997).

O grau de polimerização ou o peso molecular também afeta as propriedades da CMC. Como as cadeias de polímero de celulose variam em comprimento, geralmente é dado um grau médio de polimerização. No caso da CMC, o efeito mais importante do DP é a viscosidade. Quando uma CMC com alto DP é dissolvida em água, produz soluções de alta viscosidade (Thomas, 1982).

A relação entre o peso molecular do polímero (M) e a viscosidade intrínseca (μ_{int}) é dada pela Equação 11 de *Mark-Houwink* (Hughes, Jones e Houwen, 1993).

$$\mu_{int} = KM^a \quad (11)$$

Onde: K e a são as constantes de *Mark-Houwink* características de um polímero particular em um solvente particular.

Conforme os valores de viscosidade apresentados na Tabela 8, observa-se que as CMCs estudadas apresentaram viscosidade variando entre 30 a 142cP. Com base na Equação 11, pode-se inferir que as amostras com uma viscosidade de 30cP (CMC1, CMC3, CMC7 e CMC9) apresentam um peso molecular menor em relação às amostras com uma viscosidade de 138 e 142cP, CMC10 e CMC12, respectivamente.

Comparando ainda todos os valores de viscosidade, pode-se agrupar as amostras de CMC em quatro grupos de viscosidade, grupo I (30cP - CMC1, CMC3, CMC7 e CMC9), grupo II (90cP - CMC2 e CMC5), grupo III (120cP - CMC4 e CMC8) e, grupo IV (126-142cP - CMC6, CMC10, CMC11 e CMC12). Certamente a viscosidade de cada grupo aumentou rapidamente com o aumento do grau de polimerização.

O grau de solubilidade é aceito como função do grau de substituição, a NaCMC menos substituída (mais hidrofóbica) apresenta uma maior fração de agregados, exibindo assim uma menor solubilidade em água quando comparada com uma NaCMC mais substituída (Lopez *et al.*, 2015).

As CMCs comerciais apresentam DS geralmente na faixa de 0,5 a 0,85, mas podem variar de 0,4 a 1,5 (Thomas, 1982). Assim, conforme a análise dos resultados experimentais expostos na Tabela 8, pode-se afirmar que as amostras de carboximetilcelulose estudadas são solúveis em água em virtude dos elevados valores de DS superiores a 0,7.

Sabe-se que o grau de substituição se refere ao número médio de grupos carboximetila que são substituídos por unidade de anidroglicose (Shah *et al.*, 1981). Assim, as amostras de CMC1 a CMC6 que apresentaram DS na faixa de 0,71-0,73, tem em média, aproximadamente 7 grupos carboximetila substituídos por 10 unidades de anidroglicose e as amostras de CMC7 a CMC12 que apresentaram DS na faixa de 0,84-0,87, tem em média, aproximadamente 9 grupos carboximetila substituídos por 10 unidades de anidroglicose.

A etapa de alcalinização para a síntese da CMC é de grande importância pois é condicionante da etapa seguinte (eterificação). Nela, ocorre o inchamento e quebra da estrutura cristalina da celulose, facilitando o acesso do reagente eterificante. Com isso, as fibras de celulose ficam intumescidas, mas como o agente empregado, NaOH, é pouco volumoso, as moléculas de celulose são pouco afastadas uma das outras.

Desta forma, não ocorre a dissolução da celulose, o que implica numa síntese em fase heterogênea. Neste tipo de síntese, o solvente incha a celulose mas não dissolve o polímero. Apenas os grupos hidroxilas da celulose que podem ser alcançados pelo reagente poderão reagir, enquanto que os grupos hidroxilas inacessíveis permanecerão inalterados (Machado, 2000).

Segundo Thomas (1982), as CMCs padrão usadas no campo de petróleo têm um DS de aproximadamente 0,7 a 0,9. Nesse intervalo de DS estão inseridos os valores apresentados pelas carboximetilceluloses estudadas, provavelmente porque baseado na literatura (Machado, 2000), durante a etapa de alcalinização, as fibras de celulose de eucalipto permaneceram em um meio que favoreceu o seu intumescimento, onde as superfícies internas das fibras foram expostas, ocorrendo a substituição de um número muito maior de grupos hidroxilas da celulose.

As soluções de carboximetilcelulose sódica são não-newtonianas, isto é, a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento (Debutts, Hudy e Elliott, 1957). Essas soluções, na presença de CMCs menos uniformemente substituídas e mais hidrofóbicas, são classificadas como tixotrópicas e na presença de CMCs mais uniformemente substituídas e mais estendidas, como pseudoplásticas.

Ainda de acordo com a Tabela 8, verifica-se que as amostras de carboximetilcelulose CMC1, CMC2, CMC6, CMC7, CMC8 e CMC12 apresentaram comportamento pseudoplástico. E as amostras de CMC3, CMC4, CMC5, CMC9, CMC10 e CMC11 apresentaram comportamento tixotrópico.

No comportamento pseudoplástico, a viscosidade aparente diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta e não são observados efeitos dependentes do tempo. No entanto, em sistemas tixotrópicos, os efeitos do tempo são de primordial importância. A viscosidade aparente aumenta com o tempo quando a solução permanece em repouso. Esta mudança de viscosidade dependente do tempo, chamada de tixotropia, é geralmente atribuída a emaranhados das cadeias poliméricas (Debutts, Hudy e Elliott, 1957; Wertz, Mercier e Bédué, 2010).

Para as amostras de CMC com maior uniformidade de substituição, a organização regular dos grupos carboximetilas contribui para que uma conformação mais estendida seja adotada, o que desfavorece a ocorrência de interações

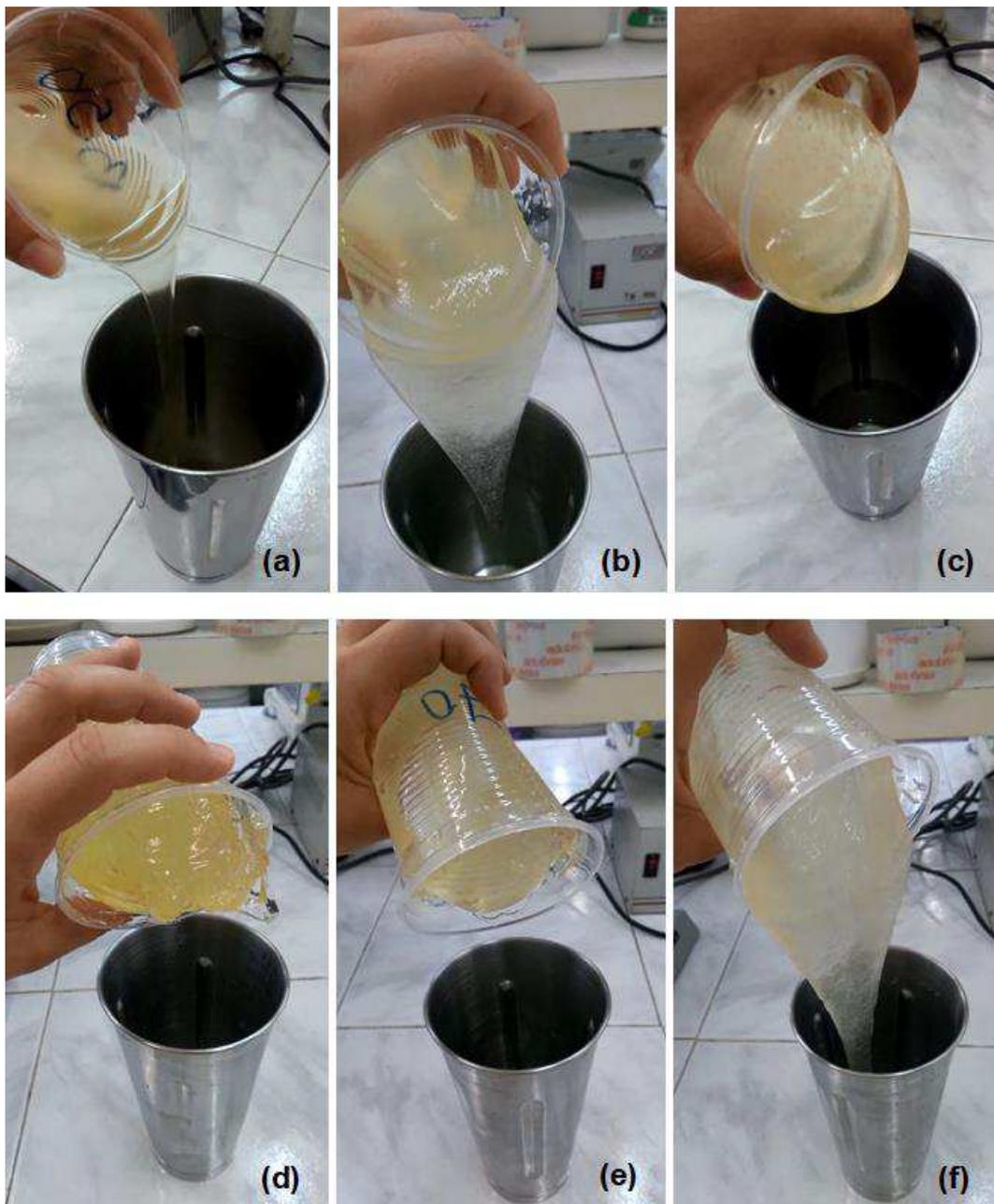
associativas e a estabilidade dos agregados formados. Assim, embora as cadeias poliméricas das amostras com maior uniformidade conservem parte de sua capacidade de interagir associativamente, as estruturas agregadas são menos estabilizadas e, portanto, mais facilmente dissociadas (Caraschi e Campana Filho, 1999).

No caso das amostras de CMC com menor uniformidade, pode-se dizer que as interações eletrostáticas repulsivas são minimizadas e que a conformação enovelada das cadeias é favorecida, propiciando muitas interações associativas que são quebradas e reconstituídas rapidamente nos microdomínios em que ocorrem. A ocorrência desses intercruzamentos reversíveis aumenta a atração efetiva entre segmentos poliméricos, reduzindo sua afinidade pelo solvente e favorecendo a agregação (Caraschi e Campana Filho, 1999).

A tixotropia depende da concentração, ou seja, quanto mais goma em solução, mais ocorre o aglomerado e conseqüentemente a tixotropia. A razão pela qual o tipo de goma de celulose de alta viscosidade e baixo DS geralmente exhibe tixotropia, é justificado pela presença de uma maior quantidade de regiões não substituídas ou insolúveis (Feddersen e Thorp, 1993).

A estabilidade dos agregados formados depende da natureza associativa das interações dos grupos envolvidos (-COOH e -OH), de sua distribuição e de seu número, da taxa com que essas interações são quebradas e reconstituídas e, certamente, das repulsões entre grupos carregados (-COO⁻) (Caraschi e Campana Filho, 1999).

O comportamento reológico da CMC é determinado pela viscosidade e grau de substituição juntamente com a uniformidade de substituição e outras propriedades físico-químicas. Na Figura 22 de (a) à (l) estão representados respectivamente os comportamentos reológicos das amostras de CMC estudadas, as quais apresentaram comportamentos específicos influenciados diretamente pelas características de substituição.



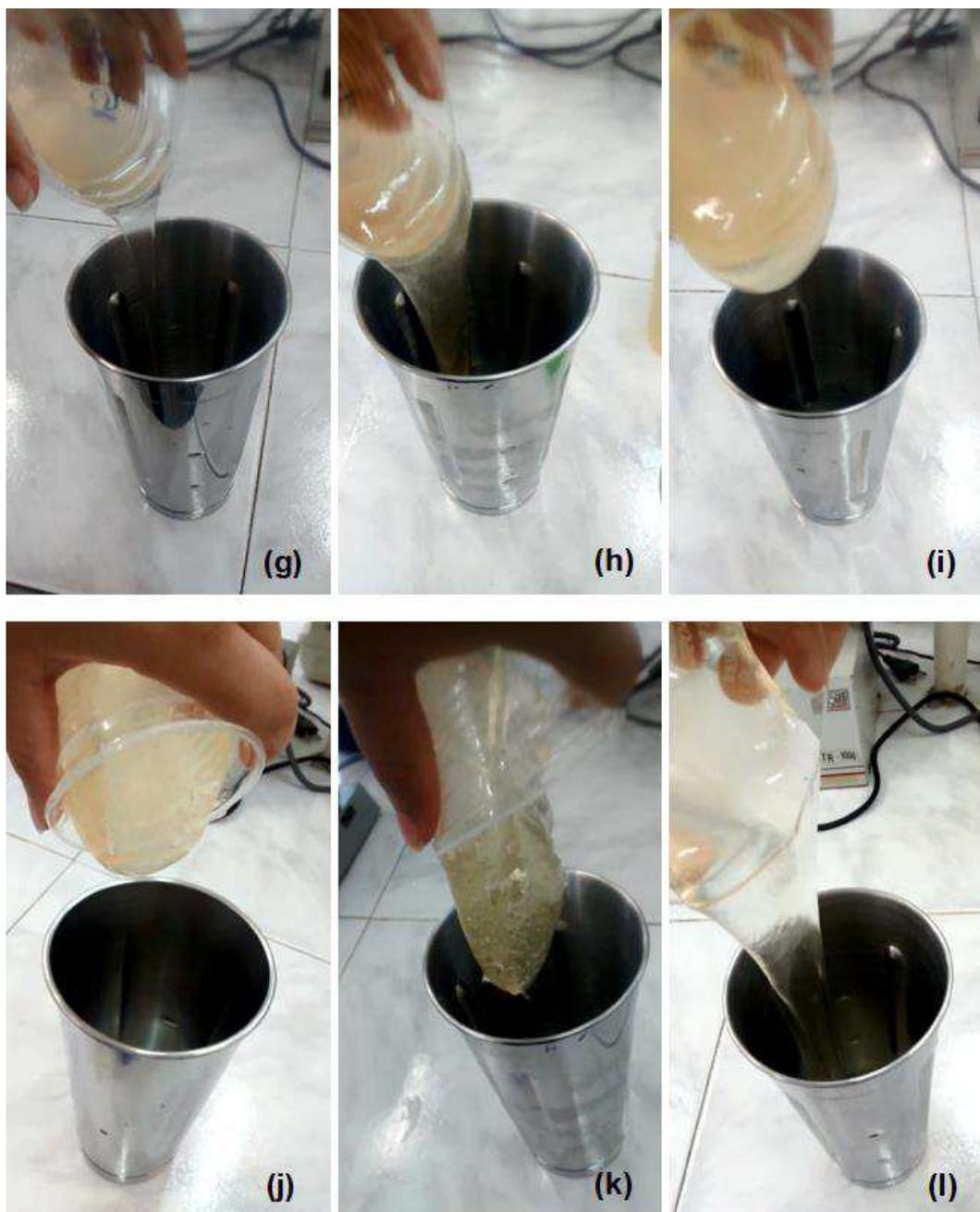


Figura 22 (a) à (l) - Comportamentos reológicos das amostras de CMC 1 a 12 estudadas, respectivamente.

Ao comparar o comportamento reológico das soluções preparadas com a CMC1 (Figura 22 (a)) e CMC3 (Figura 22 (c)) respectivamente, ambas de mesma viscosidade e DS, porém com diferentes uniformidades de substituição, percebe-se que a distribuição dos grupos carboximetila ao longo das cadeias das amostras de carboximetilcelulose e a presença de agregados em solução influenciaram o

comportamento das soluções poliméricas, visto que a solução preparada com a CMC1 apresentou um comportamento pseudoplástico e a solução preparada com a CMC3 exibiu um comportamento tixotrópico.

4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nas Figuras 23 e 24 estão apresentados, respectivamente, os espectros de infravermelho das amostras de carboximetilcelulose CMC1 a CMC6 e CMC7 a CMC12, contendo bandas de absorção em diferentes posições e com intensidades variáveis de acordo com a presença dos grupos funcionais relacionados à estrutura química da CMC.

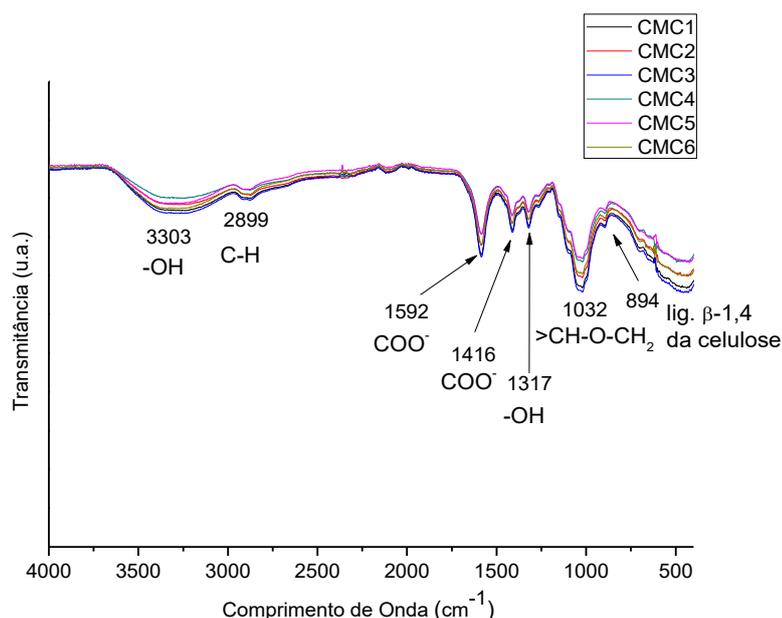


Figura 23 - Espectros de infravermelho das amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC6).

A partir dos espectros apresentados na Figura 23 e baseando-se nos estudos sobre espectroscopia de infravermelho em CMCs (Biswal e Singh, 2004; Hebeish *et al.*, 2010; Rivera-Armenta *et al.*, 2012; Luna-Martínez *et al.*, 2013; Yeasmin e Mondal, 2015), verificou-se uma banda larga de absorção centrada em torno de 3303cm⁻¹

devido à frequência de alongamento do grupo -OH e uma banda em $\sim 2899\text{cm}^{-1}$ devido à vibração de alongamento C-H. Os grupos carboxila (COO^-) foram confirmados a partir da presença de bandas de absorção em ~ 1592 e 1416cm^{-1} . As bandas em torno de 1317 e 1032cm^{-1} correspondem a vibração de flexão -OH e de alongamento $>\text{CH-O-CH}_2$, respectivamente. E, a banda em cerca de 894cm^{-1} é atribuída a ligação glicosídica β -1,4 da celulose.

Na Figura 24, constatou-se que as bandas de absorção das amostras de CMC7 a CMC12 apresentaram intensidades semelhantes às observadas na Figura 23. Foram identificadas bandas em aproximadamente 3288cm^{-1} (-OH), 2903cm^{-1} (C-H), 1585cm^{-1} (COO^-), 1416cm^{-1} (COO^-), 1322cm^{-1} (-OH), 1039cm^{-1} ($>\text{CH-O-CH}_2$) e 890cm^{-1} (ligação glicosídica β -1,4). Essas bandas e atribuições estão de acordo com a literatura (Pushpamalar *et al.*, 2006; Heydarzadeh, Najafpour e Nazari-Moghaddam, 2009; Jain *et al.*, 2017).

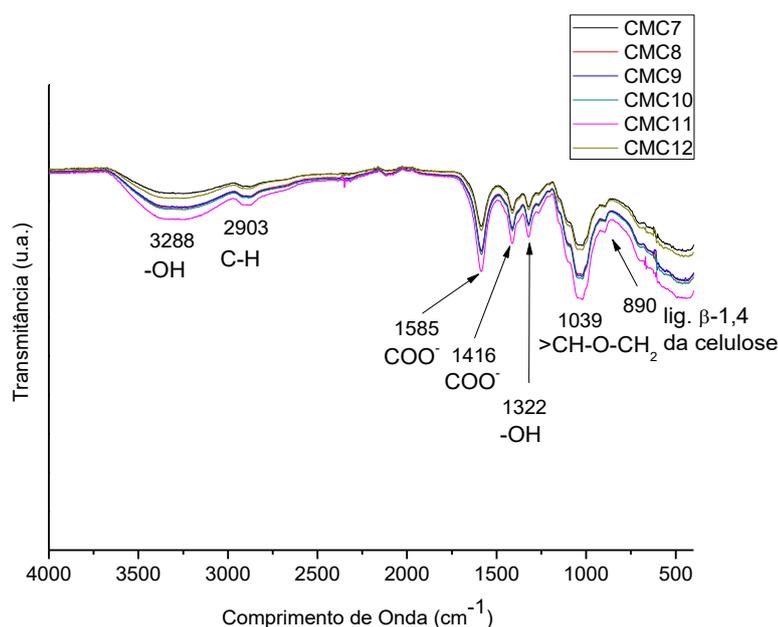


Figura 24 - Espectros de infravermelho das amostras de carboximetilcelulose (CMC7 a CMC12).

Segundo Pecsok, Shields, Cairns e Mcwilliam (1976), citado por Adinugraha, Marseno e Haryadi (2005) e Asl, Mousavi e Labbafi (2017), os grupos carboxila como seus sais apresentam uma faixa de comprimento de onda em aproximadamente 1600-

1640 cm^{-1} e 1400-1450 cm^{-1} . Dessa forma, as bandas de absorção observada em torno de 1592 e 1416 cm^{-1} na Figura 23 e, em torno de 1585 e 1416 cm^{-1} na Figura 24, confirmam a substituição de grupos carboximetila na estrutura da celulose.

Li, Sun e Wu (2009) apontaram o fato de que a natureza hidrofílica do grupo $-\text{COO}^-$ contribui significativamente para a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos disponíveis $-\text{COONa}$ e $-\text{OH}$. Além disso, tem sido relatado que alta cristalinidade promove interações de ligações de hidrogênio em materiais celulósicos (Ikhuoria *et al.*, 2017).

Nos espectros das amostras de CMC não foi observada banda a 1728 cm^{-1} , o que provavelmente indica a remoção total de hemicelulose. Porém, existe uma banda muito discreta a 1265 cm^{-1} . Conforme observado por Ikhuoria *et al.* (2017), a quase ausência desta banda pode significar que durante o processo de carboximetilação praticamente toda a lignina residual proveniente da celulose de eucalipto foi removida. Além disto, com base nas discussões de Gambarato e Silva (2017), é provável que algum teor de lignina tenha restado nas amostras de CMC porque essa macromolécula é mais resistente ao ataque ácido, enquanto que a hemicelulose é bastante susceptível ao mesmo.

A carboximetilcelulose é um polímero derivado de um material lignocelulósico e, portanto, composto principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, a maior contribuição à fração cristalina provém da celulose, que tem sua cristalinidade garantida pela presença de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. No caso da hemicelulose e lignina, essas são macromoléculas altamente amorfas (Gambarato e Silva, 2017). Assim, é possível inferir que a polpa celulósica de eucalipto utilizada para a síntese das CMCs provavelmente sofreu algum tipo de tratamento, como o branqueamento, até mesmo porque as carboximetilceluloses apresentaram alto grau de pureza, o qual contribuiu para o aumento do percentual de cristalinidade desses polímeros.

4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Nas Figuras 25 e 26 estão apresentados respectivamente os difratogramas de raios X das amostras de carboximetilcelulose CMC1 a CMC6 e CMC7 a CMC12.

De acordo com a análise dos difratogramas, foi observado um único pico em 2θ a aproximadamente 20° .

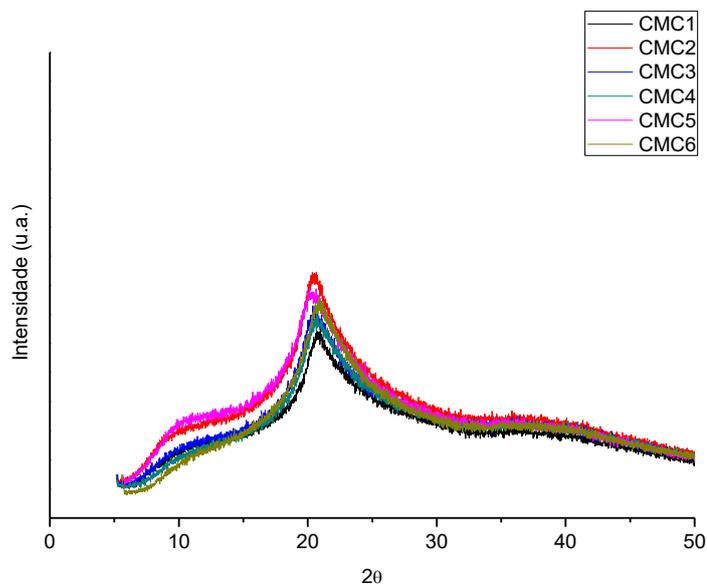


Figura 25 - Difratogramas de raios X das amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC6).

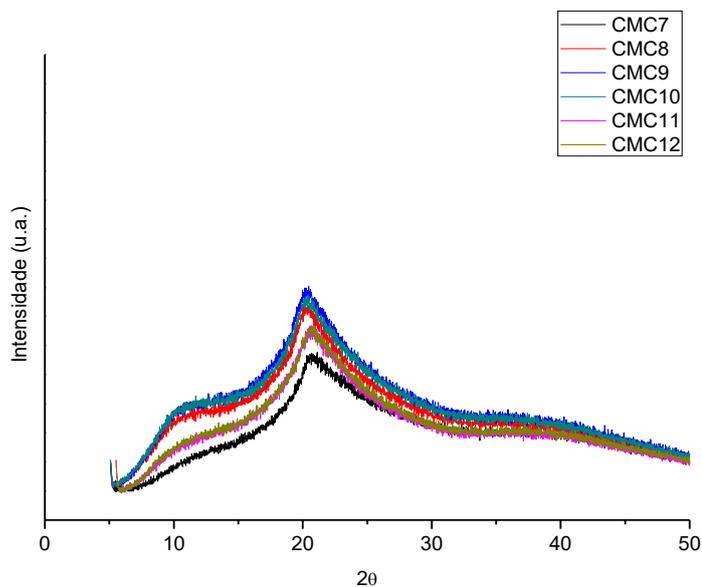


Figura 26 - Difratogramas de raios X das amostras de carboximetilcelulose (CMC7 a CMC12).

É importante conhecer a relação entre pico e linha de base em um difratograma de raios X a fim de identificar e quantificar as fases cristalina e/ou amorfa

presentes no material polimérico. O formato e a intensidade dos picos no difratograma, e o comportamento da linha de base, fornecem informações a respeito da presença de fases no material. Um difratograma com pico mais estreito e intenso, em que há linearidade da linha de base, evidencia um composto com características cristalinas.

Mano e Mendes (1999) consideram a carboximetilcelulose como sendo um polímero amorfo, no entanto, a presença do pico agudo e relativamente estreito e, a moderada linearidade da linha de base, observadas nas Figuras 25 e 26, permitem inferir que as amostras de CMC estudadas apresentam um caráter amorfo com certo grau de cristalinidade, conforme apresentado na Tabela 9. Essa análise foi também realizada baseando-se na comparação dos padrões de raios X, apresentados nas Figuras 25 e 26, com o padrão obtido para uma CMC comercial (Figura 27) em estudos realizados por Teotia (2012), tendo em vista que a CMC BV foi considerada de natureza mais amorfa em relação as CMCs estudadas.

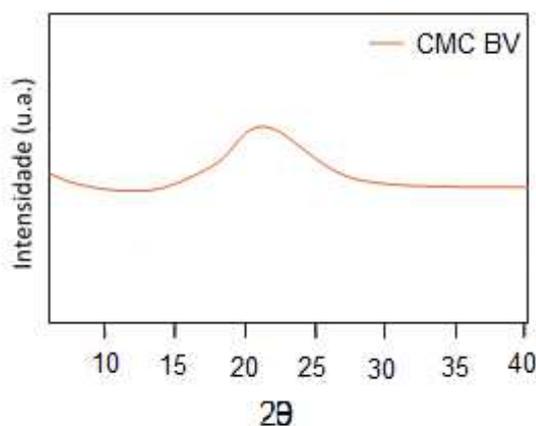


Figura 27 - Difratograma de raios X de uma amostra de CMC BV comercial (Adaptado de Teotia, 2012).

Na Tabela 9 estão expressos os dados referentes ao grau de cristalinidade das amostras de carboximetilcelulose estudadas e de uma polpa celulósica industrialmente branqueada de *Eucalyptus sp.* utilizada como matéria-prima por Lengowski (2012) em seu trabalho de dissertação. Os resultados apresentados nessa Tabela comprovam a diminuição da cristalinidade de 79,22% (celulose) para 18,0% (CMC12) após os processos de mercerização e eterificação, confirmando os resultados obtidos por Gulati *et al.* (2014).

Tabela 9 - Grau de cristalinidade das amostras de carboximetilcelulose estudadas e da celulose branqueada de *Eucalyptus sp.*.

CMCs	Grau de Cristalinidade (%)
1	27,7
2	23,3
3	20,9
4	21,8
5	20,4
6	22,1
7	18,2
8	21,1
9	23,1
10	22,3
11	18,2
12	18,0
Celulose Branqueada de <i>Eucalyptus sp.</i> (Lengowski, 2012)	79,22

Segundo Poletto, Ornaghi Júnior e Zattera (2014), as diferenças nos valores do grau de cristalinidade podem ser devido a proporção das fases cristalina e amorfa e ao tamanho dos cristalitos que constituem os polímeros, além do processo de modificação química utilizado para a obtenção das CMCs. Na amostra de celulose, como o tamanho dos cristalitos provavelmente é maior, ocorreu a redução dos domínios amorfos, o que confirma a sua elevada cristalinidade.

A perda de cristalinidade pode ser devido ao meio alcalino na presença de um solvente como o isopropanol durante a modificação química e, a quebra das ligações de hidrogênio que mantiveram a estrutura cristalina com a substituição dos átomos de hidrogênio de OH por grupos carboximetilo (Spychaj, Wilpiszewska e Zdanowicz, 2013).

Assim, conforme análise da Tabela 9, percebe-se que as amostras de CMC1 a CMC6 e CMC7 a CMC12 apresentaram grau de cristalinidade na faixa de 20,4-27,7% e 18,0-23,1%, respectivamente. O maior grau de cristalinidade obtido para a CMC1 (27,7%) em comparação com a CMC12 (18,0%), por exemplo, pode ser atribuído ao seu baixo DS (0,73) e possivelmente ao maior grau de ligações de hidrogênio. Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores (Xiquan, Tingzhu e Shaoqui, 1990; Yeasmin e Mondal, 2015; Ikhuoria *et al.*, 2017), que mostraram que a cristalinidade aumentou à medida que os valores de DS diminuíram.

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)/Análise Termogravimétrica Derivada (DTGA)

As curvas apresentadas nas Figuras de 28 a 39 ilustram a variação de massa (TGA) em função da temperatura e a DTGA (Termogravimetria Derivada) das amostras de carboximetilcelulose estudadas (CMC1 a CMC12) e, na Tabela 10 são apresentados os dados quantitativos referentes a análise termogravimétrica.

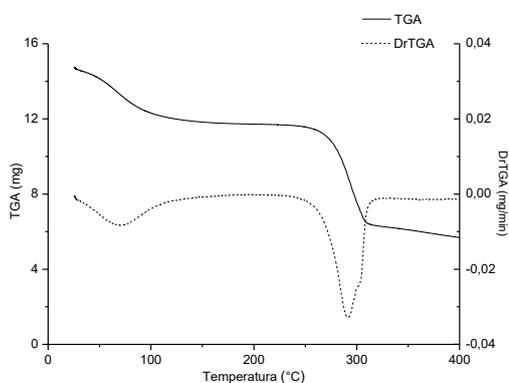


Figura 28 - Curvas TGA/DTGA da CMC1.

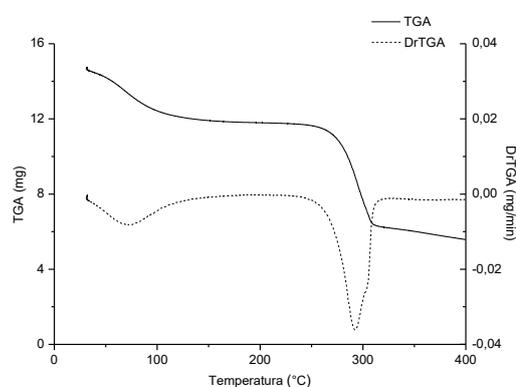


Figura 29 - Curvas TGA/DTGA da CMC2.

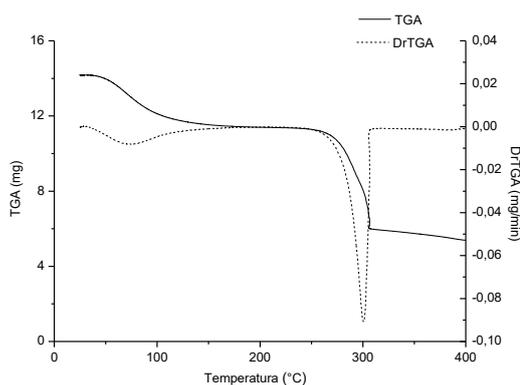


Figura 30 - Curvas TGA/DTGA da CMC3.

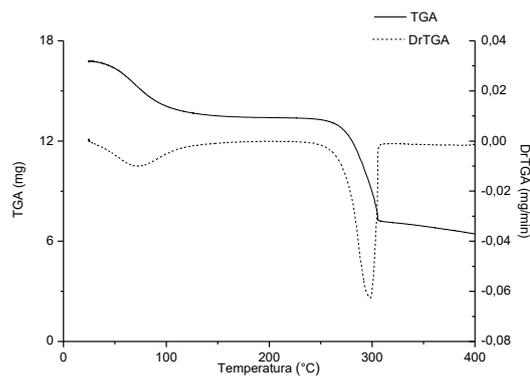


Figura 31 - Curvas TGA/DTGA da CMC4.

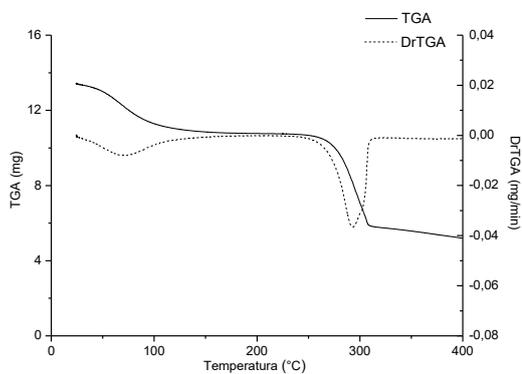


Figura 32 - Curvas TGA/DTGA da CMC5.

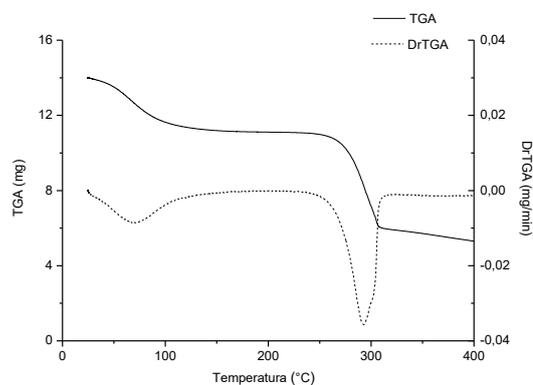


Figura 33 - Curvas TGA/DTGA da CMC6.

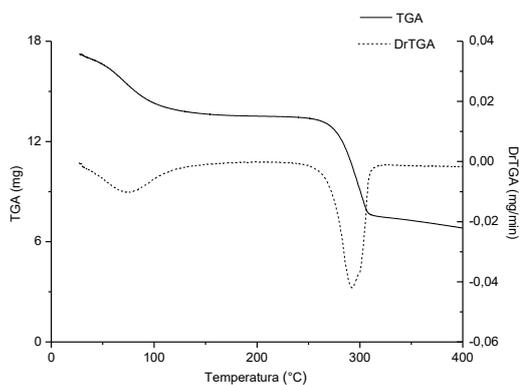


Figura 34 - Curvas TGA/DTGA da CMC7.

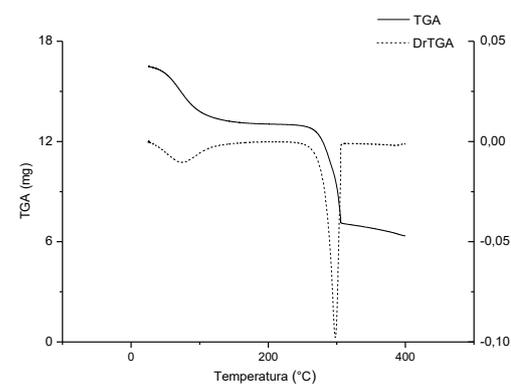


Figura 35 - Curvas TGA/DTGA da CMC8.

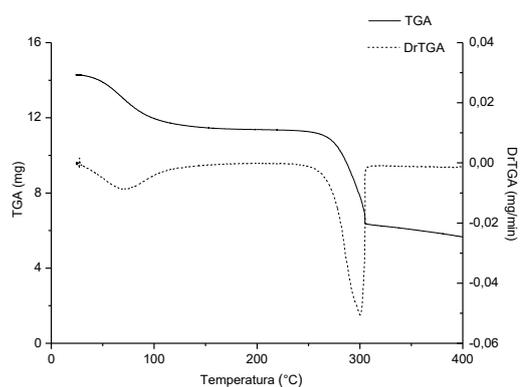


Figura 36 - Curvas TGA/DTGA da CMC9.

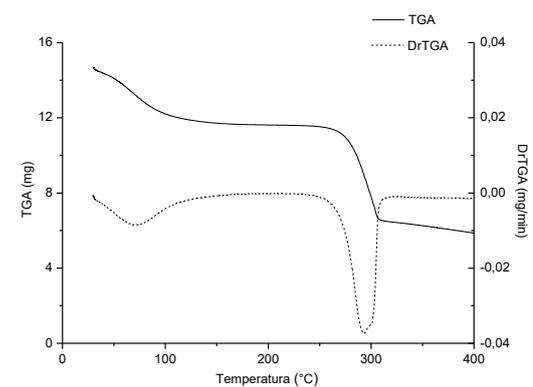


Figura 37 - Curvas TGA/DTGA da CMC10.

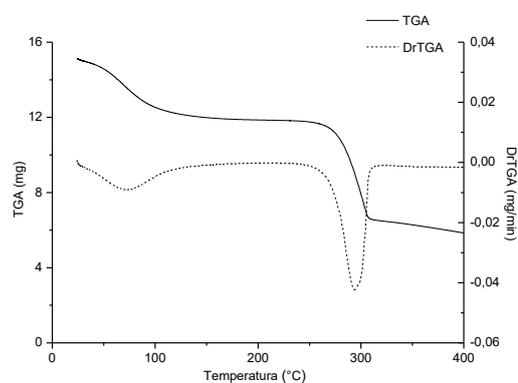
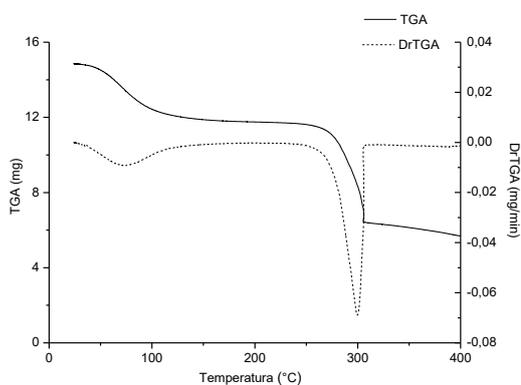


Figura 38 - Curvas TGA/DTGA da CMC11.

Figura 39 - Curvas TGA/DTGA da CMC12.

Tabela 10 – Dados da perda de massa (PM) das curvas termogravimétricas das amostras de carboximetilcelulose estudadas.

Amostras de CMC	Perda de Massa (%) 1ª Etapa (aprox. 25 a 164°C)	Perda de Massa (%) 2ª Etapa (aprox. 230 a 325°C)
CMC1	18,85	37,32
CMC2	19,14	38,14
CMC3	19,20	38,85
CMC4	19,00	38,06
CMC5	19,34	36,78
CMC6	19,00	38,09
CMC7	19,72	35,91
CMC8	19,59	37,14
CMC9	18,27	37,80
CMC10	19,33	35,93
CMC11	15,89	39,32
CMC12	18,90	37,96

Nas Figuras de 28 a 39, foram identificadas duas etapas térmicas. A primeira etapa variou entre aproximadamente 25 e 164°C e refere-se à perda de água adsorvida, devido à presença de pequena quantidade de umidade na amostra. A segunda etapa variou entre aproximadamente 230 e 325°C, sendo correspondente à degradação do produto, relacionada com as modificações das cadeias poliméricas devido às reações de despolimerização e decomposição térmica, resultando na formação de produtos voláteis de baixa massa molecular (H₂O, CO, CO₂ e CH₄). A identificação e análise dessas etapas está de acordo com os estudos de Biswal e Singh (2004), Teotia (2012), Nascimento *et al.* (2013) e, Ali, Atta e Senna (2015).

O tamanho do cristalito, o grau de cristalinidade e de polimerização são fatores importantes para a transferência de calor na decomposição térmica do polímero. Pode-se deduzir que provavelmente uma pequena quantidade de regiões cristalinas contendo cristalitos com maior tamanho atuaram como barreiras para a transferência de calor desacelerando o processo de degradação das CMCs estudadas, apesar da modificação química por eterificação ter reduzido a cristalinidade desses polímeros.

4.1.5 Conclusões Parciais

De acordo com os resultados obtidos após a caracterização das amostras de carboximetilcelulose, pode-se concluir que:

- as amostras de CMC apresentaram grau extra purificado (teor de CMC superior a 99,5%), pH em torno de 7 e diferentes graus de polimerização (viscosidade de 30 a 142cP);
- todas as amostras de CMC são solúveis em água com graus de substituição nas faixas de 0,71-0,73 (CMCs 1 a 6) e 0,84-0,87 (CMCs 7 a 12);
- as amostras de CMC apresentaram dois diferentes comportamentos de fluxo; as CMCs 1, 2, 6, 7, 8 e 12 apresentaram comportamento pseudoplástico, de modo que são mais uniformemente substituídas em relação às amostras 3, 4, 5, 9, 10 e 11, que por sua vez apresentaram comportamento tixotrópico;
- os espectros de infravermelho das CMCs evidenciaram a presença dos substituintes carboximetila e a mínima presença de lignina;

- na análise de Difração de Raios X as amostras de CMC foram caracterizadas como sendo amorfas, porém com uma pequena porcentagem de cristalinidade variando entre 18,0 (CMC12) a 27,7% (CMC1), em que o grau de cristalinidade diminuiu com o aumento do grau de substituição de 0,71 para 0,87;
- nas curvas termogravimétricas das amostras de CMC foram identificadas apenas duas etapas referentes à água adsorvida e à degradação do polímero.

4.2 Segunda Etapa: Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose nas normas PE-2POC-00727-0 e API *Specification* 13A

4.2.1 Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose na norma PE-2POC-00727-0

Nas Tabelas 11 e 12 estão apresentadas as variáveis utilizadas para avaliar as amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC12) segundo os requisitos da norma PE-2POC-00727-0 exibidos na Tabela 5 (Petrobras, 2017).

Tabela 11 - Variáveis analisadas para avaliar as amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC6) na norma PE-2POC-00727-0.

Fluidos	CMC1	CMC2	CMC3	CMC4	CMC5	CMC6
1	8,8	7,6	4,4	4,4	8,8	6,4
2	9,0	7,8	4,6	4,2	5,1	5,4
3	8,4	6,0	4,0	4,3	7,8	6,0
4	8,0	8,3	4,0	4,4	5,6	6,8
5	8,1	7,4	4,2	4,2	7,6	7,5
6	8,0	9,0	4,0	4,0	5,4	6,3
7	8,2	9,4	5,2	4,3	9,4	5,7
8	8,1	7,5	7,8	4,1	4,7	5,6
9	7,7	7,1	7,2	4,6	4,0	6,3
V_f (mL)	8,26	7,79	5,04	4,28	6,49	6,22
δ_v	0,4127	1,0167	1,4518	0,1787	1,9387	0,6515
U (V_f)	0,3255	0,8018	1,1450	0,1409	1,5290	0,5138

Tabela 12 - Variáveis analisadas para avaliar as amostras de carboximetilcelulose (CMC7 a CMC12) na norma PE-2POC-00727-0.

Fluidos	CMC7	CMC8	CMC9	CMC10	CMC11	CMC12
1	12,0	7,6	6,0	6,0	6,6	7,1
2	11,5	8,6	5,3	4,1	3,8	8,0
3	12,5	8,4	6,2	6,0	5,4	6,8
4	11,0	5,7	5,8	6,1	4,6	8,9
5	11,0	7,5	6,0	6,0	4,4	7,4
6	12,8	9,1	6,2	5,5	3,6	9,2
7	12,4	8,3	3,9	5,8	4,4	8,6
8	16,0	8,4	5,6	6,0	4,2	7,8
9	11,0	8,8	5,5	6,2	4,7	7,4
V_f (mL)	12,24	8,04	5,61	5,74	4,63	7,91
δ_v	-	1,0187	0,7132	0,6483	0,9028	0,8328
U (V_f)	-	0,8034	0,5625	0,5113	0,7120	0,6568

De acordo com a norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017), caso o filtrado médio máximo (V_f) situe-se acima de 10mL o produto é considerado reprovado. Caso contrário, segue-se para o cálculo da incerteza ($U(V_f)$) e se o seu valor for abaixo de 2 ($U(V_f) < 2$), o produto é considerado aprovado. Caso o valor da incerteza seja acima de 2, recomenda-se ainda a execução de outros 9 ensaios, desprezando-se os valores obtidos anteriormente.

Dentre todas as amostras de carboximetilcelulose estudadas, apenas a amostra de CMC7 foi considerada como produto reprovado, uma vez que o filtrado médio máximo foi superior ao valor de requisito. As demais amostras foram consideradas aprovadas para uso como redutor de filtrado em fluidos de perfuração aquosos, visto que o filtrado médio máximo e a incerteza apresentaram valores abaixo do valor de requisito.

Com base nos dados de V_f e $U(V_f)$ apresentados anteriormente é possível afirmar a eficiência da reprodutibilidade dos testes de filtração realizados nas amostras de CMC, pois não foi preciso repetir ensaios de nenhuma amostra, tendo em vista que o maior valor de incerteza obtido foi de 1,5290 referente ao teste na CMC5.

A fim de avaliar a contribuição de cada propriedade da CMC, como a viscosidade e o grau de substituição e, a classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição, no controle do desempenho da filtração, foram realizadas seis diferentes comparações.

Na comparação I, pode-se observar que ao comparar CMCs com diferentes viscosidades (30-142cP) e mesmo DS (0,71-0,73 ou 0,84-0,87) e mesma uniformidade (tixotrópico ou pseudoplástico), o volume de filtrado foi menor quando a CMC apresentou maior viscosidade.

Na comparação II, pode-se verificar que ao comparar CMCs com diferentes uniformidades (tixotrópico e pseudoplástico) e mesma viscosidade (30-142cP) e mesmo DS (0,71-0,73 ou 0,84-0,87), o volume de filtrado foi reduzido quando a CMC apresentou menor uniformidade, ou seja, comportamento tixotrópico.

Na comparação III, pode-se constatar que ao comparar CMCs com mesmo DS (0,71-0,73 ou 0,84-0,87) e diferentes viscosidades (30-142cP) e uniformidades (tixotrópico e pseudoplástico), a obtenção de um menor volume de filtrado foi

determinado pela menor uniformidade de substituição, independente se a CMC apresentasse maior ou menor viscosidade.

Na comparação IV, pode-se perceber que ao comparar CMCs com diferentes DS (0,71-0,73 e 0,84-0,87) e mesma viscosidade (30-128cP) e uniformidade (tixotrópico ou pseudoplástico), o volume de filtrado diminuiu quando a CMC apresentou menor grau de substituição.

Na comparação V, pode-se notar que ao comparar CMCs com mesma viscosidade (30-128cP) e diferentes DS (0,71-0,73 e 0,84-0,87) e uniformidades (tixotrópico e pseudoplástico), o volume de filtrado decresceu quando a CMC apresentou maior ou menor grau de substituição e menor uniformidade.

Na comparação VI, pode-se observar que ao comparar CMCs com mesma uniformidade (tixotrópico ou pseudoplástico) e diferentes viscosidades (30-142cP) e DS (0,71-0,73 e 0,84-0,87), o volume de filtrado reduziu quando a CMC apresentou maior ou menor grau de substituição, no entanto, a viscosidade tendeu a ser sempre maior.

Após detalhamento das comparações, pode-se reunir na Tabela 13, os dados quantitativos do filtrado médio máximo (V_f) em ordem crescente, da viscosidade (μ) e do grau de substituição (DS) e, qualitativo da classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição (UN)) referentes às amostras de carboximetilcelulose estudadas.

É importante lembrar que apenas os valores de μ e DS e, a classificação do comportamento reológico quanto à UN foram correlacionados aos resultados do teste das CMCs na norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017), pois os resultados do percentual de pureza e valor de pH das soluções de CMC apresentaram variações muito discretas, os quais provavelmente não interferiram nos resultados apresentados nas Tabelas 11 e 12.

Conforme análise dos dados apresentados na Tabela 13, pode-se observar que a CMC4 apresentou menor volume de filtrado ($V_f = 4,28\text{mL}$) em relação as demais amostras de CMC testadas. Esse resultado deve-se, muito provavelmente, ao fato dessa amostra apresentar como propriedades químicas viscosidade de 120cP, grau de substituição de 0,73 e menor uniformidade de substituição (comportamento tixotrópico).

Tabela 13 - Dados quantitativos do filtrado médio máximo (V_f) em ordem crescente, da viscosidade (μ) e do grau de substituição (DS) e, qualitativo da classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição (UN)) das amostras de carboximetilcelulose estudadas.

Amostras de CMC	V_f (mL)	μ (cP)	DS	UN
CMC4	4,28	120	0,73	Tixotrópico
CMC11	4,63	128	0,84	Tixotrópico
CMC3	5,04	30	0,72	Tixotrópico
CMC9	5,61	30	0,87	Tixotrópico
CMC10	5,74	138	0,87	Tixotrópico
CMC6	6,22	126	0,71	Pseudoplástico
CMC5	6,49	90	0,73	Tixotrópico
CMC2	7,79	90	0,71	Pseudoplástico
CMC12	7,91	142	0,84	Pseudoplástico
CMC8	8,04	120	0,85	Pseudoplástico
CMC1	8,26	30	0,73	Pseudoplástico
CMC7	12,24	30	0,87	Pseudoplástico

Sabe-se que a CMC apresenta numerosos grupos carboxílicos ionizados, assim a repulsão eletrostática faz com que as cadeias moleculares desse polímero em solução fiquem hidratadas e assumam uma conformação estendida. Da mesma forma, as cadeias adjacentes repelem umas às outras. Como consequência dessa hidratação, tem-se o aumento da viscosidade do fluido e redução do VF (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010).

De acordo com a literatura (Hughes, Jones e Houwen, 1993; Amorim, 2003; Barboza Filho, 2015) polímeros com tamanho de cadeia variável (curta ou longa) e predominantemente com maior DS (de 0,7 a 0,9) e mais uniformemente substituído conferem um melhor volume de filtrado porém a CMC7 apesar de apresentar essas propriedades particulares ($\mu = 30\text{cP}$; DS = 0,87; pseudoplasticidade (maior uniformidade)) não foi capaz de agir como redutor de filtrado.

Os valores de volume de filtrado obtidos ($V_f = 4,28 - 8,26\text{mL}$) de todas as amostras de CMC aprovadas na norma PE-2POC-00727-0, embora tenham sido baixos quando comparados com o filtrado apresentado pela amostra de CMC7, não apresentam um conjunto de características químicas que esteja em conformidade com a literatura para a redução do filtrado.

A qualidade das CMCs é função da uniformidade da substituição dos grupos carboxílicos ao longo da cadeia polimérica. Dois CMCs podem possuir a mesma

pureza e idênticos DP e DS e, apresentarem diferentes comportamentos. Isto se deve a distribuição uniforme dos grupos carboxílicos que confere ao polímero melhor solubilidade e melhor desempenho: se a substituição ocorre apenas no final ou no meio da cadeia, o resultado é um polímero com limitada solubilidade e, conseqüentemente, baixo desempenho (Amorim, 2003).

Ao comparar, por exemplo, a CMC1 ($V_f = 8,26\text{mL}$) com a CMC3 ($V_f = 5,04\text{mL}$), que apresentam mesma viscosidade (30cP) e grau de substituição ($\sim 0,73$), pode-se verificar que a CMC3, embora apresente menor uniformidade de substituição, apresenta melhor filtrado, contradizendo assim as referências citadas acima. No entanto, baseando-se nos cálculos da incerteza, pode-se inferir ainda que a menor uniformidade de substituição provavelmente tem influência estatística sobre o volume de filtrado médio, tendo em vista que as amostras de CMC3, CMC4, CMC5, CMC9, CMC10 e CMC11 apresentaram um baixo valor de incerteza, especialmente a CMC4, que apresentou o melhor valor de incerteza ($U(V_f) = 0,1409$) em relação as demais CMCs avaliadas segundo a norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017).

De acordo com Xiquan, Tingzhu e Shaoqui (1990), a densidade de carga ao longo das cadeias moleculares aumenta com o aumento do DS e a distribuição dos substituintes ao longo das cadeias poliméricas tende a ser mais uniforme. Por conseguinte, a estrutura cristalina e a rede de ligações de hidrogênio que são responsáveis pela coesão das cadeias de celulose são destruídas pelos grupos aniônicos $-\text{CH}_2\text{COO}^-$. Como resultado, a hidratação das cadeias macromoleculares aumenta consideravelmente. Diante do exposto, foi verificado também que além da menor uniformidade de substituição ter conferido um efeito contraditório no volume de filtrado em relação ao exposto na literatura, as CMCs com DS na faixa de 0,84-0,87 deveriam ter proporcionado uma redução do volume de filtrado superior às CMCs com DS na faixa de 0,71-0,73, porém esse comportamento não foi observado para os fluidos aquosos formulados com as amostras de CMC7 a CMC12. Esse resultado pode ser justificado pela pequena diferença entre as faixas de DS apresentados pelas amostras de CMC estudadas.

O efeito de sais inorgânicos sobre a viscosidade de uma solução de CMC depende principalmente da capacidade do cátion do sal para formar um sal solúvel com a CMC. A compatibilidade depende, além do cátion, da concentração do sal

inorgânico e das propriedades da CMC. As propriedades desse polímero (grau de substituição e distribuição dos substituintes) são de suma importância para aumentar a estabilidade da viscosidade em soluções de eletrólitos aquosos. Deve-se também notar que a preparação da solução muitas vezes tem um forte efeito na viscosidade da solução final. Geralmente, a viscosidade é menos afetada se o eletrólito for adicionado a uma solução aquosa de CMC em vez de dissolver a CMC na solução contendo o eletrólito (CP Kelco, 2018).

Segundo Annis e Smith (1974) e Kumar, Mahto e Sharma (2003), em salinidades superiores a 50.000mg/L de cloretos, a CMC torna-se rapidamente menos eficaz como redutor de perda de fluidos. A norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017) informa que deve ser adicionada uma concentração de 21g/350mL de cloreto de sódio no fluido, o que equivale a 60.000mg/L de sal. Também são utilizados sais divalentes, como CaCl_2 e MgCl_2 , nas concentrações de 0,07g/350mL de água (200mg/L) e 0,028g/350mL de água (80mg/L), respectivamente. Dessa forma, a concentração limite de sal indicada para uso no fluido foi excedida.

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 (Amorim, 2003). Baseando-se em Amorim (2003), pode-se dizer que a presença em excesso do cátion monovalente (Na^+) e principalmente dos cátions divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e a adição da CMC na solução salina, provavelmente inibiram o alongamento (efeito de estiramento que ocorre quando o polímero solúvel é adicionado à água) do polímero, que ao invés de desenrolar e expandir, permaneceu unido em forma de novelo, formando aglomerados e diminuindo a sua solubilidade.

Como consequência da elevada concentração iônica e do procedimento adotado para a preparação dos fluidos aquosos, pode-se inferir que a floculação ocorreu de forma mais pronunciada, por exemplo, nas amostras de CMC7, CMC8 e CMC12 com alto DS e mais uniformemente substituídas em relação às amostras de CMC9, CMC10 e CMC11, com alto DS e menos uniformemente substituídas, tendo em vista que a conformação em espiral foi predominante nos fluidos testados contendo as diferentes CMCs e, possivelmente, foi a intensidade da floculação que

conferiu volume de filtrado maior nos fluidos formulados com as amostras de CMC1, CMC2, CMC5, CMC7, CMC8 e CMC12.

Entre os aditivos utilizados no preparo dos fluidos de perfuração aquosos para teste na norma PE-2POC-00727-0 está a calcita, sólido inerte e pouco solúvel em água, conhecido por sua ação obturante, a qual evita a invasão descontrolada de fluidos na formação rochosa permeável (Lomba, 2010; Petrobras, 2017). Como as CMCs foram testadas em um meio com alta salinidade certamente os valores de VF foram alcançados principalmente a partir da formação de aglomerados poliméricos.

4.2.2 Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose na norma API *Specification 13A*

Nas Figuras 40 e 41 estão apresentados os valores da leitura a 600rpm (L_{600}) das soluções poliméricas e do volume de filtrado (V_f) das suspensões salinas tratadas com as amostras de carboximetilcelulose estudadas, utilizados para avaliar as CMCs segundo as especificações físicas da norma API *Specification 13A* (American Petroleum Institute, 2006) mostradas na Tabela 6.

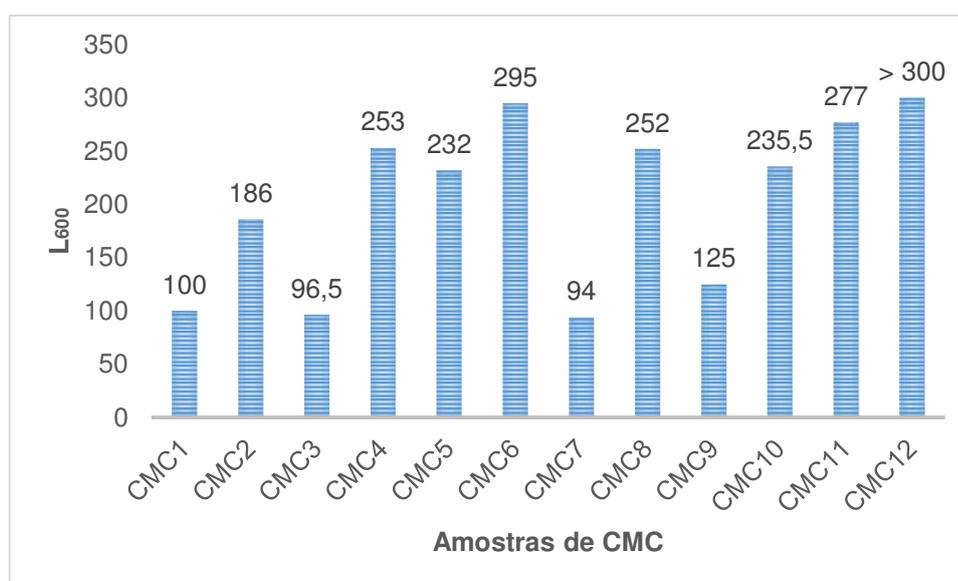


Figura 40 - Valores da leitura a 600rpm (L_{600}) das soluções poliméricas preparadas com as amostras de carboximetilcelulose estudadas segundo a norma API *Specification 13A*.

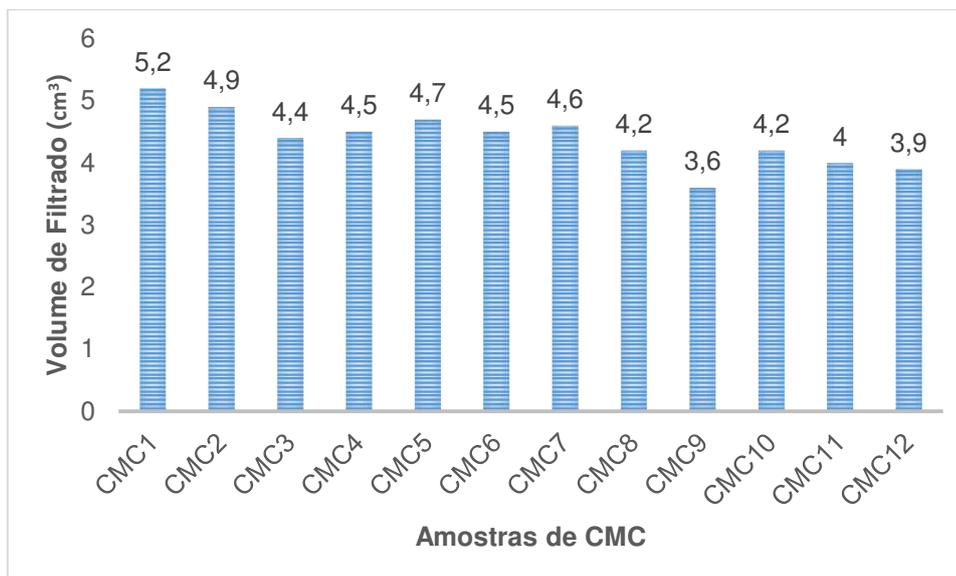


Figura 41 - Volume de filtrado (V_f) das suspensões salinas tratadas com as amostras de carboximetilcelulose estudadas segundo a norma API *Specification 13A*.

De acordo com a norma API *Specification 13A* (*American Petroleum Institute, 2006*), para que as amostras de CMC sejam consideradas como aprovadas nessa norma, as carboximetilceluloses devem: estar isentas de amido ou derivados de amido; suas soluções poliméricas devem apresentar um valor de no máximo 90 referente a leitura do dial do viscosímetro, no ajuste de velocidade do rotor em 600rpm; e as suspensões salinas tratadas com as CMCs devem conferir um volume de filtrado de no máximo 10cm^3 .

Embora as amostras de CMC estudadas tenham atendido a primeira (isenção de amido) e última ($V_f \leq 10\text{cm}^3$) especificação física da norma API *Specification 13A*, nenhuma das CMCs apresentou $L_{600} \leq 90$. Sendo assim, todas as amostras foram consideradas como reprovadas para uso como CMC de baixa viscosidade em fluidos de perfuração de petróleo e gás natural.

Com o intuito de avaliar a contribuição de cada propriedade da CMC, como a viscosidade e o grau de substituição e, a classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição, nos valores da leitura a 600rpm das soluções poliméricas, foram realizadas seis diferentes comparações.

Na comparação I, pode-se observar que ao comparar CMCs com diferentes viscosidades (30-142cP) e mesmo DS (0,71-0,73 ou 0,84-0,87) e mesma

uniformidade (tixotrópico ou pseudoplástico), o valor da leitura a 600rpm foi maior quando a CMC apresentou maior viscosidade.

Na comparação II, pode-se verificar que ao comparar CMCs com diferentes uniformidades (tixotrópico e pseudoplástico) e mesma viscosidade (30-142cP) e mesmo DS (0,71-0,73 ou 0,84-0,87), o valor da leitura a 600rpm aumentou quando a CMC apresentou maior ou menor uniformidade, ou seja, comportamento pseudoplástico ou tixotrópico respectivamente.

Na comparação III, pode-se constatar que ao comparar CMCs com mesmo DS (0,71-0,73 ou 0,84-0,87) e diferentes viscosidades (30-142cP) e uniformidades (tixotrópico e pseudoplástico), a obtenção de um maior valor da leitura a 600rpm foi determinado pela viscosidade. A uniformidade variou de acordo com a CMC que apresentava maior viscosidade contribuindo para o aumento de L_{600} .

Na comparação IV, pode-se perceber que ao comparar CMCs com diferentes DS (0,71-0,73 e 0,84-0,87) e mesma viscosidade (30-128cP) e uniformidade (tixotrópico ou pseudoplástico), o valor da leitura a 600rpm foi elevado independente se a CMC apresentasse maior ou menor grau de substituição.

Na comparação V, pode-se notar que ao comparar CMCs com mesma viscosidade (30-128cP) e diferentes DS (0,71-0,73 e 0,84-0,87) e uniformidades (tixotrópico e pseudoplástico), o valor da leitura a 600rpm foi crescente a partir da variação do grau e uniformidade de substituição.

Na comparação VI, pode-se observar que ao comparar CMCs com mesma uniformidade (tixotrópico ou pseudoplástico) e diferentes viscosidades (30-142cP) e DS (0,71-0,73 e 0,84-0,87), o valor da leitura a 600rpm foi superior quando a CMC apresentou maior ou menor grau de substituição, no entanto, a viscosidade manteve-se sempre maior.

É válido mencionar que em virtude dos resultados do percentual de pureza e valor de pH das soluções de CMC terem apresentado variações muito sucintas, conforme observado na Tabela 8, possivelmente os mesmos não influenciaram de forma significativa os resultados apresentados nas Figuras 40 e 41. Diante do exposto, os dados referentes à pureza e pH não foram associados aos resultados do teste das CMCs na norma *API Specification 13A*.

Na Tabela 14 estão apresentados os dados quantitativos da leitura a 600rpm (L_{600}) das soluções poliméricas preparadas com as amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC12) em ordem crescente, da viscosidade (μ) e do grau de substituição (DS) e, qualitativo da classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição (UN)) referentes às CMCs estudadas.

Tabela 14 - Dados quantitativos da leitura a 600rpm (L_{600}) das soluções poliméricas preparadas com as amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC12) em ordem crescente, da viscosidade (μ) e do grau de substituição (DS) e, qualitativo da classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição (UN)) referentes às CMCs estudadas.

Amostras de CMC	L_{600}	μ (cP)	DS	UN
CMC7	94,0	30	0,87	Pseudoplástico
CMC3	96,5	30	0,72	Tixotrópico
CMC1	100,0	30	0,73	Pseudoplástico
CMC9	125,0	30	0,87	Tixotrópico
CMC2	186,0	90	0,71	Pseudoplástico
CMC5	232,0	90	0,73	Tixotrópico
CMC10	235,5	138	0,87	Tixotrópico
CMC8	252,0	120	0,85	Pseudoplástico
CMC4	253,0	120	0,73	Tixotrópico
CMC11	277,0	128	0,84	Tixotrópico
CMC6	295,0	126	0,71	Pseudoplástico
CMC12	> 300,0	142	0,84	Pseudoplástico

Por meio da análise da Tabela 14, observou-se que as amostras de CMC7 ($L_{600} = 94$) e CMC12 ($L_{600} = > 300$) apresentaram o menor e maior valor correspondente a leitura a 600rpm quando comparada com as demais amostras de CMC estudadas.

Existem vários parâmetros que podem influenciar a leitura a 600rpm além da viscosidade e da temperatura, como a presença de sais, a natureza do solvente, a concentração, o peso molecular, o grau de substituição e a uniformidade de substituição dos polímeros (Ismail *et al.*, 2010).

Sabe-se que a viscosidade é proporcional ao comprimento médio da cadeia molecular de CMC ou ao grau de polimerização e, ao volume efetivo da macromolécula em solução (Lucas, Soares e Monteiro, 2001; CP Kelco, 2018). Quanto maior for o volume hidrodinâmico ocupado pelas cadeias moleculares da

CMC, maior será a viscosidade da solução e conseqüentemente os valores de L_{600} , tendo em vista que essa especificação física reflete o valor de viscosidade das amostras poliméricas estudadas.

Deste modo, como os valores da leitura a 600rpm foram influenciados principalmente pelo aumento da viscosidade das CMCs, pode-se afirmar que essa propriedade foi a mais importante e útil quando comparada com o grau e uniformidade de substituição a fim de conferir maior valor de L_{600} .

Além disto, como as amostras poliméricas CMC7 e CMC12 são caracterizadas pelo maior DS e comportamento pseudoplástico (mais uniforme), o fato da CMC12 ter apresentado a leitura a 600rpm mais elevada em relação a CMC7 pode ser explicado a partir da intensidade do contato polímero-solvente. Como a CMC12 apresenta maior peso molecular, essa amostra um maior volume de cadeias conformadas de forma expandida (estendida), as quais ofereceram maior resistência hidrodinâmica (resistência ao fluxo) e, portanto, produziram uma solução polimérica com maior viscosidade.

Na Tabela 15 estão apresentados os dados quantitativos do volume de filtrado (V_f) das suspensões salinas tratadas com as amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC12) em ordem crescente e da viscosidade (μ) e do grau de substituição (DS) e, qualitativo da classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição (UN)) referentes às CMCs estudadas.

Através dos resultados expostos acima, verifica-se que para as suspensões salinas preparadas com a argila bentonítica (padrão API), a redução do volume de filtrado (de 5,2 para 3,6cm³) foi conseguida com o uso das amostras de carboximetilcelulose estudadas, especialmente com a CMC9.

Segundo Benchabane e Bekkour (2004), quando um polímero é adicionado a uma suspensão contendo argila, as interações levam à adsorção do polímero nas superfícies da argila. A adsorção depende da flexibilidade e do tamanho das cadeias poliméricas que estão intimamente relacionadas com a estrutura química molecular, as repulsões entre os grupos carregados na cadeia, a densidade de carga do polímero e a concentração iônica do meio.

Tabela 15 - Dados quantitativos do volume de filtrado (V_f) das suspensões salinas tratadas com as amostras de carboximetilcelulose (CMC1 a CMC12) em ordem crescente e da viscosidade (μ) e do grau de substituição (DS) e, qualitativo da classificação do comportamento reológico quanto à uniformidade de substituição (UN)) referentes às CMCs estudadas.

Amostras de CMC	V_f (cm ³)	μ (cP)	DS	UN
CMC9	3,6	30	0,87	Tixotrópico
CMC12	3,9	142	0,84	Pseudoplástico
CMC11	4,0	128	0,84	Tixotrópico
CMC8	4,2	120	0,85	Pseudoplástico
CMC10	4,2	138	0,87	Tixotrópico
CMC3	4,4	30	0,72	Tixotrópico
CMC4	4,5	120	0,73	Tixotrópico
CMC6	4,5	126	0,71	Pseudoplástico
CMC7	4,6	30	0,87	Pseudoplástico
CMC5	4,7	90	0,73	Tixotrópico
CMC2	4,9	90	0,71	Pseudoplástico
CMC1	5,2	30	0,73	Pseudoplástico

As forças entre polímeros como a CMC e superfícies minerais surgem como consequência de uma diversidade de interações, incluindo *Van der Waals*, hidratação, forças eletrostáticas e estéricas, bem como ligações de hidrogênio e interações ácido-base (Pensini *et al.*, 2013).

Heinle, Shah e Glass (1986) realizaram um estudo sobre o comportamento de CMCs com diferentes DS no controle da perda de filtrado de suspensões de bentonita contendo sais (cloreto de sódio e cloreto de cálcio) e verificaram que com o aumento do grau de substituição (0,99; 1,19; 1,46), a CMC é mais eficaz na redução do filtrado das suspensões. Esse mesmo comportamento foi observado para as amostras de CMC estudadas, com exceção da CMC7. Entretanto, é importante destacar que foi mínima a diferença entre os valores de volume de filtrado obtidos para as suspensões salinas tratadas com as diferentes CMCs.

A adição de um eletrólito, como o NaCl, reduz a repulsão eletrostática entre um polieletrólito e a bentonita, e o NaCl reduz o poder solvente da água (Heinle, Shah e Glass, 1986). Em suspensões salinas, os cátions monovalentes apresentam pouco efeito sobre a viscosidade e perda de filtrado da CMC em suspensão, quando presentes em quantidades moderadas. No entanto, esses efeitos variam com o cátion específico e o

contra-íon, pH, grau de substituição e a maneira pela qual a CMC e o sal são colocados em contato (Lima, 2014).

É de conhecimento dos autores que em salinidades superiores a 50.000mg/L de cloretos, a CMC torna-se rapidamente menos eficaz como redutor de perda de fluidos (Annis e Smith, 1974; Kumar, Mahto e Sharma, 2003). Contudo, a norma API *Specification 13A* (American Petroleum Institute, 2006) recomenda que deve ser adicionada uma concentração de 45g/100mL de cloreto de sódio na suspensão, o que equivale a 450.000mg/L de sal.

De acordo com Pensini *et al.* (2013), como a conformação do polímero é dependente do solvente, no caso das suspensões preparadas nesta etapa, a química da água (força iônica) muito provavelmente influenciou as forças de repulsão eletrostáticas. Além disso, os sais podem ter a capacidade de participar na blindagem da carga eletrostática, o que reduz a repulsão intercadeia e favorece uma conformação em espiral.

Assim, ainda de acordo com a Tabela 15, pode-se observar que com exceção do grau de substituição, não ficou evidenciada claramente a influência das diferentes características químicas (μ e UN) das CMCs na perda de filtrado das suspensões salinas tratadas com as CMCs. O comportamento observado pode ser atribuído ao excesso de NaCl, a diminuição da compatibilidade tendo em vista que a CMC na forma de pó foi adicionada à suspensão saturada de sal e, também, à dinâmica das interações entre a cadeia polimérica e a argila, que é resultado da forte contribuição das interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre os grupos carboxilato e hidroxila localizados ao longo da cadeia de CMC e os sítios iônicos e polares da superfície da argila, conforme relatado por Feddersen e Thorp (1993) e, Santana (2014).

A partir da análise conjunta dos valores da leitura a 600rpm e do volume de filtrado da amostra de CMC7 ($L_{600} = 94$; $V_f = 4,6\text{cm}^3$) juntamente com suas características químicas ($\mu = 30\text{cP}$; $DS = 0,87$; UN = comportamento pseudoplástico (mais uniforme)), esperava-se que essa amostra tivesse apresentado um melhor valor de V_f , tendo em vista que essa foi a única amostra dentre as demais estudadas que apresentou um valor de L_{600} mais próximo a 90, o qual permitiria sua classificação como uma CMC de baixa viscosidade. Além disso, essa amostra é caracterizada por

um alto DS, o que a torna mais homogênea com as partículas de argila em virtude da sua alta solubilidade, e a sua maior uniformidade de substituição dos grupos carboxila na cadeia impede a ocorrência da floculação.

No caso das CMCs testadas em suspensão salina, pode-se supor que a adsorção foi limitada pela alta concentração de íons sódio. Por isso, é possível que esse cátion monovalente em excesso tenha inibido o inchamento das partículas de argila e causado a sua aglomeração. Além disso, pode-se inferir cadeias poliméricas não se desemaranharam e se enrolaram em uma forma de novelo, o que pode justificar o fato das CMCs não terem atuado com eficácia como colóide protetor.

Diante do exposto, são observados resultados bastante diferentes quando se compara o número de amostras aprovadas na norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017) e na norma API *Specification 13A* (American Petroleum Institute, 2006). Essa diferença se deve aos procedimentos adotados em cada norma, que são extremamente distintos, desde os materiais selecionados para o preparo dos fluidos até os parâmetros para especificação do produto a ser avaliado.

De acordo com a norma vigente adotada pela empresa brasileira Petrobras (PE-2POC-00727-0), das 12 amostras de CMC avaliadas, 11 foram aprovadas para uso como redutor de filtrado para fluidos de perfuração aquosos. Por outro lado, segundo a norma americana (API *Specification 13A*), nenhuma das 12 amostras pode ser considerada como aprovada para uso como CMC de baixa viscosidade em fluidos de perfuração de petróleo e gás natural.

Dentre as diferenças nos procedimentos das normas, destaca-se a quantidade de sal utilizada no preparo dos fluidos. Na norma PE-2POC-00727-0, a concentração total de sal é de 60.280mg/L enquanto que na norma API *Specification 13A* esta concentração é de 450.000mg/L, valor aproximadamente 8 vezes superior.

Aliado a isto, ressalta-se que as amostras de CMC testadas de acordo com a norma API *Specification 13A* foram submetidas a um ambiente altamente salino, cuja concentração de sal comprometeu seu desempenho como redutor de filtrado. Baseado na literatura, CMCs empregadas como redutor de filtrado, podem ser submetidas a concentração de cloretos de até 50.000mg/L sem que seu comportamento seja depreciado.

4.2.3 Conclusões Parciais

De acordo com os resultados obtidos após a avaliação das amostras de carboximetilcelulose nas normas PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017) e API *Specification* 13A (American Petroleum Institute, 2006), pode-se concluir que:

- todas as amostras de CMC, com exceção da amostra de CMC7, foram aprovadas segundo requisitos da norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017), podendo ser utilizadas como redutor de filtrado em fluidos de perfuração aquosos;
- o volume de filtrado médio das amostras de CMC foi influenciado por suas diferentes propriedades químicas, especialmente pela uniformidade de substituição;
- o menor valor de volume de filtrado médio foi obtido para a CMC4 ($V_f = 4,28\text{mL}$), que apresentou maior viscosidade (120cP), menor grau de substituição (0,73) e menor uniformidade (comportamento tixotrópico);
- a presença dos cátions Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} nos fluidos aquosos formulados de acordo com a norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017) contribuiu para que as cadeias de CMC assumissem uma conformação em espiral (enovelada) e alterou o comportamento de filtração dos polímeros estudados, principalmente o volume de filtrado das amostras de CMC7, CMC8 e CMC12, caracterizadas por possuir alto grau de substituição e maior uniformidade de substituição (comportamento pseudoplástico);
- as amostras de CMC estudadas foram reprovadas na norma API *Specification* 13A (American Petroleum Institute, 2006), não podendo ser utilizadas como CMC de baixa viscosidade em fluidos de perfuração de petróleo e gás natural;
- o aumento da viscosidade das amostras de CMC ($\mu = 30$ à 142cP) foi o parâmetro decisivo na determinação dos maiores valores da leitura a 600rpm;
- o menor valor da leitura a 600rpm foi obtido para a amostra de CMC7 ($L_{600} = 94$), que apresentou menor viscosidade (30cP), maior grau de substituição (0,87) e maior uniformidade;
- o aumento do grau de substituição das amostras de CMC ($\text{DS} = 0,71\text{-}0,87$) reduziu os valores de volume de filtrado das suspensões tratadas com os polímeros estudados, com exceção da CMC7; As características químicas das CMCs, como

viscosidade e uniformidade de substituição, não apresentaram influências no comportamento de filtração das suspensões salinas;

- o menor valor do volume de filtrado foi obtido para a amostra de CMC9 ($V_f = 3,6\text{cm}^3$), que apresentou menor viscosidade (30cP), maior grau de substituição (0,87) e menor uniformidade;

- provavelmente o cátion Na^+ em excesso atuou como um floculante para as partículas de argila e cadeias de CMC nas suspensões preparadas na norma *API Specification 13A (American Petroleum Institute, 2006)*, inibindo o inchamento das partículas de minerais e favorecendo à adoção de uma conformação em espiral das cadeias poliméricas, o qual promoveu a formação de aglomerados nas suspensões, especialmente na suspensão salina tratada com a CMC7, que deveria ter apresentado o melhor valor de volume de filtrado em relação às demais suspensões testadas.

4.3 Terceira Etapa: Avaliação das Amostras de Carboximetilcelulose como Redutor de Filtrado em Fluidos Poliméricos

4.3.1 Avaliação das Propriedades Reológicas

As Figuras 42 e 43 apresentam as curvas de fluxo dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial e com as CMCs 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente. Para os sete fluidos formulados, pode-se observar uma relação não-linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Percebeu-se também que, o fluido preparado com a CMC comercial apresentou uma menor tensão de cisalhamento em relação aos fluidos preparados com as CMCs estudadas. Esse comportamento de fluxo diferenciado pode ser justificado pela diferença entre as propriedades físico-químicas de cada polímero, principalmente pela viscosidade.

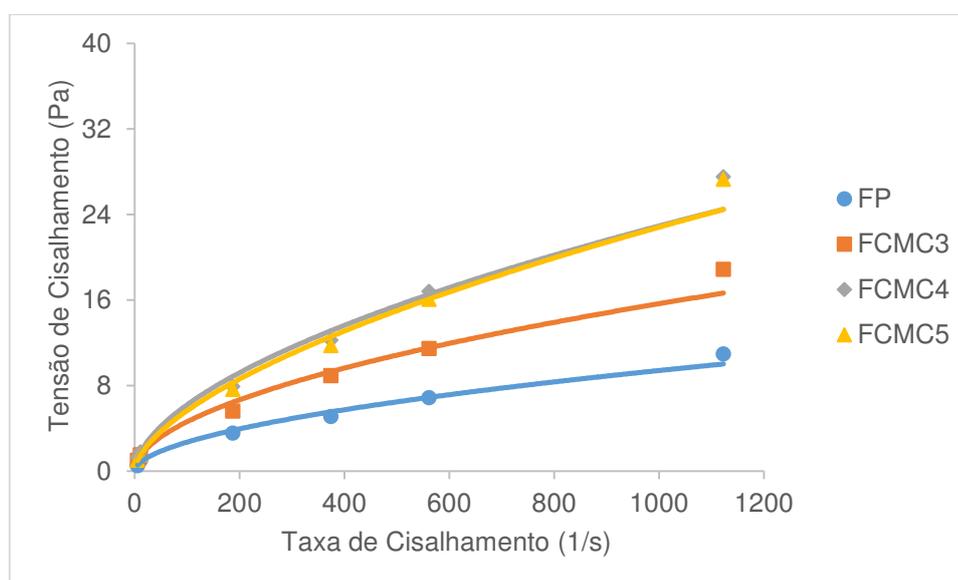


Figura 42 - Curvas de fluxo dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4 e 5, respectivamente.

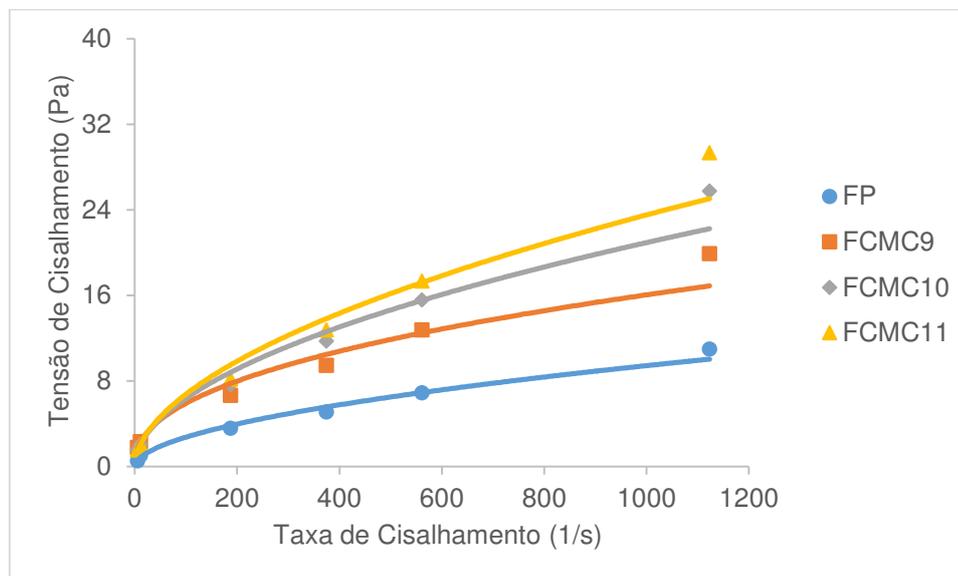


Figura 43 - Curvas de fluxo dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 9, 10 e 11, respectivamente.

Conforme as curvas de fluxo, mostradas nas Figuras 42 e 43, e com base na literatura (Machado, 2002), pode-se conferir que os fluidos poliméricos produzidos se comportaram como pseudoplásticos.

De acordo com Li *et al.* (2015), a maioria dos fluidos aquosos são fluidos não-newtonianos e, portanto, seus comportamentos reológicos podem ser descritos usando diferentes modelos reológicos empíricos.

O modelo de Ostwald de Waale ou fluido de potência foi o modelo que melhor representou o comportamento reológico dos fluidos poliméricos estudados na Terceira Etapa do presente estudo. Na Tabela 16 estão apresentados as equações das curvas, os coeficientes de determinação (R^2), os índices de comportamento ou de fluxo (n) e os índices de consistência (K) dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial e com as CMCs 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente. Os parâmetros (n e K) podem fornecer aos engenheiros de perfuração informações mais precisas sobre as propriedades de fluxo dos fluidos de perfuração, bem como sobre a seleção de fluidos, ferramentas e procedimentos para perfuração de poços, levando à melhoria da segurança, eficiência e redução do custo das operações de perfuração (Li *et al.*, 2015).

Tabela 16 - Equações e parâmetros das equações matemáticas das curvas de fluxo dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente.

Fluidos	Equação	R ²	n	K
FP	$y = 0,2292x^{0,5380}$	0,9895	0,5380	0,2292
FCMC3	$y = 0,4047x^{0,5293}$	0,9941	0,5293	0,4047
FCMC4	$y = 0,4565x^{0,5670}$	0,9954	0,5670	0,4565
FCMC5	$y = 0,3495x^{0,6050}$	0,9972	0,6050	0,3495
FCMC9	$y = 0,7958x^{0,4348}$	0,9856	0,4348	0,7958
FCMC10	$y = 0,5876x^{0,5172}$	0,9921	0,5172	0,5876
FCMC11	$y = 0,5574x^{0,5417}$	0,9915	0,5417	0,5574

O coeficiente de determinação (R²) variou de 0,9856 para o fluido FCMC9 a 0,9972 para o fluido FCMC5. Segundo Machado (2002), esses valores por serem muito próximos de 1, representam uma ótima correlação dos dados experimentais com o modelo matemático proposto.

O índice de comportamento (n) indica fisicamente o afastamento do fluido do modelo Newtoniano, de forma que, como esses valores se distanciam de um, então o fluido não está próximo do comportamento newtoniano (Machado, 2002). Esse parâmetro variou de 0,4348 para o fluido FCMC9 a 0,6050 para o fluido FCMC5.

O índice de consistência, indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento. Quanto maior o valor de k, mais consistente o fluido será (Machado, 2002). Esse parâmetro variou de 0,2292 para o fluido FP a 0,7958 para o fluido FCMC9.

A Tabela 17 apresenta os dados obtidos após determinação das propriedades reológicas (viscosidade aparente (VA); viscosidade plástica (VP); limite de escoamento (LE) e força gel (FG)) dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial e com as CMCs 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente.

Com base na Tabela 17, pode-se notar que os fluidos poliméricos preparados com as CMCs estudadas apresentaram maiores valores de viscosidade aparente e plástica e de limite de escoamento em comparação ao fluido padrão. Isto significa que esses fluidos apresentam viscosidades mais elevadas do que o padrão em altas taxas de cisalhamento, além de requererem maior tensão para o início do bombeamento dos mesmos.

Tabela 17 - Propriedades reológicas dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente.

Fluidos	VA (cP)	VP (cP)	LE (N/m²)	FG (N/m²)
FP	10,8	8,0	5,5	0,5
FCMC3	18,5	14,5	8,0	0,5
FCMC4	27,0	21,0	12,0	0,5
FCMC5	26,8	22,0	9,5	0
FCMC9	19,5	14,0	11,0	0,5
FCMC10	25,3	20,0	10,5	0
FCMC11	28,8	23,5	10,5	0,5

Outro fator a ser levado em consideração no aumento das propriedades reológicas (VA, VP e LE) dos fluidos (FCMC3, 4, 5, 9, 10 e 11) refere-se ao uso de CMCs com uma viscosidade maior conforme confirmado na norma API *Specification 13A* da *American Petroleum Institute* (2006) em relação a CMC comercial, que se trata de um polímero de baixa viscosidade.

De acordo com Luz, Fagundes e Balaban (2015), a presença do sal no meio confere ao fluido um baixo valor de viscosidade. Isso se deve ao fato de que, quando o polieletrólito está em solução, os íons Na⁺ são responsáveis pela redução da repulsão inter/intramolecular entre as cadeias poliméricas, reduzindo o volume hidrodinâmico e, conseqüentemente a viscosidade aparente. Por essa razão, é provável que em meio salino as cadeias de CMC tenham perdido sua flexibilidade fazendo com que o tamanho hidrodinâmico da macromolécula diminuísse contribuindo para uma aglomeração de cadeias poliméricas, que resultou por exemplo no baixo valor da VA do fluido FCMC3, quando comparado com os fluidos formulados com as demais amostras poliméricas (CMCs 4, 5, 9, 10 e 11). Esse comportamento pode ser representado pela Figura 44 (Khaled e Abdelbaki, 2012).

Com a presença de sal, a disponibilidade de água tornou-se limitada e o polímero não pode se hidratar e expandir facilmente. Isso significa que as ligações de hidrogênio não foram formadas entre as cadeias poliméricas e as moléculas de água, conseqüentemente, a força do gel dos fluidos poliméricos testados tornou-se insignificante, conforme analisado por Alaskari e Teymoori (2007).

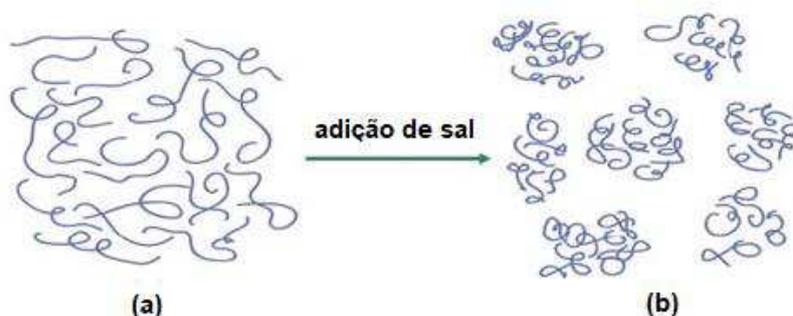


Figura 44 - Estrutura das cadeias de CMC: (a) na ausência de sais e (b) na presença de sais (Adaptado de Khaled e Abdelbaki, 2012).

4.3.2 Avaliação das Propriedades de Filtração

A Tabela 18 apresenta os dados obtidos após determinação das propriedades de filtração (volume de filtrado (VF); espessura do reboco (h) e permeabilidade do reboco (k)) dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial e com as CMCs 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente.

Tabela 18 - Propriedades de filtração dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente.

Fluidos	VF (mL)	h (mm)	k (10^{-3}mD)
FP	11,9	0,108	0,115
FCMC3	7,4	0,141	0,093
FCMC4	7,1	0,261	0,166
FCMC5	7,2	0,127	0,082
FCMC9	7,7	0,544	0,375
FCMC10	7,6	0,574	0,390
FCMC11	7,6	0,593	0,403

Os valores dos volumes de filtrado obtidos para os fluidos FCMC3, 4, 5, 9, 10 e 11 foram baixos quando comparados com o valor de VF obtido para o fluido padrão (FP), corroborando com os resultados reológicos obtidos. Esses resultados revelam a excelente atuação das CMCs 3, 4, 5, 9, 10 e 11 como redutores de filtrado.

Sabe-se que os fluidos poliméricos testados nessa Terceira Etapa foram formulados com base em uma formulação típica de um fluido aquoso (Tabela 7) e que a concentração adicionada ao fluido foi de 18g/350mL de NaCl, o que corresponde a

51.428,57mg/L de sal. Com base na literatura (Annis e Smith, 1974; Feddersen e Thorp, 1993; Acquarone, 1997; Kumar, Mahto e Sharma, 2003; Yang e Zhu, 2007) e nos resultados experimentais das etapas anteriores, nessa etapa apesar da CMC ter sido dissolvida na água antes da adição do sal, uma quantidade adicional de cloreto foi acrescida ao fluido. Além disso, nos caso dos fluidos, FCMC3, 4, 5, 9, 10 e 11, certamente o grau de substituição muito próximo e a menor uniformidade de substituição (comportamento tixotrópico) das CMCs testadas contribuiu com a semelhança entre os valores das grandezas referentes às propriedades de filtração (VF, h e k).

Segundo Luz, Fagundes e Balaban (2017), a carboximetilcelulose é compatível com a maioria dos aditivos utilizados em fluidos de perfuração, tendo em vista que promovem um efeito sinérgico. A CMC embora tenha sido utilizada em baixas concentrações nos fluidos poliméricos juntamente com o carbonato de cálcio (calcita), promoveu a perda de fluido.

As Figuras 45 e 46 apresentam os resultados do volume de filtrado, obtidos em diferentes intervalos de tempo, plotados para determinar a perda de filtrado inicial, conhecida por *spurt loss*.

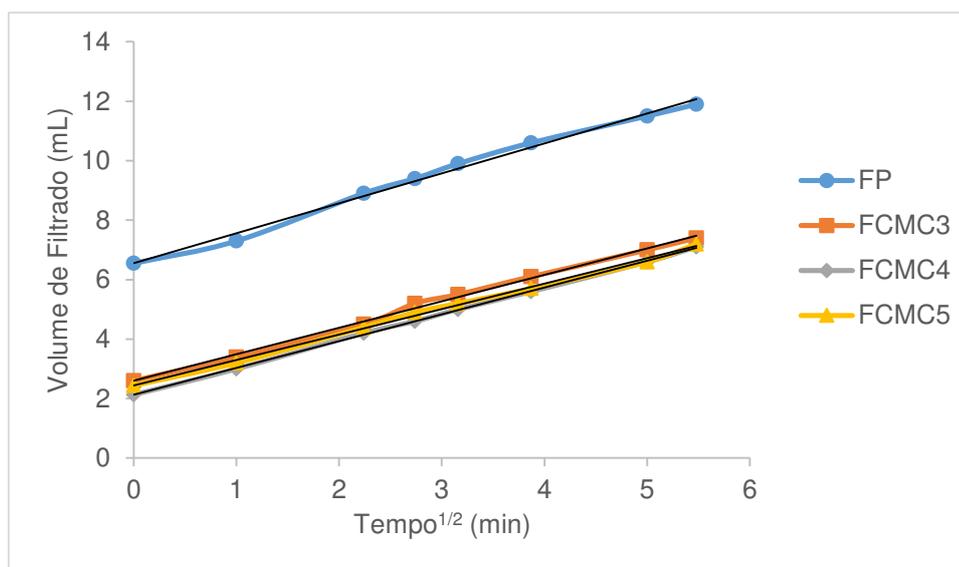


Figura 45 - Curvas de *spurt loss* dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4 e 5, respectivamente.

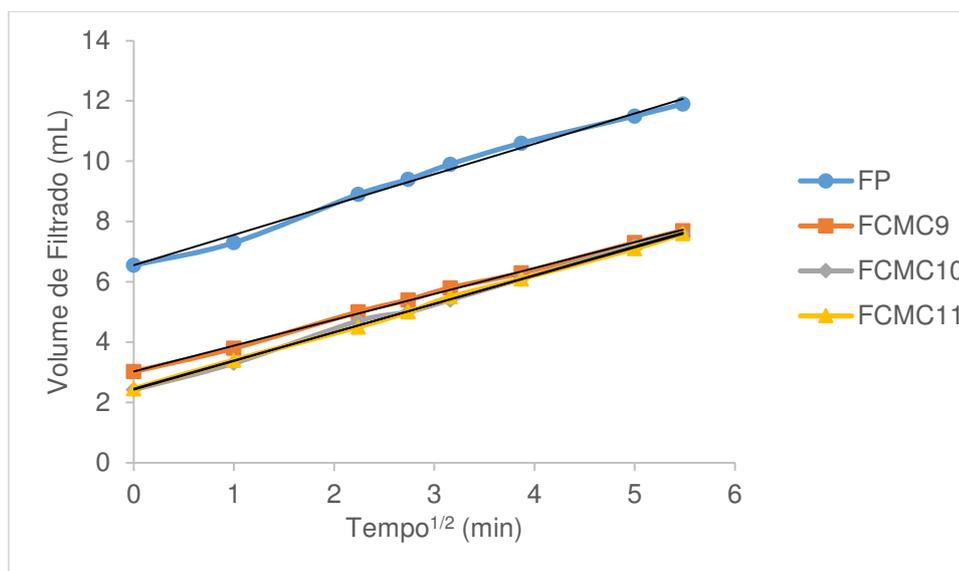


Figura 46 - Curvas de *spurt loss* dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 9, 10 e 11, respectivamente.

Na Tabela 19, estão apresentadas as equações das curvas, os coeficientes de determinação (R^2) e os valores de *spurt loss* dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial e com as CMCs 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente.

Tabela 19 - Equações, parâmetros e valores de *spurt loss* dos fluidos poliméricos formulados com a CMC BV comercial (fluido padrão), CMC 3, 4, 5, 9, 10 e 11, respectivamente.

Fluidos	Equação	R^2	SPL
FP	$y = 1,0066x + 6,5505$	0,9932	6,55
FCMC3	$y = 0,8892x + 2,6017$	0,9968	2,60
FCMC4	$y = 0,9020x + 2,1304$	0,9997	2,13
FCMC5	$y = 0,8570x + 2,4386$	0,9973	2,44
FCMC9	$y = 0,8583x + 3,0199$	0,9990	3,02
FCMC10	$y = 0,9512x + 2,4222$	0,9986	2,42
FCMC11	$y = 0,9379x + 2,4525$	0,9940	2,45

Os valores do coeficiente de determinação (R^2), apresentados na Tabela 19, foram muito próximos de 1, o que está em acordo com o modelo matemático proposto (Modelo Linear). Todos os fluidos apresentaram valor de *spurt loss* positivo, no entanto o fluido FCMC4 (SPL = 2,13) apresentou menor valor de *spurt loss* em relação ao fluido padrão (FP) (SPL = 6,55), provavelmente porque a CMC4 apresenta um maior peso molecular em relação a CMC comercial. Além do mais, os valores de SPL estão associadas às propriedades reológicas dos fluidos poliméricos, que provavelmente

foram influenciadas pela presença de cloreto de sódio no meio, principalmente devido a formação de agregados poliméricos.

4.3.3 Conclusões Parciais

De acordo com os resultados obtidos após a avaliação das amostras de carboximetilcelulose como redutor de filtrado em fluidos poliméricos, pode-se concluir que:

- os fluidos poliméricos apresentaram comportamento pseudoplástico;
- o fluido FCMC3, formulado com uma CMC de baixa viscosidade (30cP) e menor grau de substituição (0,72), foi aquele que apresentou menor valor de VA quando comparado com os demais fluidos formulados com as CMCs 4, 5, 9, 10 e 11;
- as CMCs 3, 4, 5, 9, 10 e 11 atuaram como redutores de filtrado e apresentaram valores de volumes de filtrado inferiores ($VF = 7,1-7,7\text{mL}$) quando comparados com aquele apresentado pelo fluido padrão ($VF = 11,9\text{mL}$);
- os fluidos FCMC3, 4, 5, 9, 10 e 11 apresentaram propriedades de filtração semelhantes, provavelmente, devido às características iônicas do meio e as características químicas das CMCs, como os valores próximos de DS e a menor uniformidade de substituição;
- os fluidos poliméricos apresentaram valores de *spurt loss* positivos.

5 CONCLUSÕES FINAIS

Com o objetivo de avaliar a influência das propriedades físico-químicas de carboximetilceluloses nas propriedades de filtração de fluidos poliméricos para perfuração de poços de petróleo, pode-se concluir que:

(i) As amostras de CMC apresentaram diferentes graus de polimerização, variando conforme o aumento da viscosidade de 30 à 142cP e graus de substituição (DS = 0,71-0,73 e 0,84-0,87), além de diferentes uniformidades de substituição (comportamento tixotrópico e pseudoplástico);

(ii) Das doze amostras de CMC estudadas, onze foram aprovadas como redutores de filtrado na norma PE-2POC-00727-0 (Petrobras, 2017) para uso em fluidos de perfuração aquosos;

(iii) Todas as amostras de CMC foram reprovadas na norma *API Specification 13A* (*American Petroleum Institute*, 2006), o que impede que sejam utilizadas como CMC de baixa viscosidade em fluidos de perfuração de petróleo e gás natural;

(iv) A uniformidade de substituição das CMCs foi o parâmetro que apresentou maior influência dentre as propriedades físico-químicas estudadas, uma vez que a menor regularidade na distribuição dos substituintes ao longo da cadeia polimérica, favorece as interações associativas que levam à agregação e reduzem o filtrado de fluidos com alta carga iônica;

(v) As CMCs 3, 4, 5, 9, 10 e 11 desempenharam com sucesso a função de reduzir o filtrado em relação à CMC comercial;

(vi) As propriedades de filtração dos fluidos poliméricos foram influenciadas pelas características químicas das CMCs e dependem não somente de uma característica em particular, mas também do modo de preparo dos fluidos, do tipo e da concentração de cloretos, que em conjunto foram responsáveis pelas alterações

conformacionais das cadeias poliméricas e das interações físicas entre o polímero e partículas minerais.

Em resumo, as CMCs estudadas apresentam potencial para serem utilizadas como redutor de filtrado em fluidos de perfuração e o desempenho dessa função poderá ser otimizado a partir da seleção de amostras especialmente com uma menor viscosidade, maior grau de substituição e mais uniformemente substituída, considerando o uso em um meio aquoso com baixa força iônica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na sequência do presente estudo surgiram alguns questionamentos e ideias que se revelaram interessantes e que poderão vir a ser investigadas em pesquisas futuras. Abaixo são pontuadas algumas sugestões:

- Avaliar o uso de carboximetilceluloses produzidas a partir de fontes alternativas a exemplo do bagaço da cana de açúcar para uso na indústria do petróleo, a fim de reduzir os custos dos aditivos utilizados na formulação dos fluidos de perfuração;
- Quantificar a adsorção da carboximetilcelulose na superfície da calcita utilizando o método de depleção com o objetivo de compreender se o volume de filtrado foi reduzido a partir da interação físico-química entre polímero e o mineral ou como consequência de uma ação isolada de ambos os aditivos;
- Ampliar os estudos com carboximetilceluloses com viscosidade inferior a 30cP e grau de substituição superior a 0,87, visando aumentar a eficiência dos polímeros no controle das propriedades de filtração de fluidos poliméricos estudados nesta Tese;
- Investigar o uso de nanocarboximetilcelulose/poliestireno no desempenho dos fluidos de perfuração com a finalidade de monitorar a espessura do reboco e consequentemente a perda de fluido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACQUARONE, V. M. **Caracterização reológica de soluções de CMC: viscoelasticidade e influência de características da molécula**. 1997. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas-São Paulo.

ADINUGRAHA, M. P.; MARSENO, D. W.; HARYADI. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (Musa cavendishii LAMBERT). **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 2, p. 164-169, 2005.

ALASKARI, M. K. G.; TEYMOORI, R. N. Effects of salinity, ph and temperature on CMC polymer and XC polymer performance. **International Journal of Engineering Transactions B: Applications**, v. 20, n. 3, p. 283-290, 2007.

ALI, H. E.; ATTA, A.; SENNA, M. M. Physico-chemical properties of carboxymethyl cellulose (CMC)/nanosized titanium oxide (TiO₂) gamma irradiated composite. **Arab Journal of Nuclear Science and Applications**, v. 48, n. 4, p. 44-52, 2015.

ALMEIDA, M. L.; MORENO, R. B. Z. L., Soluções poliméricas na exploração de petróleo: fatores determinantes, características e aplicações. In: 6^º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (6^º PDPETRO), Florianópolis (Santa Catarina), 2011.

ALSABAGH, A. M.; ABDOU, M. I.; KHALIL, A. A.; AHMED, H. E.; ABOULROUS, A. A. Investigation of some locally water-soluble natural polymers as circulation loss control agents during oil fields drilling. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 23, n. 1, p. 27-34, 2014.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, **Specification for drilling-fluid materials**, ANSI/API SPECIFICATION 13A, Seventeenth Edition, 2006.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, **Recommended practice for laboratory testing of drilling fluids**, ANSI/API RECOMMENDED PRACTICE 13I, Eighth Edition, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **Standard test methods for sodium carboxymethylcellulose**, D1439-03, 2003.

AMORIM, L. V. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**. 2003. 290f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Curso de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; FARIAS, K. V.; DANTAS, J. V.; FERREIRA, H. C., Uso do CMC como colóide protetor em fluidos de perfuração à base de água e argila. In: 15° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (15° CBECIMAT), Natal (Rio Grande do Norte), 2002.

AMORIM, L. V.; BARBOSA, M. I. R.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Influence of ionic strength on the viscosities and water loss of bentonite suspensions containing polymers. **Materials Research**, v. 10, n. 1, p. 53-56, 2007.

ANNIS, M. R.; SMITH, M. V. **Drilling Fluids Technology**. Estados Unidos: Exxon Company, 1974. p. 1-366.

ASL, S. A.; MOUSAVI, M.; LABBAFI, M. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Food Processing & Technology**, v. 8, n. 8, p. 1-6, 2017.

ASTON, M.; MIHALIK, P.; TUNBRIDGE, J.; CLARKE, S. Towards zero fluid loss oil based muds. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition (SPE 77446). San Antonio (Texas), 2002.

BAJPAI, P. Structure of lignocellulosic biomass. **Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production**. Springer Singapore, 2016. p. 7-12.

BARKMAN, J. H.; DAVIDSON, D. H. Measuring water quality and predicting well impairment. **Journal of Petroleum Technology**, v. 24, n. 7, p. 865-873, 1972.

BARBOZA FILHO, A. L. Carboximetilcelulose de sódio: propriedades e aplicações, Palestra proferida no Laboratório de Referência em Dessalinização, LABDES/DEQ/CCT/UFCG, Campina Grande, PB, 2015.

BARBOZA FILHO, A. L., Contatos Pessoais, Denver Especialidades Químicas Ltda., 2017.

BENCHABANE, A.; BEKKOUR, K. Etude de l'effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. In: 39ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie (GFR), Mulhouse (France), 2004.

BENCHABANE, A.; BEKKOUR, K. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. **Colloid and Polymer Science**, v. 286, n. 10, p. 1173-1180, 2008.

BISWAL, D. R.; SINGH, R. P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, n. 4, p. 379-387, 2004.

BONO, A.; YING, P. H.; YAN, F. Y.; MUEI, C. L.; SARBATLY, R.; KRISHNAIAH, D. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from palm kernel cake. **Advances in Natural and Applied Sciences**, v. 3, n. 1, p. 5-11, 2009.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. Sixth Edition. Houston: Gulf Publishing Company, 2011, 720p.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P. Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de carboximetilcelulose em solução aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 2, p. 70-77, 1999.

CHATTERJI, J.; BORCHADT, J. K. Applications of water-soluble polymers in the oil field. **Journal of Petroleum Technology**, v. 33, n. 11, p. 2042-2056, 1981.

COSERI, S.; BILIUTA, G.; SIMIONESCU, B. C. Selective oxidation of cellulose, mediated by N-hydroxyphthalimide, under a metal-free environment. **Polymer Chemistry**, v. 9, p. 961-967, 2018.

COUTINHO, M. S. **Estudo reológico e da biocompatibilidade das misturas CMC/amido e CMC/EPS e seu uso como veículo de inoculação**. 2013. 54f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural Do Rio De Janeiro-UFRJ, Seropédica-Rio de Janeiro.

CP KELCO. Carboxymethylcellulose (CMC). **www.cpkelco**, p. 2-24, 2018.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4ª Edição. São Paulo: Editora Artmed, 2010, 900p.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. Drilling fluid components. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. Houston: Gulf Publishing Company, 1988. p. 542-602.

DEBUTTS, E. H.; HUDY, J. A.; ELLIOTT, J. H. Rheology of sodium carboxymethylcellulose solutions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 94-98, 1957.

DENVER ESPECIALIDADES QUÍMICAS LTDA. Carboximetilcelulose (CMC), "A goma". **Food Ingredients Brasil**, n. 32, 2015. <Disponível em http://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060358310001466777022.pdf>.

DIAS, F. T. G.; SOUZA, R. R.; LUCAS, E. F. Influence of modified starches composition on their performance as fluid loss additives in invert-emulsion drilling fluids. **Fuel**, v. 140, p. 711-716, 2015.

DING, Y.; LONGERON, D.; RENARD, G.; AUDIBERT, A. Modeling of both near-wellbore damage and natural cleanup of horizontal wells drilled with water-based drilling fluids. **SPE Journal**, v. 9, n. 3, p. 252-264, 2004.

EKICI, S. Intelligent poly(*N*-isopropylacrylamide)-carboxymethyl cellulose full interpenetrating polymeric networks for protein adsorption studies. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 9, p. 2843–2850, 2011.

EL-KASSAS, A. M.; MOURAD, A. I. Novel fibers preparation technique for manufacturing of rice straw based fiberboards and their characterization. **Materials & Design**, v. 50, p. 757-765, 2013.

ENEBRO, J.; MOMCILOVIC, D.; SIIKA-AHO, M.; KARLSSON, S. A new approach for studying correlations between the chemical structure and the rheological properties in carboxymethyl cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 10, p. 3253-3257, 2007.

FAGUNDES, K. R. S.; FAGUNDES, F. P.; LUZ, R. C. S.; BALABAN, R. C., Structure-property relationship of carboxymethylcellulose and calcium carbonate: the effects on rheological properties and filtrate loss of water-based drilling fluids. In: 13^o Congresso Brasileiro de Polímeros (13^o CBPol), Natal (Rio Grande do Norte), 2015.

FARIAS, K. V. **Influência de umectante aniônico na reologia e espessura do reboco de fluidos hidroargilosos**. 2005. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis PRH ANP – 25, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

FEDDERSEN, R. L.; THORP, S. N. Sodium carboxymethylcellulose industrial gums In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. (Ed.). **Industrial Gums**. San Diego: Academic Press, 1993. p. 537-578.

FENG, X.; LEDUC, M.; PELTON, R. Polyelectrolyte complex characterization with isothermal titration calorimetry and colloid titration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, n. 1-3, p. 535-542, 2008.

FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. Polímeros. **Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização**. São Carlos: Editora Booklink, 2004. p. 1-17.

FERREIRA, D. C. “É possível modificar a molécula de celulose?” **O papel**, p. 80-81, 2015.

GAMBARATO, B. C.; SILVA, F. R. Tratamento organosolv aplicado ao bagaço de cana para utilização na descontaminação de soluções contendo zinco. **Cadernos UniFOA**, n. 33, p. 37-46, 2017.

GU, H.; HE, J.; HUANG, Y.; GUO, Z. Water soluble carboxymethylcellulose fibers derived from alkalization-etherification of viscose fibers. **Fibers and Polymers**, v. 13, n. 6, p. 748-753, 2012.

GULATI, I.; PARK, J.; MAKEN, S.; LEE, M. Production of carboxymethylcellulose fibers from waste lignocellulosic sawdust using NaOH/NaClO₂ pretreatment. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 4, p. 680-686, 2014.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.

HALLAC, B. B.; RAGAUSKAS, A. J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 5, n. 2, p. 215-225, 2011.

HAMIDA, T.; KURU, E.; PICKARD, M. Filtration loss characteristics of aqueous waxy hull-less barley (WHB) solutions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 72, n. 1-2, p. 33-41, 2010.

HE, X.; WU, S.; FU, D.; NI, J. Preparation of sodium carboxymethyl cellulose from paper sludge. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 3, p. 427-434, 2009.

HEBEISH, A.; HIGAZY, A.; EL-SHAFEI, A.; SHARAF, S. Synthesis of carboxymethyl cellulose (CMC) and starch-based hybrids and their applications in flocculation and sizing. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 1, p. 60-69, 2010.

HEINLE, S. A.; SHAH, S.; GLASS, J. E. Influence of water-soluble polymers on the filtration control of bentonite muds. **Water-Soluble Polymers**. Washington: American Chemical Society, 1986. p. 183-196

HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch – A review. **Macromolecular Symposia**, v. 223, n. 1, p. 13-39, 2005.

HERZHAFT, B.; AUDIBERT-HAYET, A.; SANDFORD, R.; FRECHE, P. Optimization of SBM formulations for minimum damage. In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry (SPE 64981). Houston (Texas), 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**, v. 8, n. 3, p. 157-164, 1993.

HEYDARZADEH, H.D.; NAJAFPOUR G. D.; NAZARI-MOGHADDAM A. A. Catalyst-free conversion of alkali cellulose to fine carboxymethyl cellulose at mild conditions. **World Applied Sciences Journal**, v. 6, n. 4, p. 564-569, 2009.

IKHUORIA, E. U.; OMOROGBEB, S. O.; AGBONLAHOR, O. G.; IYAREA, N. O.; PILLAI, S.; AIGBODION, A. I. Spectral analysis of the chemical structure of carboxymethylated cellulose produced by green synthesis from coir fibre. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 29, n. 2, p. 55-62, 2017.

ISMAIL, N. M.; BONO, A.; VALINTINUS, A. C. R.; NILUS, S.; CHNG, L. M. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethylcellulose. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, n. 21, p. 2530-2536, 2010.

JAIN, R.; PASWAN, B. K.; MAHTO, T. K.; MAHTO, V. Study the effect of synthesized graft copolymer on the inhibitive water based drilling fluid system. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 86, p. 875-883, 2017.

JAHAN, I. A.; RAHMAN, A. H. M. M. Studies on preparation of cobalt carboxymethyl cellulose from agricultural wastes. **Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 41, n. 3-4, p. 159-166, 2006.

JAHAN, I. A.; SULTANA, F.; ISLAM, M. N.; HOSSAIN, M. A.; ABEDIN, J. Studies on indigenous cotton linters for preparation of carboxymethyl cellulose. **Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 42, n. 1, p. 29-36, 2007.

KHALED, B.; ABDELBAKI, B. Rheological and electrokinetic properties of carboxymethylcellulose-water dispersions in the presence of salts. **International Journal of Physical Sciences**, v. 7, n. 11, p. 1790-1798, 2012.

KHAN, R.; KURU, E.; TREMBLAY, B.; SAASEN, A. An investigation of the extensional viscosity of polymer based fluids as a possible mechanism of internal cake formation. In: the SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control (SPE 86499). Lafayette (Estados Unidos), 2004.

KHRAISHEH, M.; HOLLAND, C.; CREANY, C.; HARRIS, P.; PAROLIS, L. Effect of molecular weight and concentration on the adsorption of CMC onto talc at different ionic strengths. **International Journal of Mineral Processing**, v. 75, n. 3-4, p. 197-206, 2005.

KIM, M.; DAY, D. F. Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 38, n. 7, p. 803-807, 2011.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry**; Volume 1: Fundamentals and analytical methods. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 251p.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KULICKET, W.; KULL, A. H.; KULL, W.; THIELKING, H. Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour. **Polymer**, v. 37, n. 13, p. 2723-2731, 1996.

KUMAR, A. S.; MAHTO, V.; SHARMA, V. P. Behaviour of organic polymers on the rheological properties of Indian bentonite-water based drilling fluid system and its effect on formation damage. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 10, p. 525-530, 2003.

LASKOWSKI, J. S.; LIU, Q.; O'CONNOR, C. T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. **International Journal of Mineral Processing**, v. 84, n. 1-4, p. 59-68, 2007.

LATIF, A.; ANWAR, T.; NOOR, S. Two-step synthesis and characterization of carboxymethylcellulose from rayon grade wood pulp and cotton linter. **Journal Chemical Society Of Pakistan**, v. 29, n. 2, p. 143-150, 2007.

LENGOWSKI, E. C. **Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. 2012. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná-UFPR, Curitiba-Paraná.

LI, M.; WU, Q.; SONG, K.; HOOP, C. F. D.; LEE, S.; QING, Y.; WU, Y. Cellulose nanocrystals and polyanionic cellulose as additives in bentonite water-based drilling fluids: rheological modelling and filtration mechanisms. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 1, p. 133-143, 2015.

LI, W.; SUN, B.; WU, P. Study on hydrogen bonds of carboxymethyl cellulose sodium film with two-dimensional correlation infrared spectroscopy. **Carbohydrate polymers**, v. 78, n. 3, p. 454-461, 2009.

LIMA, B. V. **Avaliação das propriedades físico-químicas de sistemas à base de carboximetilcelulose e poli (N-isopropilacrilamida) em soluções aquosas para aplicação na indústria do petróleo**. 2014. 184f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal-Rio Grande do Norte.

LIMA, R. R. S. **Síntese e aplicação de aditivos provenientes de material lignocelulósico residual em fluidos de perfuração de poços de petróleo**. 2016. 66f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química do Petróleo). Programa de Recursos Humanos – Petrobras – PRH-PB222, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal-Rio Grande do Norte.

LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J. S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 60, n. 3-4, p. 229-245, 2000.

LOMBA, R. **Fundamentos de filtração e controle das propriedades de filtração**. 2010. 26p. Apostila.

LOPEZ, C. G.; ROGERS, S. E.; COLBY, R. H.; GRAHAM, P.; CABRAL, J. T. Structure of sodium carboxymethyl cellulose aqueous solutions: a SANS and rheology study. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 53, n. 7, p. 492-501, 2015.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Viscosimetria. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. p. 125-150.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 82, n. 1-3, p. 43-92, 1999.

LUNA-MARTÍNEZ, J. F.; REYES-MELO, E.; GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, V.; GUERRERO-SALAZAR, C.; TORRES-CASTRO, A.; SEPÚLVEDA-GUZMÁN, S. Synthesis and characterization of a magnetic hybrid material consisting of iron oxide in a carboxymethyl cellulose matrix. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 3, p. 2325-2331, 2013.

LUZ, R. C. S.; FAGUNDES, F. P.; BALABAN, R. C., Efeito da interação da goma xantana/carbonato de cálcio no controle das propriedades reológicas e de filtração de fluidos de perfuração aquosos. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros (13º CBPol), Natal (Rio Grande do Norte), 2015.

LUZ, R. C. S.; FAGUNDES, F. P.; BALABAN, R. C. Water-based drilling fluids: the contribution of xanthan gum and carboxymethylcellulose on filtration control. **Chemical Papers**, v. 71, n. 12, p. 2365-2373, 2017.

MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. 2000. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo-USP, São Carlos-São Paulo.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos – ênfase na indústria do petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002, 257p.

MADRUGA, L. Y. C. **Efeito da força iônica nas propriedades de fluidos de perfuração aquosos à base de polímeros carboxilados e sulfatados**. 2016. 75f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal- Rio Grande do Norte.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291-1299, 2011.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Os polímeros na composição de alimentos industriais. **Introdução a Polímeros**. 2ª edição revista e ampliada, São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1999, p. 145-156.

MARTINEZ, C. M. F. **Obtenção e caracterização de materiais absorventes através da carboximetilação de polpa etanol/água de medula de bagaço de cana-de-açúcar**. 1996. 120f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade De São Paulo-USP, São Carlos-São Paulo.

MIELENZ, J. R.; BARDSLEY, J. S.; WYMAN, C. E. Fermentation of soybean hulls to ethanol while preserving protein value. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 14, p. 3532-3539, 2009.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, JEFF. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

NASCIMENTO, R. C. A. M.; MAGALHÃES, J.; PEREIRA, E.; AMORIM, L. V. Degradação térmica de fluidos de perfuração argilosos aditivados com polímeros e lubrificante. **Revista Matéria**, v. 18, n. 2, p. 1329-1339, 2013.

NWOSU, O. U.; EWULONU, C. M. Rheological behaviour of eco-friendly drilling fluids from biopolymers. **Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 50-54, 2014.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas - Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Editora Fazendo Arte, 2000, 224p.

ONUH, C. Y.; IGWILO, K. C.; ANAWE, P. A. L.; DARAMOLA, O.; OGUNWOMOJU, O. Environmentally friendly fluid loss control agent in water-based mud for oil and gas drilling operations. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 12, n. 8, p. 1520-1523, 2017.

PANDA, H. Sodium carboxymethyl cellulose. **Handbook on Chemical Industries (Alcohol Based)**. India: Asia Pacific Business Press Inc, 2002, p. 145-148.

PALJEVAC, M.; PRIMOZIC, M.; HABULIN, M.; NOVAK, Z.; KNEZ, Z. Hydrolysis of carboxymethyl cellulose catalyzed by cellulase immobilized on silica gels at low and high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, n. 1, p. 74-80, 2007.

PENSINI, E.; YIP, C. M.; O'CARROLL, D.; SLEEP, B. E. Carboxymethyl cellulose binding to mineral substrates: Characterization by atomic force microscopy-based force spectroscopy and quartz-crystal microbalance with dissipation monitoring. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 402, p. 58-67, 2013.

PETROBRAS, **Redutor de filtrado para poços de petróleo**, PE-2POC-00727-0, 2017.

PETROBRAS, **Viscosificante para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás**, EP-1EP-00011-A, 2011.

PILIZOTA, V.; SUBARIC, D.; LOVRIC, T. Rheological properties of CMC dispersions at low temperatures. **Food Technology and Biotechnology**, v. 34, n. 2-3, p. 87-90, 1996.

PINKERT, A.; MARSH, K. N.; PANG, S. Reflections on the solubility of cellulose. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 22, p. 11121-11130, 2010.

POLETTI, M.; ORNAGHI JÚNIOR, H. L.; ZATTERA, A. J. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6105-6119, 2014.

PRABHU, D. M.; LI, W. The most abundant natural resource: cellulose and its derivatives and their applications In: MONDAL, M. I. H. (Ed.). **Cellulose and Cellulose Derivatives**. New York: Nova Science Publishers, 2015. p. 3-15.

PUSHPAMALAR, V.; LANGFORD, S. J.; AHMAD, M.; LIM, Y. Y. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 2, p. 312-318, 2006.

RAGHEB, A.; EL-THALOUT, I. A.; ELSAYED, H.; HEBEISH, A. Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose from jute wastes. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 16, p. 263-269, 1991.

RICHARDSON, S.; GORTON, L. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. **Analytica Chimica Acta**, v. 497, n. 1, p. 27-65, 2003.

RIVERA-ARMENTA, J. L.; FLORES-HERNÁNDEZ, C. G.; ANGEL-ALDANA, R. Z. D.; MENDOZA-MARTÍNEZ, A. M.; VELASCO-SANTOS, C.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A. L. Evaluation of graft copolymerization of acrylic monomers onto natural polymers by means infrared spectroscopy In: Theophile, T. **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**. InTech, 2012. p. 245-260.

RUZENE, D. S.; GONÇALVES, A. R.; TEIXEIRA, J. A.; AMORIM, M. T. P. Carboxymethylcellulose obtained by ethanol/water organosolv process under acid conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 136-140, p. 573-582, 2007.

SABOORI, R.; SABBAGHI, S.; KALANTARIAS, A.; MOWLA, D. Improvement in filtration properties of water-based drilling fluid by nanocarboxymethyl cellulose/polystyrene core-shell nanocomposite. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 8, n. 2, p. 445-454, 2018.

SAFI, B.; ZAROURI, S.; Chabane-Chaouache, R.; SAIDI, M.; Benmounah, A. Physico-chemical and rheological characterization of water-based mud in the presence of polymers. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 6, n. 2, p. 185-190, 2015.

SÁNCHEZ, C.; SERRANO, L.; ANDRES, M. A.; LABIDI, J. Furfural production from corn cobs autohydrolysis liquors by microwave technology. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 513-519, 2013.

SANTANA, K. R. **Interações entre a carboximetilcelulose, carbonato de cálcio e bentonita: repercussões sobre as propriedades dos fluidos de perfuração aquosos**. 2014. 93f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Tecnológicas). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal-Rio Grande do Norte.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SHAH, N. H.; LAZARUS, J. H.; SHETH, P. R.; JAROWSKI, C. I. Carboxymethylcellulose: effect of degree of polymerization and substitution on tablet disintegration and dissolution. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 70, n. 6, p. 611-613, 1981.

SINGH, R. K.; KHATRI, O. P. A scanning electron microscope based new method for determining degree of substitution of sodium carboxymethyl cellulose. **Journal of Microscopy**, v. 246, n. 1, p. 43-52, 2012.

SINGH, R. K.; SINGH, A. K. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from corn cobic agricultural waste. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 1, p. 129-137, 2013.

SPYCHAJ, T.; WILPISZEWSKA, K.; ZDANOWICZ, M. Medium and high substituted carboxymethyl starch: synthesis, characterization and application. **Starch-Stärke**, v. 65, n. 1-2, p. 22-33, 2013.

STIGSSON, V.; KLOOW, G.; GERMGARD, U.; ANDERSSON, N. The influence of cobalt (II) in carboxymethyl cellulose processing. **Cellulose**, v. 12, n. 4, p. 395-401, 2005.

TEOTIA, A. Modification of carboxymethyl cellulose through oxidation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 457-460, 2012.

THOMAS, D. C. Thermal stability of starch- and carboxymethyl cellulose-based polymers used in drilling fluids. **Society Of Petroleum Engineers Journal**, p. 171-180, 1982.

TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behaviour of carboxymethyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 1, p. 73-82, 2003.

VARSHNEY, V. K.; GUPTA, P. K.; NAITHANI, S.; KHULLAR, R.; BHATT, A.; SONI, P. L. Carboxymethylation of α -cellulose isolated from Lantana camara with respect to degree of substitution and rheological behavior. **Carbohydrate polymers**, v. 63, n. 1, p. 40-45, 2006.

VARSHNEY, V. K.; NAITHANI, S. Chemical functionalization of cellulose derived from nonconventional sources In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Ed.). **Cellulose Fibers: Bio-and Nano-Polymer Composites**. Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 43-60.

VIEIRA, M. C.; HEINZE, T.; ANTONIO-CRUZ, R.; MENDOZA-MARTINEZ A. M. Cellulose derivatives from cellulosic material isolated from Agave lechuguilla and fourcroydes. **Cellulose**, v. 9, n. 2, p. 203-212, 2002.

XIQUAN, L.; TINGZHU, Q.; SHAOQUI, Q. Kinetics of the carboxymethylation of cellulose in the isopropyl alcohol system. **Acta Polymerica**, v. 41, n. 4, p. 220-222, 1990.

WERTZ, J.; MERCIER, J. P.; BÉDUÉ, O. **Cellulose science and technology**. EPFL Press Distributed by CRC Press, 2010, 350p.

YANG, X. H.; ZHU, W. L. Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions. **Cellulose**, v. 14, n. 5, p. 409-417, 2007.

YASAR, F.; TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel. **Journal of food Engineering**, v. 81, n. 1, p. 187-199, 2007.

YEASMIN, M. S.; MONDAL, M. I. H. Synthesis of highly substituted carboxymethyl cellulose depending on cellulose particle size. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 80, p. 725-731, 2015.

ZHIVKOV, A. M. Electric properties of carboxymethyl cellulose In: VEN, T. V.; GODBOUT, L. (Ed.). **Cellulose-Fundamental Aspects**. Intech Open Science/Open Minds, 2013. <Disponível em <http://dx.doi.org/10.5772/56935>>.