



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

Tese de Doutorado

Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos
Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo

Luciana Viana Amorim

Campina Grande, PB
Dezembro - 2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
GGDC_TESE

Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo

Luciana Viana Amorim

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

Área de Concentração: Materiais

Prof. Heber Carlos Ferreira, Dr.

Orientador

Prof. Hélio de Lucena Lira, Ph.D.

Orientador

Prof. Kepler Borges França, Ph.D.

Orientador

Campina Grande, Paraíba, Brasil

Dezembro de 2003



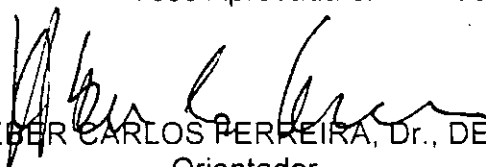
A524m Amorim, Luciana Viana
2003 Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo / Luciana Viana Amorim – Campina Grande: UFCG, 2003.
290p. il.
Inclui bibliografia
Tese (Doutorado em Engenharia de Processos)
UFCG / CCT
1. Argilas bentoníticas 2. Fluidos de perfuração
3. Reologia 4. Eletrodialise 5. Aditivos poliméricos

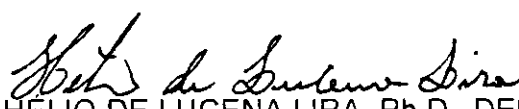
CDU: 661.184.2

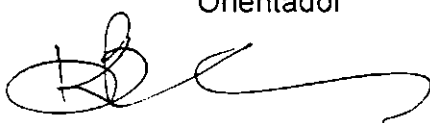
Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para
Uso na Perfuração de Poços de Petróleo

Luciana Viana Amorim

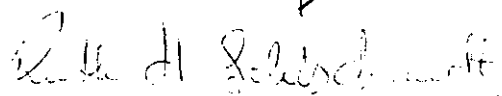
Tese Aprovada em: 12 de dezembro de 2003.


PROF. HEBER CARLOS PERREIRA, Dr., DEMa/UFCG
Orientador


PROF. HELIO DE LUCENA LIRA, Ph.D., DEMa/UFCG
Orientador

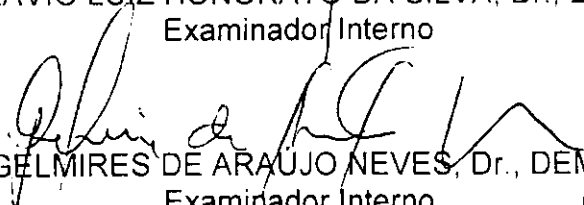

PROF. KEPLER BORGES FRANÇA, Ph.D., DEQ/UFCG
Orientador


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


PROF^a. RUTH HERTA G. ALIAGA KIMINAMI, Dra., DEMa/UFSCar
Examinadora Externa


ROSANA FÁTIMA TEIXEIRA LOMBA, Dra., CENPES/Petrobras
Examinadora Externa


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


PROF. GELMIRES DE ARAUJO NEVES, Dr., DEMa/UFCG
Examinador Interno

Dedico este trabalho aos meus pais, Arnaldo e Graça, por sempre me oferecerem as melhores oportunidades para minha formação pessoal e profissional e pelo amor e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

Ao meu esposo, Maurício Beltrão, por sua dedicação, paciência e incentivo, dia após dia, nesta importante etapa da minha vida.

A minha irmã, Karine, pela amizade e apoio nos momentos de conquista e de apreensão.

Agradecimentos

No meu quadro de avisos, num pedaço de papel azul sustentado por um imã, estavam anotados com letras graúdas todos os itens da minha tese que precisavam ser fechados. A cada item concluído, sentia uma enorme satisfação. O último item, Agradecimentos, tem um sentido especial. Iniciado esse item, tive a nítida sensação de que, realmente, havia conseguido concluir mais uma etapa deste longo caminho. Escrever Agradecimentos significa a conclusão da tão sonhada e sofrida tese e a possibilidade de demonstrar a minha gratidão às pessoas que me ajudaram durante todo esse percurso. Aí lembrei de uma passagem de um livro que minha irmã Karine sempre falava:

“O correr da vida embrulha tudo, a vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem. O que Deus quer é ver a gente aprendendo a ser capaz de ficar alegre a mais no meio da alegria, e inda mais alegre ainda no meio da tristeza!”

(*Grandes Sertão: Veredas* de Guimarães Rosa)

Hoje, vejo que esse trecho personifica o tão longo caminho trilhado durante os últimos quatro anos. Lembrei também das nossas conversas e experiências divididas sobre a vida, quando ela me falava: “Quantas vezes a vida esfriou e logo depois esquentou tanto que eu me sentia acolhida no colo do meu pai? Quantas vezes a vida me apertou contra a parede que era preciso buscar na imagem da minha mãe a força para continuar? Era necessário coragem e alegria, pois a vida é assim mesmo: quente e fria, frouxa e apertada.”

Agora, tenho a oportunidade de agradecer as pessoas que estiveram ao meu lado, me oferecendo coragem e alegria.

Muito obrigada a minha família, papai, mamãe, irmãos, sobrinhos e Maurício, por todo o amor; a Prof. Heber, pela dedicada orientação da tese, pelos

ensinamentos da vida e pelas oportunidades que sempre me ofereceu durante os dez anos de trabalho juntos; a D. Miriam, pelo apoio e sua presença forte em momentos decisivos; aos Profs. Hélio e Kepler, pela orientação e ensinamentos transmitidos; ao Prof. Gelmires, pelo constante incentivo; aos Profs. Flávio, Eudésio e Hans, pelo auxílio na discussão de alguns resultados deste trabalho; à Coordenação do Doutorado em Engenharia de Processos, aos professores da pós-graduação que nos proporcionaram uma seqüência de ensinamentos e a secretária Fátima; as Profas. Ruth Kiminami e Ana Cristina, ao Prof. Pedro Kiyohara e a Romualdo, pelo apoio dado para a realização de alguns ensaios de caracterização mineralógica; a todos que fazem o LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização, em especial a René, Suelene, Bira, Joab, Sidinei, Ester, Wilson, Bruno, Márcia Izabel e Marconi; as minhas “pimpolhas” Josiane, Kássie e Ingrid, pela imensurável colaboração na parte experimental deste trabalho, pela seriedade e presteza no trabalho e pelas inúmeras risadas.

A Cynthia, um agradecimento especial pela amizade, pelo apoio nos momentos difíceis, pelos momentos de descontração e pela tão dedicada colaboração na parte experimental deste trabalho.

Às Empresas BUN - Bentonit União Nordeste, Dolomita Minérios Ltda. e EBM – Empresa Beneficiadora de Minérios, pelo fornecimento das amostras de argilas bentoníticas. À Empresa System Mud Indústria e Comércio Ltda., pelo fornecimento das amostras de aditivos poliméricos e ao Diretor Técnico Eugênio Pereira, pelas valiosas informações, discussões e sugestões que enriqueceram este trabalho.

Um agradecimento a todos que fazem o Programa de Recursos Humanos PRH-25 (professores, pesquisador visitante, alunos e corpo técnico), em especial aos Profs. Theóphilo, Francisco e Wilma e a secretária Sandra.

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

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

"Das Utopias

*Se as coisas são inatingíveis ... or
Não é motivo para não querê-las ..
Que tristes são os caminhos, se não fora
A presença distante das estrelas!"*

Mário Quintana

Resumo

Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo

Luciana Viana Amorim

A constante busca pela melhoria do comportamento reológico das dispersões das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB (maior jazimento da América do Sul), aliada ao desafio de indicar soluções para os freqüentes problemas causados pela contaminação dos fluidos, durante as operações de perfuração de poços de petróleo, motivaram o desenvolvimento deste trabalho que objetiva, através da eletrodialise, identificar as causas que levam as argilas bentoníticas de Boa Vista, PB a apresentarem comportamento reológico pouco satisfatório, bem como avaliar a ação de aditivos poliméricos à base de celulose na proteção e recuperação das propriedades reológicas e de filtração das dispersões das argilas contaminadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. Para este propósito, foram estudadas três amostras de argilas bentoníticas naturais e quatro de argilas sódicas industrializadas, provenientes de Boa Vista. As argilas naturais foram transformadas em sódicas através da aditivação com solução concentrada de Na_2CO_3 . As propriedades reológicas e de filtração das dispersões das argilas com concentração de 4,86 % em massa de argila seca e após as diversas condições de ensaio (tratamento térmico, diálise, eletrodialise, tratamentos de degradação, proteção e recuperação) foram determinadas segundo normas da Petrobras. Os resultados permitem concluir que: i) a eletrodialise poderá ser uma valiosa ferramenta no estudo dos fatores que determinam o comportamento reológico das dispersões das argilas, após troca de seus polícatíons por sódio; ii) as propriedades reológicas e de filtração das dispersões das argilas são fortemente dependentes da interação bentonita/polímero e esta, por sua vez, é dependente do grau de viscosidade e tamanho da cadeia do polímero e iii) os diferentes comportamentos apresentados pelas dispersões, após tratamentos de proteção e recuperação, podem ser de grande utilidade para otimizar suas aplicações em fluidos de perfuração.

Palavras-chave: Argilas bentoníticas, fluidos de perfuração, reologia, eletrodialise, aditivos poliméricos.

Abstract

Improvement, Protection and Recovery of the Rheology of Water Based Drilling Fluids for Oil Well Applications

by

Luciana Viana Amorim

The development of this work was motivated by the constant search to improve the rheological behavior of bentonite clays dispersions from Boa Vista, state of Paraíba (major deposit of clay in South America), and the challenge to solve the frequent problems related to contamination of drilling fluids during drilling well operations. The main objectives of this work are: identify the causes of the poor rheological behavior of bentonite clays from Boa Vista, PB using electro dialysis and to evaluate the action of cellulose based polymeric additives to protect and recover the rheological and the water loss properties of bentonite clays dispersions contaminated by calcium and magnesium chlorides. For this purpose, three samples of natural bentonite clays and four commercial samples Paraíba state were selected. The natural bentonite clays were transformed into sodium bentonite by addition of concentrated Na_2CO_3 solution. The rheological properties and the water loss value of bentonite clays dispersions prepared with 4.86% w/w and after several treatment conditions (thermal treatment, dialysis, electro dialysis, degradation, protection and recovery treatments) were obtained according to Petrobras standards. The results show that: i) the electro dialysis can be a valuable tool to identify the factors that dictate the rheological behavior of bentonite clay dispersions, after the cations exchange process; ii) the rheological properties and the water loss value are strongly dependent on bentonite/polymer interaction, which depends on the viscosity degree and the polymer chain length and iii) the different behaviors of dispersions, after protecting and recovery treatments, are useful to optimize drilling fluids applications.

Key-words: Bentonite clays, drilling fluids, rheology, electro dialysis, polymeric additives.

Publicações Sobre o Tema da Tese

i) Artigos Publicados em Periódicos

AMORIM, Luciana Viana; PEREIRA, Eugênio; GOMES, Cynthia Moraes; VIANA, Josiane Dantas; FARIAS, Kássie Vieira; BARBOSA, Maria Ingrid R; FRANÇA, Kepler Borges; LIRA, Hélio de Lucena; FERREIRA, Heber Carlos. Aditivos Poliméricos como Fator de Proteção e Reabilitação em Fluidos Hidroargilosos. *Águas Subterrâneas* 2003.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; SILVA, Flávio Luiz Honorato da; FERREIRA, Heber Carlos. Comportamento Reológico de Dispersões de Argilas Bentoníticas: Efeitos do Tipo de Ferramenta, Velocidade e Tempo de Agitação. *Cerâmica* 48, 234-238, 2002.

ii) Artigos Publicados em Anais de Congressos Internacionais

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; FERREIRA, Heber Carlos; LIRA, Hélio de Lucena; FRANÇA, Kepler Borges. Aplicação da Eletrodialise em Dispersões de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba, Brasil: Parte I - Avaliação do Reator Eletrodialítico. In: 4º Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas – CITEM, Florianópolis, v. 1, p. 493-497, 2003.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; SILVA, Flávio Luiz Honorato da; FRANÇA, Kepler Borges; LIRA, Hélio de Lucena; FERREIRA, Heber Carlos. Aplicação da Eletrodialise em Dispersões de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba, Brasil - Parte II - Estudo Reológico. In: 4º Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas - CITEM, Florianópolis, v. 1, p. 498-503, 2003.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; FRANÇA, Kepler Borges; LIRA, Hélio de Lucena; FERREIRA, Heber Carlos. Use of Electrodialysis

Process to Bentonitic Clays Dispersions. In: MRS Fall Meeting, Boston. Materials Research Society Symposium Proceeding. v. 752, p. 1010-1016, 2002.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; KIYOHARA, Pedro K; LIRA, Hélio de Lucena; FERREIRA, Heber Carlos. Microstructural Characterization of Bentonite Clays From Paraíba, Brazil. In: Micromat, Curitiba, v.1, 2002.

iii) Artigos Publicados em Anais de Encontros e Congressos Nacionais

AMORIM, Luciana Viana; PEREIRA, Eugênio; GOMES, Cynthia Moraes; VIANA, Josiane Dantas; FARIAS, Kássie Vieira; BARBOSA, Maria Ingrid R; FRANÇA, Kepler Borges; LIRA, Hélio de Lucena; FERREIRA, Heber Carlos. Aditivos Poliméricos como Fator de Proteção e Reabilitação em Fluidos Hidroargilosos. In: XIII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, Petrópolis. v. 1, p. 143-150, 2003.

AMORIM, Luciana Viana; VIANA, Josiane Dantas; FARIAS, Kássie Vieira; FRANÇA, Kepler Borges; LIRA, Hélio de Lucena; FERREIRA, Heber Carlos. Efeitos de Baixas Concentrações de Eletrólitos na Reologia de Fluidos de Perfuração à Base de Água e Argilas Bentontíticas. In: 2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro. v. 1, 2003.

AMORIM, Luciana Viana; VIANA, Josiane Dantas; FARIAS, Kássie Vieira; FRANÇA, Kepler Borges; LIRA, Hélio de Lucena; FERREIRA, Heber Carlos. Estudo de Alguns Parâmetros Reológicos de Fluidos de Perfuração à Base de Água e Argila Aditivados com Silicato de Sódio Industrial. In: 2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro. v. 1, 2003.

AMORIM, Luciana Viana; VIANA, Josiane Dantas; FARIAS, Kássie Vieira; FRANÇA, Kepler Borges; LIRA, Hélio de Lucena; FERREIRA, Heber Carlos.

Uso do CMC como Colóide Protetor em Fluidos de Perfuração à Base de Água e Argilas: Parte II. In: 2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro. v. 1, 2003.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; FERREIRA, Heber Sivini. Influência da Velocidade e Tipo de Agitador na Reologia de Dispersões de Argilas Bentoníticas. In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, v. 1, p. 476-485, 2003.

AMORIM, Luciana Viana; VIANA, Josiane Dantas; FARIAS, Kássie Vieira; FERREIRA, Heber Carlos. Influência de Baixas Concentrações de $Mg(OH)_2$ na Reologia de Dispersões de Argilas Bentoníticas. In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, v. 1, p. 453-464, 2003.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; LIRA, Hélio de Lucena; FRANÇA, Kepler Borges; FERREIRA, Heber Carlos. Avaliação do Tipo de Papel Celofane na Diálise de Dispersões de Argilas Bentoníticas. In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, v. 1, p. 1835-1847, 2002.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; LIRA, Hélio de Lucena; FRANÇA, Kepler Borges; FERREIRA, Heber Carlos. Influência do Tratamento Térmico nos Parâmetros Reológicos de Dispersões de Argilas Bentoníticas. In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, v. 1, p. 587-598, 2002.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; SILVA, Flávio Luiz Honorato da; FERREIRA, Heber Carlos. Comportamento Reológico de Dispersões de Argilas Bentoníticas: Efeito do Tipo de Ferramenta, Velocidade e Tempo de Agitação. In: 1º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Natal, p. 203, 2001. Resumo.

iv) Artigos no Prelo

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; SILVA, Flávio Luiz Honorato da; LIRA, Hélio de Lucena; FERREIRA, Heber Carlos. Estudo

Reológico de Fluidos de Perfuração à Base de Água: Influência do Teor de Sólidos, Velocidade e Tempo de Agitação. Revista Técnica de Energia Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, 2003. Artigo aceito em março de 2003.

AMORIM, Luciana Viana; VIANA, Josiane Dantas; FARIAS, Kássie Vieira; LIRA, Hélio de Lucena; FERREIRA, Heber Carlos. Bentonite Clay From Paraíba State, Brazil: Effects of Na and Mg Compounds in the Rheology of the Dispersions. In: II International Materials Symposium - A Materials Science Forum, Caparica, Portugal, 2003.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; FERREIRA, Heber Sivini; SILVA, Flávio Luiz Honorato da; LIRA, Hélio de Lucena; FRANÇA, Kepler Borges; FERREIRA, Heber Carlos. Estudo da Eletrodialise em Dispersões de Argilas Bentoníticas: Resultados Preliminares. In: XV CBECIMAT, Natal, 2002.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; FERREIRA, Heber Sivini; FERREIRA, Heber Carlos. Estudo do Envelhecimento de uma Argila Bentonítica Industrializada da Paraíba. In: XV CBECIMAT, Natal, 2002.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; FERREIRA, Heber Sivini; FERREIRA, Heber Carlos. Influência da Cura na Transformação de Esmectitas Policatiônicas em Sódicas: O Estado da Arte. In: XV CBECIMAT, Natal, 2002.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; FERREIRA, Heber Sivini; FERREIRA, Heber Carlos. Influência de Adituações Secundárias na Reologia de Dispersões de Esmectitas Sódicas. In: XV CBECIMAT, Natal, p. 1341-1346, 2002.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; FERREIRA, Heber Sivini; SILVA, Flávio Luiz Honorato da; FERREIRA, Heber Carlos. Influência do Teor de Sólidos, Velocidade e Tempo de Agitação na Reologia de Fluidos de Perfuração à Base de Água e Argila. In: XV CBECIMAT, Natal, 2002.

AMORIM, Luciana Viana; GOMES, Cynthia Moraes; VIANA, Josiane Dantas;

FARIAS, Kássie Vieira; FERREIRA, Heber Carlos. Uso do CMC como Colóide Protetor em Fluidos de Perfuração à Base de Água e Argila. In: XV CBECIMAT, Natal, 2002.

v) Artigos Publicados em Jornais

AMORIM, Luciana Viana; PEREIRA, Eugênio. Bentonitas da Paraíba: O barro chega a Universidade. ABAS Informa, São Paulo, v. 138, 01 maio 2003.

vi) Reportagens em Revistas e Jornais

O Barro que vale ouro. Revista Ciência Hoje, Rio de Janeiro, v. 191, p. 86-87, 01 mar. 2002.

Projeto está melhorando a qualidade da argila, Jornal da Paraíba, p. 2-3, 15 de junho de 2003.

UFCG pesquisa barro usado na exploração de petróleo, Jornal Correio da Paraíba, p. 6, 10 de agosto de 2003.

Sumário

Capítulo 1	
Introdução	1
1.1 Justificativa e Objetivos	2
1.2 Organização do Trabalho	4
Capítulo 2	
Revisão Bibliográfica	6
2.1 Definições de Fluidos de Perfuração	6
2.2 Classificação dos Fluidos de Perfuração	6
2.2.1 Fluidos à Base de Água Aditivados com Argilas Bentoníticas	10
2.3 Breve Histórico dos Fluidos de Perfuração	12
2.4 Funções dos Fluidos de Perfuração	17
2.5 Trajetória dos Fluidos de Perfuração	18
2.6 Reologia	21
2.7 Argilas Bentoníticas	29
2.7.1 Definições	29
2.7.2 Estrutura	30
2.7.3 Hidratação	32
2.7.4 Jazidas de Boa Vista, PB	38
2.7.5 Estudos com as Argilas de Boa Vista - PB	40
2.7.5.1 Estudos Realizados na USP	40
2.7.5.2 Estudos Realizados na UFPB/UFCG.....	43
2.8 Tratamentos Visando a Melhoria das Propriedades Reológicas de Fluidos à Base de Água Aditivados com Argila Bentonítica	45
2.8.1 Diálise	45
2.8.2 Tratamento Térmico	47
2.8.3 Aditivos	48
2.8.3.1 Carboximetilcelulose – CMC	51
2.9 Eletrodialise	57
2.9.1 Definições	57
2.9.2 Princípio da Eletrodialise	58

2.9.3 Membranas Eletrodialíticas	60
2.9.4 Polarização e Densidade de Corrente Limite	62
2.9.5 Dissociação das Moléculas da Água	63
2.9.6 Aplicações da Eletrodialise	65
2.10 Fluidos de Perfuração e o Meio Ambiente	66
Capítulo 3	
Etapa Experimental	69
3.1 Introdução	69
3.2 Materiais	69
3.2.1 Argilas Bentoníticas Naturais Policatiônicas	69
3.2.2 Argilas Bentoníticas Sódicas Industrializadas	70
3.2.3 Aditivos	70
3.2.3.1 Aditivo Primário	70
3.2.3.2 Aditivos Secundários	70
3.2.3.3 Aditivo Terciário	71
3.2.4 Membranas	72
3.3 Métodos	72
3.3.1 Preparação das Amostras	72
3.3.2 Ensaio de Caracterização	73
3.3.2.1 Caracterização Física	73
3.3.2.1.1 Teor de Umidade	73
3.3.2.1.2 Grau de Finura	73
3.3.2.1.3 Massa Específica Real	74
3.3.2.1.4 Cátions Trocáveis	74
3.3.2.1.5 Área Específica	74
3.3.2.2 Caracterização Mineralógica	75
3.3.2.2.1 Análise Química	75
3.3.2.2.2 Análises Térmicas	75
3.3.2.2.3 Difração de Raios-X	75
3.3.2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho	76
3.3.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão	76

3.3.3 Transformação das Argilas Bentoníticas Naturais	
Policatiônicas em Sódica	78
3.3.4 Preparação das Dispersões	78
3.3.5 Estudo Reológico	78
3.3.6 Tratamento Térmico	79
3.3.7 Diálise	79
3.3.8 Eletrodiálise	80
3.3.9 Tratamento de Degradação	88
3.3.10 Tratamentos de Proteção e Recuperação	89
Capítulo 4	
Caracterização Física e Mineralógica	92
4.1 Introdução	92
4.2 Teor de Umidade	92
4.3 Grau de Finura	93
4.4 Massa Específica Real	94
4.5 Cátions Trocáveis	95
4.6 Área Específica	95
4.7 Composição Química	96
4.8 Análises Térmicas	98
4.9 Difração de Raios-X	105
4.10 Espectroscopia no Infravermelho	109
4.11 Microscopia Eletrônica de Transmissão	112
4.12 Conclusões Parciais	118
Capítulo 5	
Comportamento Reológico	119
5.1 Introdução	119
5.2 Argilas Naturais	119
5.3 Argilas Industrializadas	128
5.4 Conclusões Parciais	130
Capítulo 6	
Tratamento Térmico	131
6.1 Introdução	131
6.2 Argilas Naturais na Forma Sódica e Brasgel PA	131

6.3 Conclusões Parciais	139
Capítulo 7	
Diálise	140
7.1 Introdução	140
7.2 Avaliação dos Tipos de Papel Celofane	140
7.3 Argilas Naturais na Forma Sódica e Brasgel PA	143
7.4 Conclusões Parciais	149
Capítulo 8	
Eletrodialise	150
8.1 Introdução	150
8.2 Argila Chocolate: Estudo Preliminar	151
8.3 Argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo	159
8.4 Conclusões Parciais	190
Capítulo 9	
Tratamento de Degradação	191
9.1 Introdução	191
9.2 Argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na Forma Sódica	192
9.3 Argilas Industrializadas	198
9.4 Conclusões Parciais	206
Capítulo 10	
Tratamentos de Proteção e Recuperação	208
10.1 Introdução	208
10.2 Argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na Forma Sódica	208
10.3 Argilas Industrializadas	238
10.4 Conclusões Parciais	266
Capítulo 11	
Conclusões	270
11.1 Introdução	270
11.2 Conclusões Parciais	270
11.2.1 Caracterização Mineralógica	270
11.2.2 Comportamento Reológico	270
11.2.3 Tratamento Térmico	271
11.2.4 Diálise	271

11.2.5 Eletrodialise	271
11.2.6 Tratamento de Degradação	271
11.2.7 Tratamentos de Proteção e Recuperação	272
11.3 Conclusões Finais	273
Sugestões para Estudos Futuros	274
Bibliografia	275
Anexo	
Planejamento Experimental	289

Simbologia e Abreviaturas

Lista de Símbolos

ATT - Após o tratamento térmico

C – CaCl₂

C_s – Concentração no seio da solução

C_m – Concentração na superfície da membrana

D -Dialisadas

k - Condutividade elétrica

K₁, K₂ e n - Constantes

J₊^{mig} – Fluxo de migração dos contra-íons carregados positivamente

J₊^{dif} – Fluxo difusional dos contra-íons

J₋^{mig} – Fluxo de migração dos co-íons carregados negativamente

J₋^{dif} – Fluxo difusional dos co-íons

LE - Limite de escoamento

L₃₀₀ - Leitura no viscosímetro Fann a 300 rpm

L₆₀₀ - Leitura no viscosímetro Fann a 600 rpm

M – MgCl₂

MSAT – Papel celofane impermeável à umidade, termosoldável em ambas as faces

MSATL – Papel celofane semi-impermeável, termosoldável somente em uma face

MATL - Papel celofane semi-impermeável, não termosoldável

ND - Não dialisadas

PT – Papel celofane permeável à umidade, com plastificante especial

R² – percentual de variação aplicada

SQ_R – Soma quadrática da regressão

SQ_T – Soma quadrática total

STT - Antes do tratamento térmico

T – Tensão

t - Tempo

τ - Tensão de cisalhamento

VA - Viscosidade aparente

VP - Viscosidade plástica

VF - Volume de filtrado

Lista de Abreviaturas

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AE – Área Específica

API - *American Petroleum Institute*

ATD - Análise térmica diferencial

ATG - Análise termogravimétrica

BET – Método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller

BUN – Bentonit União Nordeste

CCT – Centro de Ciências e Tecnologia

CMC - Carboximetilcelulose

CT – Cátions trocáveis

CTC - Capacidade de troca de cátions

ddp - Diferença de potencial

DEQ – Departamento de Engenharia Química

DOE - Departamento de Energia dos Estados Unidos

DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral

DP – Grau de polimerização

DR-X – Difração de raios-X

DS – Grau de substituição

EPA - *Environmental Protection Agency*

EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

LABDES – Laboratório de Referência em Dessanilização

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

PAC – Celulose polianiónica

SUDENE – Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

USP – Universidade de São Paulo

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Quantidades aproximadas de bentonita para diferentes condições de perfuração	10
Tabela 3.1	Dados técnicos dos aditivos poliméricos	71
Tabela 3.2	Variáveis de entrada (fatores), níveis codificados e valores reais dos fatores avaliados	85
Tabela 3.3	Matriz de planejamento fatorial (fatorial 2^2 + pontos centrais)	85
Tabela 3.4	Variáveis de entrada (fatores), níveis codificados e valores reais dos fatores avaliados	88
Tabela 3.5	Matriz de planejamento fatorial (fatorial 2^2 + pontos centrais)	88
Tabela 4.1	Teor de umidade das amostras de argilas naturais e industrializadas	92
Tabela 4.2	Resíduo em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) das amostras de argilas naturais e industrializadas	94
Tabela 4.3	Massa específica real das amostras de argilas naturais e industrializadas	94
Tabela 4.4	Cátions trocáveis (CT) das amostras de argilas naturais e industrializadas	95
Tabela 4.5	Área específica das amostras de argilas naturais e industrializadas determinada através dos métodos de adsorção de azul de metileno e BET	96
Tabela 4.6	Composição química das amostras de argilas naturais e industrializadas	96
Tabela 5.1	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões das argilas naturais aditivadas com solução concentrada de Na_2CO_3 em diferentes teores	122
Tabela 5.2	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões de argilas naturais na forma sódica	125

Tabela 5.3	Estados desenvolvidos pelas dispersões das argilas naturais antes e após tratamento com solução concentrada de Na_2CO_3	127
Tabela 5.4	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões das argilas industrializadas	129
Tabela 6.1	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das Dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA antes e após tratamento térmico	132
Tabela 7.1	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da amostra Fungel não dialisadas e dialisadas com diferentes tipos de papel celofane	141
Tabela 7.2	Peso das dispersões preparadas com a amostra Fungel dialisadas com diferentes tipos de papel celofane	142
Tabela 7.3	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA antes e após diálise com o papel celofane MSAT	143
Tabela 7.4	Condutividade elétrica (k), pH e concentração de íons presentes na água antes e após diálise a cada 24 h das dispersões da amostra Bofe tratada com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca	147
Tabela 7.5	Condutividade elétrica (k), pH e concentração de íons presentes na água após diálise a cada 24 h das dispersões da amostra Chocolate tratada com 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca	147
Tabela 7.6	Condutividade elétrica (k), pH e concentração de íons presentes na água após diálise a cada 24 h das dispersões da amostra Verde-lodo tratada com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca	147
Tabela 7.7	Condutividade elétrica (k), pH e concentração de íons presentes na água após diálise a cada 24 h das dispersões da amostra Brasgel PA	148

Tabela 8.1	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise e tratadas com Na_2CO_3	152
Tabela 8.2	Análise estatística das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões preparadas com a amostra Chocolate após eletrodialise e tratadas com Na_2CO_3	153
Tabela 8.3	Modelos matemáticos codificados para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise tratadas com Na_2CO_3	153
Tabela 8.4	Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO_3 sob condições de ensaio estudadas	157
Tabela 8.5	Concentração de íons, presente na solução de HNO_3 , eliminada da dispersão da argila Chocolate após eletrodialise	159
Tabela 8.6	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões preparadas com a argila Bofe após eletrodialise e tratadas com 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca	160
Tabela 8.7	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões preparadas com a argila Chocolate após eletrodialise e tratadas com 200 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca	161
Tabela 8.8	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões preparadas com a argila Verde-lodo após eletrodialise e tratadas com 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca	161
Tabela 8.9	Análise estatística das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões estudadas após eletrodialise e tratadas com Na_2CO_3	162
Tabela 8.10	Modelos matemáticos codificados para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo após eletrodialise e tratadas com Na_2CO_3	162

Tabela 8.11	Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO ₃ sem circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Bofe	171
Tabela 8.12	Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO ₃ com circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Bofe	172
Tabela 8.13	Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO ₃ sem circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Chocolate	174
Tabela 8.14	Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO ₃ com circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Chocolate	175
Tabela 8.15	Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO ₃ sem circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Verde-Iodo	177
Tabela 8.16	Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO ₃ com circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Verde-Iodo	178
Tabela 8.17	Concentrações de íons eliminados das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo após eletrodialise	182
Tabela 8.18	Concentrações de cátions trocáveis e das argilas após os ensaios de eletrodialise com a solução de HNO ₃ sem circulação	183
Tabela 9.1	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões das argilas naturais na forma sódica antes e após tratamento com o CaCl ₂ + MgCl ₂	194

Tabela 9.2	Análise estatística das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas naturais na forma sódica após tratamento de degradação	197
Tabela 9.3	Modelos matemáticos codificados para as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e o volume de filtrado (VF) das dispersões das argilas naturais na forma sódica após tratamento de degradação	197
Tabela 9.4	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas industrializadas antes e após tratamento com o $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$	200
Tabela 9.5	Análise estatística das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões estudadas após tratamento de degradação	203
Tabela 9.6	Modelos matemáticos codificados para as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e o volume de filtrado (VF) das dispersões das argilas industrializadas após tratamento de degradação	204
Tabela 10.1	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV	226
Tabela 10.2	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1	226
Tabela 10.3	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV	227
Tabela 10.4	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	227
Tabela 10.5	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV	230

Tabela 10.6	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1	230
Tabela 10.7	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV	231
Tabela 10.8	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	231
Tabela 10.9	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV	234
Tabela 10.10	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1	234
Tabela 10.11	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV	235
Tabela 10.12	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	235
Tabela 10.13	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV	250

Tabela 10.14	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1	250
Tabela 10.15	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV	251
Tabela 10.16	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	251
Tabela 10.17	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV	254
Tabela 10.18	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1	254
Tabela 10.19	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV	255
Tabela 10.20	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	255
Tabela 10.21	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV	258
Tabela 10.22	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1	258
Tabela 10.23	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV	259
Tabela 10.24	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	259

Tabela 10.25	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV ...	262
Tabela 10.26	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1 .	262
Tabela 10.27	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV ...	263
Tabela 10.28	Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	263

Lista de Figuras

Figura 2.1	Trajectoria do fluido de perfuração	20
Figura 2.2	Broca de perfuração, jato de lama e espaço anular	20
Figura 2.3	Curva de fluxo de um fluido não-newtoniano	23
Figura 2.4	Curva de fluxo de um fluido binghamiano	23
Figura 2.5	Curvas de fluxo para o modelo da potência	24
Figura 2.6	Estágios do fluxo e perfis de velocidade de fluidos de perfuração	28
Figura 2.7	Cilindros telescópicos de fluidos de perfuração presentes no fluxo completamente laminar	29
Figura 2.8	Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita	31
Figura 2.9	Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita	31
Figura 2.10	Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica	34
Figura 2.11	Estrutura química da bentonita	35
Figura 2.12	Associações de partículas de argilas (a) segundo Lummus & Azar, 1986 e (b) segundo Luckham & Rossi, 1999	37
Figura 2.13	Representação do processo de diálise	46
Figura 2.14	(a) Estrutura da celulose e (b) estrutura idealizada do carboximetilcelulose (CMC) com DS igual a 1,0	52
Figura 2.15	Configurações de uma molécula polimérica adsorvida à superfície de uma partícula sólida	54
Figura 2.16	Ilustração dos mecanismos de estabilização (a) estérica e (b) eletroestérica	55
Figura 2.17	Ilustração da floculação obtida através da formação de pontes (a) por uma única cadeia polimérica e (b) por duas cadeias poliméricas	56

Figura 2.18	Sistema eletrodialítico com membranas catiônicas (C) e aniônicas (A) arranjadas alternadamente entre dois eletrodos	59
Figura 2.19	Sistema eletrodialítico com uma membrana catiônica (C) para produção do Cl_2 e NaOH , a partir do NaCl	59
Figura 2.20	Mecanismo de permeseletividade da membrana catiônica	61
Figura 2.21	Polarização da concentração, gradientes de concentração, fluxos iônicos (J) em uma membrana catiônica e as camadas limite difusionais	63
Figura 2.22	Processo de dissociação da água durante o processo de polarização da concentração quando do uso da (a) membrana catiônica e (b) membrana aniônica	64
Figura 2.23	Exemplo típico de uma curva de polarização obtida com uma solução de 0,05 M de cloreto de sódio (NaCl) e uma membrana catiônica	65
Figura 3.1	Fluxograma das etapas de preparação das amostras e caracterização física e mineralógica	77
Figura 3.2	Sistema eletrodialítico (a) reator eletrodialítico, fonte de tensão, agitador mecânico e equipamento para registro de dados e (b) reator eletrodialítico	81
Figura 3.3	Curvas de polarização	84
Figura 3.4	pHs das soluções de HNO_3 medidos durante o ensaio para determinação das curvas de polarização das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo	84
Figura 3.5	Fluxograma das etapas para o processo de eletrodialise das argilas naturais	87
Figura 3.6	Fluxograma das etapas para os tratamento de degradação, proteção e recuperação das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas naturais na forma sódica e das argilas industrializadas	90
Figura 3.7	Fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho de tese	91

Figura 4.1	Termogramas das argilas naturais (a) Bofe, (b) Chocolate e (c) Verde-lodo	103
Figura 4.2	Termogramas das argilas industrializadas (a) Dolomil, (b) Fungel, (c) Brasgel e (d) Brasgel PA	104
Figura 4.3	Difratogramas das argilas naturais secas a 60°C e tratadas com etileno glicol (EG)	107
Figura 4.4	Difratogramas das argilas industrializadas secas a 60°C e tratadas com etileno glicol (EG)	108
Figura 4.5	Espectros no infravermelho das amostras de argilas naturais (a) Bofe, (b) Chocolate e (c) Verde-lodo	110
Figura 4.6	Espectros no infravermelho das amostras de argilas industrializadas (a) Dolomil, (b) Fungel, (c) Brasgel e (d) Brasgel PA	111
Figura 4.7	Micrografia da amostra de argila natural Bofe	114
Figura 4.8	Micrografia da amostra de argila natural Chocolate	114
Figura 4.9	Micrografia da amostra de argila natural Verde-lodo	115
Figura 4.10	Micrografia da amostra de argila industrializadas Dolomil ..	115
Figura 4.11	Micrografia da amostra de argila industrializadas Fungel ...	116
Figura 4.12	Micrografia da amostra de argila industrializadas Brasgel .	116
Figura 4.13	Micrografia da amostra de argila industrializadas Brasgel PA	117
Figura 5.1	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas naturais (a) Bofe, (b) Chocolate e (c) Verde-lodo, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de Na ₂ CO ₃	123
Figura 5.2	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas industrializadas	129
Figura 6.1	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe tratada com 150 meq de Na ₂ CO ₃ /100 g de argila seca antes (STT) e após tratamento térmico (ATT) ..	133

Figura 6.2	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate tratada com 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca antes (STT) e após tratamento térmico (ATT)	133
Figura 6.3	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo tratada com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca antes (STT) e após tratamento térmico (ATT)	134
Figura 6.4	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA antes (STT) e após tratamento térmico (ATT)	134
Figura 6.5	Reograma das dispersões da argila Bofe tratada com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca antes (STT) e após (ATT) tratamento térmico	137
Figura 6.6	Reograma das dispersões da argila Chocolate tratada com 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca antes (STT) e após (ATT) tratamento térmico	137
Figura 6.7	Reograma das dispersões da argila Verde-lodo tratada com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca antes (STT) e após (ATT) tratamento térmico	138
Figura 6.8	Reograma das dispersões da argila Brasgel PA antes (STT) e após (ATT) tratamento térmico	138
Figura 7.1	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Fungel não dialisadas (ND) e dialisadas em diferentes papéis celofane	141
Figura 7.2	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe, tratada com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, não dialisadas (ND) e dialisadas (D) com o papel celofane MSAT	144
Figura 7.3	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate, tratada com 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, não dialisadas (ND) e dialisadas (D) com o papel celofane MSAT	144

Figura 7.4	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo, tratada com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, não dialisadas (ND) e dialisadas (D) com o papel celofane MSAT	145
Figura 7.5	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA não dialisadas (ND) e dialisadas (D) com o papel celofane MSAT	145
Figura 8.1	Superfícies de resposta para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise, tratadas com 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) volume de filtrado	154
Figura 8.2	Superfícies de resposta para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise, tratadas com 200 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) volume de filtrado	155
Figura 8.3	(a) Condutividade elétrica e (b) pH, em função do tempo de ensaio das soluções de HNO_3 medidos durante os ensaios de eletrodialise das dispersões da argila Chocolate	158
Figura 8.4	Superfícies de resposta para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe após eletrodialise e tratadas com 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca (a) solução de HNO_3 sem circulação e (b) solução de HNO_3 com circulação	166
Figura 8.5	Superfícies de resposta para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise e tratadas com 200 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca (a) solução de HNO_3 sem circulação e (b) solução de HNO_3 com circulação	167

Figura 8.6	Superfícies de resposta para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo após eletrodialise e tratadas com 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca (a) solução de HNO_3 sem circulação e (b) solução de HNO_3 com circulação	168
Figura 8.7	Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO_3 medidos durante os ensaios de eletrodialise das dispersões da argila Bofe (a) com a solução de HNO_3 sem circulação e (b) com a solução de HNO_3 com circulação	173
Figura 8.8	Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO_3 medidos durante os ensaios de eletrodialise das dispersões da argila Chocolate (a) com a solução de HNO_3 sem circulação e (b) com a solução de HNO_3 com circulação	176
Figura 8.9	Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO_3 medidos durante os ensaios de eletrodialise das dispersões da argila Verde-lodo (a) com a solução de HNO_3 sem circulação e (b) com a solução de HNO_3 com circulação	179
Figura 8.10	Difratogramas das amostras da argila Bofe antes e após eletrodialise nas condições estudadas, com e sem tratamento com etileno glicol (EG)	187
Figura 8.11	Difratogramas das amostras da argila Chocolate antes e após eletrodialise nas condições estudadas, com e sem tratamento com etileno glicol (EG)	188
Figura 8.12	Difratogramas das amostras da argila Verde-lodo antes e após eletrodialise nas condições estudadas, com e sem tratamento com etileno glicol (EG)	189
Figura 9.1	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas naturais na forma sódica antes e após tratamento de degradação (a) Bofe, (b) Chocolate e (c) Verde-lodo	195

Figura 9.2	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas industrializadas antes e após tratamento de degradação (a) Dolomil, (b) Fungel, (c) Brasgel e (d) Brasgel PA	201
Figura 10.1	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV ...	228
Figura 10.2	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1 .	228
Figura 10.3	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV ...	229
Figura 10.4	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	229
Figura 10.5	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV ...	232
Figura 10.6	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1 .	232
Figura 10.7	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV ...	233
Figura 10.8	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	233
Figura 10.9	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV ...	236

Figura 10.10	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1 .	236
Figura 10.11	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV ...	237
Figura 10.12	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	237
Figura 10.13	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV	252
Figura 10.14	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1	252
Figura 10.15	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV	253
Figura 10.16	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	253
Figura 10.17	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV	256
Figura 10.18	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1	256
Figura 10.19	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV	257
Figura 10.20	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	257

Figura 10.21	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV	260
Figura 10.22	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1	260
Figura 10.23	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV	261
Figura 10.24	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	261
Figura 10.25	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV	264
Figura 10.26	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1	264
Figura 10.27	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV	265
Figura 10.28	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC	265
Figura I	Sistema ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída)	289

Capítulo 1

Introdução

Os fluidos de perfuração, também chamados de lamas de perfuração, podem ser definidos como fluidos de circulação utilizados para auxiliar a perfuração de poços, desempenhando uma série de funções. Seu uso antecede à indústria de petróleo, pois desde a antiguidade os fluidos eram utilizados para auxiliar as ferramentas na perfuração de poços com outras finalidades.

Os fluidos podem ser classificados em quatro diferentes categorias: fluidos à base de ar, fluidos à base de água, fluidos à base de óleo e os recentes fluidos sintéticos. Entre os fluidos à base de água, destacam-se os constituídos por uma dispersão de água (fase contínua) e argila (fase dispersa) que são denominados de fluidos à base de água aditivados com argila ou hidroargilosos. Estes são amplamente utilizados tanto em perfurações terrestres (*onshore*) quanto marítimas (*offshore*) e são considerados fluidos ambientalmente seguros.

Atualmente, a bentonita sódica é a argila comercial mais utilizada em fluidos de perfuração, sendo adicionada ao fluido para melhorar suas propriedades e funções, como: limpeza do poço, formação de uma película fina e de baixa permeabilidade (reboco), estabilização das paredes do poço e lubrificação e resfriamento da broca.

Até a década de 60, o Brasil importava toda a bentonita utilizada em fluidos de perfuração. Hoje, as jazidas de Boa Vista, PB tornam nosso país praticamente auto-suficiente em argilas bentoníticas, sendo a maior ocorrência conhecida em toda a América do Sul. Atualmente, acumulam aproximadamente 16 milhões de toneladas de bentonita, representando 96,0 % da produção brasileira de argila bruta e beneficiada, sendo 74,0 % deste total produzida na Cidade de Campina Grande, PB. Contudo, muitas das variedades das argilas de Boa Vista, PB encontram-se esgotadas e outras começando a rarear, a exemplo da argila Chocolate, considerada como de boa qualidade. Ainda em grande quantidade, podem ser encontradas as argilas denominadas de Bofe e Verde-lodo.

Embora estas argilas sejam largamente utilizadas para diversos fins industriais, quando em dispersão apresentam comportamento reológico pouco satisfatório, com viscosidades aparente e plástica que não satisfazem os valores especificados pela Petrobras (1998) para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo e, desde a sua descoberta, vários estudos vêm sendo desenvolvidos visando corrigir estas variáveis.

Na Universidade de São Paulo - USP e no Campus II da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, atual Campus I da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, vêm sendo estudadas as argilas de Boa Vista, PB, como agente viscosificante e tixotrópico para fluidos de perfuração, desde o final da década de 60 e o início da década de 80, respectivamente, e os resultados encontrados não elucidam por completo os fenômenos que causam este comportamento. Dentre as técnicas estudadas, encontram-se a cura, em câmara úmida, câmara climatizada e autoclave, a diálise através de membranas celulósicas (papel celofane) e o tratamento térmico com temperaturas entre 40 °C e 97 °C. Posteriormente, foram estudados os efeitos de diversos aditivos (defloculantes, viscosificantes e redutores de perda de fluido) nas propriedades reológicas das dispersões de argilas naturais e de argilas sódicas industrializadas. Esta nova metodologia conduziu a resultados animadores com prováveis respostas sobre o estado floculado-gel das dispersões de argilas e com indicações de aditivos que elevam os valores de viscosidade plástica.

1.1 Justificativa e Objetivos

A grande maioria dos trabalhos desenvolvidos com a reologia das argilas de Boa Vista, PB tem procurado contornar o seu comportamento pouco satisfatório em relação à viscosidade plástica que sempre apresenta valores reduzidos, em torno do mínimo especificado pela Petrobras (1998). As técnicas estudadas (cura, tratamento térmico e diálise) não conduziram a consideráveis melhorias, havendo a necessidade da continuidade dos estudos através de novas técnicas e pela introdução de aditivos que possam melhorar esta variável, proporcionar um maior rendimento e uma maior vida útil às lamas.

Neste trabalho foram estudadas amostras de argilas bentoníticas naturais e argilas sódicas industrializadas provenientes de jazidas de Boa Vista, PB com o objetivo de melhorar o seu comportamento reológico e obter fluidos à base de água e argila resistentes a contaminações. De forma detalhada, foram propostos os seguintes objetivos:

- i) através da eletrodialise, aumentar o conhecimento referente às causas que levam as argilas a apresentarem comportamento reológico pouco satisfatório;
- ii) a comparação da técnica de eletrodialise com os métodos tradicionais de tratamento térmico e diálise;
- iii) a melhoria das propriedades reológicas e de filtração das dispersões das argilas através da aditivação polimérica;
- iv) avaliar a ação de aditivos terciários (aditivos poliméricos) na proteção das propriedades reológicas e de filtração das dispersões das argilas e
- v) avaliar a ação de aditivos terciários na recuperação das propriedades reológicas e de filtração das dispersões das argilas contaminadas com agentes de degradação (aditivo secundário).

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho deve-se ao fato de que no Município de Boa Vista, PB encontra-se o maior jazimento conhecido de argilas bentoníticas da América do Sul, que abastece todo o país com bentonitas para fluidos de perfuração. Além disto, o aumento da profundidade dos poços perfurados, a presença de agentes degradantes e as limitações ambientais têm conduzido ao desenvolvimento de fluidos não poluentes e com propriedades específicas. Estudos demonstraram que fluidos à base de água e fluidos sintéticos são aqueles que melhor atendem a estas exigências. Desta forma, como já mencionado de forma específica, pretende-se com o uso da eletrodialise aumentar o conhecimento referente às causas que levam as dispersões das argilas de Boa Vista a apresentarem viscosidades abaixo dos padrões especificados pela Petrobras (1998) e através de aditivações poliméricas obter fluidos que atendam aos propósitos acima mencionados. Além disso, obter soluções que possam ser utilizadas em escala industrial.

1.2 Organização do Trabalho

O presente trabalho está organizado em onze (11) capítulos. No Capítulo 1, é apresentada uma introdução, descrevendo a motivação para a realização deste estudo e os seus objetivos.

No Capítulo 2, encontra-se a revisão bibliográfica, mostrando a história dos fluidos de perfuração, algumas definições relevantes ao tema em questão, trabalhos já desenvolvidos correlatos a este, a problemática que envolve as argilas de Boa Vista, PB e seu comportamento reológico, os aditivos empregados em fluidos de perfuração e suas funções e a técnica de eletrodialise, os tipos de membranas eletrodialíticas e suas principais aplicações.

No Capítulo 3, encontram-se os materiais selecionados e a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. A metodologia contém ensaios de caracterização física e mineralógica das amostras em estudo, ensaios para determinação das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e do volume de filtrado (VF) das dispersões de argilas naturais tratadas com solução concentrada de Na_2CO_3 e industrializadas, tratamentos para melhorar o comportamento reológico e conhecer as causas que levam as argilas de Boa Vista, PB a apresentarem comportamento reológico pouco satisfatório, bem como processos de aditivação visando obter fluidos resistentes a contaminações.

No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos ensaios de caracterização física e mineralógica.

No Capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através do estudo reológico das dispersões preparadas com as argilas naturais tratadas com solução concentrada de Na_2CO_3 e com as argilas industrializadas.

Nos Capítulos 6 e 7, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através do tratamento térmico e da diálise, respectivamente, das dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA.

No Capítulo 8, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da aplicação da eletrodialise em dispersões preparadas com as argilas naturais.

Nos Capítulos 9 e 10, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos tratamentos de degradação e proteção e recuperação, respectivamente, das dispersões das argilas naturais na forma sódica e das argilas industrializadas tratadas com agentes deletérios e com aditivos poliméricos à base de celulose.

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

No Capítulo 11, são apresentadas as conclusões, destacando-se os resultados mais relevantes, sendo confrontados os objetivos propostos e os resultados alcançados.

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

Finalmente, no Anexo, encontra-se uma breve fundamentação teórica sobre planejamento experimental.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Definições de Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração podem ser conceituados como composições freqüentemente líquidas, com diversas funções, destinados a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo. São comumente chamados de lamas. Segundo Souza Santos (1992), o termo correto a ser empregado é fluido e não lama, mas como este último é de uso corrente no Brasil, ambos serão usados como sinônimos neste trabalho.

O *American Petroleum Institute* - API define fluido de perfuração como um fluido de circulação usado em perfurações rotativas para desempenhar as funções requeridas durante a operação de perfuração. A partir desta definição, é impossível a perfuração rotativa sem um fluido de circulação, o que o torna um dos elementos mais importante na operação de perfuração (Lummus & Azar, 1986).

2.2 Classificação dos Fluidos de Perfuração

Tradicionalmente, os fluidos de perfuração são classificados de acordo com o seu constituinte principal em: fluidos à base de gás, fluidos à base de óleo e fluidos à base de água. Os fluidos à base de gás são constituídos de um fluxo de ar ou gás natural injetado no poço a alta velocidade. Os fluidos à base de óleo são aqueles cuja fase líquida contínua é constituída por óleo, enquanto que nos fluidos à base de água, a fase contínua é constituída por água. (Darley & Gray, 1988 e Lummus & Azar, 1986). A seguir, de forma detalhada, são apresentadas as categorias em que os fluidos são classificados.

Fluidos à base de gás

Nesta categoria estão incluídas quatro operações básicas: (i) ar seco, na qual ar seco ou gás é injetado no poço a uma velocidade capaz de remover os detritos de perfuração; (ii) perfuração com um fluido composto de agente espumante e ar, que se mistura com água da formação geológica e reveste os detritos permitindo sua remoção; (iii) perfuração com uma espuma à base de um surfactante com quantidades de argilas ou polímeros formando um fluido de alta capacidade de transporte, e (iv) fluidos aerados que consistem em uma lama com ar injetado para remover os sólidos perfurados (Anônimo, 2000).

Fluidos à base de óleo

Os fluidos à base de óleo são utilizados em situações especiais, incluindo altas temperaturas e pressões, formações geológicas hidratáveis, elevadas profundidades e em formações geológicas salinas (Burke & Veil, 1995).

Segundo Lummus & Azar (1986), os fluidos à base de óleo podem ser subdivididos em duas classes: os verdadeiros fluidos à base de óleo e as emulsões inversas. Os verdadeiros fluidos à base de óleo contêm água em concentração volumétrica a 5,0 %, asfalto oxidado, ácidos orgânicos, álcalis, agentes de estabilização, óleo diesel ou óleo mineral não tóxico. As emulsões inversas podem conter até 50,0 % em volume de água, que é dispersa em óleo através de um emulsificante especial.

Fluidos à base de água

Segundo Caenn & Chillingar (1996), os fluidos à base de água são utilizados na maioria das operações de perfuração em todo o mundo. No Golfo do México, por exemplo, mais de 90,0 % dos poços perfurados usam este tipo de fluido (Burke & Veil, 1995).

Os fluidos à base de água geralmente consistem de água, em concentrações volumétricas superiores a 90,0 %, e aditivos especiais como argila, barita, lignosulfonato, lignito, soda cáustica, entre outros, introduzidos de acordo com as condições da formação geológica onde o poço está sendo perfurado.

Segundo Ferraz (1977), os fluidos à base de água são constituídos, basicamente, por três componentes: a fase água, que é a fase contínua do fluido e dependendo da localização do poço a ser perfurado e/ou da água disponível esta pode ser água doce, salgada, dura, branda, etc.; a fase dos sólidos reativos, constituída por argilas comerciais e por argilas e folhelhos hidratáveis provenientes das formações geológicas que estão sendo perfuradas, e a fase dos sólidos inertes, constituída por sólidos tais como calcário ou areia. Entre os sólidos inertes há a barita, que é adicionada aos fluidos para aumentar massa específica.

Os fluidos à base de água aditivados com argilas bentoníticas serão tratados detalhadamente no item 2.2.1.

Os fluidos à base de água podem ser subdivididos em seis diferentes sistemas (Anônimo, 2000):

i) não-dispersos - nesta classe estão incluídos os fluidos de água e argilas, os fluidos naturais e outros levemente tratados. São usados em poços de pequena profundidade, bem como, na primeira fase da perfuração. Não são introduzidos aditivos para dispersar os sólidos e as partículas de argila;

ii) dispersos - à medida que aumenta a profundidade do poço perfurado uma maior quantidade de sólido vai sendo gerada. Uma vez que estes sólidos não são removidos do sistema, serão moídos e incorporados ao fluido, inicialmente composto por água e bentonita, alterando sua viscosidade. Para obter-se a dispersão dos sólidos e controlar a viscosidade são introduzidos defloculantes e redutores de filtrado, tais como os lignosulfonatos e lignitos;

iii) tratados com cálcio - os fluidos tratados com cálcio são também chamados de fluidos inibidos. Estes fluidos não comprometem a formação geológica, pois o filtrado que se difunde através da formação não dispersa as argilas e folhelhos, por isto são aplicados em perfurações onde problemas de desmoronamento e, conseqüentemente, alargamento do poço são freqüentes. Os principais constituintes dos sistemas à base de cálcio são: hidróxido de cálcio (cal hidratada), sulfato de cálcio (gesso) e cloreto de cálcio, além de água e bentonita;

iv) poliméricos - polímeros de alto peso molecular são adicionados ao sistema para desenvolverem viscosidade através da floculação dos sólidos perfurados ou através da viscosificação da água. Normalmente, estes sistemas

contêm pequenas quantidades de bentonita. Os polímeros comumente utilizados são poliacrilamida, celulose e produtos à base de gomas naturais;

v) baixo teor de sólidos - os fluidos de baixo teor de sólidos são aqueles cuja concentração volumétrica de sólidos é inferior a 10,0 %. Em sua grande maioria, os fluidos de perfuração de baixo teor de sólidos são compostos de água, com quantidades variáveis de argilas bentoníticas e de polímeros. Quando necessários, são introduzidos outros aditivos para o controle da reologia do fluido. Também estão incluídos nesta classe os fluidos constituídos de água e sólidos resultantes da perfuração. A principal vantagem do uso destes fluidos é um aumento significativo na velocidade de perfuração e

vi) sistemas de água salgada - os fluidos desta classe podem ser subdivididos em fluidos saturados de sal e fluidos de água salgada. Os fluidos saturados de sal têm concentrações de sais próximas a 190.000 mg/L e são usados para perfurar formações salinas. Os fluidos de água salgada são preparados com quantidades de sais entre 10.000 mg/L a 190.000 mg/L, sendo os níveis mais baixos relativos aos fluidos preparados com água do mar. Os fluidos, de uma maneira geral, são preparados com água doce ou salgada e sais, como cloreto de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de potássio, entre outros, que são adicionados até atingir a salinidade desejada.

Recentemente, uma nova geração de fluidos de perfuração vem sendo desenvolvida. São os chamados fluidos sintéticos, definidos como fluidos cuja fase líquida contínua é um líquido sintético. Segundo Burke & Veil (1995), os fluidos sintéticos podem desempenhar as mesmas funções dos fluidos à base de óleo, bem como, serem utilizados em situações nas quais os fluidos à base de água sofrem limitações. Em uma outra comparação, os autores afirmam que o uso dos fluidos sintéticos reduz o tempo de perfuração quando comparados aos fluidos à base de água e, em relação aos fluidos à base de óleo, são menos tóxicos. Como desvantagem pode-se citar seu elevado custo.

2.2.1 Fluidos à Base de Água Aditivados com Argilas Bentoníticas

Dependendo das formações geológicas a serem perfuradas, o fluido utilizado pode ser constituído apenas por água e, à medida que os sólidos resultantes da perfuração vão sendo incorporados à água, é produzido um fluido à base de água e argila, denominado de fluido natural. Em outras formações, é necessário incorporar argilas à água formando um fluido antes do início da perfuração. Esses são chamados de fluidos convencionais à base de água aditivados com argila.

Segundo Darley & Gray (1988), a bentonita é a argila comercial mais utilizada em fluidos à base de água doce, sendo adicionada para desempenhar uma ou várias das seguintes funções: aumentar a capacidade de limpeza do poço, reduzir as infiltrações nas formações permeáveis, formar uma membrana de baixa permeabilidade (reboco), promover a estabilidade do poço e evitar ou controlar a perda de circulação. As quantidades de argila adicionadas ao fluido variam de acordo com as formações a serem perfuradas. A Tabela 2.1 apresenta quantidades aproximadas de bentonita para diferentes condições de perfuração.

Tabela 2.1: Quantidades aproximadas de bentonita para diferentes condições de perfuração.

Condições de perfuração	Adição de bentonita	
	Água doce (kg/m ³)	Fluido à base de água doce (kg/m ³)
Normais	35 - 60	11 - 28
Estabilização de formações instáveis	70 - 100	25 - 50
Perdas de fluido	85 - 110	28 - 56

Fonte: Darley & Gray, 1988.

Segundo Alderman (1988), os fluidos de perfuração devem ser capazes de manter os detritos em suspensão, particularmente quando sua circulação é interrompida, bem como possuir baixa viscosidade para que o bombeamento seja eficiente. E, acrescenta que essas funções são mais facilmente alcançadas com o uso de dispersões de bentonita.

Ainda segundo este autor, as experiências de perfurações nos maiores países produtores de petróleo têm mostrado que a matéria prima mais importante no preparo de fluidos de perfuração é a bentonita, em virtude de suas excelentes propriedades coloidais e tixotrópicas.

Segundo Caenn & Chillingar (1996), em trabalho sobre o estado da arte de fluidos de perfuração, a bentonita é usada em muitos fluidos para conferir viscosidade e controlar o volume de filtrado. Sua presença também proporciona ao fluido alta capacidade de transporte e suspensão dos detritos gerados durante a operação de perfuração.

Em trabalho mais recente, Luckham & Rossi (1999), citam que a mais importante aplicação de suspensões de argilas é como fluido de perfuração na indústria de extração de petróleo, sendo a bentonita sódica o componente chave nos fluidos que possuem água como fase contínua, conhecidos como fluidos à base de água. Essas argilas, em quantidade de 4,0 % a 5,0 % em peso, são capazes de formar um sol necessário para transportar os detritos de perfuração e um gel necessário para manter os detritos em suspensão quando a circulação do fluido é interrompida.

Pelo exposto acima, observa-se que os pesquisadores são unânimes quanto aos benefícios conseguidos com o uso de argilas bentoníticas em fluidos de perfuração à base de água. Em perfurações de pequena profundidade, nas quais não há variações significativas de temperatura e pressão, as propriedades reológicas desses fluidos não sofrem mudanças, sendo consideradas por alguns autores como independentes destas variáveis (Rommetveit & Bjorkevoll, 1997). Contudo, quando o poço atinge maiores profundidades, o seu comportamento reológico varia com as mudanças de temperatura e pressão durante a sua circulação. Nestas condições, fluidos contendo argilas requerem atenção especial, pois em temperaturas acima de 150 °C ocorre o fenômeno de gelificação. Este fenômeno pode causar viscosidade excessiva do fluido, especialmente em sistemas de alta densidade e, por isto, a quantidade de bentonita deve ser mínima, sendo recomendado apenas o uso da bentonita de Wyoming, por sua excelente qualidade (Plank et al., 1992).

Ainda segundo Plank et al. (1992), caso a concentração de bentonita exceda os níveis aceitáveis, com conseqüente aumento na viscosidade, defloculantes podem ser usados para o controle reológico.

Muitos trabalhos foram desenvolvidos para investigar o efeito da temperatura e da pressão no comportamento reológico de suspensões de bentonitas sódicas, entre eles Alderman et al. (1988) e Briscoe et al. (1994).

2.3 Breve Histórico dos Fluidos de Perfuração

A água foi o primeiro fluido de perfuração. Segundo Darley & Gray (1988), o uso de fluidos de perfuração antecede a indústria do petróleo, pois desde a antigüidade eram utilizados como material para auxiliar às ferramentas na perfuração de poços com outras finalidades.

No Egito Antigo, um sistema rotativo manual ou trado manual era utilizado na perfuração de poços em pedreiras com mais de 6 m de profundidade. Segundo Brantly (1961 e 1971), conhecedor da história da perfuração, a água era provavelmente usada para remover os detritos em cada poço perfurado.

Em 1844, na Inglaterra, Robert Beart descobriu um método de perfuração baseado em um sistema de hastes giratórias e propôs a circulação de água para transportar o material cortado ou movido pelas ferramentas. Ao mesmo tempo, na França, Fauvelle bombeou água em um poço para remover os detritos da perfuração e trazê-los até a superfície (Darley & Gray, 1988).

Entre os anos de 1860 e 1880, várias patentes norte-americanas indicavam os fluidos de perfuração como veículos para remoção dos detritos (Darley & Gray, 1988).

Em 1887, outra patente, também dos Estados Unidos, de Chapman, propôs que um fluxo de água e certa quantidade de material argiloso removeriam os detritos e em adição formaria uma parede impermeável ao longo do poço perfurado (Darley & Gray, 1988).

Na década de 1890, muitos poços foram perfurados no Texas e na Louisiana utilizando fluidos contendo argilas. Durante este período não se utilizou outro material além da argila, como menciona Brantly, em seu livro

History of Oil Well Drilling, o qual traz uma revisão sobre o desenvolvimento dos fluidos de perfuração neste período (Darley & Gray, 1988).

A perfuração rotativa teve grande expansão a partir de 1901 com a descoberta do petróleo na Costa do Golfo e na Califórnia nos EUA, contudo, os poços perfurados eram muito instáveis, em virtude da fraca estabilização das formações. Na Costa do Golfo, as argilas, responsáveis pela formação do revestimento do poço, eram incorporadas à água durante a perfuração, uma vez que eram provenientes das formações perfuradas, enquanto que na Califórnia, as argilas eram provenientes de depósitos na superfície, e sendo misturadas à água para formar o fluido antes do início da perfuração, garantiam um melhor revestimento e conseqüente estabilização do poço (Darley & Gray, 1988).

Em maio de 1913, Pollard & Heggen demonstraram que a estabilidade do poço era obtida quando do seu total preenchimento com o fluido de água e material argiloso (Darley & Gray, 1988).

Em uma revisão mais completa sobre fluidos de perfuração, Lewis & McMurray, em 1916, definiram fluidos como uma mistura de água com qualquer material argiloso que permanecia em suspensão na água por tempo considerável, e livre de impurezas como areia, cal, detritos de perfuração ou materiais similares. Esta revisão mostrou as propriedades do fluido e seu desempenho, enfatizando a importância econômica do controle dos fluidos de perfuração, e fez com que outros materiais como o cimento e o óxido de ferro (Fe_2O_3) fossem ensaiados em laboratório visando seu uso como agente densificante. Apenas em 1922, iniciou-se o uso de barita para produzir uma lama de alta densidade (Darley & Gray, 1988).

Em 1928, na Califórnia, os problemas relativos à estabilização dos poços foram solucionados com o uso de argilas bentoníticas. Anos mais tarde, tanto a experiência no campo quanto os estudos em laboratório, mostraram que esta argila foi o material mais prático para melhorar a viscosidade e diminuir a perda de fluido pela formação do reboco, de fluidos à base de água doce. Contudo, na presença de sais a bentonita tornava-se progressivamente menos eficiente e, em água saturada com sais, não apresentava inchamento e contribuía pouco na redução da perda de fluido. Desta forma, quando se desejava um fluido de água salgada de alta viscosidade, misturava-se inicialmente a bentonita à água

doce, garantindo assim o seu inchamento e a lama obtida era adicionada à água salgada. Após algum tempo, o fluido tornava-se pouco viscoso e era necessário tratamento adicional (Darley & Gray, 1988).

Em 1937, Cross & Cross, encontraram no sudoeste da Geórgia e no noroeste da Flórida um material constituído principalmente pelo argilomineral atapulgita (paligorsquita), que conferia viscosidade à lama de água salgada. Embora, esta argila apresentasse melhor capacidade de transporte dos detritos de perfuração que as argilas bentoníticas, os poços eram muitas vezes comprometidos pelo reboco formado nas paredes do poço que não apresentava propriedades desejadas, causando o seu desmoronamento (Darley & Gray, 1988).

Os constantes problemas com o controle do filtrado começaram a ser solucionados em 1939, quando foram introduzidos aos fluidos gomas e amidos naturais. Estes aditivos produziam um reboco de espessura muito fina e de baixa permeabilidade. A disponibilidade e o baixo custo do amido nos Estados Unidos excluiu o uso da goma e o amido tornou-se uma solução econômica para os problemas encontrados em perfurações de formações salinas (Darley & Gray, 1988).

Entre os anos de 1943 e 1957, as lamas de alto pH contendo soda cáustica (NaOH) e tanino (concentrado extraído do tronco de árvores encontradas no nordeste da Argentina e no oeste do Paraguai) foram as mais utilizadas na Costa do Golfo, USA. Esses fluidos, com algumas modificações, são usados até hoje (Darley & Gray, 1988).

As lamas de cal têm sua origem desconhecida, embora Rogers tenha atribuído seu provável início em 1943, no leste do Texas. A partir daí, estas lamas foram largamente utilizadas. No mesmo período, o tanitno, defloculante utilizado até então, era substituído pelo lignosulfonato de cálcio, e o amido, agente redutor de filtrado, era substituído pelo carboximetilcelulose sódico (CMC) (Darley & Gray, 1988).

Enquanto as lamas de cal eram usadas em perfurações na Costa do Golfo, USA, lamas à base de óleo eram reconhecidas como as lamas que conduziam perfurações mais rápidas. Por volta de 1950, as experiências favoráveis de campo com as emulsões de óleo levaram o API a investigar este tipo de lama, chegando a conclusão que tanto a emulsão de óleo cru quanto a

de óleo refinado melhoravam o desempenho dos fluidos à base de água através do aumento na taxa de perfuração e da vida útil da broca, bem como, pela redução dos problemas do poço (Darley & Gray, 1988).

Em 1956, foram introduzidas pela Texaco, nos Estados Unidos, lamas com elevada concentração de íons cálcio para perfurar formações de folhelhos. A presença do cálcio garantia a estabilidade dos folhelhos e o controle da alcalinidade no filtrado (Darley & Gray, 1988).

Enquanto as lamas de cal eram utilizadas em perfurações de seções de folhelhos e formações de alta pressão, lamas tratadas com gesso eram introduzidas no oeste do Canadá para perfuração de anidrita. Estes fluidos eram preparados pela adição de sulfato de cálcio à bentonita dispersa em água doce. O amido ou o CMC era adicionado para reduzir o filtrado. Contudo, estas lamas passavam rapidamente do estado sol para o estado gel, e não eram adequadas para este tipo de perfuração. Estes problemas foram solucionados por King e Adolphson (1960), que desenvolveram os lignosulfonatos de ferro, cromo, alumínio e cobre. A primeira lama com gesso e lignosulfonato de cromo foi usada com sucesso em 1956 na Louisiana (Darley & Gray, 1988).

A substituição da bentonita por polímeros tem sido vista como uma prática favorável para perfurações mais rápidas. Uma vantagem adicional do uso de polímeros é a formação de um filme de proteção na superfície dos detritos. Ensaios de laboratório mostraram que as características de cisalhamento de certos polímeros aumentam as taxas de perfuração e ao mesmo tempo fornecem adequada qualidade no corte e transporte dos detritos (Eckel, 1967).

A introdução do polímero XC ou goma xantana foi a maior contribuição para o progresso dos fluidos com baixo teor de sólidos. O polímero XC é produzido pela ação do microrganismo "*Xanthomonas campestris*" no açúcar contido em um meio apropriado. É um eficiente agente de suspensão tanto em água doce como em água salgada. Esta tolerância por sal fez do polímero XC um dos componentes de grande aplicação em fluidos de perfuração para ambientes ricos em eletrólitos (Darley & Gray, 1988).

Em agosto de 1960 em Los Angeles, foi perfurado o primeiro poço utilizando uma lama de óleo na forma de uma emulsão. Este fluido de

perfuração foi preparado com 40,0 % em volume de água emulsificada em óleo refinado (emulsão inversa) (Darley & Gray, 1988).

O desenvolvimento de composições de argilas capazes de formar géis em óleo de maneira similar aos formados por bentonita em água foi a maior contribuição para a tecnologia dos fluidos à base de óleo. Hauser (1950) descobriu que argilas hidrofílicas poderiam ser convertidas a uma condição organofílica pela reação com sais orgânicos de amônio (Darley & Gray, 1988). Jordan et al. (1950), estudaram a reação de bentonitas com sais alifáticos de amina e encontraram que o produto da reação de aminas com doze ou mais átomos de carbono na cadeia incha e forma géis em nitrobenzeno e outros líquidos orgânicos.

Segundo Darley & Gray (1988), em menos de 50 anos a tecnologia dos fluidos de perfuração à base de óleo teve um enorme avanço; no início era utilizado óleo cru para melhorar a produtividade e, após meio século, têm-se composições multi-funcionais. Sua aplicação ocorre sob condições de elevadas temperaturas e pressões, formações sensíveis à água, gases corrosivos e sais solúveis em água. Contudo, em oposição a todos estes aspectos favoráveis, os fluidos à base de óleo possuem alto custo inicial e precauções devem ser tomadas para evitar poluição.

Segundo Caenn & Chillingar (1996), os mais novos fluidos de perfuração que vêm sendo desenvolvidos são os fluidos sintéticos. Seu uso é relativamente novo e são aplicados em situações mais severas de perfuração, nas quais são utilizados os fluidos à base de óleo.

Até pouco tempo não se tinha conhecimento a cerca das características químicas e tóxicas dos fluidos sintéticos. Em 1994, o Departamento de Energia dos Estados Unidos - DOE organizou um encontro para discutir esta classe de fluidos, onde estiveram presentes produtores de óleo, representantes de companhias de suprimentos de fluidos de perfuração, do API, entre outros. Deste encontro foram publicados dados comprovando que 79,0 % das amostras analisadas apresentavam níveis de toxicidade aceitáveis (Burke & Veil, 1995).

Ainda segundo Burke & Veil (1995), os fluidos sintéticos apresentam desempenho comparável aos fluidos à base de óleo, sendo aplicados em

perfurações com elevadas temperaturas, presença de folhelhos ou sais e quando os fluidos à base de água têm seu desempenho limitado.

A evolução dos fluidos de perfuração no Brasil seguiu a tendência mundial. Atualmente, fluidos contendo polímeros e sais são utilizados em algumas fases de perfuração. Os fluidos à base de óleo também continuam sendo utilizados, mas não com a sua formulação original, pois em virtude de restrições ambientais, a base de óleo diesel foi substituída por bases orgânicas menos tóxicas. Os tradicionais fluidos à base de água e bentonita são utilizados até hoje (Sá, 2001).

2.4 Funções dos Fluidos de Perfuração

Historicamente, a primeira função dos fluidos de perfuração era agir como veículo para remover os detritos gerados durante a perfuração de poços. Hoje, é reconhecido que os fluidos de perfuração desempenham várias outras funções.

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

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

Darley & Gray (1988), citam sete principais funções dos fluidos de perfuração:

- i) transportar os detritos de perfuração e permitir sua separação na superfície;
- ii) resfriar e limpar a broca;
- iii) reduzir o atrito entre a coluna de perfuração e as paredes do poço;
- iv) manter a estabilidade do poço;
- v) prevenir o escoamento do fluido para o interior das formações;
- vi) formar um filme de baixa permeabilidade (reboco) nas paredes do poço e

vii) auxiliar as avaliações sobre os detritos e as formações perfuradas.

Além destas funções, os autores ressaltam que os fluidos de perfuração não devem ser danosos à formação produtora, poluir o meio ambiente e sobrecarregar o equipamento de perfuração.

Remover os fragmentos e detritos gerados durante a perfuração continua sendo uma das funções mais importantes dos fluidos de perfuração. O fluido, ao ser injetado no poço, exerce uma ação de jato que conserva o fundo do poço e a broca livres de detritos, assegurando uma maior vida útil à broca e uma maior eficiência da perfuração. É também por meio do fluido em circulação (fundo do poço - superfície), que os detritos são transportados até a superfície. Este processo de remoção é dependente de vários fatores: perfil de velocidade anular do fluido, densidade do fluido e viscosidade do fluido. A trajetória do fluido e o perfil de velocidade anular do fluido são apresentados em detalhe nos itens 2.5 e 2.6, respectivamente.

A remoção dos detritos que permanecem embaixo da broca é uma tarefa dificilmente alcançada. Segundo Lummus & Azar (1986), uma maneira para atingir esta função é utilizar um jato de fluido direcionado transversalmente à face da rocha e uma velocidade suficientemente alta para arrastar os detritos e evitar sua cominuição.

Durante a perfuração, em virtude do constante contato da broca e da coluna de perfuração com a formação geológica é gerada uma grande quantidade de calor. Este calor é dissipado pelo fluido que é resfriado ao retornar à superfície. O fluido também lubrifica a broca, pois reduz o atrito com a formação (Lummus & Azar, 1986).

Os fluidos de perfuração devem ser capazes de produzir nas paredes do poço uma membrana fina e de baixa permeabilidade, chamada de reboco, para consolidar a formação geológica, garantindo a estabilidade do poço, bem como, para evitar/retardar a perda de filtrado, ou seja, o escoamento do fluido para o interior das formações geológicas (Lummus & Azar, 1986). Esta membrana é formada pela deposição das partículas de argila nas paredes do poço à medida que a fase líquida (água) do fluido penetra nos seus poros. A espessura desta membrana aumenta enquanto o fluido ceder água às formações geológicas com as quais está em contato, e ao alcançar

determinada espessura, tende a impermeabilizar o poço, impedindo perda de água por filtração (Ferraz, 1977).

2.5 Trajetória dos Fluidos de Perfuração

A trajetória dos fluidos de perfuração durante as operações de perfuração está apresentada na Figura 2.1. O fluido ou lama é armazenado em tanques, denominados de tanques de lama, onde também são preparados. A circulação do fluido se dá pelo uso de bombas que são consideradas o coração do sistema. Geralmente, as plataformas de petróleo são constituídas de duas bombas, uma primária e outra de reserva. Contudo, se as condições do poço a ser perfurado exigirem, as duas bombas podem trabalhar combinadas; em poços profundos, onde é necessária a circulação de grandes quantidades de fluido, são utilizadas três ou quatro bombas combinadas.

A bomba conduz o fluido dos tanques pela linha de descarga, subindo pelo *standpipe* e passando por um duto até a coluna de perfuração e a broca. Na broca, o fluido sai pelas aberturas em forma de jatos, como mostra a Figura 2.2. Os jatos de fluido removem do fundo do poço os detritos de perfuração, conduzindo-os até a superfície através do seu movimento ascendente pelo espaço anular (espaço entre a coluna de perfuração e a formação geológica).

A partir do espaço anular, o fluido misturado aos detritos de perfuração passa pela linha de retorno, algumas vezes denominada de linha de fluxo, para as peneiras, onde são removidos os detritos. São também utilizados outros equipamentos removedores de sólidos, como centrífugas e hidrociclones. Em seguida, o fluido cai nos tanques de lama e o processo de circulação é reiniciado.

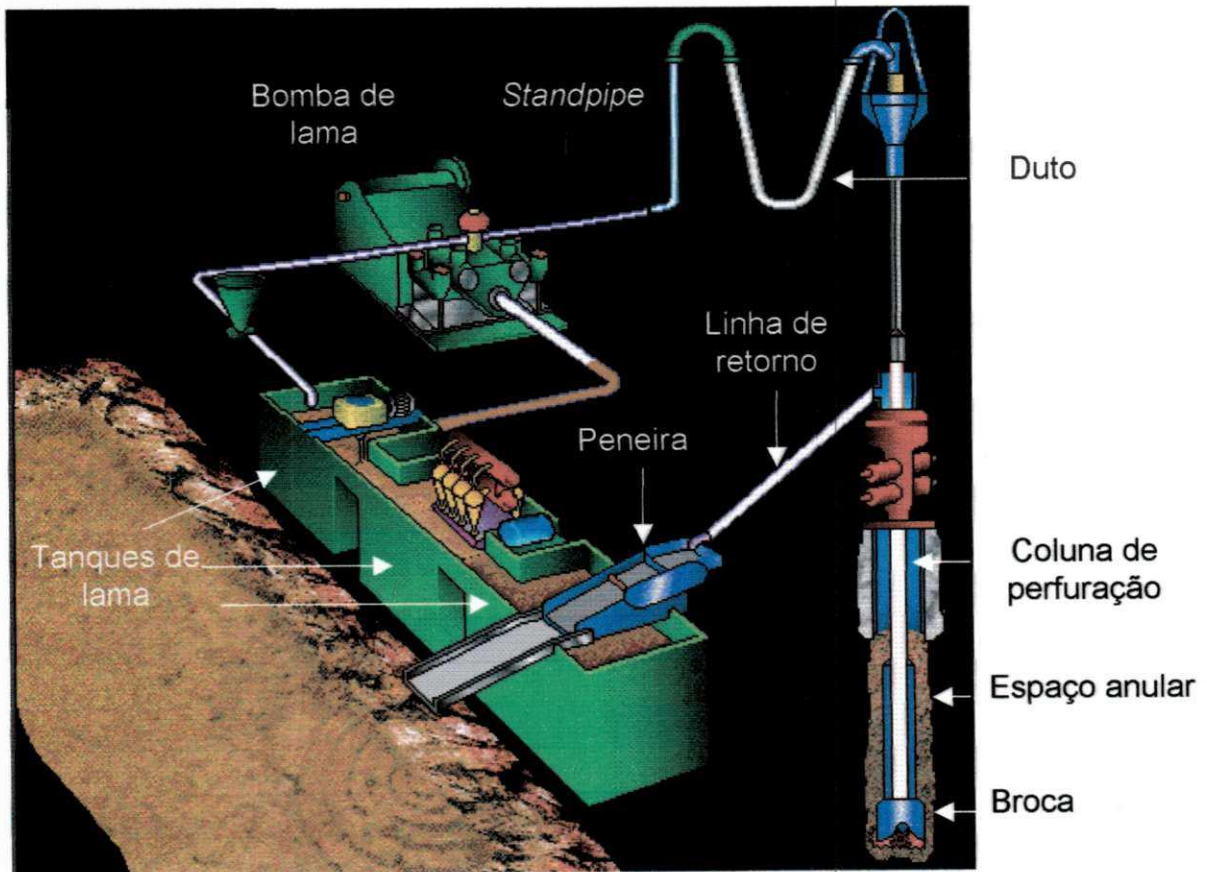


Figura 2.1: Trajetória do fluido de perfuração.
 Fonte: Lima, 2001.

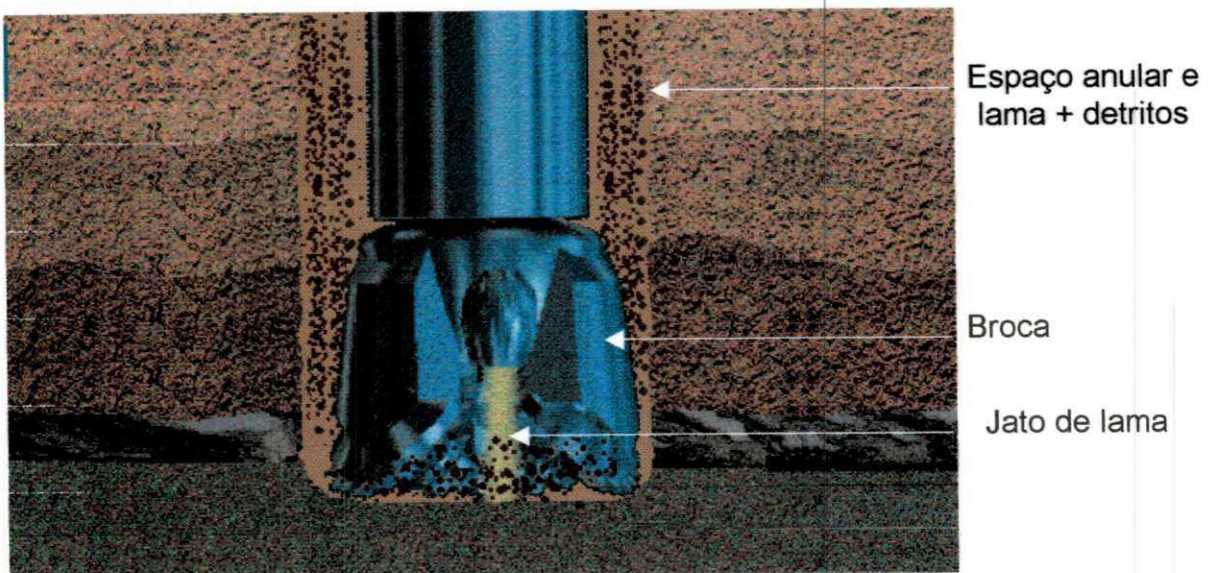


Figura 2.2: Broca de perfuração, jato de lama e espaço anular.
 Fonte: Lima, 2001.

2.6 Reologia

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

Segundo Lummus & Azar (1986), os fluidos à base de água e bentonita podem ser descritos como plásticos de Bingham, e suas propriedades reológicas são definidas através dos parâmetros de viscosidade plástica e limite de escoamento.

A viscosidade plástica é definida como a medida da resistência interna do fluido ao escoamento, resultante da interação dos sólidos presentes. Desta forma, esta propriedade reológica é uma medida da fricção resultante do choque das partículas entre si. As forças repulsivas e atrativas entre as partículas de bentonita e a quantidade de água associada a essas partículas produz uma estrutura randômica e uma resistência ao fluxo. Portanto, a viscosidade plástica é dependente do grau de ionização e hidratação, bem como da fricção entre as partículas.

Os fluidos à base de água e argila possuem comportamento dependente do tempo. Este comportamento é conhecido como tixotropia (Van Olphen, 1977).

Segundo Darley & Gray (1988), o fenômeno de tixotropia foi originalmente definido por Freundlich, em 1935, como uma transformação isotérmica reversível de um sol coloidal para um gel.

Os fluidos tixotrópicos apresentam um incremento de viscosidade quando em condições estáticas (em repouso) pela formação do estado gel, e recuperação da fluidez (estado sol), quando submetido a condições dinâmicas (cisalhamento).

A tixotropia é causada pela presença de partículas carregadas eletricamente que encadeiam-se umas às outras, formando uma matriz rígida.

Após um período de repouso, o fluido tixotrópico não escoar, a menos que uma tensão, igual ou superior ao limite de escoamento, seja aplicada.

Darley & Gray (1988) ressaltam que a tixotropia não deve ser confundida com viscosidade; a viscosidade efetiva de um plástico de Bingham depende da taxa de cisalhamento, pois a resistência total ao cisalhamento dos componentes estruturais é inversamente proporcional a taxa de cisalhamento, enquanto que a viscosidade de um fluido tixotrópico é dependente do tempo de cisalhamento, além da taxa de cisalhamento, pois a estrutura gel desenvolvida pela atração das partículas coloidais muda com o tempo, de acordo com o cisalhamento anterior. Por esta razão, os fluidos tixotrópicos são chamados de fluidos com memória.

O efeito tixotrópico no fluido de perfuração é importante para evitar a sedimentação dos detritos gerados durante a operação de perfuração, bem como em situações em que é necessário interromper a circulação do fluido. Nesta situação, o fluido permanece em repouso no poço e deve manter os sólidos em suspensão.

A tixotropia é uma propriedade desejável aos fluidos de perfuração, contudo deve ser cuidadosamente controlada, pois se excessiva, o fluido poderá causar erosão nas paredes do poço em virtude de sua elevada capacidade de carreamento. Desta forma, deve-se ter um controle adequado da reologia do fluido, pois estas características interferem na limpeza e erosão do poço, na suspensão e carreamento de sólidos e principalmente no sucesso da perfuração.

O escoamento dos fluidos de perfuração pode ser estudado através de modelos matemáticos, dos quais os mais aceitos na indústria do petróleo são: modelo Binghamiano e modelo de potência (Amui, 1979).

Através da curva de fluxo de um fluido qualquer, não-newtoniano, apresentado na Figura 2.3, obtém-se a expressão (1), denominada de "modelo matemático geral". Esse modelo abrange os modelos clássicos: modelo binghamiano e modelo de potência.

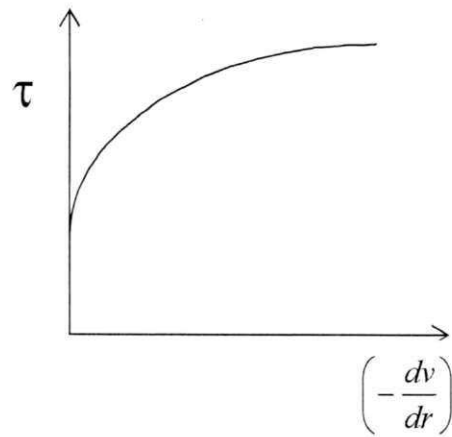


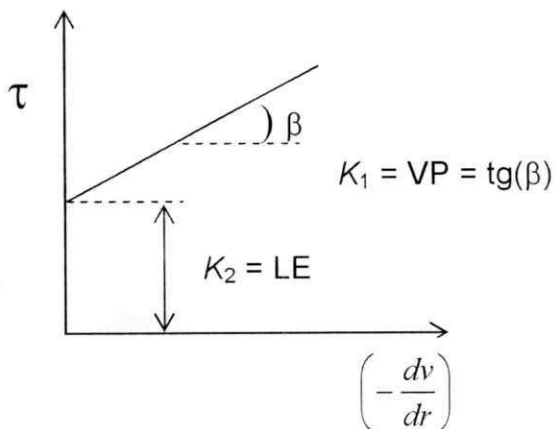
Figura 2.3: Curva de fluxo de um fluido não-newtoniano. Fonte: Amui, 1979.

$$\tau = k_1 \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n + k_2 \tag{1}$$

Sendo: k_1 , k_2 e n constantes, τ a tensão de cisalhamento e $\left(-\frac{dv}{dr} \right)$ o gradiente de velocidade do fluido numa distância r da parede do conduto.

Fazendo k_1 e k_2 constantes e diferentes de zero e n igual a unidade, o modelo matemático geral (1) reduz-se a (2), denominado de modelo Binghamiano, correspondente à curva de fluxo apresentada na Figura 2.4.

$$\tau = k_1 \left(-\frac{dv}{dr} \right) + k_2 \tag{2}$$



Sendo: VP a viscosidade plástica e LE o limite de escoamento.

Figura 2.4: Curva de fluxo de um fluido binghamiano. Fonte: Amui, 1979.

Esta curva de fluxo representa o modelo Binghamiano e VP e LE são os parâmetros reológicos que definem o comportamento do fluido. Através da Figura 2.4, observa-se que o escoamento deste tipo de fluido apenas é iniciado quando a tensão de cisalhamento (τ) atinge um valor mínimo k_2 , ou seja, atinge o limite de escoamento (LE). Fisicamente, LE representa o valor mínimo de tensão cisalhante que deve ser aplicado ao fluido para que este inicie o escoamento, enquanto que VP é a propriedade relacionada com o atrito entre as partículas dispersas, responsável pela resistência ao escoamento, como mencionado anteriormente. Portanto, a equação que define o modelo Binghamiano reduz-se a (3) (Amui, 1979 e Machado, 1983):

$$\tau = VP \left(-\frac{dv}{dr} \right) + LE \quad (3)$$

O segundo modelo, que representa o escoamento de fluidos, é o modelo de potência. Fazendo k_1 constante e diferente de zero, k_2 igual a zero e n constante, o modelo matemático geral (1) reduz-se a (4), denominado de modelo de potência, correspondente às curvas de fluxo apresentadas na Figura 2.5.

$$\tau = k \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n \quad (4)$$

Sendo: K o índice de consistência do fluido e n o índice de comportamento de fluxo.

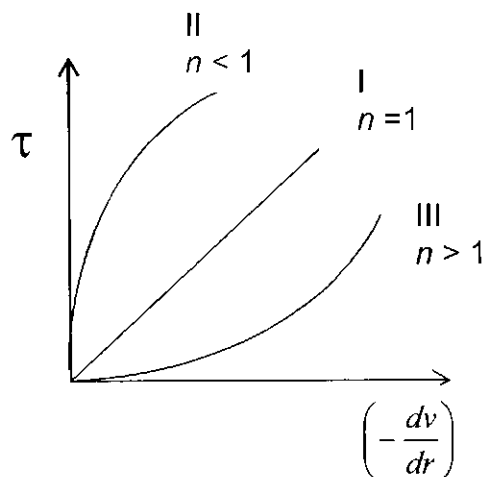


Figura 2.5: Curvas de fluxo para o modelo da potência.
Fonte: Amui, 1979.

Através da Figura 2.5, observa-se três diferentes curvas: a curva I, representa o escoamento de um fluido newtoniano, quando n é igual a unidade; a curva II, quando n é menor do que a unidade, representa o fluido com comportamento pseudo-plástico, e a curva III, quando n é maior do que a unidade, representa o fluido com comportamento dilatante. Os fluidos pseudo-plásticos são aqueles que apresentam decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, enquanto que nos fluidos dilatantes, a viscosidade aumenta com o acréscimo da taxa de cisalhamento (Machado, 1983).

A análise do parâmetro n indica o quanto o comportamento de fluxo do fluido afasta-se ou aproxima-se do modelo newtoniano. O parâmetro k , por sua vez, indica a consistência do fluido; quanto mais elevado o seu valor, maior a resistência do fluido ao escoamento (Machado, 1983).

Segundo Amui (1979), entre os modelos acima apresentados, o modelo Binghamiano é largamente utilizado na indústria do petróleo, por se tratar do modelo não-newtoniano mais simples.

A determinação experimental dos parâmetros reológicos ou propriedades reológicas dos fluidos de perfuração é feita através do viscosímetro Fann, de acordo com as seguintes equações (Petrobras, 1998a):

i) viscosidade aparente

$$VA = \frac{L_{600}}{2} (cP) \quad (5)$$

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

ii) viscosidade plástica

$$VP = L_{600} - L_{300} (cP) \quad (6)$$

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

A dedução completa destas equações pode ser encontrada em Lira (1988).

Além das viscosidades aparente e plástica, a determinação do volume de filtrado permite extrair conclusões sobre a qualidade coloidal da argila (Stefan, 1966); quanto maior a proporção de partículas coloidais menor a percentagem de água livre no sistema e, conseqüentemente, menor a perda de filtrado.

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

A determinação das viscosidades aparente e plástica e do volume de filtrado permite a avaliação dos produtos argilosos utilizados no preparo dos fluidos, bem como indicam aditivos necessários para manter as propriedades desejadas, em virtude das modificações provocadas pela incorporação dos detritos.

Como mencionado anteriormente, uma das principais funções dos fluidos de perfuração é transportar até a superfície os detritos gerados durante a operação de perfuração, incluindo as partículas que se introduzem no fluxo do fluido, como, por exemplo, quando ocorrem desmoronamentos de folhelhos. Esta função depende da hidráulica do sistema e das propriedades do fluido (Ferraz, 1977).

O principal mecanismo responsável pelo transporte dos detritos até a superfície é a velocidade anular do fluido, ou seja, a velocidade com que o fluido ascende no espaço anular. A velocidade anular média é calculada pela razão entre a vazão da bomba de fluido e a área da seção transversal do espaço anular.

As velocidades anulares podem variar consideravelmente de acordo com as condições de perfuração. Quando a rocha a ser perfurada é dura, as taxas de penetração são lentas e a quantidade de detritos de perfuração gerada é pequena. Nesse caso, as velocidades anulares utilizadas são baixas. Por outro lado, quando a rocha a ser perfurada é mole, as taxas de penetração

são altas, sendo gerada uma grande quantidade de detritos, e as velocidades anulares utilizadas são elevadas (Pereira, 2003).

Segundo Ferraz (1977), velocidades anulares adequadas conduzem à rápida remoção dos detritos evitando a sua desintegração e dispersão, conservam limpos a broca e o poço e proporcionam um melhor controle das propriedades do fluido de perfuração.

A Figura 2.6 apresenta os vários estágios de fluxo do fluido de perfuração quando do seu retorno à superfície através do espaço anular. O primeiro estágio é caracterizado pela ausência de fluxo. Nesse ponto, a pressão aplicada ao fluido é insuficiente para se iniciar o escoamento ou para que sejam vencidas as forças físico-químicas do sistema. O valor máximo dessas forças é o valor do limite de escoamento, ou seja, do início do fluxo.

O segundo estágio tem início quando se excede o limite de escoamento e a pressão se torna suficiente para que o fluido inicie seu movimento ascendente entre o tubo de perfuração e a formação geológica, como se estivesse deslocando uma rolha. Por este motivo, esse estágio recebe a denominação de fluxo "rolha" ou fluxo tampão.

O terceiro estágio ocorre quando a pressão aumenta e o fluido começa a se movimentar com maior velocidade, passando do fluxo rolha para um fluxo com faixas de circulação livre, devido à diminuição da tensão de cisalhamento entre as camadas de fluido. A declividade do perfil de velocidade atinge um máximo nas paredes da tubulação e da formação geológica e chega a zero no centro do espaço anular, ou seja, a taxa de cisalhamento é máximo junto às paredes da tubulação e da formação geológica e zero no centro do espaço anular.

À medida que a pressão aumenta, atinge-se o quarto estágio, quando o fluido escoar com maior rapidez, modificando assim o perfil de velocidade, passando de essencialmente achatado para parabólico. Nesse estágio, o escoamento do fluido é completamente laminar. O escoamento do fluido nesse estágio é semelhante ao deslocamento de canudos telescópicos, como apresentado na Figura 2.7.

Com o aumento da velocidade do fluido, as partículas sólidas movimentam-se aleatoriamente (movimento browniano), fugindo das suas linhas de fluxo paralelas, e o escoamento do fluido passa de completamente

laminar para turbulento. Esse é o quinto e último estágio do fluxo do fluido de perfuração.

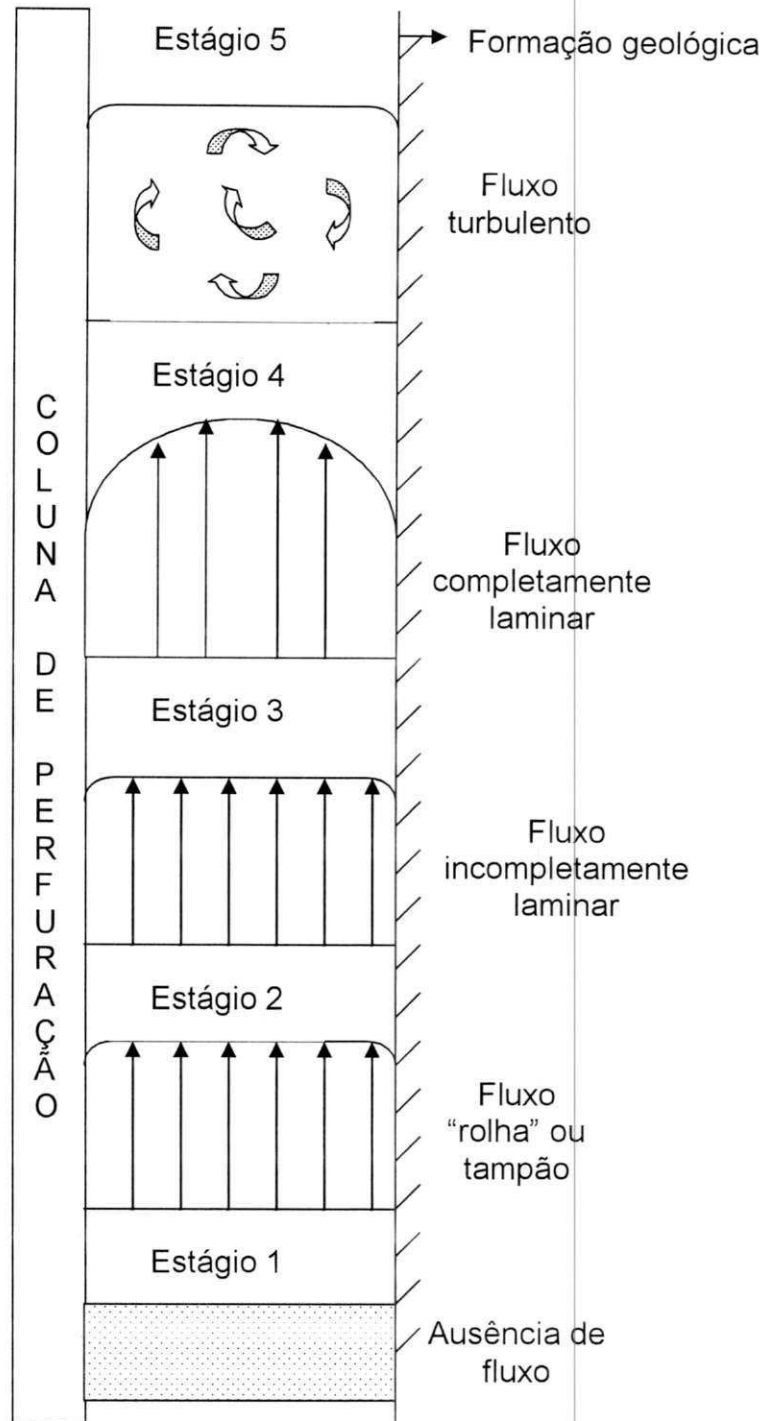


Figura 2.6: Estágios do fluxo e perfis de velocidade de fluidos de perfuração. Fonte: Ferraz, 1977.

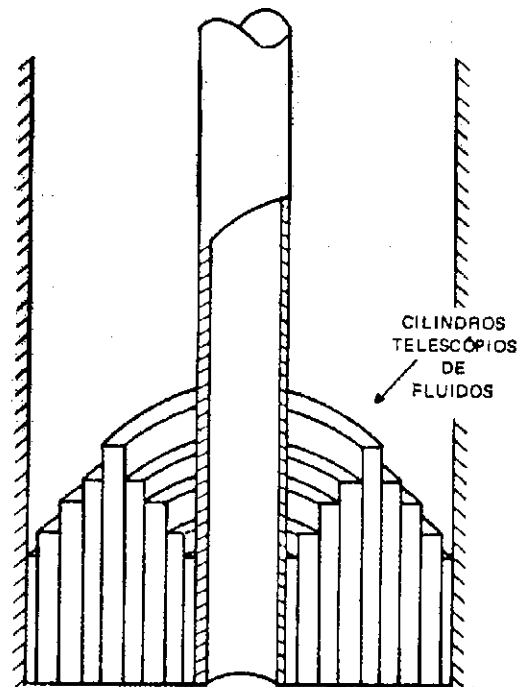


Figura 2.7: Cilindros telescópicos de fluidos de perfuração presentes no fluxo completamente laminar.
Fonte: Ferraz, 1977.

2.7 Argilas Bentoníticas

2.7.1 Definições

Segundo Darley & Gray (1988), o termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Essa argila apresentava a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. Em 1897, Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em *Fort Benton*, Wyoming, EUA e propôs a denominação de *taylorite*, sugerindo em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada. Anos mais tarde, geólogos concluíram que a bentonita era formada pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas e a forma pela qual a argila foi originada foi tomada como parte da definição desta rocha. Ao mesmo tempo, esta definição é inadequada, levando-se em consideração que em outros países os depósitos de bentonita não foram originados pela ação

vulcânica, por isto, a definição dada por Grim & Nüven (1978) é preferida. Segundo estes autores, bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral.

Segundo Ross & Shannon (1926), bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica.

Em estudos sobre as ocorrências de bentonita pelo mundo, Grim & Nüven (1978), encontraram esmectitas com variações na sua composição química e mineralógica.

Darley & Gray (1988) relatam que bentonita também tem sido definida como uma argila de granulometria fina que contém um mínimo de 85,0 % de montmorilonita.

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

2.7.2 Estrutura

A estrutura dos argilominerais é basicamente composta de camadas compreendidas de folhas tetraédricas e octaédricas unidas e empilhadas umas sobre as outras (Luckam & Rossi, 1999).

A montmorilonita, argilomineral do grupo das esmectitas, é constituída por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As Figuras 2.8 (a) e 2.8 (b) apresentam, respectivamente, a folha de silicato tetraédrica e a folha central octaédrica. A Figura 2.9 apresenta a estrutura da montmorilonita. As camadas são contínuas nas direções dos eixos a e b e seu empilhamento pode ser ao acaso ou, em alguns casos, com alguma ordem (Souza Santos, 1989). Suas camadas sucessivas estão ligadas frouxamente entre si e camadas de água podem penetrar entre elas, separando-as e deixando-as livres, quando a distância interplanar atinge valores superiores a 40,0 Å.

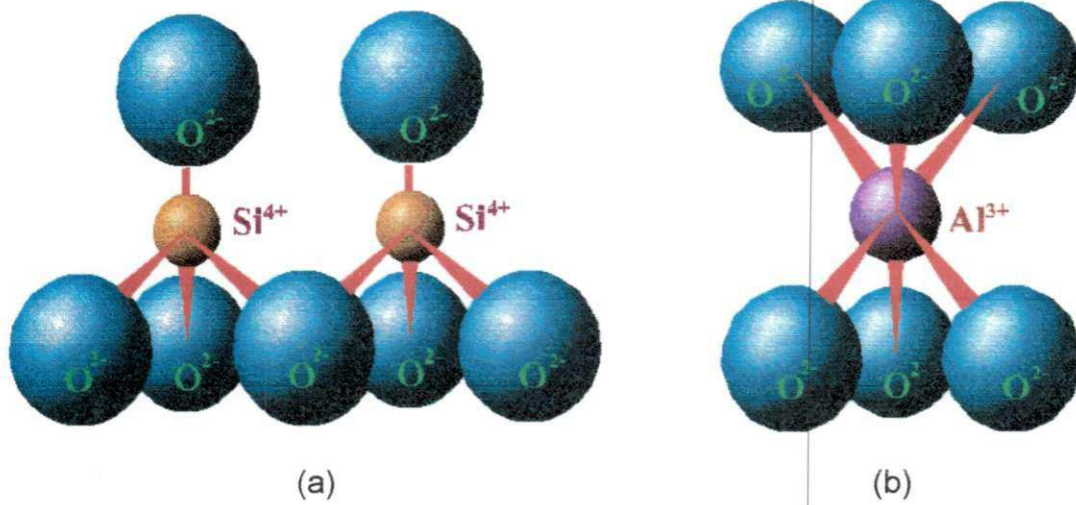


Figura 2.8: Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita. Fonte: Valenzuela Díaz, 2003.

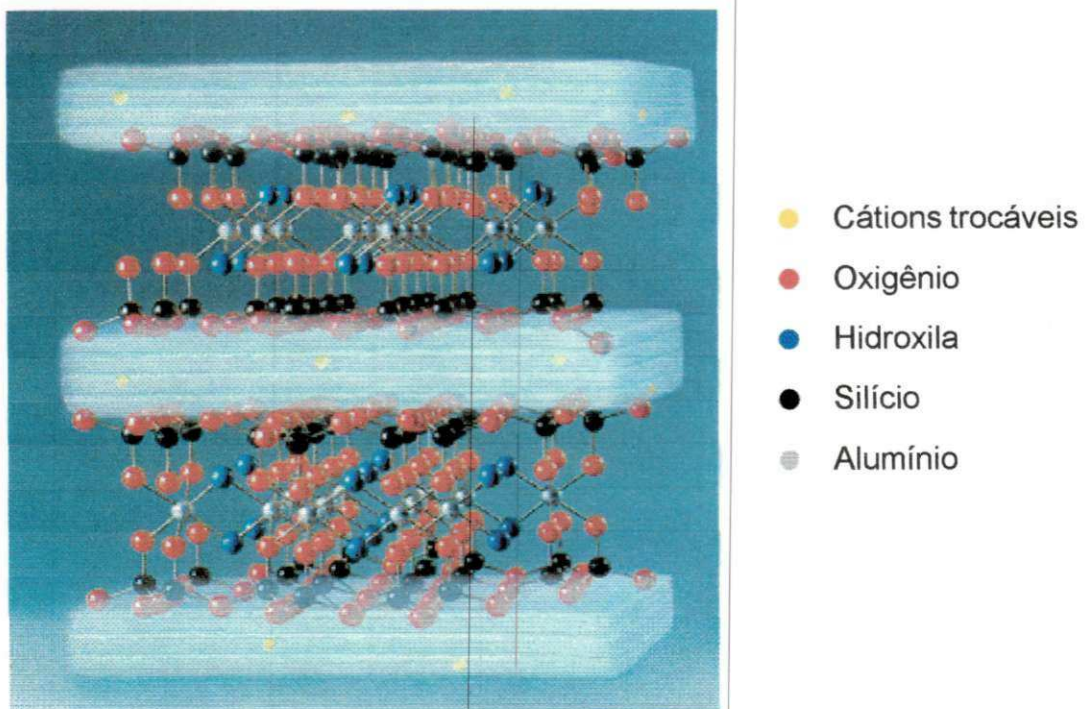


Figura 2.9: Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita. Fonte: Valenzuela Díaz, 2003.

Segundo Van Olphen (1977), o Si^{4+} da folha tetraédrica pode ser substituído por cátions trivalentes, tais como o Al^{3+} ou o Fe^{3+} , ou cátions divalentes, Mg^{2+} ou Fe^{2+} , podem substituir o Al^{3+} na folha octaédrica. Neste caso, tem-se uma deficiência de cargas, sendo criado na superfície da argila um potencial negativo, que por sua vez é compensado pela adsorção de cátions nos espaços interlamelares. Cátions e ânions são também mantidos nas arestas do cristal. Em suspensões aquosas, estes íons podem permutar com íons da solução e são então chamados de cátions trocáveis. A quantidade de cátions adsorvidos à argila, expressa em miliequivalentes por cem gramas de argila seca, é denominada de capacidade de troca de cátions (CTC).

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

2.7.3 Hidratação

Quando as folhas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das camadas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. Segundo Brindley (1955), a espessura da camada de água interlamelar, varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível. Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (Lummus & Azar, 1986). Até os 40,0 Å de expansão basal, as camadas lamelares basais, de cargas elétricas opostas, são atraídas

umas às outras pelas forças de Van Der Waals. Aos 40,0 Å, as camadas estruturais não possuem praticamente forças de atração entre si suficientes para formar o empilhamento das camadas basais. Acima dos 40,0 Å, o movimento browniano do meio vence as forças de Van Der Waals, as camadas lamelares separam-se e se dispersam no líquido (Souza Santos, 1992).

Se o cátion for o cálcio, o potássio, o magnésio, o alumínio ou o ferro, a água é adsorvida até determinada quantidade, de acordo com o índice de coordenação do metal, provocando um espaçamento máximo (Brown, 1961), uma vez que as partículas hidratadas continuam rigidamente unidas umas às outras, não sendo rompidas as forças de Van Der Waals. Isto pode ser observado quando a argila em solução aquosa, após agitação, apresenta-se floculada, com uma camada de água límpida sobre a camada de argila depositada no fundo do recipiente (Souza Santos, 1992).

Segundo Lummus & Azar (1986), quando o cátion associado à estrutura da argila é o cálcio, o inchamento interlamelar varia de 11,8 Å, quando em estado seco, a um máximo de 18,0 Å. A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida. Esta diferença está representada na Figura 2.10.

Ainda segundo Lummus & Azar (1986), como a adsorção de água interlamelar avança, tem-se como resultado a separação das camadas de argila, expondo uma maior área para hidratação.

A hidratação de argilas bentoníticas é também resultante das forças de cisalhamento aplicadas às dispersões, que quebram as ligações químicas das estruturas das argilas, resultando na exposição de valências positivas dos átomos de sílica, negativas dos átomos de oxigênio, ou ambas, dependendo de onde ocorra a quebra, como pode ser visualizado na Figura 2.11. Estes íons adsorvem maior quantidade de água, promovendo assim uma maior delaminação das camadas de argila. Esta água adsorvida é chamada de "água de ligação quebrada" e promove diminuição da água livre disponível. Este fenômeno justifica a aplicação de elevadas taxas de cisalhamento quando do

preparo de lamias de bentonita e explica o porque da viscosidade destas lamias aumentar quando o cisalhamento é aplicado (Lummus & Azar, 1986).

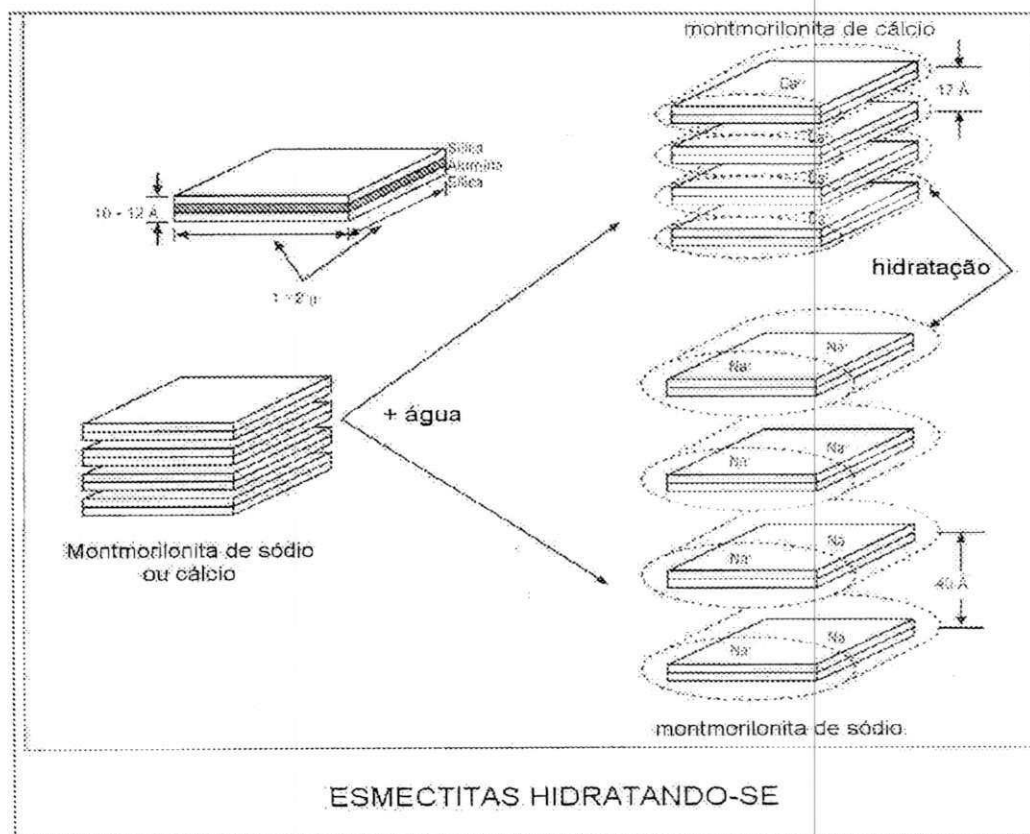


Figura 2.10: Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.

Fonte: Lummus & Azar, 1986.

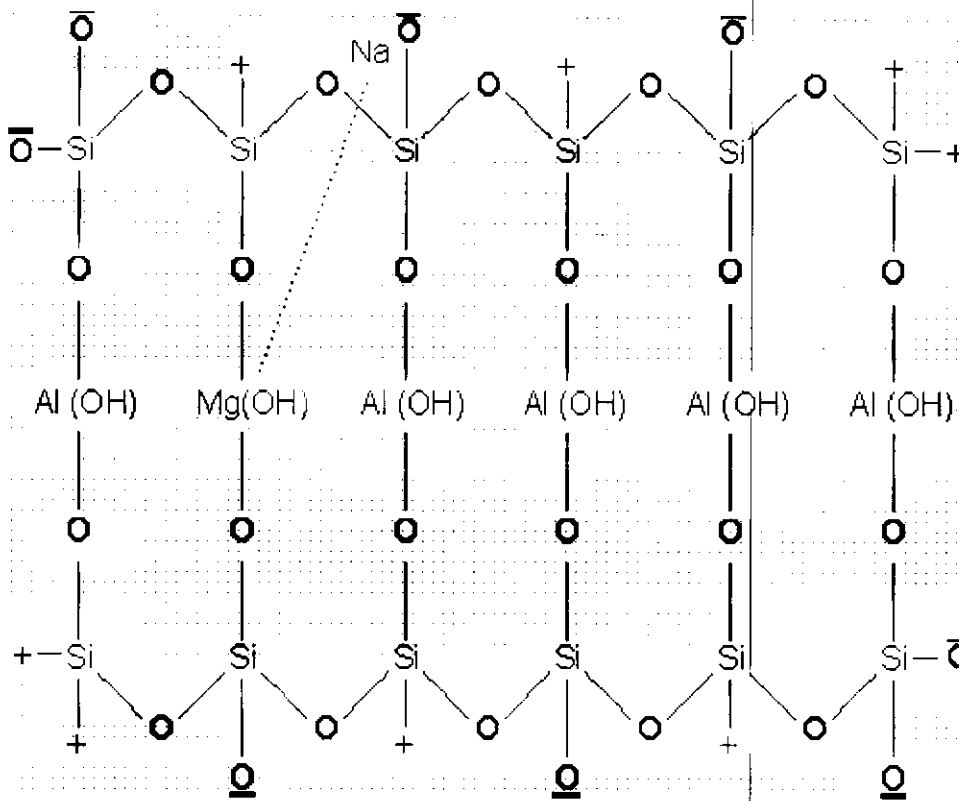


Figura 2.11: Estrutura química da bentonita.
Fonte: Lummus & Azar, 1986.

As partículas de argila, na forma dispersa, podem associar-se de três formas diferentes: face-a-face, face-a-aresta e aresta-a-aresta, como mostra a Figura 2.12.

A associação do tipo face-a-face conduz a macroflocos de partículas, enquanto que as associações face-a-aresta e aresta-a-aresta conduzem a volumosas estruturas de "castelo-de-cartas" tridimensionais.

A aglomeração é melhor descrita pela associação face-a-face e refere-se ao colapso da dupla camada difusa e à formação de agregados de folhas paralelas distantes umas das outras (20,0 Å ou menos). Este tipo de associação provoca queda na resistência do gel, pois reduz tanto o número de unidades disponíveis para formar uma estrutura de gel quanto a superfície disponível para a interação de partículas. O inverso da aglomeração é conhecido como dispersão (Lummus & Azar, 1986).

Segundo Luckham & Rossi (1999), se a concentração de argila for suficientemente alta (para montmorilonitas sódicas essa concentração é de 3,0 %), a floculação promoverá a formação de uma estrutura de gel (castelo-de-cartas) em vez da formação de flocos individuais. Essa estrutura de gel é construída vagorosamente com o tempo, com as partículas orientadas nas posições de mínimo de energia sob a influência do movimento browniano.

Ainda segundo Luckham & Rossi (1999), a energia de interação presente nos sistemas floculados é diferente para cada tipo de associação; a associação do tipo face-a-face conduz a flocos largos e espessos, enquanto que as associações do tipo face-a-aresta e aresta-a-aresta, conduzem a estruturas volumosas em três dimensões do tipo castelo-de-cartas. Essas associações estão apresentadas na Figura 2.12 (b).

A floculação de suspensões de argila tem sido referenciada como consequência das associações face-a-aresta e aresta-a-aresta, responsáveis pela estrutura de gel nas suspensões de argilas montmoriloníticas (Luckham & Rossi, 1999).

Duas outras teorias, citadas em Luckham & Rossi (1999), têm sido propostas para descrever os modelos de interação entre as partículas de argilas montmoriloníticas. A primeira sugere que a estrutura de gel é uma consequência das forças de repulsão causadas pela interação da dupla camada das partículas e a segunda demonstra que as propriedades de gel dessas dispersões são consequência de interações entre as faces das partículas ao longo de sua extensão, formando uma estrutura do tipo fita (Figura 2.12 (b)). Essa última teoria é baseada no fato de que a área das arestas é pequena, consequentemente, a atração eletrostática entre as arestas e as faces é pequena comparada a repulsão entre as duas faces quando duas partículas aproximam-se uma da outra.

A associação de partículas determina o comportamento reológico de suspensões de bentonita, sendo de grande importância aos fluidos de perfuração.

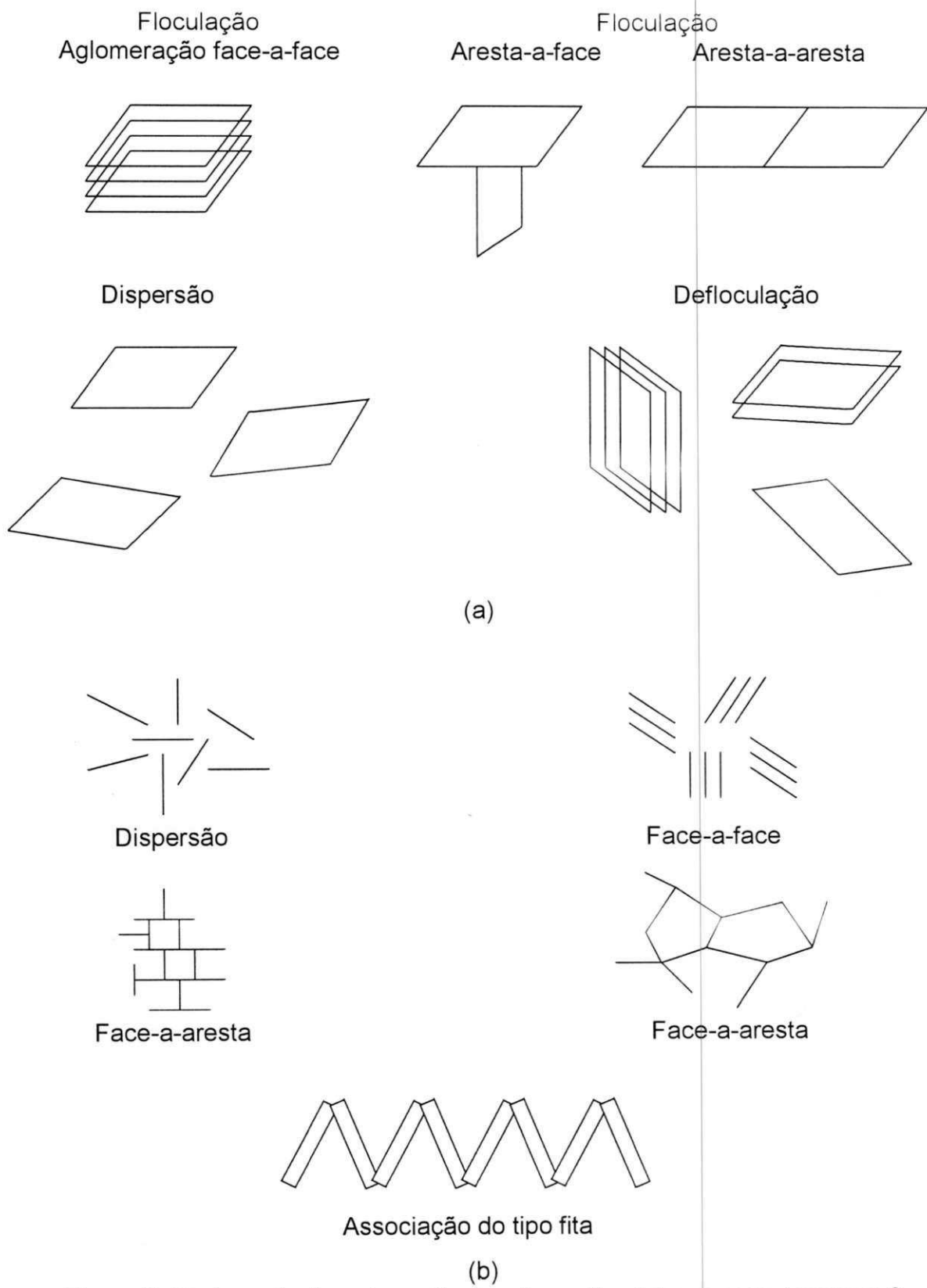


Figura 2.12: Associações de partículas de argilas (a) segundo Lummus & Azar, 1986 e (b) segundo Luckham & Rossi, 1999.

2.7.4 Jazidas de Boa Vista, PB

O interesse pelas argilas do Município de Boa Vista, Estado da Paraíba data de algumas dezenas de anos, quando moradores de regiões próximas as utilizavam como pigmentos nas pinturas de suas casas (Dantas et al., 1984).

Segundo Souza Santos (1968), as argilas bentoníticas de Boa Vista, PB foram descobertas em 1961 pelo Engenheiro Marcello Renato Arruda. As amostras foram analisadas no Departamento de Engenharia Química – DEQ da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP e no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, através de ensaios de análise térmica diferencial e difração de raios-X, sendo observada a presença de argilominerais montmoriloníticos, além de ílíticos, caulíníticos, camadas mistas de illita-montmorilonita e quartzo. Com estas informações, os proprietários das jazidas iniciaram a industrialização das argilas. Contudo, segundo Dantas et al. (1984), a descoberta das argilas de Boa Vista, PB foi feita pelo Sr. Isidoro Araújo, exportador de minérios da região, em 1963, que encaminhou amostras à São Paulo, SP, onde foram analisadas e identificadas como argilas montmoriloníticas.

A existência de argilas montmoriloníticas despertou o interesse das entidades governamentais, Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste - SUDENE e Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM que sem medirem esforços, desenvolveram diversos estudos com os objetivos de caracterizar geologicamente os depósitos de argilas (Caldosso, 1965 e 1967) e definir suas características tecnológicas (Pinto & Pimentel, 1968).

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

Gopinath et al. (1981), em estudos sobre a origem das argilas de Boa Vista, PB, concluíram que as mesmas são resultantes da alteração de

materiais piroclásticos, provenientes do vulcanismo local. Anos mais tarde, Gopinath et al. (1988), mostraram que estas argilas são compostas mineralogicamente por montmorilonita, illita, caulinita, quartzo e feldspato. Desta forma, as argilas podem ser classificadas como bentonitas, estando de acordo com as definições apresentadas no item 2.6.1.

Ainda segundo Gopinath et al. (1988), as argilas de Lages contêm aproximadamente 95,0 % de montmorilonita, 5,0 % de illita e 0,2 % de caulinita; as argilas de Bravo contêm aproximadamente 80,0 % de montmorilonita, 10,0 % de illita e 10,0 % de caulinita e as argilas de Juá contêm aproximadamente 95,0 % de montmorilonita e 5,0 % de illita.

As reservas de bentonita no Município de Boa Vista, PB representam 42,0 % das reservas brasileiras, totalizando hoje, aproximadamente, 16 milhões de toneladas de argila. Segundo levantamento do DNPM, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada (bentonita sódica) produzida na Paraíba representa 96,0 % da produção nacional, sendo os 4,0 % restantes produzida no Estado de São Paulo.

Hoje, na Paraíba atuam nove empresas entre mineradoras e beneficiadoras de bentonita, das quais a Bentonit União Nordeste - BUN, maior beneficiadora da América do Sul, responde por 74,0 % da produção de argila beneficiada (Trindade, 2001), sendo esta empresa fornecedora de bentonita sódica para fluidos de perfuração utilizados pela Petrobras.

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

Atualmente, após 40 anos de exploração, muitas das variedades das argilas de Boa Vista, PB encontram-se esgotadas e outras começando a rarear, a exemplo da argila Chocolate, considerada como de boa qualidade. Ainda em grande quantidade, podem ser encontradas as argilas denominadas de Bofe (argila de cor creme) e Verde-Iodo (argila de cor verde escura).

2.7.5 Estudos com as Argilas de Boa Vista, PB

Desde a sua descoberta, as argilas bentoníticas de Boa Vista, PB vêm sendo estudadas visando seu uso industrial. Seus depósitos tornam o Brasil praticamente auto-suficiente em bentonita sódica para várias aplicações, entre elas como agente viscosificante e tixotrópico de fluidos de perfuração rotativa de poços de petróleo.

Os principais estudos com as argilas de Boa Vista, PB tiveram início em 1961 no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP e no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT e no final dos anos 70, na Universidade Federal da Paraíba – UFPB, atual Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, através dos Departamentos de Engenharia Civil, Engenharia Química e Engenharia de Materiais.

2.7.5.1 Estudos Realizados na USP

O primeiro grande estudo com as argilas de Boa Vista, PB foi desenvolvido por Souza Santos, em 1968. Segundo o autor o problema fundamental relativo às bentonitas da Paraíba, naturalmente policatiônicas, era verificar se estas argilas poderiam ser transformadas em sódicas com propriedades reológicas de acordo com as especificações do API, antes de sua exploração industrial. Dos seus estudos, Souza Santos verificou que a troca de cátions era obtida através do tratamento da argila com solução concentrada de carbonato de sódio, na proporção de 20 g de Na_2CO_3 em 100 mL de água destilada, em concentrações de 75 meq/100 g de argila seca a 100 meq/100 g de argila seca, mantida em ambiente úmido. A troca por sódio foi acompanhada pela medida das viscosidades aparente e plástica de dispersões aquosas a 6,0 % em massa de argila. Ao final do seu estudo, concluiu que era possível obter com as argilas de Boa Vista, PB, bentonitas sódicas com propriedades reológicas de acordo com as especificações do API utilizadas na época.

No início dos anos 70, foram realizados vários estudos com o objetivo de transformar as argilas policatiônicas de Boa Vista, PB em sódicas. Os estudos também envolveram argilas de outras localidades e a facilidade de troca catiônica, através de soluções concentradas de carbonato de sódio, apresentada pela argila de Ponte Alta, MG, cuja jazida encontra-se esgotada há mais de duas décadas, levou os pesquisadores a acreditarem que comportamento semelhante ocorreria com as argilas da Paraíba. Contudo, estudos de Souza Santos publicados em 1975 (Souza Santos, 1992) mostraram que tanto as argilas da Paraíba como as de Sacramento, MG, apresentavam diferentes comportamentos quando tratadas com solução concentrada de carbonato de sódio, não sendo observada a mesma facilidade na troca de cátions. Diante deste fato, foram desenvolvidos 18 processos de tratamento com carbonato de sódio, designados de "ensaios preliminares de laboratório de argilas montmoriloníticas visando a utilização industrial". Após ensaiadas as argilas brasileiras sob os 18 processos, no IPT foi adotado o Processo nº 18 para ser utilizado em avaliações de argilas desconhecidas (Zandonadi, 1972).

Em 1983, um extenso trabalho com a argila bentonítica de cor verde-lodo foi desenvolvido por Valenzuela Díaz, com o objetivo de corrigir a sua viscosidade plástica. Ao final do trabalho, o autor concluiu que a troca por sódio é obtida, satisfatoriamente, quando a argila adquire umidade em torno de 47,0 %, conduzindo a valores de viscosidade plástica para uso em fluidos de perfuração. A partir deste estudo, Valenzuela Díaz et al. (1986), publicaram um artigo sobre as possíveis causas do comportamento reológico pouco satisfatório (viscosidades plásticas nulas ou negativas em dispersões aquosas a 6,0 % em massa de argila) da bentonita de cor verde-lodo da Paraíba, e propuseram formas para a sua correção, chegando a conclusão de que a troca catiônica deveria ser realizada antes de qualquer secagem, pois a solução aquosa de carbonato de sódio pode ser o veículo para aumentar o teor de umidade de argila até 50,0 %. Nessa condição, são encontrados valores de viscosidade plástica que satisfazem as especificações da Petrobras. Os autores acrescentam que esta sugestão pode ser válida para outras argilas com umidade natural muito baixa.

No início dos anos 90, Valenzuela Díaz et al. (1991 e 1992) estudaram a relação das viscosidades aparente e plástica com a concentração de argila, antes e após diálise da dispersão. Os resultados mostraram que as viscosidades variam exponencialmente com a concentração de argila.

O efeito do aquecimento, seguido de resfriamento até temperatura ambiente, nas viscosidades aparente e plástica de dispersões a 4,0 % em massa de argila foi estudado por Valenzuela Díaz et al. (1992a), que concluíram que o tratamento térmico a 90 °C e a 97 °C provoca aumento expressivo nas viscosidades. Este estudo foi baseado nos trabalhos desenvolvidos por Lira (1988), que verificou aumento nas viscosidades de dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, tratadas com carbonato de sódio, após tratamento térmico a 90 °C.

Em 1993, foi apresentada a segunda parte do estudo de dispersões de bentonita a 4,0 %, 6,0 % e 8,0 % em massa de argila, após tratamento térmico a temperatura de ebulição (97 °C) por períodos entre 30 min e 3 h. Os resultados obtidos confirmaram os do trabalho anterior (Valenzuela Díaz et al., 1992a), com aumentos expressivos nas viscosidades das dispersões, sendo os valores máximos encontrados a 2 h e 15 min de tratamento térmico para a dispersão a 4,0 % de argila, a 1 h de tratamento térmico para a dispersão a 6,0 % de argila, e a 3 h de tratamento térmico para a dispersão a 8,0 % de argila (Valenzuela Díaz et al., 1993).

No mesmo ano, foram apresentados os resultados das propriedades reológicas de dispersões da argila bentonítica Verde-Iodo de Boa Vista, PB, após envelhecimento em recipientes plásticos fechados por um período de 7 anos. As viscosidades aparente e plástica aumentaram em relação aos valores obtidos das dispersões não envelhecidas e após diálise (Valenzuela Díaz et al., 1993a).

O estudo das propriedades reológicas de dispersões de argilas bentoníticas sódicas em água e em misturas de água e compostos orgânicos teve início em 1991. Após 5 anos de pesquisas, o Grupo de Química Industrial do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP havia estudado os seguintes compostos orgânicos: etanol, óleo de soja comestível e sacarose. Nos sistemas argila-água-etanol e argila-etanol-óleo de soja foram observados valores de viscosidade maiores que os encontrados em dispersões

de argila e água. No caso da sacarose, as viscosidades apresentadas pelo sistema argila-solução aquosa de sacarose foram superiores as do sistema sem a argila (Valenzuela Díaz et al., 1996).

O sistema bentonita sódica-água-metanol foi estudado em 1997. Foram encontrados resultados semelhantes aos observados com o uso do etanol (Valenzuela Díaz et al., 1997).

Atualmente, as argilas bentoníticas sódicas estão sendo estudadas visando seu uso como matéria prima na obtenção de argilas organolíficas. Estas argilas são preparadas pela adição de sais quaternários de amônio e apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos, tais como querosene, óleo diesel, óleo de soja e tolueno, sendo utilizadas como componentes de fluidos à base de óleo (Valenzuela Díaz, 1999).

2.7.5.2 Estudos Realizados na UFPB/UFCG

Na Universidade Federal da Paraíba - UFPB os estudos com argilas de Boa Vista, PB, tiveram início no final da década de 70. Os primeiros estudos enfatizaram as condições de cura em dispersões de argilas bentoníticas naturais visando a melhoria de suas propriedades reológicas. No início dos anos 80, Kiminami & Ferreira (1980, 1981 e 1981a) estudaram o efeito da variação do tempo, da temperatura e da umidade relativa do ar na cura em câmara climatizada de argilas após tratamento com carbonato de sódio. Os resultados mostraram que as condições de cura possuem influências significativas nas propriedades reológicas, podendo tornar argilas consideradas como não adequadas para a utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo, em argilas adequadas para esse fim. Ficou evidenciado que os processos de cura são favorecidos com elevados teores de umidade relativa e que melhores valores de viscosidades são obtidos com temperaturas entre 40 °C e 70 °C. Anos mais tarde, Kiminami et al. (1985) estudaram o tratamento de diálise e observaram que as propriedades reológicas dos fluidos apresentaram valores mais adequados, superiores aos obtidos com o tratamento de cura em câmara climatizada.

Dando prosseguimento aos estudos iniciados por Kiminami & Ferreira, Barbosa (1985) e Queiroz (1985), estudaram mais detalhadamente os efeitos da cura em câmara climatizada e em câmara úmida na reologia de dispersões de argilas tratadas com carbonato de sódio nas concentrações de 50 meq/100 g de argila seca, 100 meq/100 g de argila seca e 150 meq/100 g de argila seca. Foram estudados três processos de tratamento de cura: no primeiro, foi realizada cura em câmara úmida com 100,0 % de umidade relativa a temperatura ambiente por períodos de 1 h e 30 min a 24 h; no segundo, a cura foi realizada em câmara climatizada com 90,0 % de umidade relativa, a temperaturas de 40 °C, 50 °C, 70 °C e 90 °C durante os mesmos períodos do primeiro processo e, no terceiro processo, as dispersões estudadas no segundo processo foram submetidas à diálise. Os resultados desses estudos mostraram diferenças de comportamento na troca de sódio nas amostras estudadas, em função da umidade do ambiente de cura, do teor de carbonato de sódio e da temperatura.

Procurando dar continuidade à série de pesquisas desenvolvidas com as argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, Ramos (1985) estudou a cura em autoclave, os efeitos dos parâmetros de temperatura e tempo, bem como os efeitos da diálise e a influência do CO₂ na dispersão. Dos resultados obtidos, observou-se que as propriedades reológicas não são favorecidas por este tipo de cura e são prejudicadas pela presença do CO₂ que ataca o CaCO₃, transformando-o em CaHCO₃, que sendo solúvel prejudica as propriedades reológicas, que por outro lado, são melhoradas com a diálise.

Em 1988, Lira propôs uma nova técnica de otimização das propriedades reológicas das mesmas argilas estudadas nos trabalhos anteriores. Esta técnica consistia em tratar as dispersões de esmectitas sódicas em temperaturas variando de 40 °C a 90 °C, verificando sua influência nas propriedades reológicas, com a finalidade de torná-las adequadas para uso como agentes tixotrópicos em fluidos de perfuração. Desse estudo, concluiu-se que o tratamento térmico a 90 °C por período de 72 h é adequado, podendo ser utilizado com melhores resultados em substituição à diálise, e possui a grande vantagem de poder ser utilizado no processo industrial quando da troca de cátions por via úmida.

Em 1991 e 1994, as argilas bentoníticas de Boa Vista, PB foram novamente estudadas por Pedroso e Accioly, respectivamente. Nestes trabalhos foram induzidas modificações nas propriedades reológicas das dispersões de argilas através de aditivos industriais, a fim de obter-se dispersões adequadas para fluidos de perfuração (Pedroso, 1991) e verificar seu efeito na reologia destes fluidos (Accioly, 1994). Estes estudos são apresentados de forma detalhada no item 2.8.3.

2.8 Tratamentos Visando a Melhoria das Propriedades Reológicas de Fluidos à Base de Água Aditivados com Argila Bentonítica

Como foi visto anteriormente, estudos visando a melhoria das propriedades reológicas de dispersões de argilas provenientes de Boa Vista, PB vêm sendo realizados desde o final da década de 60. Estes estudos são associados às técnicas de diálise, tratamento térmico e introdução de aditivos, com resultados que comprovam os benefícios conseguidos com o seu uso.

2.8.1 Diálise

Diálise pode ser definida como um processo para separar um colóide de um soluto molecular ou iônico por meio de uma membrana permeável apenas ao soluto. A força motriz da diálise é o gradiente de concentração das espécies através de uma membrana e o fluxo permeado é de natureza difusiva; as espécies difundem-se nos poros da membrana (Osada & Nakagawa, 1992). Em outras palavras, no processo de diálise ocorre a difusão do soluto de um lado para o outro da membrana de acordo com o gradiente de concentração. A Figura 2.13 mostra esquematicamente o processo de diálise.

Em 1861, a diálise foi utilizada pela primeira vez por Graham para estudar a permeação de gases através de borrachas, efetuando as primeiras medidas experimentais com membranas sintéticas (Habert et al., 1997). A partir daí, tem sido largamente usada, primeiramente como técnica laboratorial para a

purificação de pequenas quantidades de solutos com membranas de origem animal, celulósicas (celofane), entre outras. Apenas na década de 40, a diálise foi utilizada em escala industrial na produção da viscose e do raiom para a recuperação de soda cáustica (NaOH) (Osada & Nakagawa, 1992).

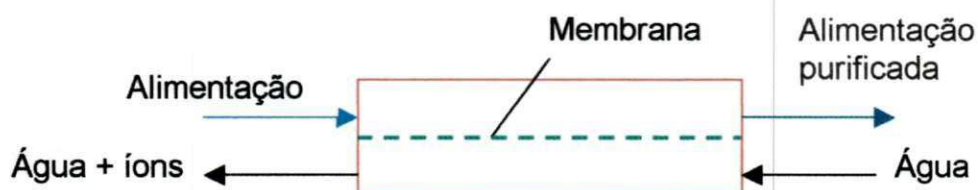


Figura 2.13: Representação do processo de diálise.
Fonte: Osada & Nakagawa, 1992.

Segundo Osada & Nakagawa (1992), dez anos depois, na década de 50, surgiram novas membranas dialíticas, o que atraiu a atenção de indústrias. As novas membranas eram resistentes mecanicamente e a ácidos, com alta capacidade de troca iônica. No início dos anos 60, o maior uso da diálise era no tratamento de pessoas com deficiência renal crônica. Isto fez com que novas membranas e diálises mais eficientes fossem desenvolvidas e, conseqüentemente, muitas vidas têm sido salvas através da hemodiálise.

Em pesquisas sobre fluidos de perfuração de poços de petróleo, a diálise foi e ainda é muito utilizada. Os fluidos estudados são dispersões de água com argilas bentoníticas e a diálise, em papel celofane, tem como objetivo eliminar cátions divalentes solúveis que afetam suas propriedades reológicas. O primeiro estudo foi realizado em 1968, por Souza Santos, com o objetivo de avaliar o efeito da diálise nas viscosidades aparente e plástica de dispersões a 6,0 % em massa de argila proveniente de Boa Vista, PB, inicialmente caracterizadas por apresentarem estado floculado-gel (elevada viscosidade aparente e baixa viscosidade plástica). Deste trabalho foi observado que o processo de diálise, por um período de 6 dias, apresenta influência nos valores das viscosidades, diminuindo a viscosidade aparente e aumentando a viscosidade plástica. Este comportamento foi atribuído a eliminação de cátions divalentes da dispersão. Para comprovar esta eliminação, foram adicionadas às dispersões dialisadas 10 meq e 20 meq de solução de CaCl_2 e MgCl_2 (floculantes), sendo determinadas suas viscosidade

e, a seguir, realizada nova diálise. Os resultados mostraram valores mais altos de viscosidade aparente e mais baixos de viscosidade plástica para as dispersões aditivadas com o floculante, enquanto que, após a diálise, foi observado comportamento inverso, evidenciando que o processo de diálise removeu os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} da dispersão.

Em estudos posteriores, foi observado que a diálise em dispersões de argilas naturais aditivadas com solução concentrada de carbonato de sódio (Na_2CO_3), provenientes das jazidas de Boa Vista, PB, conduz a valores de viscosidades que satisfazem as especificações da Petrobras (1968). Contudo, os autores ressaltam que os resultados obtidos são de validade limitada, por não terem sido realizados com todas as variedades de argilas de Boa Vista, PB (Ramos, 1985, Barbosa, 1985 e Kiminami et al., 1985).

2.8.2 Tratamento Térmico

O tratamento térmico em dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB previamente tratadas com carbonato de sódio foi proposto por Lira em 1988. Em seu estudo, dispersões de argilas foram submetidas a tratamento térmico, em câmara climatizada com 100,0 % de umidade relativa, com temperatura variando entre 40 °C e 90 °C por períodos entre 12 h e 72 h. A seguir, foram medidas as viscosidades aparente e plástica. Os resultados mostraram que as dispersões da argila de cor vermelha após tratamento térmico a 90 °C por 72 h apresentaram propriedades reológicas de acordo com as especificações da Petrobras (1968), podendo esta argila ser utilizada como constituinte de fluidos de perfuração. As demais argilas estudadas (Verde-escura e Bofe) apresentaram comportamentos diferenciados; as dispersões da argila Verde-escura apenas apresentaram melhoria em sua reologia com o tratamento térmico seguido de diálise, enquanto que as dispersões da argila Bofe não apresentaram variação significativa com os tratamentos propostos. Ao final do seu estudo, Lira (1988) concluiu que o tratamento térmico pode ser utilizado em substituição à diálise.

Em 1992, Valenzuela Díaz et al. estudaram o efeito de aquecimento, seguido de resfriamento, nas viscosidades de dispersões aquosas a 4,0 % em

massa de argila com o objetivo de obter dispersões altamente delaminadas. Neste trabalho foram avaliados dois tipos de aquecimento; aquecimento em estufa a temperatura de 90 °C por períodos de 24 h a 9 dias e aquecimento em manta elétrica a temperatura de 97 °C por períodos de 3 h a 8 h, com refluxo. Os resultados mostraram aumento nas viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), sendo os maiores valores obtidos após aquecimento a 97 °C por período de 3 h, provavelmente, devido a delaminação mais rápida e eficiente. Este estudo foi baseado no trabalho de Lira (1988), citado anteriormente, contudo realizado com uma amostra de argila industrializada sódica, conhecida comercialmente por Brasgel.

Em 1993, Valenzuela Díaz et al, deram continuidade ao trabalho anterior estudando o aquecimento de dispersões a 4,0 %, 6,0 % e 8,0 % em massa de argila (Brasgel) a 97 °C por períodos compreendidos entre 30 min e 3 h. Os resultados mostraram aumentos nos valores de VA e VP, sendo encontrados valores máximos nas dispersões preparadas a 4,0 % e a 6,0 % aquecidas por períodos de 2 h e 15 min e 1 h, respectivamente. Para as dispersões a 8,0 %, foram observados aumentos da ordem de 400,0 % para o período de 2 h e 30 min para a VA e VP, não sendo possível a leitura no viscosímetro para o período de 3 h. Segundo os autores, o aquecimento a temperatura de 97 °C, durante os períodos estudados, conduz a aumentos expressivos nas viscosidades das dispersões, sendo este comportamento de grande utilidade nos processos industriais que utilizam dispersões delaminadas de bentonitas sódicas.

2.8.3 Aditivos

A composição do fluido depende das exigências particulares de cada perfuração. Para perfurações simples e pouco profundas um fluido constituído de água e argila em baixa concentração é adequado. Contudo, em situações de difícil perfuração e/ou em grandes profundidades é necessário um fluido mais elaborado, com introdução de um ou vários aditivos.

Lummus & Azar (1986) classificam os aditivos de fluidos em sete grandes grupos de acordo com a sua função como: viscosificantes, agentes

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

De acordo com a reportagem publicada na *World Oil* em junho de 2000, alguns aditivos possuem múltiplas funções, podendo ser classificados como (Anônimo, 2000):

- i) controladores de pH - usados para o controle do grau de acidez ou alcalinidade em fluidos contendo cal, soda cáustica, bicarbonato de sódio, entre outros;
- ii) bactericida - produtos usados para prevenir a degradação por bactérias de aditivos orgânicos naturais, como o amido e a goma xantana;
- iii) redutores de cálcio - usados para reduzir o teor de cálcio em água do mar e anular os efeitos causados por anidrita e pelo gesso, ambas formas de sulfato de cálcio;
- iv) anti-espumante - produtos para reduzir a ação espumante, particularmente em fluidos à base de água saturada com sal;
- v) emulsificantes - estes aditivos geram um sistema coloidal (emulsão) de dois líquidos imiscíveis. Dependendo da aplicação, os produtos podem ser aniônicos (carregados negativamente), não-iônicos (neutros) ou catiônicos (carregados positivamente);
- vi) redutores de filtrado - reduzem o filtrado ou a perda de fluido, como as argilas bentoníticas, lignitos, carboximetilcelulose (CMC) e poliacrilato;
- vii) floculantes - utilizados para aumentar a viscosidade e conseqüente limpeza do poço;
- viii) agentes espumantes - surfactantes (agentes de superfície ativa) que promovem a formação de espuma estável em fluidos aquosos;

- ix) materiais contra perda de circulação - a perda de circulação é um dos problemas mais antigos e comuns na perfuração de poços. É definida como a perda de grandes quantidades de fluido para o interior da formação geológica (Bugbee, 1953 e White, 1956). Os aditivos contra a perda de fluido têm como função primária vedar a zona onde esteja ocorrendo a perda do fluido, evitando perdas adicionais;
- x) lubrificantes - reduzem o coeficiente de atrito do fluido de perfuração, diminuindo o torque e arraste. Vários óleos, líquidos sintéticos, surfactantes, glicóis e glicerina são usados com este objetivo;
- xi) inibidores para controle de folhelhos - fontes de cálcio e potássio solúveis, como também sais inorgânicos e compostos orgânicos; reduzem a hidratação de folhelhos prevenindo o alargamento excessivo do poço;
- xii) agentes de superfície ativa - esses aditivos são chamados de surfactantes. Reduzem a tensão superficial entre superfícies (água/óleo, água/sólido, água/ar, etc.). Podem ser emulsificantes, agentes de molhamento, floculantes ou defloculantes;
- xiii) agentes de estabilidade de temperatura - esses aditivos aumentam a estabilidade reológica e promove controle da filtração de fluidos de perfuração expostos a altas temperaturas. Alguns exemplos desses aditivos são os lignosulfonatos, os lignitos e os taninos;
- xiv) defloculantes ou dispersantes - esta classe de aditivo tem como principal função reduzir a atração entre as partículas de argila tornando-as dispersas no meio líquido, com conseqüente redução na viscosidade e no limite de escoamento. Estão incluídos os lignosulfonatos, os lignitos e vários fosfatos;
- xv) viscosificantes - bentonita, CMC, argilas atapulgitas e polímeros são usados para aumentar a viscosidade do fluido, garantindo a suspensão dos sólidos perfurados e maior eficiência na limpeza do poço e
- xvi) materiais densificantes - aditivos para aumentar a densidade dos fluidos de perfuração, como barita, óxido de ferro e carbonato de cálcio.

2.8.3.1 Carboximetilcelulose – CMC

Segundo Darley e Gray (1988), o primeiro registro do uso de carboximetilcelulose (CMC) em fluidos de perfuração foi em 1944 em Oklahoma, EUA. No Brasil, o CMC vem sendo utilizado desde a década de 70 e os excelentes resultados de produtividade dos poços fizeram deste aditivo a mais nobre matéria prima dos fluidos de perfuração (Pereira, 2002).

O CMC é o polímero mais comum e rotineiramente utilizado em fluidos como viscosificante e redutor de filtrado (Hughes et al., 1993). Segundo Pereira (2002), seu uso reduz as perdas por filtração e produz rebocos muito finos e capazes de impedir o escoamento do fluido através das formações geológicas que estão perfuradas.

O CMC é derivado da celulose, polímero natural insolúvel em água. Para tornar-se solúvel, é modificado para a forma de polieletrólito*. Esta modificação envolve uma alteração da unidade de repetição do polímero pela introdução do grupo carboximetil aniônico ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$). O CMC é então obtido através da reação entre a celulose, o hidróxido de sódio (NaOH), formando a álcali-celulose, e o ácido monocloroacético (ClCH_2COOH). Nesta reação tem-se a substituição dos hidrogênios das hidroxilas da celulose por grupos carboximetil ($-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$). A substituição geralmente ocorre no grupo hidrometil ($-\text{CH}_2\text{OH}$), formando o polieletrólito solúvel (Pereira, 2002a). A Figura 2.14 apresenta a estrutura da celulose e a estrutura idealizada do CMC com grau de substituição (DS) igual a 1,0.

As propriedades físico-químicas do CMC dependem do grau de substituição (DS), grau de polimerização (DP), uniformidade da substituição e pureza do produto. O DP é definido como o número médio de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica; quanto maior DP, maiores o peso molecular e a viscosidade do polímero. O DS é definido como o número médio de grupos carboximetílicos substituídos por unidade monomérica. Seu valor pode atingir um máximo de 3,0, mas na prática, são atingidos valores máximos entre 1,2 e 1,4. (Pereira, 2002a).

* Polieletrólitos são moléculas de cadeias longas que possuem grupos ionizáveis localizados ao longo do comprimento da cadeia polimérica. Esses grupos podem ser positivos, como em polímeros catiônicos, ou negativos, como em polímeros aniônicos. Os polímeros utilizados em fluidos de perfuração são em sua maioria de carga negativa.

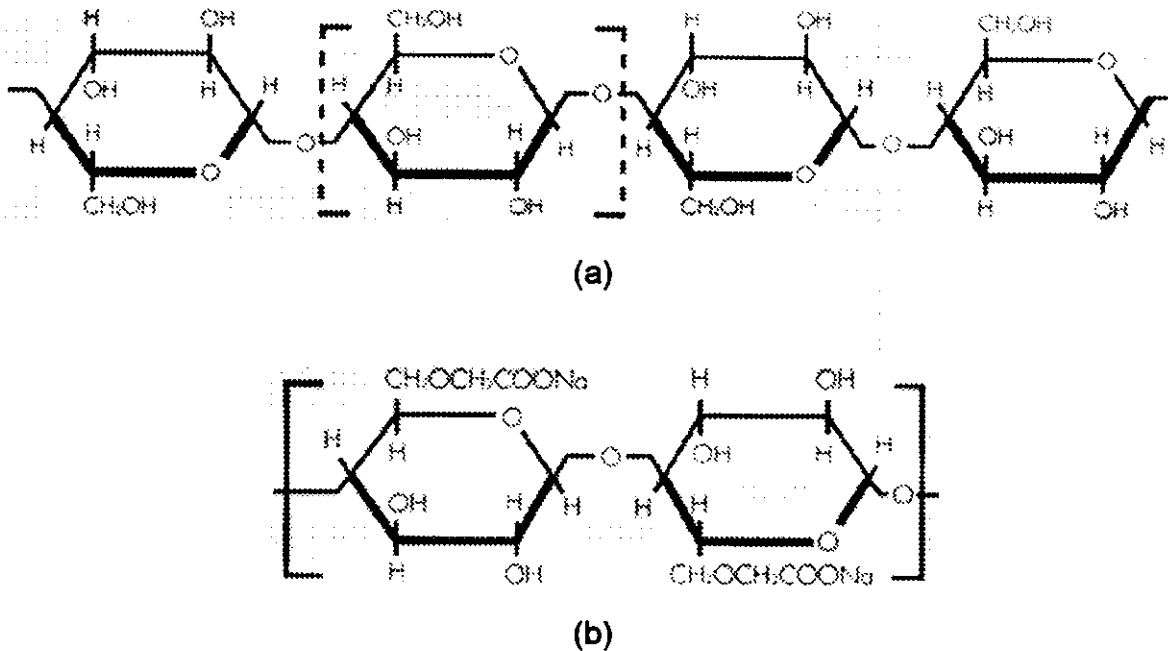


Figura 2.14: (a) Estrutura da celulose e (b) estrutura idealizada do carboximetilcelulose (CMC) com DS igual a 1,0.

A solubilidade do CMC é função direta do DS; para DS maiores que 0,45 os CMCs são considerados solúveis em água. Os CMCs comerciais apresentam DS entre 0,7 e 0,8. Os produtos que possuem grau de substituição relativamente elevada nos grupos de repetição são chamados de PAC (celulose polianiónica) (Pereira, 2002a).

O PAC possui a mesma estrutura química e mesmo DP do CMC, apenas o DS é maior, com valores entre 0,8 e 1,0. Esta característica confere ao PAC uma maior solubilidade e maior eficiência, principalmente, em águas salgadas (Pereira, 2002a).

Segundo Pereira (2002a), a qualidade dos CMCs e dos PACs é função da uniformidade da substituição dos grupos carboxílicos ao longo da cadeia polimérica. Dois CMCs ou dois PACs 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, baixa performance.

Como mencionado anteriormente, o CMC é amplamente utilizado em fluidos à base de água e argila como viscosificante e redutor de filtrado e de espessura de reboco. Ainda segundo Pereira (2002b), o ganho de viscosidade deve-se à hidratação do polímero: o grupo carboximetil ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COONa}$), 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 configuração alongada e elevam a viscosidade do sistema. Esta solubilidade ocorre em pHs entre 8,5 e 9,5, condição necessária para ionizar o grupo carboximetil e tornar o polímero solúvel. Em meios ácidos, o grupo carboximetil retorna a sua forma carboxila e o polímero perde em solubilidade.

A redução de filtrado e da espessura do reboco com o uso do CMC é alcançada através da formação de uma película polimérica ao redor das partículas de argila, estabilizando-as e mantendo-as dispersas no meio líquido. É comumente explicada através dos mecanismos de estabilização eletrostática e de estabilização eletroestérica, tratados com detalhes a seguir.

Segundo Luckham & Rossi (1999), as interações entre as partículas de argila em dispersão e, conseqüentemente, seu comportamento reológico podem ser modificados pela presença de polímeros. A estrutura, o peso molecular e a solubilidade do polímero têm grande influência na quantidade e na forma de adsorção às superfícies das partículas de argila.

São três as possíveis configurações que os segmentos das cadeias de um polímero, como o CMC, podem assumir quando em contato com partículas sólidas: estirada (*trais*), alça (*loops*) e cauda (*tails*) (Sueyoshi, 1994 e Luckham & Rossi, 1999). A configuração estirada caracteriza-se como uma série de segmentos consecutivos em contato com a superfície. A configuração do tipo alça consiste de segmentos em contato apenas com o meio líquido, delimitada pelas configurações do tipo estirada, enquanto que a do tipo cauda é a terminação delimitada pelo segmento com configuração do tipo alça e com movimentação livre na solução (Luckham & Rossi, 1999). A Figura 2.15 ilustra

as configurações de uma molécula polimérica adsorvida à superfície de uma partícula sólida.

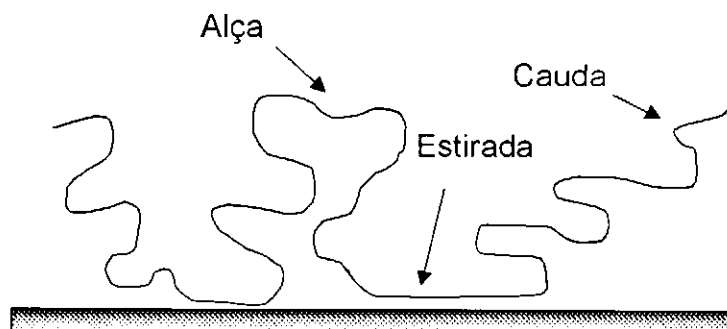


Figura 2.15: Configurações de uma molécula polimérica adsorvida à superfície de uma partícula sólida.

Fonte: Luckham & Rossi (1999).

A adsorção de polieletrólitos, como o CMC, sobre superfícies de argila promovendo a sua defloculação é explicada basicamente pelos mecanismos de estabilização estérica e estabilização eletroestérica. Segundo Terpstra et al. (1995) e Oliveira et al. (2000), 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.

Na estabilização eletroestérica as forças de repulsão são originárias da adsorção específica de polieletrólitos nas superfícies 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). A Figura 2.16 ilustra os mecanismos de estabilização estérica e de estabilização eletroestérica.

A adsorção de polieletrólitos sobre superfícies de argila pode promover também a floculação da suspensão. Esta floculação pode ser explicada pela formação de pontes. Segundo Luckham & Rossi (1999), a floculação de argilas

por polímeros foi inicialmente estudada por Ruehrwein e Ward em 1952 e por Michaels em 1954, que enfatizaram a forte adsorção dos polímeros nas argilas e o conceito da formação de pontes que ocorre quando segmentos de uma mesma cadeia polimérica são adsorvidos em diferentes partículas, ligando-as umas às outras, permitindo assim uma interação atrativa entre elas. Este tipo de floculação ocorre mais facilmente quando as cadeias do polímero são muito extensas.

Somasundaran et al., (1966), mostraram que a floculação também pode ocorrer através de interações laterais entre os grupos hidrofóbicos de duas cadeias poliméricas adsorvidas às superfícies de diferentes partículas sólidas. A Figura 2.17 ilustra a floculação através da formação de pontes por uma cadeia polimérica e pela interação entre duas cadeias poliméricas.

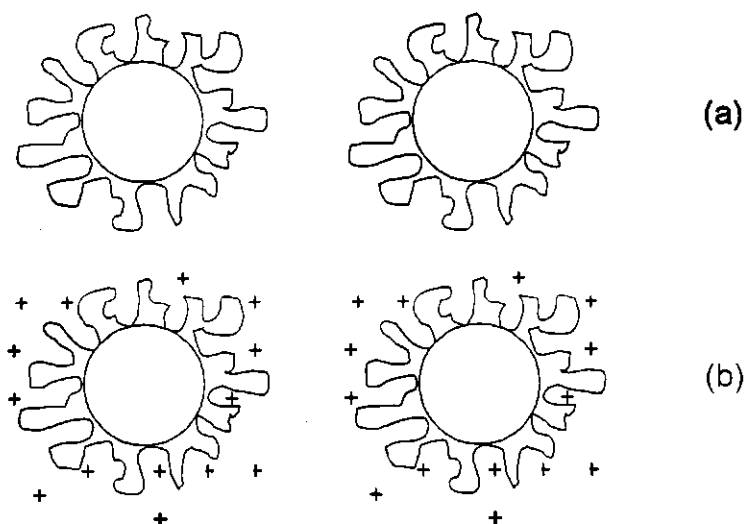


Figura 2.16: Ilustração dos mecanismos de estabilização (a) estérica e (b) eletroestérica.

Fonte: Oliveira et al. (2000).

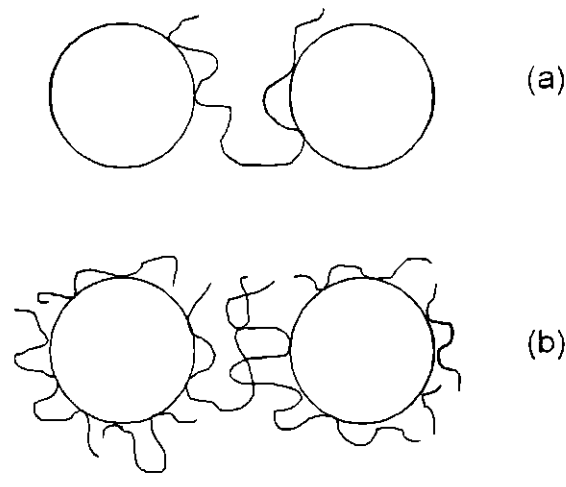


Figura 2.17: Ilustração da flocculação obtida através da formação de pontes (a) por uma única cadeia polimérica e (b) por duas cadeias poliméricas.

Fonte: Sueyoshi (1994).

Na última década, diversos trabalhos foram desenvolvidos visando avaliar: o efeito da adsorção de polímeros em argilas bentoníticas (Sueyoshi, 1994, Güngör & Ece, 1999, Güngör & Karaoğlan, 2001 e Lagaly & Ziesmer, 2003); a influência de polímeros de baixo peso molecular na reologia de dispersões de argilas bentoníticas (Rossi et al., 1997); a relação entre a estrutura e a eficiência de aditivos poliméricos para fluidos de perfuração (Hughes et al., 1993 e Lecourtier & Degouy, 1994) e a relação entre a composição, a estrutura e a permeabilidade de rebocos formados a partir de fluidos de perfuração contendo argilas bentoníticas e polímeros aniônicos (Durand et al., 1997).

O estudo dos efeitos de aditivos em fluidos à base de água e argilas bentoníticas de Boa Vista, PB foi iniciado por Pedrosa, em 1991, na Universidade Federal da Paraíba – UFPB, atual Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Neste trabalho foram estudadas quatro amostras de argilas com a finalidade de conhecer as causas que levam estas argilas a desenvolverem dispersões com comportamento reológico inadequado, bem como, tentar corrigir este problema com o uso de aditivos industriais. Os

resultados permitiram concluir que a adição de elevados teores de carbonato de sódio é a provável causa do estado floculado-gel apresentado pelas dispersões e que correções na sua reologia são obtidas com a adição do aditivo carboximetilcelulose (CMC). O autor ressalta ainda, que as propriedades reológicas obtidas com o uso de CMC estão de acordo com as especificações exigidas pela Petrobras (1984).

Em 1994, Accioly estudou o efeito dos aditivos Spersene, XP-20 e CMC na reologia de dispersões de argilas bentoníticas industrializadas sódicas e naturais visando seu uso em fluidos de perfuração e na construção de paredes diafragma (paredes de contenção moldada ou pré-moldada no solo mediante a utilização de uma lama de argila bentonítica que fornece estabilidade à escavação). Os resultados mostraram que os aditivos analisados têm efeito marcante na reologia das lamas, devendo o Spersene e o XP-20 serem utilizados como redutores de viscosidade e controladores de filtrado, enquanto que o CMC, como viscosificante em dispersões de baixas concentrações de sólidos.

2.9 Eletrodiálise

A eletrodiálise é uma técnica amplamente utilizada na dessalinização de águas salobras e é introduzida neste trabalho com o objetivo de determinar as causas que levam as argilas de Boa Vista, PB a apresentarem comportamento reológico pouco satisfatório, ou seja, baixos valores de VA e VP e elevados valores de VF.

2.9.1 Definições

Segundo Strathamann (1992), a eletrodiálise é um processo de separação eletroquímica no qual membranas carregadas eletricamente e uma diferença de potencial (ddp) são usadas para separar espécies iônicas de uma solução aquosa.

Schaffer & Mintz (1966) definem a eletrodiálise como uma operação unitária na qual a separação parcial dos componentes de uma solução iônica é

induzida por uma corrente elétrica em função da quantidade de íons dissolvidos no meio.

2.9.2 Princípio da Eletrodialise

O processo de eletrodialise, cuja força motriz é a diferença de potencial elétrico, utiliza a habilidade de íons carregados para conduzir corrente elétrica. Se uma diferença de potencial elétrico é aplicada a uma solução salina, os íons positivos (cátions) migrarão para o eletrodo negativo (cátodo), enquanto os íons negativos (ânions) migrarão para o eletrodo positivo (ânodo). As membranas, carregadas eletricamente, são usadas para controlar a migração dos íons (Mulder, 1990).

Segundo Strathmann (1992), o princípio da eletrodialise baseia-se numa série de membranas catiônicas e aniônicas arranjadas alternadamente entre dois eletrodos. Cada membrana é separada, uma da outra, por espaçadores formando compartimentos individuais. Quando uma solução iônica é bombeada através desses compartimentos sob efeito de uma diferença de potencial entre os eletrodos, os cátions migrarão para o cátodo, atravessando a membrana catiônica e, em seguida, são retidos pela membrana aniônica. Por outro lado, os ânions tomam o caminho oposto em direção ao ânodo, após atravessar a membrana aniônica, e ficam retidos pela membrana catiônica. O resultado final será um aumento da concentração de íons em compartimentos alternados e uma redução na concentração dos íons nos compartimentos restantes, resultando na formação de duas correntes: uma diluída e outra concentrada. Este princípio está mostrado na Figura 2.18.

Um sistema mais simples de eletrodialise pode ser obtido com apenas uma membrana, catiônica ou aniônica. A Figura 2.19 apresenta um exemplo de um sistema eletrodialítico com uma membrana catiônica, para produção, a partir do NaCl, do Cl_2 e NaOH (Mulder, 1990).

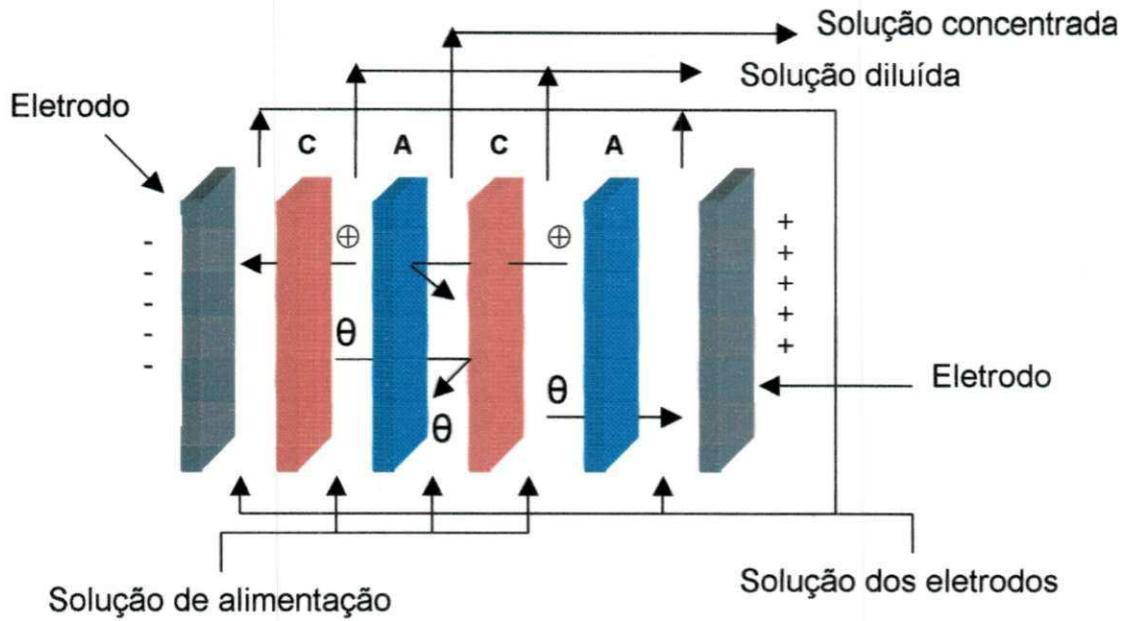


Figura 2.18: Sistema eletrodialítico com membranas catiônicas (C) e aniônicas (A) arranjadas alternadamente entre dois eletrodos.
 Fonte: Pereira, 1998.

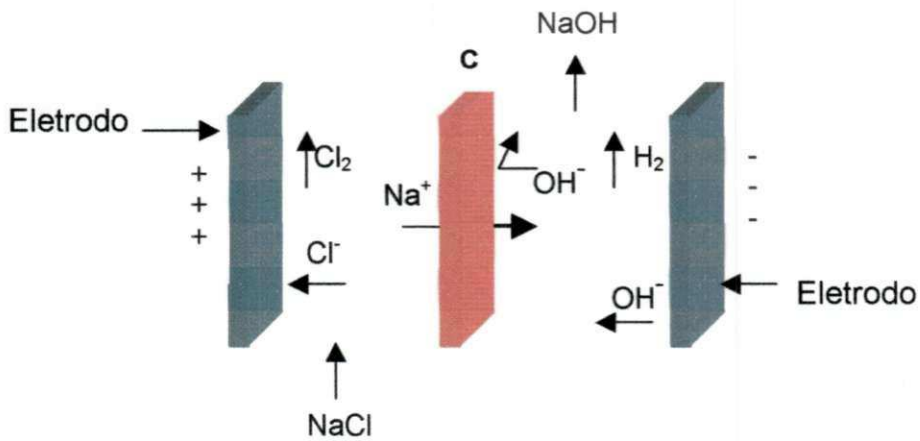


Figura 2.19: Sistema eletrodialítico com uma membrana catiônica (C) para produção do Cl_2 e NaOH , a partir do NaCl .
 Fonte: Mulder, 1990.

2.9.3 Membranas Eletrodialíticas

As membranas utilizadas na eletrodialise, ou membranas eletrodialíticas, são os componentes mais importantes na unidade eletrodialítica, pois são responsáveis pela seletividade aos íons durante o processo. Estas membranas tiveram grande avanço tecnológico durante a segunda guerra mundial, quando foram desenvolvidas membranas mais duráveis e de alta capacidade de troca iônica (Applegate, 1984).

As membranas eletrodialíticas podem ser classificadas em: membranas monopolares e membranas bipolares. As membranas bipolares são aquelas que contêm em um dos lados uma camada de troca aniônica e no outro lado uma camada de troca catiônica. As membranas monopolares são tratadas com detalhes a seguir.

As membranas monopolares podem ser catiônicas ou aniônicas. Suas matrizes são geralmente confeccionadas por polímeros hidrofóbicos, como poliestireno ou polietileno e possuem aparência de uma folha polimérica. A membrana de troca catiônica tem fixados em sua matriz grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3^-$) e permitem a passagem apenas de íons positivos, enquanto que na membrana de troca aniônica, os grupos fixados são de cargas positivas, amônia quaternária ($-\text{NR}_3^+$), permitindo, portanto, a passagem de íons negativos. Estas membranas contêm cerca de 30,0 % a 50,0 % de água e possuem poros de diâmetro inferior ao da molécula de água, não permitindo a sua passagem, permitindo apenas a passagem de íons (Applegate, 1984).

O mecanismo de operação das membranas de troca iônica sob a influência de uma diferença de potencial elétrico está apresentado na Figura 2.20. A membrana catiônica é permeável apenas a cátions, tais como o sódio (Na^+) e o cálcio (Ca^{2+}), e não permite a passagem de íons carregados negativamente, como o cloro (Cl^-). A membrana aniônica tem comportamento oposto.

Segundo Applegate (1984), para que se mantenha a neutralidade elétrica, cada um dos grupos fixados à membrana deve ser associado a um íon de carga oposta, o contra-íon. Com isto, o contra-íon pode mover-se livremente passando de um lado para o outro através da membrana, enquanto que íons

de mesma carga que os grupos fixados nas membranas, os co-íons, sejam impedidos deste movimento. Este impedimento, resultante da repulsão eletrostática é denominado de princípio de exclusão de Donnan (Pereira, 1998).

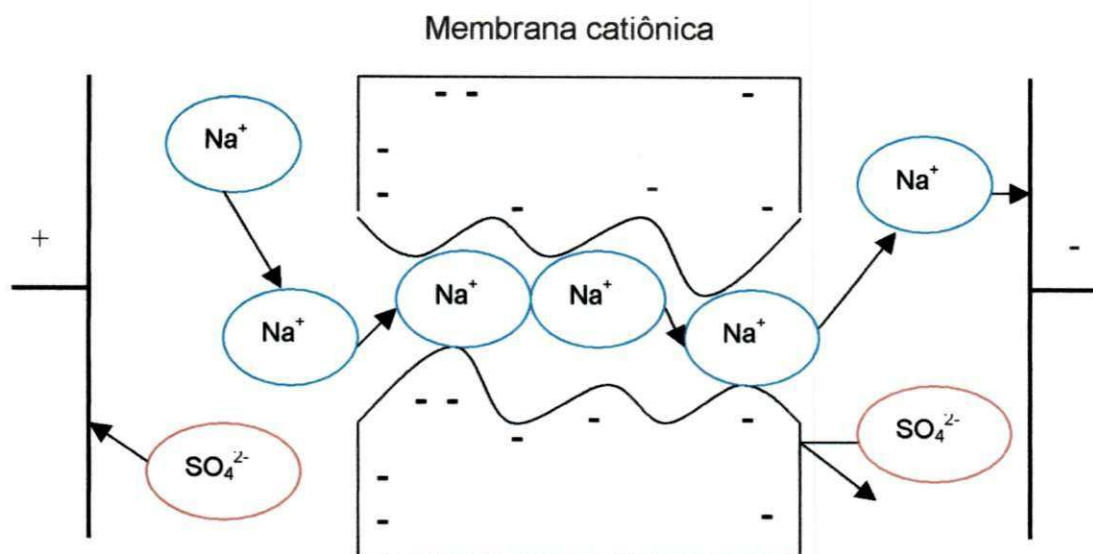


Figura 2.20: Mecanismo de permeseletividade da membrana catiônica.
Fonte: Strathmann, 1992.

As principais propriedades e características das membranas de troca iônica são:

- i) alta permeseletividade - a membrana deve ser altamente permeável aos contra-íons, mas ser impermeável ao co-íons;
- ii) baixa resistência elétrica - a passagem dos contra-íons sob as condições do gradiente do potencial elétrico deve ser tão alto quanto possível;
- iii) alta estabilidade química - deve ser estável em qualquer faixa de pH e na presença de agentes oxidantes;
- iv) alta estabilidade física, térmica e mecânica - a membrana deve ter uma estrutura forte e maleável, facilitando o manuseio durante a montagem da unidade eletrodialítica, suportar a expansão osmótica devido aos gradientes de concentração entre 220 ppm e 30000 ppm, e oferecer condições de trabalho em temperaturas acima de 46 °C, e

v) resistência à oxidação - deve ser bastante resistente, principalmente as membranas localizadas próximas ao eletrodo.

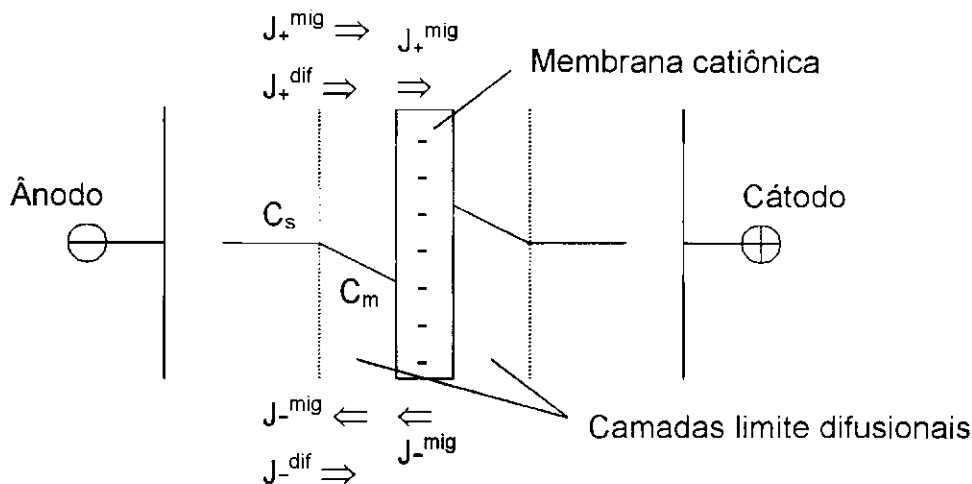
2.9.4 Polarização e Densidade de Corrente Limite

No processo de eletrodialise é desejável operar na maior densidade de corrente possível para obter-se o máximo do fluxo iônico. Na prática, os níveis de corrente são restritos por um fenômeno denominado de polarização. No seio da solução, a corrente é transportada igualmente pelos cátions e pelos ânions, e devido à exclusão dos co-íons, a corrente na membrana é virtualmente conduzida pelos contra-íons. Como resultado do gradiente de concentração, são formadas camadas limites adjacentes às superfícies da membrana, denominadas de camadas limites difusionais. No lado diluído, a concentração de íons diminui em relação à sua concentração no seio da solução, enquanto é aumentada no lado concentrado. Quando a corrente aumenta, a concentração de íons próxima à superfície da membrana no lado diluído, diminui. A uma determinada densidade de corrente, essa concentração de íons aproxima-se de zero e a densidade de corrente limite é alcançada (Krol, 1969).

Segundo Schoeman & Thompson (1996), a densidade de corrente limite é alcançada quando a corrente para transferência dos íons excede o número de íons disponível a ser transportado.

Na Figura 2.21, está apresentado esquematicamente a polarização da concentração, com os gradientes de concentração próximos a uma membrana de troca catiônica entre duas soluções eletrolíticas idênticas. Para descrever a polarização da concentração são considerados os fluxos iônicos na camada limite diluída e na membrana.

A polarização da concentração é um fenômeno indesejável na eletrodialise, pois diminui a eficiência do processo pelo aumento da resistência elétrica da solução e pelos efeitos secundários provocados pela dissociação das moléculas de água (Krol, 1969) que serão tratados em detalhe no item 2.9.5.



Sendo: C_s é a concentração no seio da solução;
 C_m é a concentração na superfície da membrana;
 J_+^{mig} é o fluxo de migração dos contra-íons carregados positivamente;
 J_+^{dif} é o fluxo difusional dos contra-íons;
 J_-^{mig} é o fluxo de migração dos co-íons carregados negativamente e
 J_-^{dif} é o fluxo difusional dos co-íons.

Figura 2.21: Polarização da concentração, gradientes de concentração, fluxos iônicos (J) em uma membrana catiônica e as camadas limite difusionais.

Fonte: Krol, 1969.

2.9.5 Dissociação das Moléculas da Água

Segundo Krol (1969), um dos possíveis mecanismos para explicar o fenômeno de polarização é a ocorrência da dissociação das moléculas da água. Quando a dissociação das moléculas da água ocorre, os íons hidroxilas são transportados através da membrana de troca aniônica, enquanto que os prótons são transportados através da membrana de troca catiônica. O resultado é semelhante para os dois tipos de membrana, ou seja, a solução do compartimento anódico se torna básica (aumento na concentração de íons hidroxilas), enquanto que a solução do compartimento catódico se torna ácida (aumento na concentração de prótons).

A Figura 2.22 apresenta o processo de dissociação da água no compartimento onde a concentração de sal diminui durante o processo de polarização da concentração com o uso de membranas catiônicas e aniônicas.

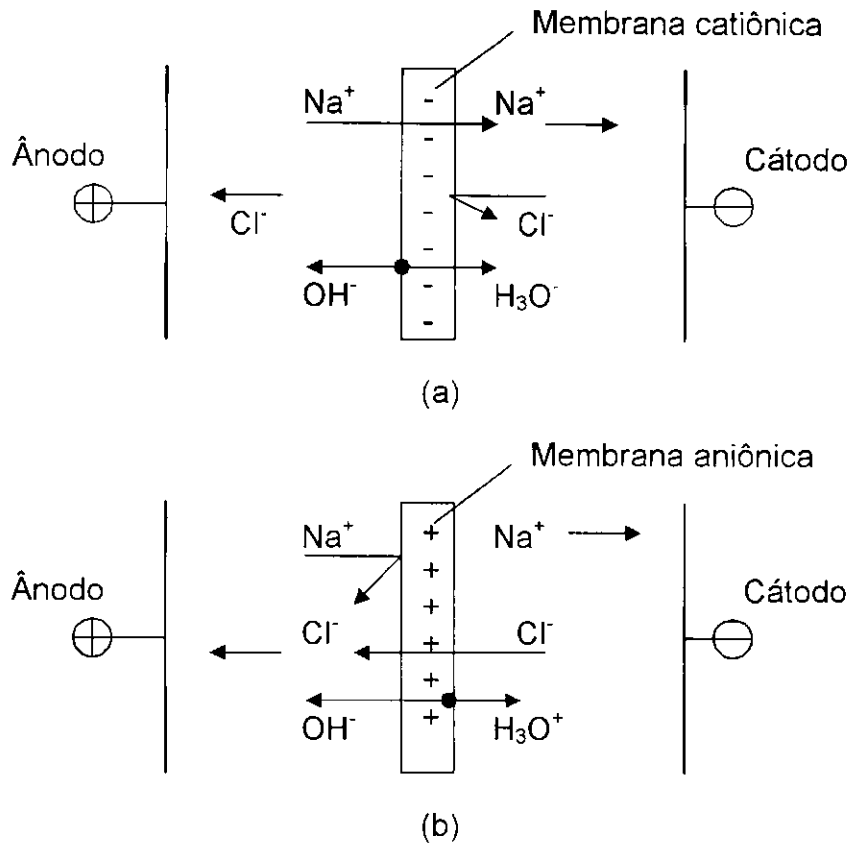


Figura 2.22: Processo de dissociação da água durante o processo de polarização da concentração quando do uso da (a) membrana catiônica e (b) membrana aniônica.

Fonte: Krol, 1969.

Para conhecer a densidade de corrente limite e evitar/minimizar a dissociação da água, recomenda-se a determinação da curva de polarização (corrente em função da tensão). A Figura 2.23 apresenta um exemplo típico de uma curva de polarização obtida com uma solução de 0,05 M de cloreto de sódio (NaCl) e uma membrana catiônica. Nesta Figura, observam-se três regiões distintas. A primeira região, denominada de região ôhmica, na qual as densidades de corrente são baixas, é obtida uma relação linear entre a corrente e a tensão. Com o aumento da densidade de corrente, a polarização se torna mais pronunciada, a concentração de íons na camada limite diminui e a resistência aumenta. Como resultado, tem-se um afastamento do comportamento linear. Quando a densidade de corrente limite é alcançada um platô de corrente é observado (região II). A terceira região, denominada de

região acima do limite (*overlimiting*), é caracterizada pelo novo aumento da densidade de corrente (Krol, 1969).

A tensão a ser utilizada deve corresponder a 70,0 % à 80,0 % da corrente limite (i_{lim}) (Schoeman & Thompson, 1996).

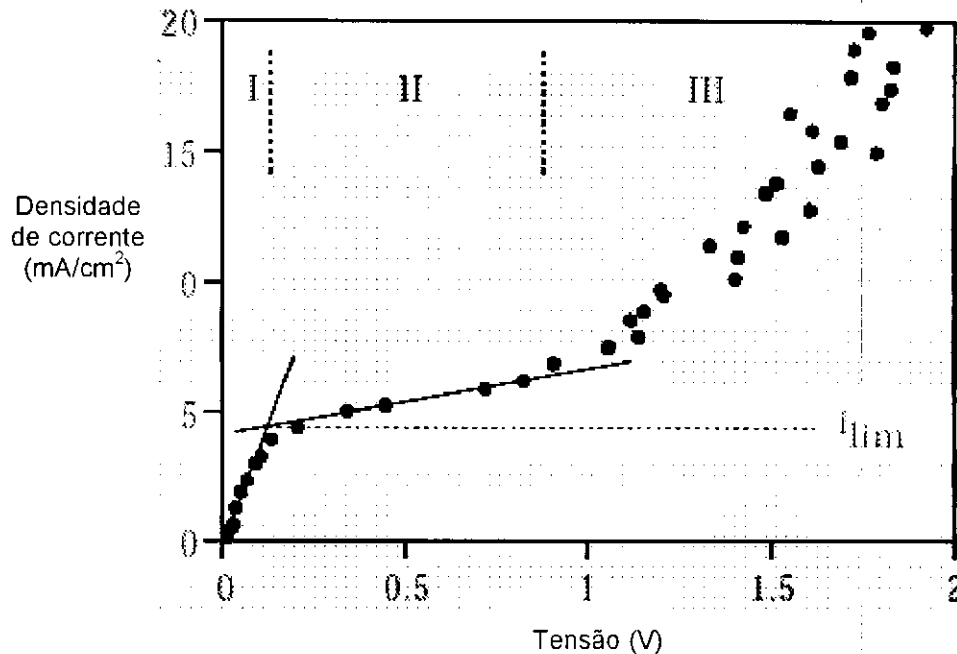


Figura 2.23: Exemplo típico de uma curva de polarização obtida com uma solução de 0,05 M de cloreto de sódio (NaCl) e uma membrana catiônica.
Fonte: Krol, 1969.

2.9.6 Aplicações da Eletrodialise

A eletrodialise é amplamente utilizada na dessalinização de águas salobras e em alguns países como Estados Unidos, França e Japão, é o principal processo na produção de água potável.

No Japão, a eletrodialise tem conseguido considerável importância comercial na produção de tabletes de sal a partir da água do mar. Mais de 350.000 t de tabletes de sal são produzidos anualmente (Azevedo, 2002).

De acordo com Azevedo (2002), a eletrodialise é também aplicada no tratamento de efluentes, na indústria química, alimentícia e farmacêutica e na produção de águas ultrapuras.

O processo de eletrodialise vem sendo estudado pelo Laboratório de Referência em Dessalinização - LABDES do Departamento de Engenharia Química – DEQ da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, antiga Universidade Federal da Paraíba – UFPB desde o final da década de 80, tendo em vista a grande carência de água potável na região Nordeste, uma vez que as fontes naturais existentes geralmente são provenientes de poços tubulares que, em sua maioria, oferecem águas impróprias ao consumo humano, animal e para irrigação (Vilar, 1989, Farias Neto, 1992 e Pereira, 1998).

2.10 Fluidos de Perfuração e o Meio Ambiente

Nos Estados Unidos, a indústria de fluidos de perfuração tem sofrido numerosas restrições quanto ao uso de alguns materiais empregados na composição dos fluidos, uma vez que as características tóxicas dos fluidos são determinadas pela sua composição. Em 1990, as restrições tornaram-se mais severas e foram questionadas no mundo inteiro (Enright et al., 1992).

Burke & Veil, em 1995, apresentaram um levantamento sobre as regulamentações da Agência de Proteção Ambiental, nos Estados Unidos, a *Environmental Protection Agency* - EPA. As regulamentações foram baseadas na tecnologia dos fluidos à base de água e de óleo que estavam em uso quando da sua elaboração. Segundo dados do levantamento, em 1993 a EPA fez uma revisão em seus regulamentos e adicionou novas limitações quanto à descarga de fluidos e detritos, entre elas a proibição de descartar fluidos e detritos com óleo diesel em sua constituição. Embora, não esteja mencionada qualquer proibição ou restrição em relação aos fluidos sintéticos nos regulamentos da EPA, seu largo uso foi limitado efetivamente por incertezas implícitas nas regras.

Para minimizar os impactos ambientais é necessário reduzir os níveis de toxicidade dos componentes dos fluidos de perfuração. Os fluidos à base de óleo são os mais danosos ao meio ambiente, e embora tenham sido desenvolvidos para situações nas quais os fluidos à base de água são inadequados, há necessidade urgente de encontrar alternativas para substituição desses fluidos. Segundo Enright et al. (1992), a toxicidade dos fluidos à base de óleo foi

inicialmente reduzida pela substituição do óleo diesel por óleos minerais de baixa aromaticidade.

Ainda segundo Enright et al. (1992), fluidos à base de água aditivados com copolímeros de acrilamida (AM) e ácido metil-propano-sulfônico (AMPS) e polipropileno glicol (PPG), chamados de sistemas COP/PPG, constituem um fluido ambientalmente seguro, sendo uma alternativa viável aos fluidos à base de óleo, tanto em ambientes de água doce quanto de água salgada. O sistema COP/PPG contém em sua composição, além de polímeros, barita e bentonita de Wyoming.

Em trabalho sobre o impacto que as regulamentações ambientais causaram na tecnologia dos fluidos de perfuração, Clark (1994) mostra que a partir de 1984 a indústria de fluidos sofreu significativas mudanças em resposta às limitações das agências de proteção ambiental. Estas mudanças, com o objetivo de minimizar os danos em ambientes marítimos provocados pelo descarte dos fluidos e dos detritos de perfuração, conduziram ao aumento do uso de fluidos poliméricos, da aplicação de aditivos do tipo glicol e glicerol e ao desenvolvimento dos fluidos sintéticos, que embora evitem problemas ambientais e possuam propriedades superiores aos fluidos à base de óleo, podem ser extremamente caros.

Segundo Burke & Veil (1995), a descarga em solo oceânico de fluidos à base de óleo e de detritos associados causa um impacto ambiental potencialmente maior que os encontrados quando do uso de fluidos à base de água, isto porque os detritos gerados com o uso de fluidos de base óleo podem aumentar significativamente a quantidade de óleo nos sedimentos, diminuindo a abundância biológica e a diversidade de organismos na área afetada.

Em 1996, Daan et al. pesquisaram os efeitos ambientais associados aos resíduos de perfuração no Mar do Norte, após perfuração de poços com fluidos à base de éster. O estudo incluiu análises da macrofauna a distâncias entre 75 m e 3 km do poço antes e após a perfuração. Os resultados mostraram que a macrofauna foi severamente afetada num raio de 200 m do poço perfurado.

Em trabalhos anteriores Daan et al. (1990) e Daan & Mulder (1993 e 1994) relataram que grandes quantidades de detritos de perfuração são descartados nos lençóis marítimos no Mar do Norte, e estes detritos sempre contêm resíduos de fluidos que contaminam o meio ambiente.

Em trabalho mais recente, Thaemlitz et al. (1999) apresentaram uma revisão sobre fluidos utilizados a altas temperaturas e discutem os recentes fluidos poliméricos à base de água. Este novo fluido é constituído por uma base de água e aditivado com bentonita, para formar o reboco, e polímeros sintéticos que não contém materiais nocivos ao meio ambiente.

Em novembro de 1999, foi publicado no *Journal Petroleum Technology* o resumo do trabalho de Meinhold apresentado no *Exploration and Production Environmental Conference*, no Texas, Estados Unidos. Este resumo mostra as recentes regulamentações propostas pela EPA sobre o uso dos novos fluidos sintéticos. Segundo o autor, a EPA permite o descarte dos detritos oriundo de perfurações com fluidos sintéticos nas águas do mar, e justifica que o impacto ambiental causado pelos resíduos é compensado através dos enormes benefícios conseguidos com o seu uso (Meinhold, 1999).

No Brasil, a preocupação com a proteção ambiental levou a Petrobras, Petróleo Brasileiro S/A, a desenvolver um sistema de gerenciamento ambiental para uso em operações de perfuração em terra, inicialmente utilizado no Estado de Alagoas. Este sistema objetivou minimizar e/ou eliminar os impactos ambientais através da remoção dos detritos de perfuração, permitindo a recuperação do fluido de perfuração (Lira et al., 1998).

Pelo exposto acima, observa-se que grandes esforços foram direcionados visando minimizar os danos causados ao meio ambiente com o descarte dos detritos e dos próprios fluidos de perfuração. Inicialmente, houve a substituição do óleo diesel, altamente tóxico, pelo óleo mineral na composição dos fluidos à base de óleo, em seguida, novos fluidos à base de água foram desenvolvidos para aplicações de difícil perfuração, nas quais utilizam-se fluidos à base de óleo, e, finalmente, surgiram os fluidos sintéticos, que embora tenham custo elevado são menos tóxicos e podem ser empregados em substituição aos fluidos à base de óleo.

Capítulo 3

Etapa Experimental

3.1 Introdução

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

3.2 Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os materiais abaixo relacionados.

3.2.1 Argilas Bentoníticas Naturais Policatiônicas

Foram selecionadas três amostras de argilas bentoníticas naturais policatiônicas extraídas, de forma representativa, das jazidas do Município de Boa Vista, PB, identificadas como:

- i) Bofe – argila de cor creme extraída de diferentes pontos da jazida de Juá;
- ii) Chocolate – argila de cor chocolate extraída das jazidas de Lages e de Juá e
- iii) Verde-lodo – argila de cor verde escura extraída das jazidas Tonito, hoje pertencente a Empresa Dolomita Minérios Ltda, e de Juá.

Após a etapa de preparação (item 3.3.1), as amostras da argila Chocolate extraídas das jazidas de Lages e Juá, assim como, as amostras da argila Verde-lodo extraídas das jazidas Tonito e Juá, foram misturadas e homogeneizadas manualmente, compondo as amostras Chocolate e Verde-lodo, respectivamente.

3.2.2 Argilas Bentoníticas Sódicas Industrializadas

Foram selecionadas quatro amostras de argilas bentoníticas sódicas industrializadas, cedidas por indústrias beneficiadoras de minérios e identificadas de acordo com sua procedência, como:

- i) Dolomil - proveniente da Empresa Dolomita Minérios Ltda., situada na Rua Argemiro Figueiredo, s/n, Campina Grande, PB;
- ii) Fungel - proveniente da Empresa Beneficiadora de Minérios Ltda. - EBM, situada na Rua A. Magalhães, 532, Campina Grande, PB;
- iii) Brasgel - proveniente da Empresa Bentonit União Nordeste - BUN, situada na Avenida Assis Chateaubriand, 3877, Campina Grande, PB e
- iv) Brasgel PA - proveniente da Empresa Bentonit União Nordeste - BUN, situada na Avenida Assis Chateaubriand, 3877, Campina Grande, PB.

As argilas que compõem as amostras industrializadas são provenientes das jazidas do Município de Boa Vista, PB.

3.2.3 Aditivos

Foram selecionados aditivos designados como primário, secundário, terciário e inorgânico.

3.2.3.1 Aditivo Primário

Carbonato de sódio (Na_2CO_3) anidro PA da marca VETEC, adquirido junto à Medical, localizada na Avenida Agamenon Magalhães, 3158, Recife, PE. Este aditivo foi utilizado para transformar as argilas bentoníticas naturais policatiônicas em sódicas, como descrito no item 3.3.3.

3.2.3.2 Aditivos Secundários

Cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de magnésio (MgCl_2), da marca VETEC, adquiridos junto à Medical, localizada na Avenida Agamenon Magalhães, 3158, Recife, PE. Estes aditivos são classificados como flocculantes

e foram usados no tratamento de degradação das dispersões das argilas naturais tratadas com solução concentrada de Na_2CO_3 e das argilas industrializadas, como descrito no item 3.3.9.

3.2.3.3 Aditivos Terciários

Carboximetilcelulose (CMC) de diferentes graus de viscosidade, denominados de CMC BV, CMC BV1 e CMC AV e celulose polianiónica (PAC), denominada de PAC, fornecidos pela Empresa System Mud Indústria e Comércio Ltda., localizada na Rua Otávio Müller, 204, Carvalho, Itajaí, SC. Os dados técnicos dos aditivos estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Dados técnicos dos aditivos poliméricos.

Dados Técnicos	Amostras			
	CMC BV	CMC BV1	CMC AV	PAC
Grau de viscosidade	Baixa	Baixa	Alta	Alta
Função	Defloculante e Redutor de Filtrado	Viscosificante e Redutor de Filtrado	Viscosificante e Redutor de Filtrado	Viscosificante e Redutor de Filtrado
Aplicação	Água Doce	Água Doce	Água Doce	Água Salgada
Composição	CMC de Sódio	CMC de Sódio	CMC de Sódio	Celulose Polianiónica
Tamanho de Cadeia	Curta	Longa	Longa	Longa
Grau de Substituição (DS)	0,90	0,75	0,85	0,95
Pureza (%)	> 95,00	> 95,00	> 95,00	> 98,00
Peso Molecular	90.000	NI	700.000	700.000

NI – Dado não informado.

Os aditivos terciários foram utilizados nos tratamentos de proteção e recuperação das dispersões das argilas naturais tratadas com solução concentrada de Na_2CO_3 e das argilas industrializadas, como descritos no item 3.3.10.

3.2.4 Membranas

Foram estudadas membranas celulósicas, conhecidas comercialmente por papel celofane, cedidas pela COOPERCEL, localizada na Rua da Estação, s/n, São Paulo, SP. As membranas de papel celofane foram identificadas de acordo com a referência utilizada pelo fabricante, como:

- i) PT - papel celofane permeável à umidade, com plastificante especial;
- ii) MSAT - papel celofane impermeável à umidade, termosoldável em ambas as faces;
- iii) MSATL - papel celofane semi-impermeável, termosoldável somente em uma face e
- iv) MATL - papel celofane semi-impermeável, não termosoldável.

Estas membranas foram utilizadas no processo de diálise, como descrito no item 3.3.7.

Para o processo de eletrodíálise foi utilizada uma membrana de troca catiônica, permeável aos íons Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , cedida pela *BDH Laboratory Supplies*, Poole, Dorset, Inglaterra, comercialmente conhecida pela referência 55165 2U.

3.3 Métodos

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho consistiu nas etapas descritas a seguir.

3.3.1 Preparação das Amostras

As amostras de argilas naturais foram secas em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ durante um período de 7 dias. A seguir, foram moídas em moinho de rolos e passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm), acondicionadas em sacos plásticos de 50 kg, etiquetadas de forma a permitir sua identificação e colocadas em recipientes plásticos fechados para evitar umidificação.

As amostras de argilas industrializadas foram remetidas ao Laboratório de Referência em Dessalinização - LABDES do Departamento de Engenharia Química - DEQ do Centro de Ciências e Tecnologia - CCT da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, PB, pelas empresas beneficiadoras, acondicionadas em sacos de papel kraft, multifolhas, 4 camadas, de 25 kg, com granulometria inferior a peneira ABNT nº 200 (0,074 mm). As amostras foram transferidas para sacos plásticos de 50 kg, etiquetadas de forma a permitir sua identificação e colocadas em recipientes plásticos fechados para evitar umidificação.

3.3.2 Ensaios de Caracterização

As amostras de argilas naturais e industrializadas foram caracterizadas física e mineralogicamente através dos ensaios abaixo relacionados.

3.3.2.1 Caracterização Física

3.3.2.1.1 Teor de Umidade

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

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Referência em Dessalinização - LABDES do DEQ/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

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

3.3.2.1.2 Grau de Finura

O grau de finura ou teor de resíduo retido em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) das amostras de argilas naturais e industrializadas foi determinado segundo a norma N-2605 (Petrobras, 1998a).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Referência em Dessalinização - LABDES do DEQ/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

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

3.3.2.1.3 Massa Específica Real

A determinação da massa específica real das amostras de argilas naturais e industrializadas foi realizada segundo método de picnometria de hélio em equipamento Helium Pycnometer, marca Micromeritics, modelo AccuPyc 1330.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, SP.

Os resultados são a média de duas determinações e são apresentados em g/cm^3 , com aproximação de três casas decimais.

3.3.2.1.4 Cátions Trocáveis

Os cátions trocáveis (CT), Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} das amostras de argilas naturais e industrializadas foram determinados através do método químico descrito em Souza Santos (1989). Os ensaios foram realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT.

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

3.3.2.1.5 Área Específica

A área específica (AE) das amostras de argilas naturais e industrializadas foi determinada através dos métodos de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et al. (1972) e pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Brunauer et al., 1938).

Os ensaios pelo método de adsorção de azul de metileno foram realizados no Laboratório de Referência em Dessalinização - LABDES do DEQ/CCT/UFCEG, Campina Grande, PB, enquanto que os ensaios pelo método

do BET foram realizados em equipamento marca Micromerictis, modelo ASAP-2370, no Laboratório de Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, SP.

Os resultados são apresentados em m^2/g .

3.3.2.2 Caracterização Mineralógica

3.3.2.2.1 Análise Química

As análises químicas das amostras de argilas naturais e industrializadas foram realizadas segundo os métodos clássicos no Laboratório de Análise Minerais - LAM, do CCT/UFMG, Campina Grande, PB.

3.3.2.2.2 Análises Térmicas

As análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) das amostras de argilas naturais e industrializadas foram realizadas em equipamento da marca BP Engenharia, modelo RB 3000, operando a $12,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa do CCT/UFMG, Campina Grande, PB.

3.3.2.2.3 Difração de Raios-X

As análises de difração de raios-X (DRX) das amostras de argilas naturais e industrializadas, na forma seca e tratadas com etileno glicol, foram realizadas em equipamento Siemens/Brucker - AXS D5005, operando com radiação k-alfa de cobre, 40 kV e 40 mA, com varredura entre 2θ (3°) e 2θ (30°) e com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

As análises foram realizadas no Laboratório de Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, SP.

3.3.2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho

As análises de espectroscopia no infravermelho das amostras de argilas naturais e industrializadas foram realizadas em equipamento Nicolet Avatan 360, utilizando o método do brometo de potássio (KBr). Esse método consiste na realização do ensaio utilizando a amostra na forma de pastilhas prensadas com KBr utilizando uma pressão de 5 t por 30 s.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais do DEMa/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

3.3.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de argilas naturais e industrializadas foram realizadas em equipamento MET Philips CM 200, operando a 200 kV.

As amostras foram dispersas em uma solução de água destilada com hidróxido de amônio (1,0 mL de hidróxido de amônio para 100 mL de água) e em seguida foram submetidas à ação de ultra-sons. As dispersões, ligeiramente turvas, foram colocadas através de aerossol sobre as telas-suporte usuais para realização dos ensaios de MET.

As análises foram realizadas segundo metodologia proposta por Souza Santos (1989), no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP.

Na Figura 3.1, está apresentado o fluxograma das etapas de preparação das amostras, caracterização física e mineralógica.

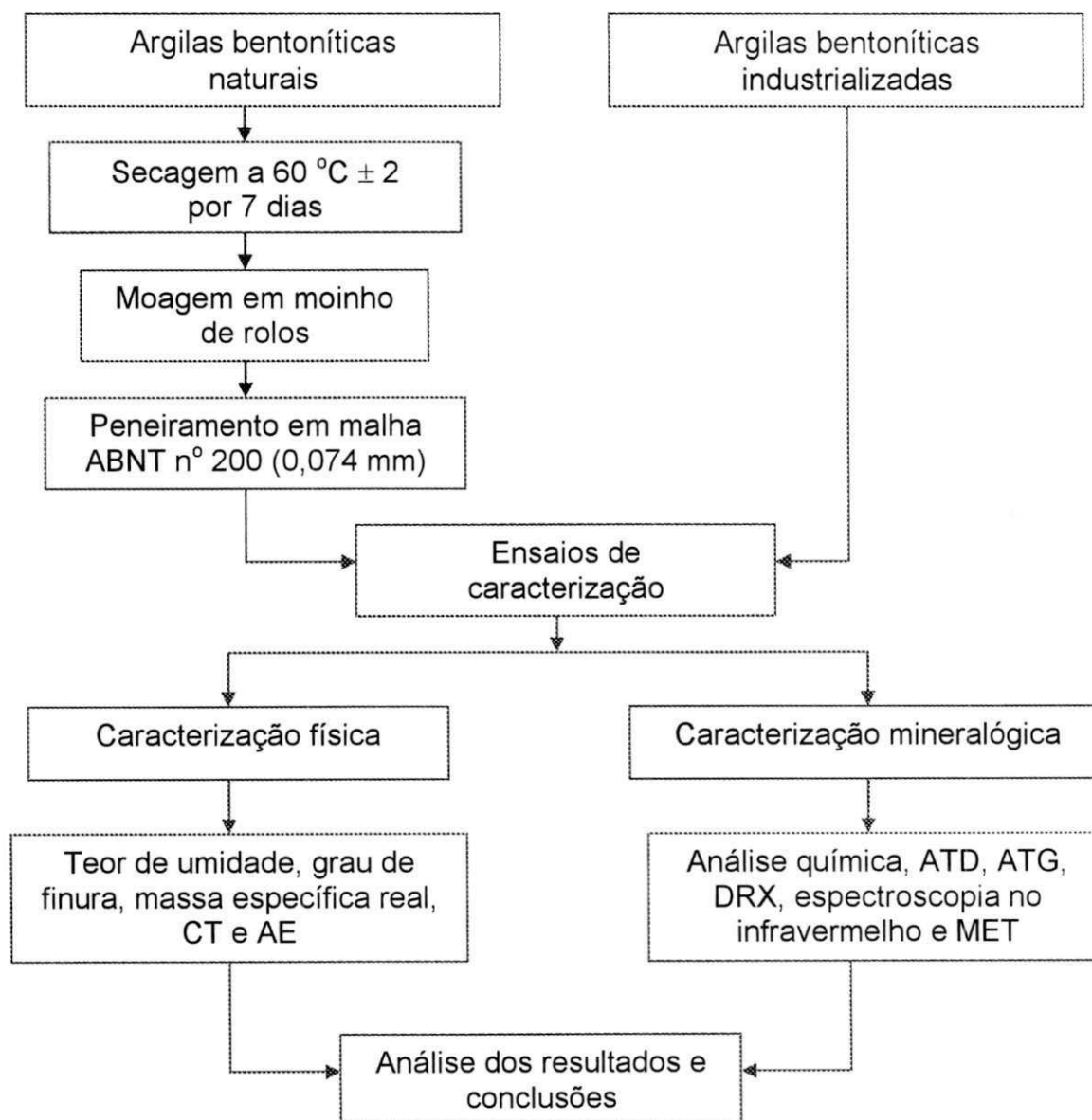


Figura 3.1: Fluxograma das etapas de preparação das amostras e caracterização física e mineralógica.

3.3.3 Transformação das Argilas Bentoníticas Naturais Policatiônicas em Sódica

As argilas naturais foram tratadas com solução concentrada (0,2 g/mL) de carbonato de sódio (aditivo primário) nos seguintes teores: 75, 100, 125, 150 e 175 meq/100 g de argila seca para a amostra Bofe, e 50, 75, 100, 125 e 150 meq/100 g de argila seca para as amostras Chocolate e Verde-Iodo. Foi realizada cura por um período de 5 dias em câmara úmida, com 100 % de umidade relativa, segundo o Processo nº 18 desenvolvido por Zandonadi (1972).

3.3.4 Preparação das Dispersões

As dispersões de argilas em água deionizada, em concentrações de 4,86 %, foram preparadas segundo a norma N-2605 (Petrobras, 1998a), que consiste em adicionar 24,3 g de argila em 500 mL de água deionizada e agitar durante 20 min a uma velocidade entre 16.000 rpm e 19.000 rpm, em agitador mecânico. A seguir, a dispersão permanece em repouso por um período de 24 h em câmara úmida, com 100 % de umidade relativa.

As dispersões foram preparadas em agitadores mecânicos da marca Hamilton Beach, modelo N 5000, como recomenda a norma N-2605 (Petrobras, 1998a).

3.3.5 Estudo Reológico

O estudo reológico das dispersões das argilas foi realizado segundo a norma N-2605 (Petrobras, 1988a), sendo determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) em viscosímetro Fann modelo 35A, o volume do filtrado (VF), em filtro prensa da marca Fann e o pH em phmetro eletrônico da marca Hanna.

Através dos resultados do estudo reológico foram selecionadas as concentrações de solução concentrada de Na_2CO_3 que conferiram as argilas melhor comportamento reológico para o desenvolvimento das seguintes

etapas: tratamento térmico, diálise, tratamento de degradação e tratamentos de proteção e recuperação. As argilas naturais aditivadas com essa concentração são tratadas com a denominação de sódica.

Os resultados das propriedades reológicas são a média de duas determinações sendo as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) expressas em cP e o volume de filtrado (VF) em mL. Foi calculado o desvio relativo máximo de $\pm 10,0\%$. Quando um dos valores de VA, VP e VF diferia da média de $\pm 10,0\%$, este era automaticamente eliminado e o ensaio era repetido.

3.3.6 Tratamento Térmico

O tratamento térmico aplicado às dispersões de argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA foi realizado segundo metodologia proposta por Valenzuela Díaz (1992), que consiste em submeter as dispersões à temperatura de ebulição ($98\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$) durante o período de 2 h e 15 min. Após o término deste período, as dispersões são resfriadas naturalmente até temperatura ambiente.

O aquecimento foi realizado em manta elétrica da marca Fisatom modelo 102E. As dispersões, em balões volumétricos de 1000 mL com condensadores para manter o volume constante, atingiram a temperatura de ebulição após 16 min.

O estudo reológico foi realizado antes e após o tratamento térmico, como descrito no item 3.3.5.

3.3.7 Diálise

O processo de diálise foi realizado em duas etapas. A primeira etapa consistiu na avaliação dos tipos de papel celofane descritos no item 3.2.4. Para tanto, foram realizadas diálises das dispersões da argila industrializada Fungel, utilizando quatro tipos de papel celofane. A segunda etapa consistiu na diálise das dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA utilizando o papel celofane selecionado na etapa anterior.

A diálise foi realizada segundo metodologia descrita por Souza Santos (1989), que consiste em manter as dispersões em sacos de papel celofane imersos em água deionizada por período de 7 dias, sendo a água trocada a cada 24 h. Com a água da diálise foram realizadas análises químicas para determinação dos teores dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) presentes, sendo também realizadas medidas de condutividade elétrica (k) em condutivímetro da marca Analyser modelo 600 e pH em pHmetro eletrônico, da marca Hanna.

A determinação do Na^+ e do K^+ foi realizada em fotômetro de chama da marca Analyser, enquanto que os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} e HCO_3^- foram determinados através dos métodos clássicos de titulação (França et al., 2001).

O estudo reológico foi realizado antes e após o processo de diálise, como descrito no item 3.3.5.

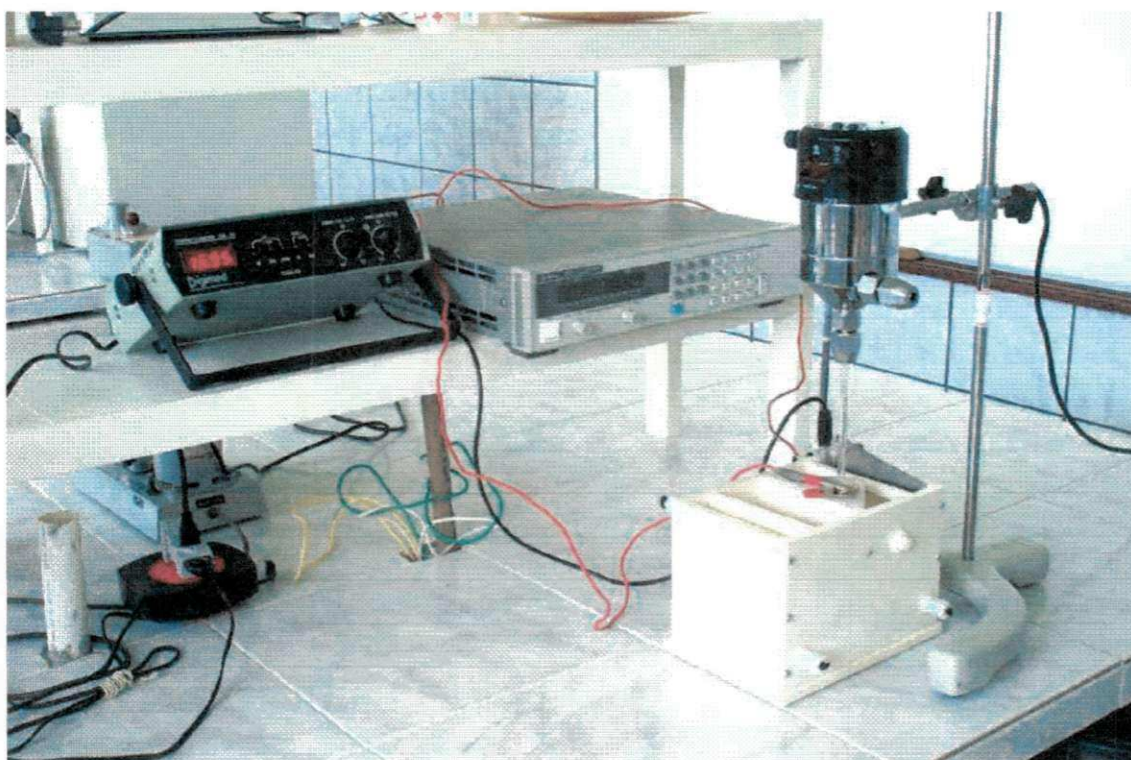
3.3.8 Eletrodiálise

Para a realização do processo de eletrodiálise foi montado um sistema eletrodialítico constituído por um reator de bancada, um agitador mecânico da marca Fisatom com haste de vidro, uma fonte de alimentação de tensão da marca Agilent modelo 6545A, com ajuste de tensão de 0 a 120 V e corrente de 0 a 1,5 A e um condutivímetro da marca Analyser modelo 600.

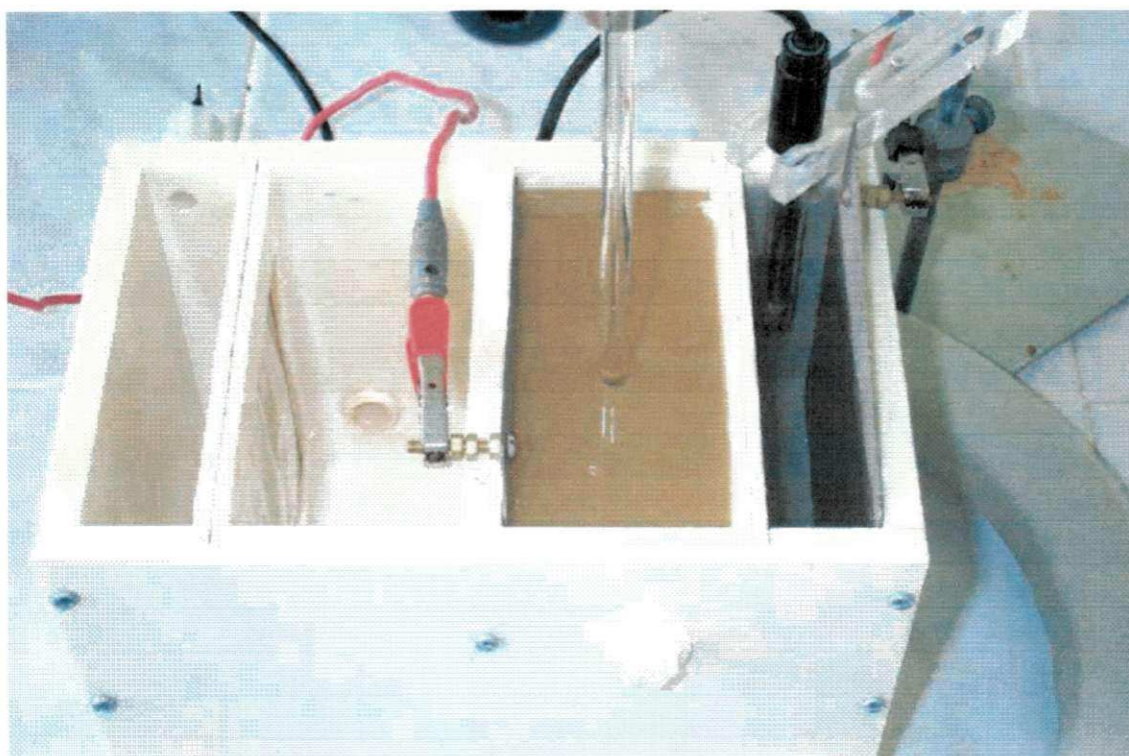
O reator de bancada foi confeccionado com placas de policloreto de vinila (PVC) com dimensões de 12,0 cm x 15,0 cm x 16,0 cm, sendo composto por dois compartimentos: compartimento anódico ou de alimentação, com capacidade volumétrica de 1000 mL e compartimento catódico, com capacidade volumétrica de 500 mL. Os dois compartimentos são separados entre si por uma membrana catiônica da BDH *Laboratory Supplies*, Inglaterra de área de troca iônica de 110 cm².

Os eletrodos são placas de titânio de 2 mm de espessura recobertas com filme de 1 μm de platina.

As Figuras 3.2 (a) e 3.2 (b), apresentam as unidades do sistema eletrodialítico e o reator eletrodialítico, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3.2: Sistema eletrodialítico (a) reator eletrodialítico, fonte de tensão, agitador mecânico e equipamento para registro de dados e (b) reator eletrodialítico.

Nos compartimentos anódico ou de alimentação e catódico foram inseridas, respectivamente, a dispersão da argila natural e uma solução de ácido nítrico (HNO_3), com pH próximo de 3,0. As dispersões de argila são continuamente agitadas com ferramenta de vidro em agitador Fisatom na velocidade de aproximadamente 870 rpm. A solução de HNO_3 tem como finalidade lavar as paredes do eletrodo (ânodo) durante o processo, evitando a formação de possíveis incrustações em sua superfície, bem como aumentar a densidade de corrente e carrear os gases hidrogênio formados a partir da decomposição das moléculas da água.

As condições operacionais do reator foram definidas pela determinação da curva de polarização de acordo com a metodologia descrita em Schoeman & Thompson (1996). Através da curva de polarização é obtida a tensão que deve ser utilizada para evitar o efeito de polarização, ou seja, a tensão na qual o reator trabalha com maior eficiência sem que ocorra a dissociação das moléculas da água.

Inicialmente, foram determinadas duas curvas de polarização: a primeira curva foi obtida utilizando-se solução de cloreto de sódio (NaCl), com concentração de 10,0 g/L, no compartimento de alimentação e solução de HNO_3 , com pH próximo de 3,0, no compartimento catódico. A segunda curva foi obtida utilizando-se solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de magnésio (MgCl_2) com concentração de 500 mg/L (250 mg/L de CaCl_2 e 250 mg/L de MgCl_2) no compartimento de alimentação e a mesma solução com concentração de 250 mg/L (125 mg/L de CaCl_2 e 125 mg/L de MgCl_2) no compartimento catódico.

A seguir, foram também determinadas curvas de polarização utilizando no compartimento de alimentação as dispersões a serem estudadas e no compartimento catódico, solução de HNO_3 , com pH próximo de 3,0.

As curvas de polarização estão apresentadas na Figura 3.3. Na Figura 3.4, estão apresentados os valores de pH da solução de HNO_3 medidos durante os ensaios para determinação das curvas de polarização das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo.

Através das curvas de polarização, observa-se que o aumento progressivo da tensão conduz ao aumento da corrente, ou seja, o aumento da tensão conduz a uma maior transferência iônica. Comparando as cinco curvas

de polarização, observa-se que maiores correntes foram geradas quando do uso da solução de NaCl; esse comportamento deve-se a maior seletividade da membrana ao Na^+ e a sua maior concentração em relação a solução de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. Para as curvas obtidas com a solução de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ e com as dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo, observa-se comportamento bastante semelhante até tensões de aproximadamente 9,0 V. A partir desta tensão, maiores correntes são geradas quando do uso da solução de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. Esse comportamento pode ser justificado pelas diferenças de viscosidade e coeficiente de difusão dos íons presentes na solução de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ e nas dispersões das argilas estudadas, que além de sais dissolvidos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ , apresenta ainda, partículas sólidas carregadas eletricamente.

Através das curvas de polarização (Figura 3.3), observa-se também que a tensão máxima a ser utilizada no processo de eletrodialise, de forma a evitar o fenômeno de polarização, é de 15,0 V. Este valor é melhor visualizado através das curvas de pH em função da tensão (Figura 3.4). De acordo com Schoeman & Thompson (1996), deve-se utilizar tensões correspondentes a 70,0 % a 80,0 % da corrente limite. Desta forma, a tensão máxima que deve ser utilizada no processo de eletrodialise de dispersões de argilas bentoníticas é de 13,0 V.

A dissociação das moléculas da água, gerando o fenômeno de polarização, ocorre em virtude da baixa concentração de íons, ou mesmo do seu esgotamento, na camada adjacente (camada limite) à superfície da membrana. Esse esgotamento de íons tem como consequência o aumento da resistência elétrica que resulta no aumento da tensão até um valor que provoca a dissociação das moléculas da água, gerando íons hidrogênio (H^+) e hidroxilas (OH^-) (Schoeman & Thompson, 1996). O transporte dos íons H^+ , através da membrana catiônica, diminui o pH da solução contida no compartimento de alimentação e aumenta o pH da solução contida no compartimento catódico, como pode ser observado através das curvas apresentadas na Figura 3.4. Neste caso, o pH da solução de HNO_3 , quando da obtenção da curva de polarização com as dispersões das argilas Bofe e Chocolate, mudou de ácido para básico em tensões superiores a 15,0 V. Para a dispersão da argila Verde-

lodo não foi observado o mesmo comportamento, sendo verificada a mudança do pH da dispersão de 7,8 para, aproximadamente, 5,0 em tensões próximas de 18,0 V, embora a Figura 3.4 mostre que o pH da solução de HNO₃ não apresentou variação significativa.

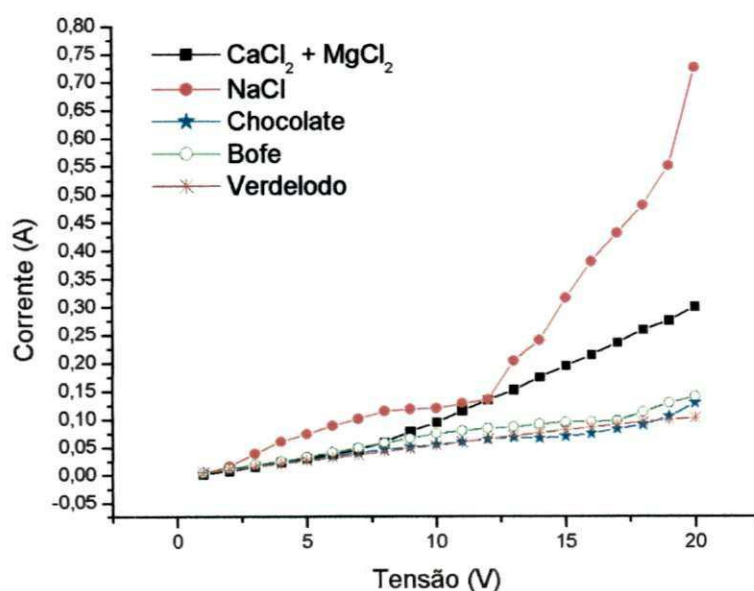


Figura 3.3: Curvas de polarização.

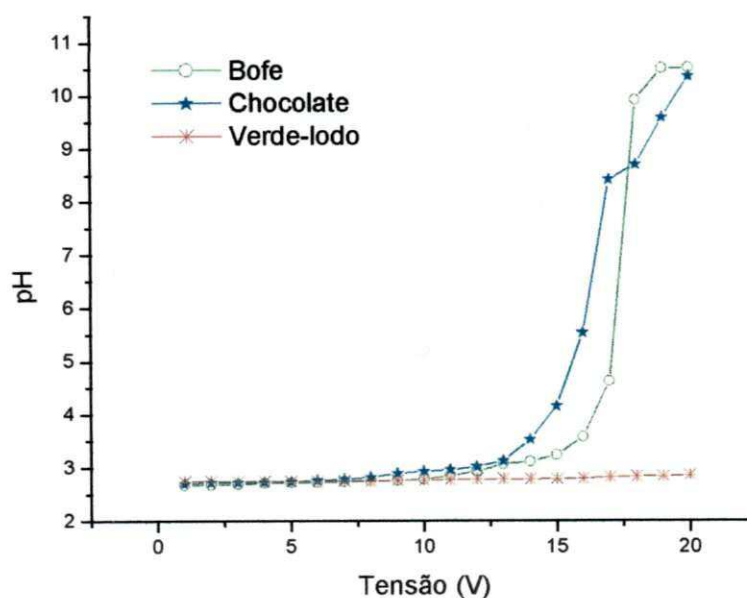


Figura 3.4: pHs das soluções de HNO₃ medidos durante o ensaio para determinação das curvas de polarização das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo.

A polarização pode causar vários inconvenientes, a exemplo da formação de precipitados básicos na forma de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio. Esses precipitados são decorrentes das mudanças de pH e se depositam nas paredes dos compartimentos e na superfície dos eletrodos, formando incrustações e diminuindo a eficiência do processo (Schoeman & Thompson, 1996).

As curvas de polarização também comprovam que a membrana estudada é permeável aos cátions Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , sob diferentes taxas de transporte iônico.

Com o objetivo de avaliar as variáveis de entrada, tensão aplicada aos eletrodos e tempo de permanência da dispersão no reator eletrodialítico, sobre o comportamento reológico das dispersões de argila bentonítica, foi elaborado um planejamento fatorial $2^2 + 3$ experimentos no ponto central. O Anexo I apresenta algumas considerações sobre planejamento experimental.

A Tabela 3.2 apresenta os valores reais da tensão aplicada aos eletrodos e o tempo de permanência da dispersão no reator com os níveis dos fatores utilizados nos experimentos. A Tabela 3.3 apresenta a matriz de planejamento fatorial.

Tabela 3.2: Variáveis de entrada (fatores), níveis codificados e valores reais dos fatores avaliados.

Variáveis de entrada	Níveis codificados		
	Nível -1	Ponto central 0	Nível +1
Tensão (V)	7,0	10,0	13,0
Tempo (min)	40,0	80,0	120,0

Tabela 3.3: Matriz de planejamento fatorial (fatorial $2^2 +$ pontos centrais).

Experimentos	Tensão (V)	Tempo (h)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

As variáveis do sistema denominadas de não-controladas são: tipo de membrana, velocidade de agitação da dispersão e tipo de solução catódica.

Após o processo de eletrodialise foram realizadas análises químicas da solução ácida para determinação dos teores dos cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} que foram eliminados das dispersões de argila. Os cátions Na^+ e K^+ foram determinados em fotômetro de chama da marca Analyser, enquanto que os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} em colorímetros da marca Analyser.

Ao final do processo de eletrodialise, as dispersões foram separadas em duas frações de 500 mL, sendo uma delas tratada com Na_2CO_3 , na forma sólida, na proporção de 150 meq/100 g de argila seca para as argilas Bofe e Verde-lodo e de 200 meq/100 g de argila seca para a argila Chocolate, e após 5 dias de cura foi realizado o estudo reológico, como descrito no item 3.3.5. A outra fração de 500 mL foi submetida à secagem em estufa com circulação de ar à temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$ por um período de 7 dias. A seguir, foram moídas em almofariz e passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) para determinação dos cátions trocáveis (CT) de acordo com a metodologia descrita em Souza Santos (1989), item 3.3.2.1.4, e de difração de raios-X com varredura entre 2θ (3°) e 2θ (15°), item 3.3.2.2.3. Estes ensaios têm como objetivo quantificar os cátions trocáveis eliminados da argila e verificar se o processo de eletrodialise atacou a estrutura cristalina das amostras de argila, respectivamente.

Os ensaios de eletrodialise foram realizados com a solução ácida sem circulação e sob circulação com o auxílio de uma bomba submersa. Neste caso, foi utilizado um volume de 1300 mL de solução ácida.

Na Figura 3.5, está apresentado o fluxograma das etapas do processo de eletrodialise.

O processo de eletrodialise foi inicialmente proposto para ser realizado com as dispersões após tratamento com Na_2CO_3 . Contudo, ensaios preliminares mostraram que na forma sódica, em virtude da sua elevada tixotropia, é formada uma camada de partículas de argila na superfície da membrana e do eletrodo (ânodo), prejudicando o processo. Além disso, a elevada viscosidade da dispersão dificulta a mobilidade iônica que é necessária

para o transporte dos cátions indesejáveis através da membrana. Desta forma, a eletrodialise passou a ser realizada em dispersões preparadas com as argilas na forma natural. Pelo mesmo motivo, não foram realizados os ensaios de eletrodialise com as dispersões das argilas sódicas industrializadas.

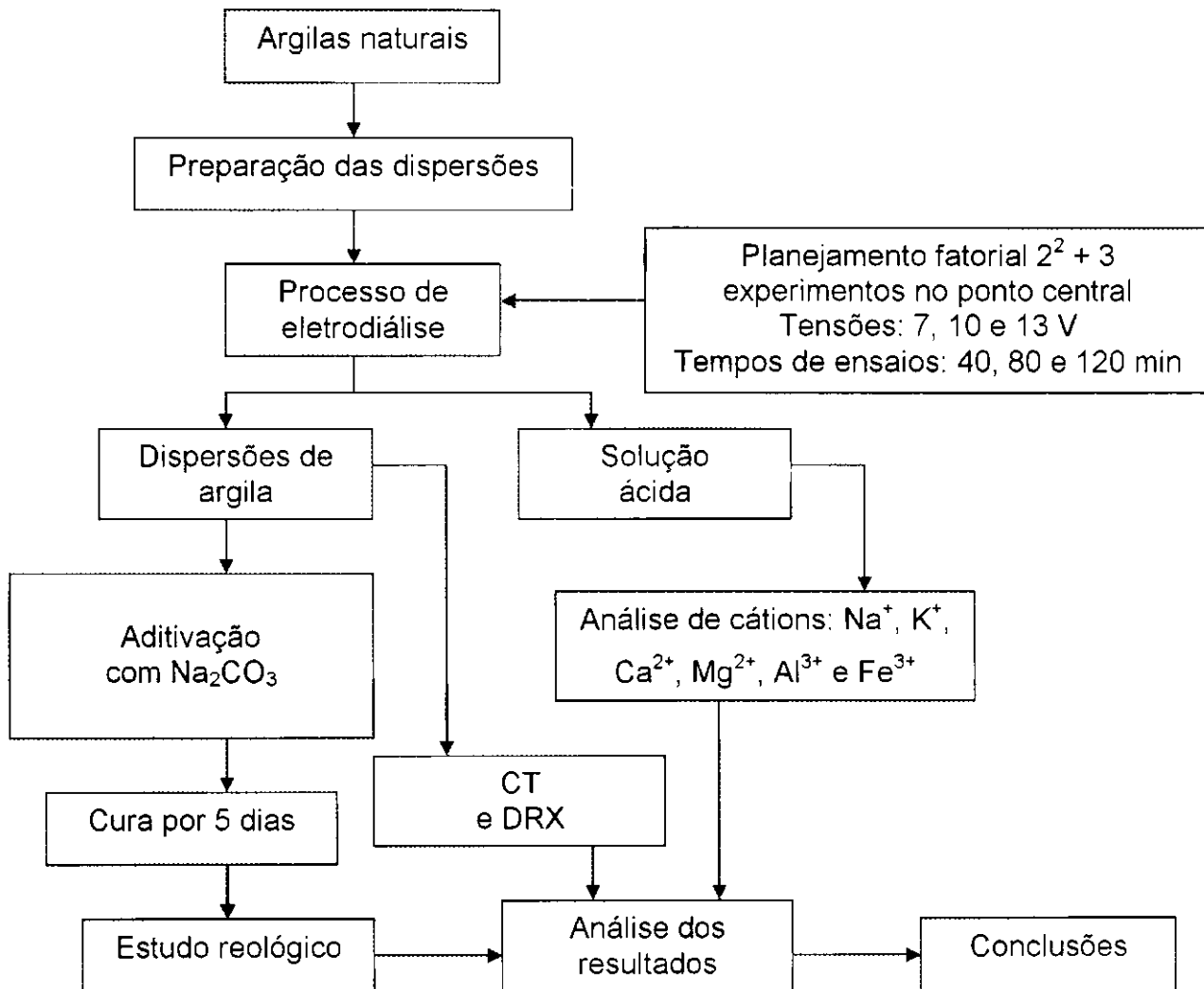


Figura 3.5: Fluxograma das etapas para o processo de eletrodialise das argilas naturais.

3.3.9 Tratamento de Degradação

As dispersões das argilas naturais na forma sódica e das argilas industrializadas foram tratadas com os aditivos secundários $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$.

Os aditivos foram adicionados simultaneamente na forma sólida à água deionizada e após diluição foi acrescentada a argila sob agitação na velocidade de 14.000 rpm em agitador Hamilton Beach modelo N 5000. Após adição, as dispersões foram preparadas como descrito no item 3.3.4 e curadas por 24 h, sendo em seguida, realizado o estudo reológico, como descrito no item 3.3.5.

Foram estudadas concentrações de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ entre 10 meq/100 g de argila seca e 20 meq/100 g de argila seca de acordo com o planejamento fatorial do tipo $2^2 + 3$ experimentos no ponto central apresentado nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Tabela 3.4: Variáveis de entrada (fatores), níveis codificados e valores reais dos fatores avaliados.

Variáveis de entrada	Níveis codificados		
	Nível -1	Ponto central 0	Nível +1
CaCl_2 (meq/100 g de argila seca)	5,0	7,5	10,0
MgCl_2 (meq/100 g de argila seca)	5,0	7,5	10,0

Tabela 3.5: Matriz de planejamento fatorial (fatorial $2^2 +$ pontos centrais).

Experimentos	CaCl_2 (meq/100 g de argila seca)	MgCl_2 (meq/100 g de argila seca)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

A partir dos dados reológicos foi escolhido o teor de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ que conferiu às dispersões o maior estágio de degradação para ser utilizado nos tratamentos de proteção e recuperação descritos no item 3.3.10.

3.3.10 Tratamentos de Proteção e Recuperação

As dispersões das argilas naturais na forma sódica e das argilas industrializadas foram tratadas com os aditivos terciários: CMC BC, CMC BV1, CMC AV e PAC. Os aditivos foram adicionados na forma de pó à dispersão sob agitação na velocidade de 14.000 rpm em agitador Hamilton Beach modelo N 5000. Após adição, as dispersões foram agitadas durante 5 min na velocidade de 17.000 rpm e curadas por 24 h, sendo em seguida, realizado o estudo reológico, como descrito no item 3.3.5.

O CMC BV foi estudado nas concentrações de 0,58 g/24,3 g de argila seca, 1,16 g/24,3 g de argila seca e 1,74 g/24,3 g de argila seca (Accioly, 1994). O CMC BV1 foi estudado nas concentrações de 0,3 g/24,3 g de argila seca, 0,4 g/24,3 g de argila seca e 0,5 g/24,3 g de argila seca, enquanto que o CMC AV e o PAC foram estudados nas concentrações de 0,2 g/24,3 g de argila seca, 0,3 g/24,3 g de argila seca e 0,4 g/24,3 g de argila seca.

As concentrações dos aditivos CMC BV1, CMC AV e PAC foram escolhidas a partir das informações técnicas cedidas pelo fornecedor.

Para avaliar a ação protetora dos aditivos terciários foi realizada a seguinte metodologia: as dispersões das argilas naturais na forma sódica e das argilas industrializadas foram tratadas com os aditivos terciários nas concentrações supracitadas e após 24 h, foram aditivadas com o agente de degradação na concentração de 10 meq de CaCl_2 /24,3 g de argila seca + 10 meq de MgCl_2 /24,3 g de argila seca. O agente de degradação foi adicionado sob agitação na velocidade de 14.000 rpm em agitador Hamilton Beach modelo N 5000. Em seguida, as dispersões foram agitadas na velocidade de 17.000 rpm durante 5 min. Após 24 h de cura, foi realizado o estudo reológico, como descrito no item 3.3.5.

Para avaliar a ação de recuperação dos aditivos terciários foi realizada a aditivação em ordem inversa, seguindo a mesma metodologia utilizada para o tratamento de proteção que consistiu nas seguintes etapas: as dispersões de argila foram tratadas com o aditivo de degradação na concentração 10 meq de CaCl_2 /24,3 g de argila seca + 10 meq de MgCl_2 /24,3 g de argila seca, sendo

este adicionado à água antes do preparo das dispersões. Após 24 h, os aditivos terciários, nas concentrações supracitadas, foram adicionados sob agitação na velocidade de 14.000 rpm em agitador Hamilton Beach modelo N 5000. Em seguida, as dispersões foram agitadas na velocidade de 17.000 rpm durante 5 min. Após 24 h de cura, foi realizado o estudo reológico, como descrito no item 3.3.5.

Na Figura 3.6, está apresentado o fluxograma das etapas dos tratamentos de proteção e recuperação.

Na Figura 3.7, está apresentado o fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho de tese.

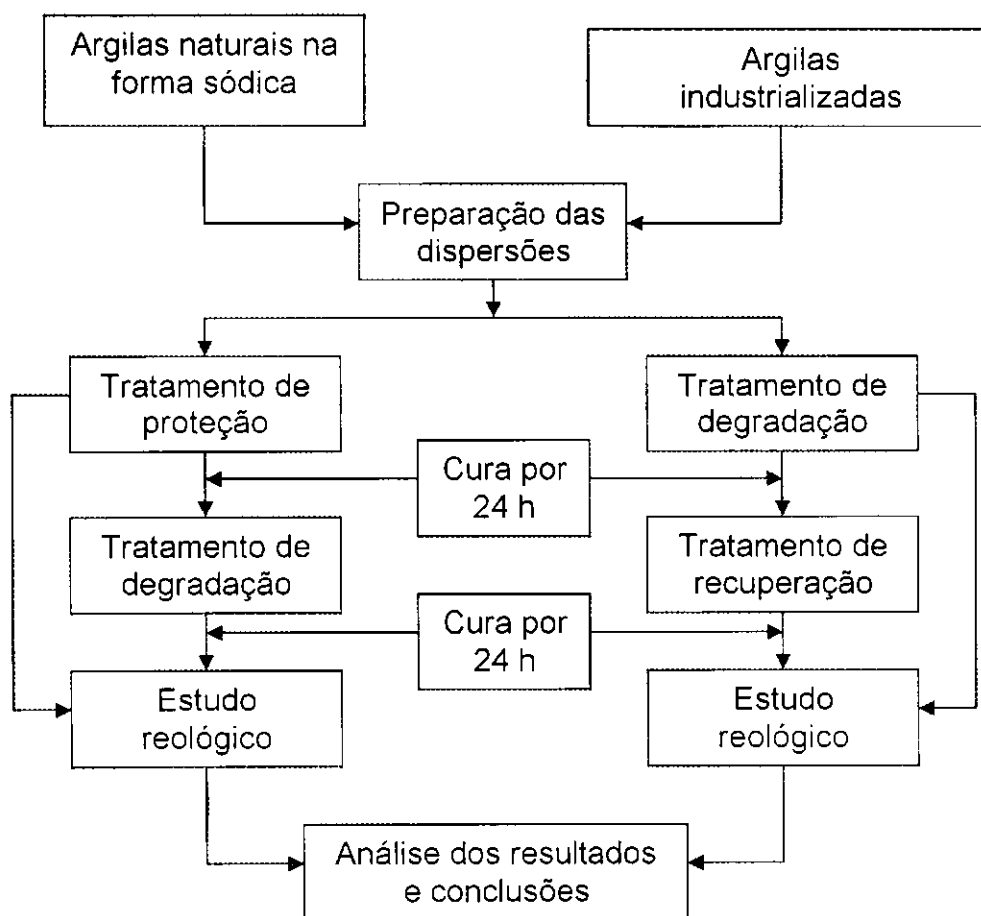


Figura 3.6: Fluxograma das etapas para os tratamentos de degradação, proteção e recuperação das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas naturais na forma sódica e das argilas industrializadas.

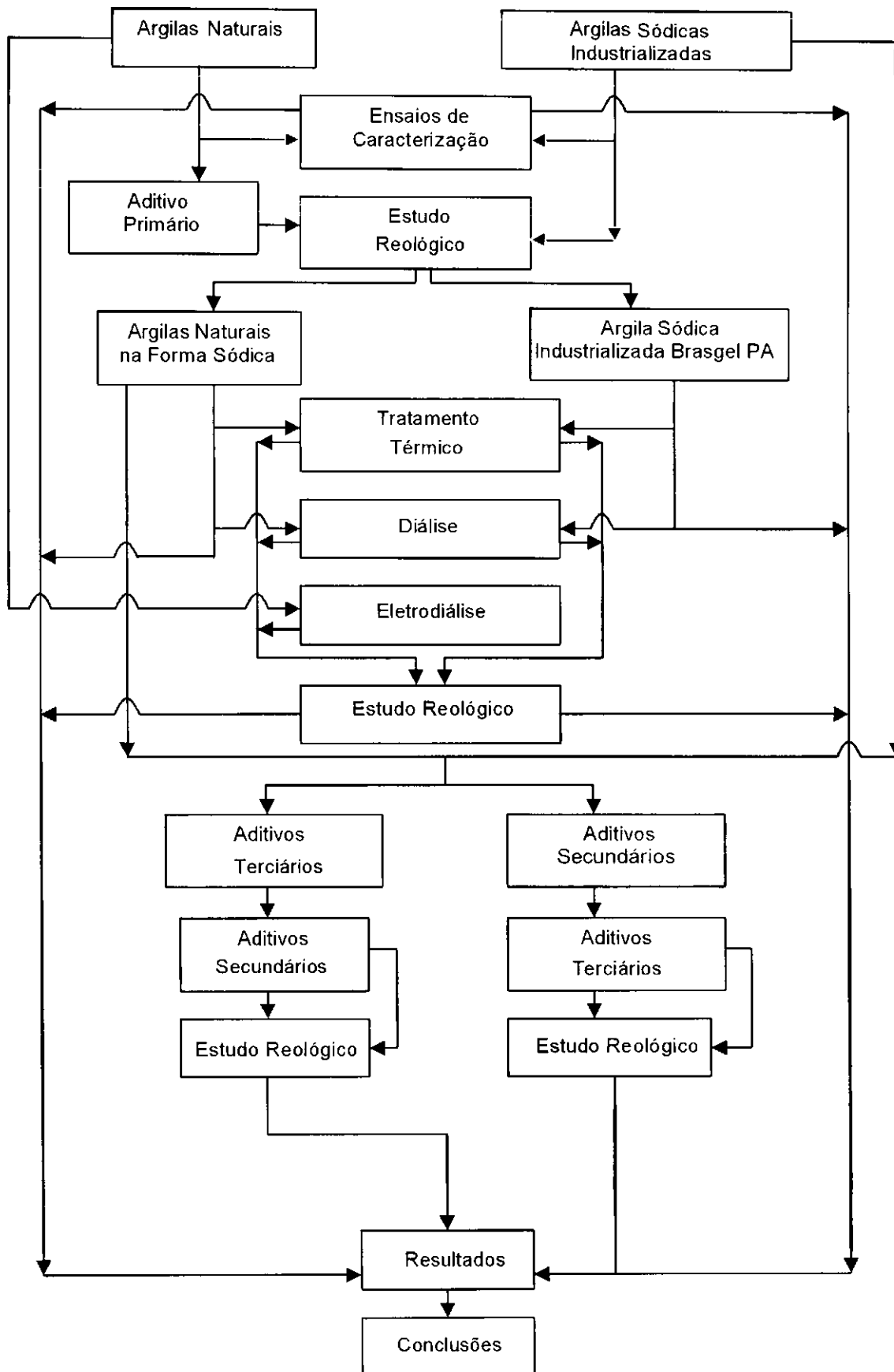


Figura 3.7: Fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho de tese.

Capítulo 4

Caracterização Física e Mineralógica

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da caracterização física e mineralógica das amostras de argilas bentoníticas naturais e industrializadas. No final, são apresentadas as conclusões parciais.

4.2 Teor de Umidade

Na Tabela 4.1, estão apresentados os resultados obtidos para os teores de umidade das amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-Iodo) e industrializadas (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA).

Tabela 4.1: Teor de umidade das amostras de argilas naturais e industrializadas.

Amostras	Teor de umidade (%)
Bofe	3,25
Chocolate	5,13
Verde-Iodo	3,85
Dolomil	6,32
Fungel	3,39
Brasgel	3,89
Brasgel PA	4,36
Especificação N - 2604 (Petrobras, 1998)	≤ 14,00

Os resultados dos teores de umidade variaram de 3,25 %, para a amostra Bofe, a 6,32 % para a amostra Dolomil.

Entre as argilas naturais, a Chocolate foi a que apresentou maior teor de umidade (5,13 %), enquanto que a Dolomil foi a que apresentou maior teor de umidade (6,32 %) entre as argilas industrializadas.

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

umidade abaixo do máximo permitido. Este limite de 14,0 % representa um teor de umidade elevado, se comparado aos obtidos pelas argilas estudadas, e, provavelmente, é especificado para evitar problemas de rehidratação, freqüentemente ocasionados quando as argilas são secas em temperaturas elevadas (acima de 60 °C). A rehidratação das argilas é prejudicada pela presença do potássio, que permite que a argila montmorilonítica adquira a estrutura próxima a da mica moscovita quando a água interlamelar é expulsa por secagem (Souza Santos, 1989).

4.3 Grau de Finura

Na Tabela 4.2, estão apresentados os resultados obtidos para o grau de finura ou teor de resíduo em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) das amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-lodo) e industrializadas (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA).

Os resultados para o grau de finura ou teor de resíduo em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) variaram de 0,02 %, para a amostra Bofe, a 2,00 % para a amostra Dolomil. A amostra Verde-lodo apresentou teor de resíduo de 0,06 %, a amostra Chocolate de 0,44 %, enquanto que as amostras industrializadas apresentaram teores de resíduo de 0,10 %, 1,11 % e 1,26 %, para as amostras Brasgel, Fungel e Brasgel PA, respectivamente.

Entre as amostras estudadas, a Bofe foi a que apresentou maior grau de finura entre as argilas naturais, e a Brasgel, entre as argilas industrializadas.

Segundo as especificações da Petrobras (1998), o teor de resíduo das argilas naturais e aditivadas não deve ser superior a 4,0 %, ou seja, as argilas não podem apresentar teor de acessórios, ou materiais inertes, em teores acima de 4,0 %. Através dos dados contidos na Tabela 4.2, observa-se que todas as amostras apresentam resíduo em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) abaixo do máximo permitido. O limite de 4,0 % é imposto para evitar que argilas com teores expressivos de minerais acessórios possam ser utilizadas.

Tabela 4.2: Resíduo em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) das amostras de argilas naturais e industrializadas.

Amostras	Teor de resíduo em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) (%)
Bofe	0,02
Chocolate	0,44
Verde-lodo	0,06
Dolomil	2,00
Fungel	1,11
Brasgel	0,10
Brasgel PA	1,26
Especificação N - 2604 (Petrobras, 1998)	≤ 4,00

4.4 Massa Específica Real

Na Tabela 4.3, estão apresentadas as massas específicas reais determinadas através do método de picnometria de hélio das amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-lodo) e industrializadas (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA).

Tabela 4.3: Massa específica real das amostras de argilas naturais e industrializadas.

Amostras	Massa específica real (g/cm ³)
Bofe	2,493
Chocolate	2,589
Verde-lodo	2,670
Dolomil	2,715
Fungel	2,627
Brasgel	2,716
Brasgel PA	2,731

Os resultados de massa específica real variaram de 2,493 g/cm³, para a amostra Bofe, a 2,731 g/cm³ para a amostra Brasgel PA. A amostra Chocolate apresentou massa específica real de 2,589 g/cm³, a amostra Verde-lodo de 2,670 g/cm³, enquanto que as amostras industrializadas apresentaram valores de 2,715 g/cm³, 2,627 g/cm³ e 2,716 g/cm³ para as amostras Dolomil, Fungel e Brasgel, respectivamente.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que as amostras estudadas apresentam massa específica real da ordem de 2,4 g/cm³ a 2,7 g/cm³, valores típicos para argilas bentoníticas.

4.5 Cátions Trocáveis

Na Tabela 4.4, estão apresentados os cátions trocáveis, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , determinados através do método químico descrito em Souza Santos (1989) das amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-lodo) e industrializadas (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA).

Os resultados de CT mostram que as amostras de argilas naturais apresentam os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} em maior concentração, confirmando sua natureza policatiônica. Os resultados apresentados pelas amostras Chocolate e Verde-lodo estão de acordo com os dados apresentados nos estudos realizados por Souza Santos (1968). Contudo, para a argila Bofe, observam-se valores bastante diferentes: as concentrações de K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são várias vezes superior aos valores obtidos por Souza Santos (1968).

Para as argilas industrializadas, as elevadas concentrações do cátion Na^+ , confirmam sua natureza sódica.

Tabela 4.4: Cátions trocáveis (CT) das amostras de argilas naturais e industrializadas.

Amostras	CT (meq/100 g de argila seca)			
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Bofe	17,8	2,9	41,6	35,3
Chocolate	12,7	1,2	26,2	33,5
Verde-lodo	17,2	2,5	22,3	29,5
Dolomil	68,5	1,3	22,4	18,1
Fungel	48,5	0,5	11,1	15,1
Brasgel	72,4	0,9	21,0	10,4
Brasgel PA	72,4	0,9	23,3	1,9

4.6 Área Específica

Na Tabela 4.5, estão apresentadas as áreas específicas determinadas através dos métodos de adsorção de azul de metileno e de BET das amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-lodo) e industrializadas (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA).

Tabela 4.5: Área específica das amostras de argilas naturais e industrializadas determinada através dos métodos de adsorção de azul de metileno e BET.

Amostras	Área Específica (m ² /g)	
	Adsorção de azul de metileno	BET
Bofe	593	50,1
Chocolate	717	76,9
Verde-Iodo	530	40,3
Dolomil	780	56,5
Fungel	655	53,6
Brasgel	811	46,3
Brasgel PA	811	62,3

Os resultados das áreas específicas pelo método de adsorção de azul de metileno variaram de 593 m²/g para a amostra Bofe a 811 m²/g para as amostras Brasgel e Brasgel PA, enquanto que os obtidos pelo método de BET variaram de 40,3 m²/g para a amostra Verde-Iodo a 76,8 m²/g para a amostra Chocolate.

4.7 Composição Química

Na Tabela 4.6, estão apresentadas as composições químicas das amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-Iodo) e industrializadas (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA).

Tabela 4.6: Composição química das amostras de argilas naturais e industrializadas.

Amostras	Determinações (%)								
	PR	RI	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Bofe	18,42	1,79	54,97	6,83	16,82	Traços	Traços	0,38	0,15
Chocolate	20,47	2,74	46,10	7,66	21,09	Traços	Traços	1,68	0,22
Verde-Iodo	15,43	2,20	45,68	8,78	23,65	Traços	Traços	1,82	1,99
Dolomil	20,42	2,51	45,93	7,54	20,10	Traços	Traços	2,84	0,34
Fungel	18,18	2,36	51,79	7,19	17,83	Traços	Traços	2,34	0,29
Brasgel	18,37	2,14	51,69	7,19	18,76	Traços	Traços	1,50	0,23
Brasgel PA	8,59	1,49	55,46	7,88	22,00	Traços	3,00	1,00	0,50
Média*	16,30	ND	51,10	6,78	17,30	0,52	3,46	0,58	0,55

Sendo: PR - perda ao rubro, RI - resíduo insolúvel e ND - não determinado.

*Amostra estudada por Souza Santos (1968) quando da descoberta das argilas de Boa Vista, PB.

A perda ao rubro (PR) representa a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos (Souza Santos, 1989). Para as amostras estudadas os teores de PR variaram entre 8,59 %, para a amostra Brasgel PA, e 20,47 %, para a amostra Chocolate. Comparando os dados de PR com os teores de umidade apresentados na Tabela 4.1, observam-se valores de PR são superiores aos teores de umidade, indicativo da presença de componentes voláteis, como hidroxilas, matéria orgânica ou mesmo carbonatos.

As amostras naturais e industrializadas apresentam teores de Fe_2O_3 variando entre 6,83 %, para a amostra Bofe, e 8,78 %, para a amostra Verde-lodo. Estes teores de Fe_2O_3 , típicos das argilas do Município de Boa Vista-PB, são provavelmente provenientes do reticulado cristalino da illita, que contém cerca de 4,00 % a 6,00 % de Fe_2O_3 , e dos argilominerais do grupo da esmectita, ou seja, montmorilonita ou membro da série isomórfica nontronita-beidelita, segundo dados de Souza Santos (1989).

Os óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) apresentaram-se apenas como traços, com exceção do MgO para a amostra de argila industrializada Brasgel PA, que apresentou teor de 3,00 %. A presença deste óxido, diferenciando-a das demais amostras, indica que provavelmente esta argila foi aditivada com algum composto de magnésio, MgCl_2 ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$, objetivando o aumento da viscosidade aparente, uma vez que o magnésio confere às dispersões estado parcialmente floculado. Esta aditivação, além do acréscimo na viscosidade aparente, proporciona pequena queda na viscosidade plástica.

A amostra Verde-lodo apresentou teor de K_2O de 1,99 %, valor bastante superior aos apresentados pelas demais amostras, que variaram entre 0,15 %, para a amostra Bofe, e 0,50 % para a amostra Brasgel PA. A presença do potássio pode interferir no comportamento reológico de argilas bentoníticas caso o processo de secagem das amostras seja realizado a temperaturas superiores a 60 °C, conduzindo a baixas umidades. Quando isto ocorre, a água interlamelar é expulsa e a argila pode adquirir a estrutura cristalina próxima à da mica moscovita. Sob esta condição, a penetração de água entre as camadas fica dificultada, não sendo possível a dispersão da argila em água. Contudo, a secagem das amostras foi controlada e realizada a temperatura de aproximadamente 60 °C, de forma a evitar problemas de rehidratação.

Comparando os dados de CaO e MgO das argilas naturais (Tabela 4.6) com os dos cátions trocáveis Ca^{2+} e Mg^{2+} (Tabela 4.4), observa-se resultados bastante diferentes. Segundo Souza Santos (2004), esta diferença deve-se ao fato das análises químicas e da determinação dos cátions trocáveis terem sido realizadas em diferentes alíquotas e acrescenta que para se ter precisão nos resultados, a análise química, as determinações da CTC e dos cátions trocáveis, devem ser utilizadas alíquotas retiradas do mesmo recipiente da amostra moída encaminhada para análise.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que as amostras estudadas apresentam composição química típica de argilas bentoníticas.

4.8 Análise Térmica

Nas Figuras 4.1 e 4.2, estão apresentados, simultaneamente, as curvas das análises termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) das amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-Iodo) e industrializadas (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA).

Através da curva termodiferencial da amostra Bofe, observam-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso a 146 °C, característico da presença de água adsorvida e "ombro" a aproximadamente 220 °C, característico da presença de água coordenada aos cátions cálcio e magnésio, confirmando a natureza policatiônica dessa argila; banda endotérmica entre 550 °C e 580 °C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro e pico duplo, endo-exotérmico, com máximos a 865 °C, característico da destruição do reticulado cristalino, e a 930 °C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 450 °C, perda de massa de 14,75 %, correspondente a perda de água livre e coordenada; entre 450 °C e 650 °C, perda de massa de 2,25 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela amostra Bofe foi de 17,4 %; valor praticamente igual ao obtido na perda ao rubro (18,42 %) através dos ensaios de análise química.

Através da curva termodiferencial da amostra Chocolate, observam-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso a 162 °C, característico da presença de água adsorvida e "ombro" a aproximadamente 240 °C, característico da presença de água coordenada aos cátions cálcio e magnésio, confirmando a natureza policatiônica dessa argila; banda endotérmica entre 530°C e 640 °C, característica da presença de hidroxilas estruturais e de argilas ricas em ferro e pico duplo, endo-exotérmico, com máximos a 854 °C, característico da destruição do reticulado cristalino, e a 915 °C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 450 °C, perda de massa de 17,15 %, correspondente a perda de água livre e coordenada; entre 450 °C e 650 °C, perda de massa de 1,85 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela amostra Chocolate foi de 20,44 %; valor semelhante ao obtido na perda ao rubro (20,47 %) através dos ensaios de análise química.

Através da curva termodiferencial da amostra Verde-lodo, observam-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso a 178 °C, característico da presença de água adsorvida e "ombro" a aproximadamente 230 °C, característico da presença de água coordenada aos cátions cálcio e magnésio, confirmando a natureza policatiônica dessa argila; pico endotérmico intenso a 575 °C, característico da presença de hidroxilas estruturais e de argilas ricas em ferro e pico duplo, endo-exotérmico, com máximos a 830 °C, característico da destruição do reticulado cristalino, e a 910 °C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 450 °C, perda de massa de 12,40 %, correspondente a perda de água livre e coordenada; entre 450 °C e 650 °C, perda de massa de 3,10 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela amostra Chocolate foi de 16,25 %; valor praticamente igual ao obtido na perda ao rubro (15,43 %) através dos ensaios de análise química.

Através da curva termodiferencial da amostra Dolomil, observam-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso e único a 146 °C, característico da presença de água adsorvida e indicativo da presença do cátion sódio; banda endotérmica entre 500 °C e 650 °C, característica da

presença de hidroxilas estruturais e de argilas ricas em ferro e pico duplo, endo-exotérmico, com máximos a 840 °C, característico da destruição do reticulado cristalino, e a 885 °C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 450 °C, perda de massa de 20,00 %, correspondente a perda de água livre e coordenada; entre 450 °C e 650 °C, perda de massa de 2,70 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela amostra Dolomil foi de 23,96 %; valor superior ao obtido na perda ao rubro (20,42 %) através dos ensaios de análise química.

Através da curva termodiferencial da amostra Fungel, observam-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso e único a 143 °C, característico da presença de água adsorvida e indicativo da presença do cátion sódio; banda endotérmica entre 500 °C e 630 °C, característica da presença de hidroxilas estruturais e de argilas ricas em ferro e pico duplo, endo-exotérmico, com máximos a 885 °C, característico da destruição do reticulado cristalino, e a 904 °C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 450 °C, perda de massa de 15,32 %, correspondente a perda de água livre e coordenada; entre 450 °C e 650 °C, perda de massa de 3,27 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela amostra Fungel foi de 19,11 %; valor praticamente igual ao obtido na perda ao rubro (18,18 %) através dos ensaios de análise química.

Através da curva termodiferencial da amostra Brasgel, observam-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso e único a 150 °C, característico da presença de água adsorvida e indicativo da presença do cátion sódio; banda endotérmica entre 500 °C e 650 °C, característica da presença de hidroxilas estruturais e de argilas ricas em ferro e pico duplo, endo-exotérmico, com máximos a 840 °C, característico da destruição do reticulado cristalino, e a 890 °C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 450 °C, perda de massa de 15,55 %, correspondente a perda de água livre e coordenada; entre 450 °C e 650 °C,

perda de massa de 2,82 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela amostra Brasgel foi de 19,26 %; valor praticamente igual ao obtido na perda ao rubro (18,37 %) através dos ensaios de análise química.

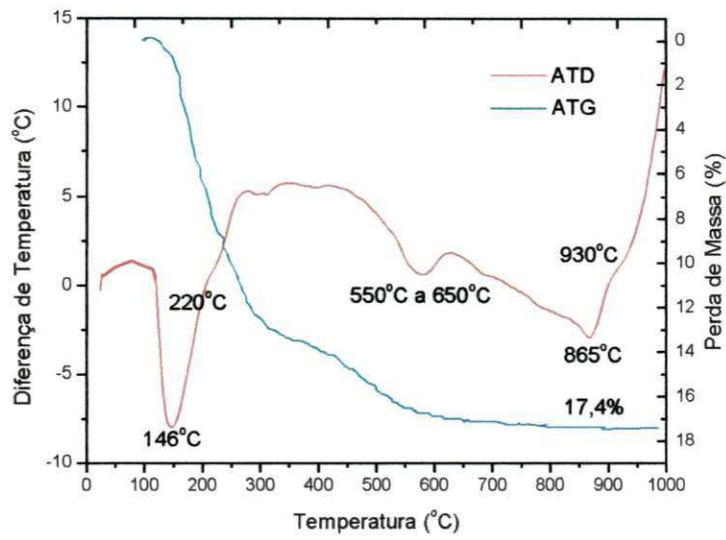
Através da curva termodiferencial da amostra Brasgel PA, observam-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso e único a 188 °C, característico da presença de água adsorvida e indicativo da presença do cátion sódio; banda endotérmica entre 540 °C e 660 °C, característica da presença de hidroxilas estruturais e de argilas ricas em ferro e pico duplo, endo-exotérmico, com máximos a 874 °C, característico da destruição do reticulado cristalino, e a 937 °C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 450 °C, perda de massa de 17,83 %, correspondente a perda de água livre e coordenada; entre 450 °C e 650 °C, perda de massa de 2,74 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela amostra Brasgel PA foi de 21,25 %; valor bastante diferente ao obtido na perda ao rubro (8,59 %) através dos ensaios de análise química.

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

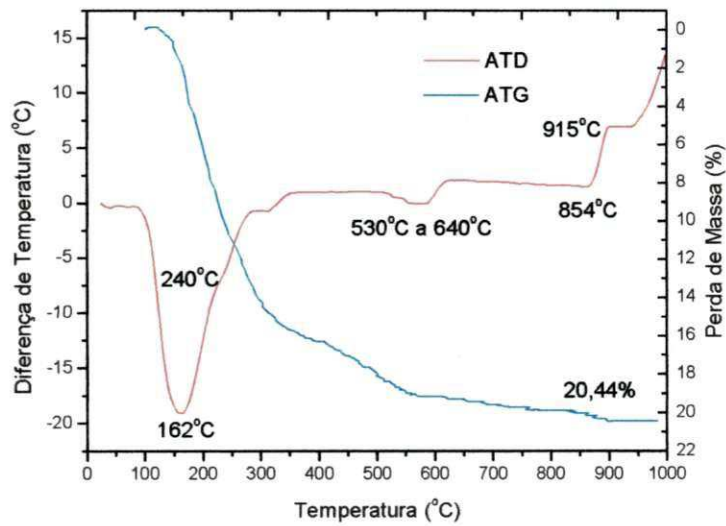
A análise conjunta das amostras de argilas industrializadas (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA) mostra termogramas bastante semelhantes, apresentando: ausência de pico endotérmico duplo, confirmando a natureza sódica das argilas; banda endotérmica característica de argilas ricas em ferro,

indicativo da presença de argilominerais do grupo da montmorilonita, muito provavelmente do tipo nontronita e confirmando os elevados teores de Fe_2O_3 determinados através dos ensaios de análise química, e pico duplo endo-exotérmico característico das esmectitas dioctaédricas. Através das curvas termogravimétricas, observa-se inflexão característica da perda de hidroxilas das illitas e montmorilonitas na forma dioctaédrica.

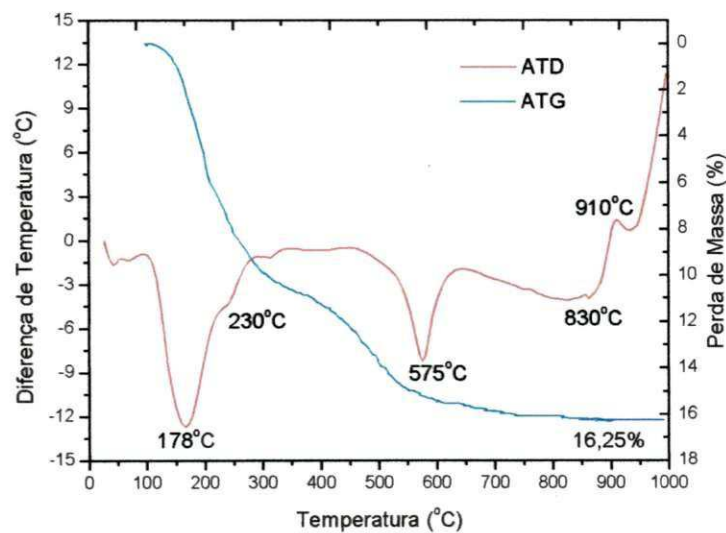
Em resumo, as argilas estudadas, Bofe, Chocolate, Verde-lodo, Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA, são compostas mineralogicamente por argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente, montmorilonita ou membros da série nontronita-beidelita, na forma dioctaédrica.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1: Termogramas das argilas naturais (a) Bofe, (b) Chocolate e (c) Verde-Iodo.

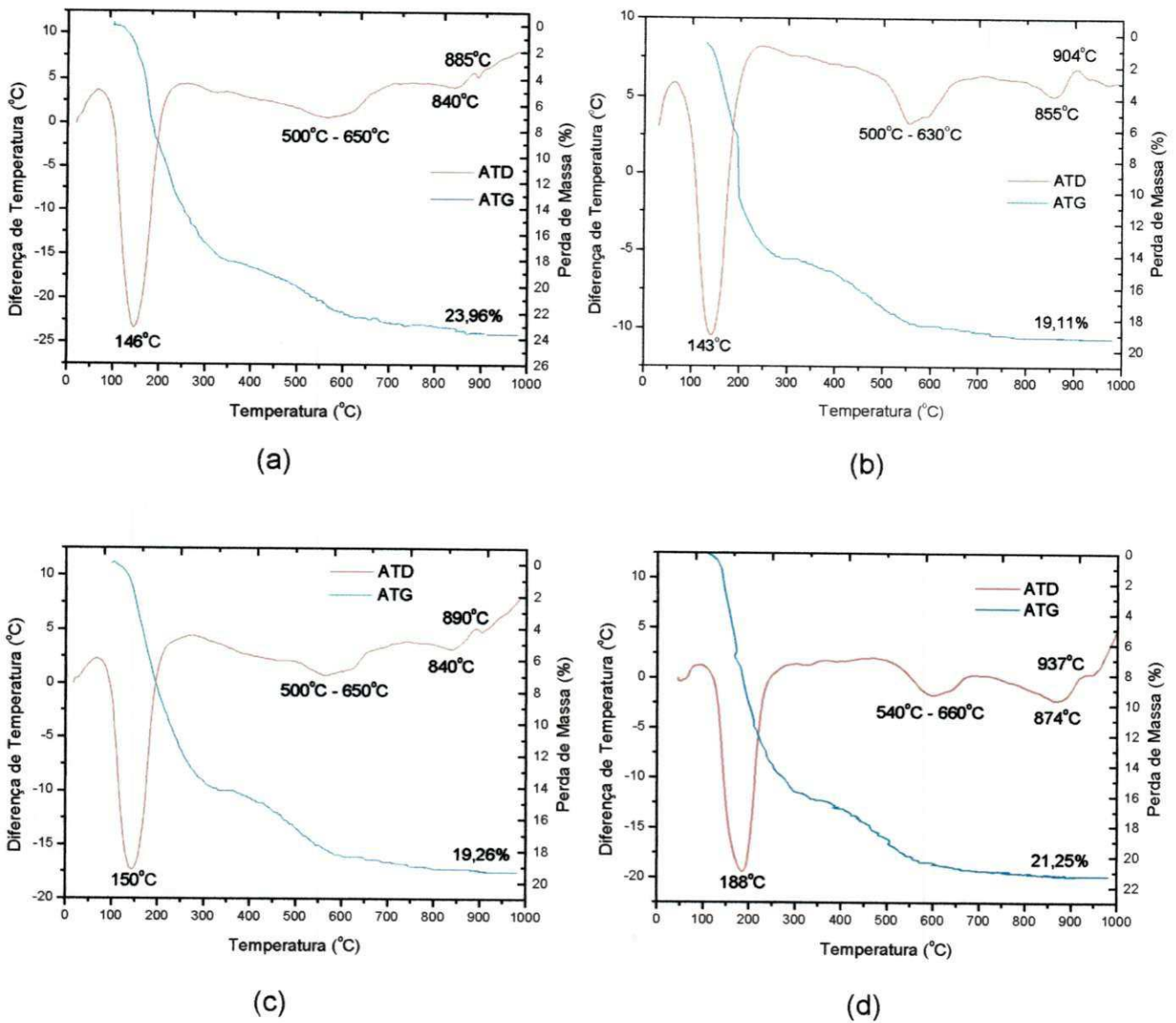


Figura 4.2: Termogramas das argilas industrializadas (a) Dolomil, (b) Fungel, (c) Brasgel e (d) Brasgel PA.

4.9 Difração de Raios-X

Nas Figuras 4.3 e 4.4, estão apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-lodo) e industrializadas (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA) secas a 60 °C e tratadas com etileno glicol, respectivamente.

Através dos difratogramas da amostra Bofe, observam-se: pico a 15,23 Å com mudança para 17,67 Å, para a amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; bandas entre 4,62 Å e 4,35 Å, com sobreposição de picos, característicos da presença de argilomineral do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e quartzo, e pico a 3,35 Å, característico da presença do quartzo.

Através dos difratogramas da amostra Chocolate, observam-se: picos a 15,78 Å com mudança para 17,32 Å, para a amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; pico a 4,43 Å, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e pico a 3,35 Å, característico do quartzo.

Através dos difratogramas da amostra Verde-lodo, observam-se: pico a 14,98 Å com mudança para 15,78 Å, para a amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; pico a 7,19 Å, característico da caulinita; banda entre 4,55 Å e 4,35 Å, com sobreposição de picos, característicos da presença de caulinita, illita e de argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e pico a 3,35 Å, característico da presença do quartzo e da illita.

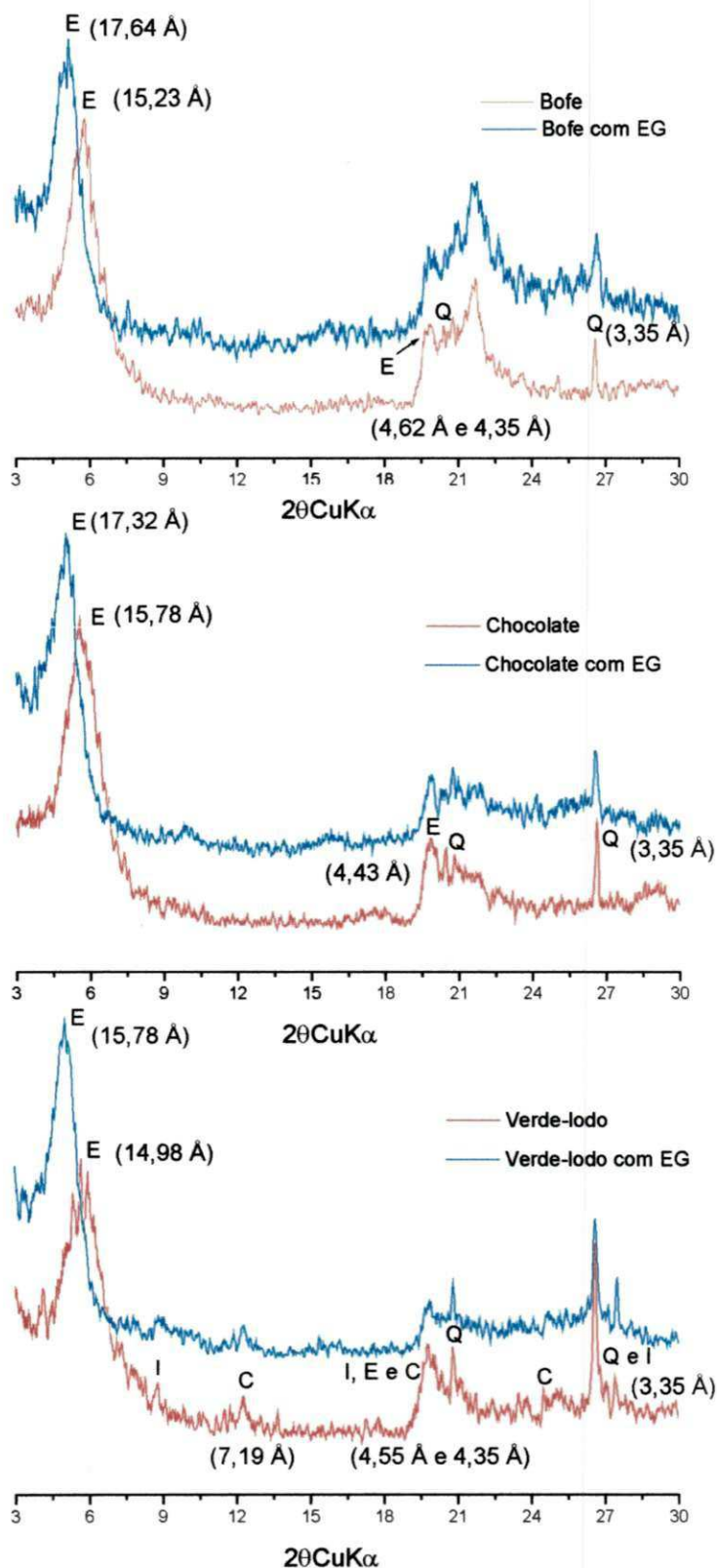
Através dos difratogramas da amostra Dolomil, observam-se: pico a 14,98 Å com mudança para 17,32 Å, para a amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; pico a 4,50 Å, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e pico a 3,35 Å, característico da presença do quartzo.

Através dos difratogramas da amostra Fungel, observam-se: pico a 14,97 Å com mudança para 17,32 Å, para a amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; pico a 7,19 Å, característico da caulinita; banda entre 4,52 Å a 4,35 Å, com sobreposição de picos, característicos da presença de caulinita, illita e argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membros da série nontronita-beidelita, e pico a 3,35 Å, característico da presença do quartzo e da illita.

Através dos difratogramas da amostra Brasgel, observam-se: pico a 13,39 Å com mudança para 16,99 Å, para a amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; pico a 4,48 Å, característico da presença de argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membros da série nontronita-beidelita, e pico a 3,35 Å, característico da presença do quartzo.

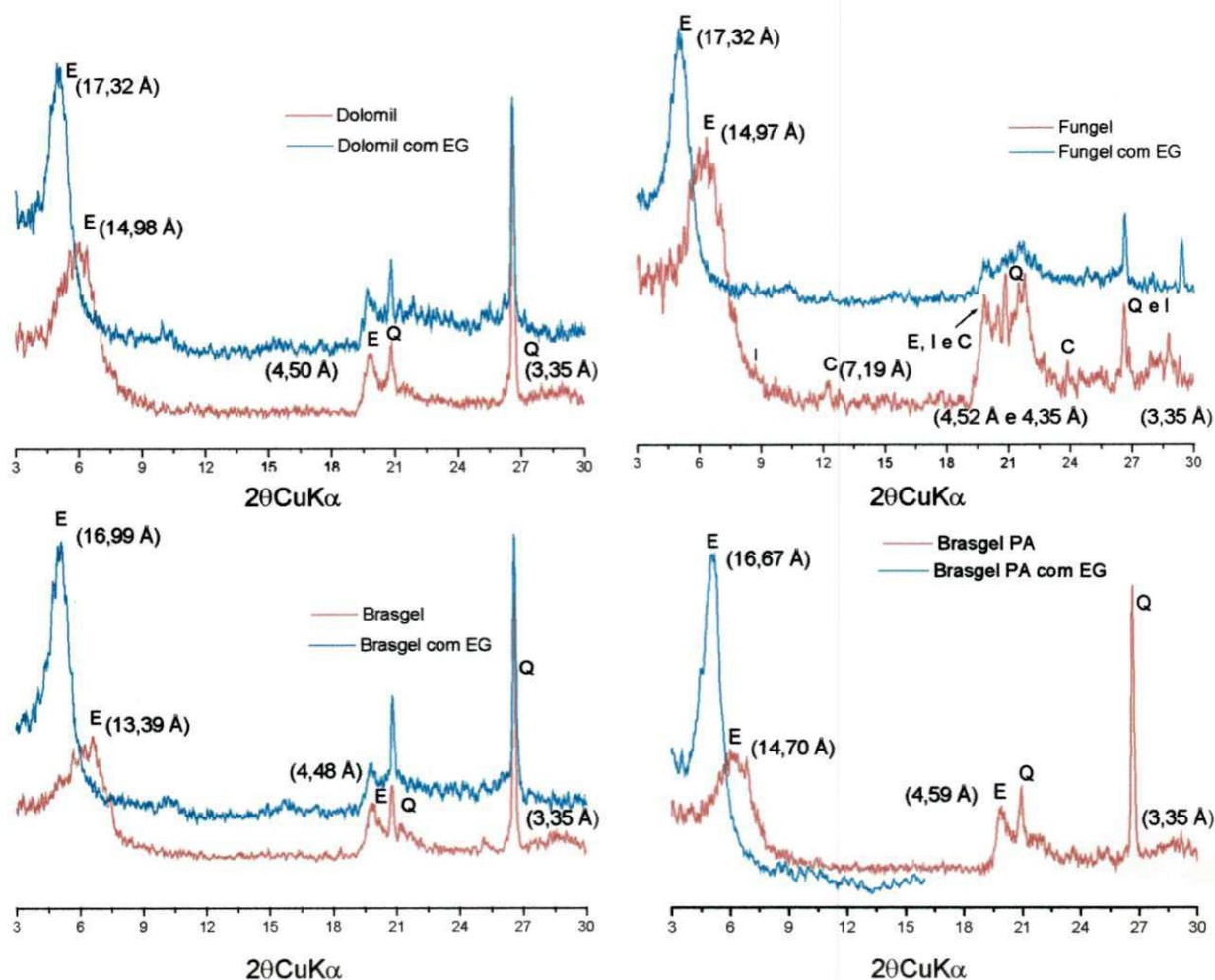
Através dos difratogramas da amostra Brasgel PA, observam-se: pico a 14,70 Å com mudança para 16,67 Å, para a amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; pico a 4,59 Å, característico da presença de argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membros da série nontronita-beidelita, e pico a 3,35 Å, característico da presença do quartzo.

Em resumo, os espectros de difração de raios-X confirmaram que as argilas naturais e industrializadas são amostras de argilas bentoníticas, compostas predominantemente por argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmoriloníticos ou membros da série nontronita-beidelita. Todas as amostras apresentaram quartzo em sua composição. As amostras Verde-Iodo e Fungel apresentaram ainda illita e caulinita.



E - Grupo da Esmectita; I - Ilita; C - Caulinita; Q - Quartzo

Figura 4.3: Difractogramas das argilas naturais secas a 60°C e tratadas com etileno glicol (EG).



E - Grupo da Esmeclita; I - Ilita; C - Caulinita; Q - Quartzo

Figura 4.4: Difratoigramas das argilas industrializadas secas a 60°C e tratadas com etileno glicol (EG).

4.10 Espectroscopia no Infravermelho

Nas Figuras 4.5 e 4.6, estão apresentados os espectros no infravermelho das amostras de argilas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-lodo) e industrializadas (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA).

Através do espectro da amostra Bofe, observam-se as seguintes absorções: a $3626,25\text{ cm}^{-1}$ e a $3425,08\text{ cm}^{-1}$, características da presença de hidroxilas; a $1635,38\text{ cm}^{-1}$, característica de água adsorvida; a $1039,85\text{ cm}^{-1}$, característica de ligações Si-O-Si (Silvertein et al., 1989), e nas faixas de 920 cm^{-1} , de 800 cm^{-1} e 525 cm^{-1} , característicos das camadas octaédricas (Mendioroz et al., 1987).

Através do espectro da amostra Chocolate, observam-se as seguintes absorções: a $3424,40\text{ cm}^{-1}$, característica da presença de hidroxilas; a $1635,07\text{ cm}^{-1}$, característica de água adsorvida; a $1058,78\text{ cm}^{-1}$, características de ligações Si-O-Si (Silvertein et al., 1989), e nas faixas de 920 cm^{-1} , de 800 cm^{-1} e 525 cm^{-1} , característicos das camadas octaédricas (Mendioroz et al., 1987).

Através do espectro da amostra Verde-lodo, observam-se as seguintes absorções: a $3421,40\text{ cm}^{-1}$ e a $3620,67\text{ cm}^{-1}$, características da presença de hidroxilas; a $1637,26\text{ cm}^{-1}$, característica de água adsorvida; a $1032,02\text{ cm}^{-1}$, características de ligações Si-O-Si (Silvertein et al., 1989), e nas faixas de 920 cm^{-1} , de 800 cm^{-1} e 525 cm^{-1} , característicos das camadas octaédricas (Mendioroz et al., 1987).

Através do espectro da amostra Dolomil, observam-se as seguintes absorções: a $3626,17\text{ cm}^{-1}$ e a $3436,89\text{ cm}^{-1}$, características da presença de hidroxilas; a $1634,62\text{ cm}^{-1}$, característica de água adsorvida; a $1034,72\text{ cm}^{-1}$, características de ligações Si-O-Si (Silvertein et al., 1989), e na faixa de 800 cm^{-1} , característicos das camadas octaédricas (Mendioroz et al., 1987).

Através do espectro da amostra Fungel, observam-se as seguintes absorções: a $3620,86\text{ cm}^{-1}$ e a $3447,30\text{ cm}^{-1}$, características da presença de hidroxilas; a $1635,93\text{ cm}^{-1}$, característica de água adsorvida; a $1039,56\text{ cm}^{-1}$, características de ligações Si-O-Si (Silvertein et al., 1989), e na faixa de 800 cm^{-1} , característicos das camadas octaédricas (Mendioroz et al., 1987).

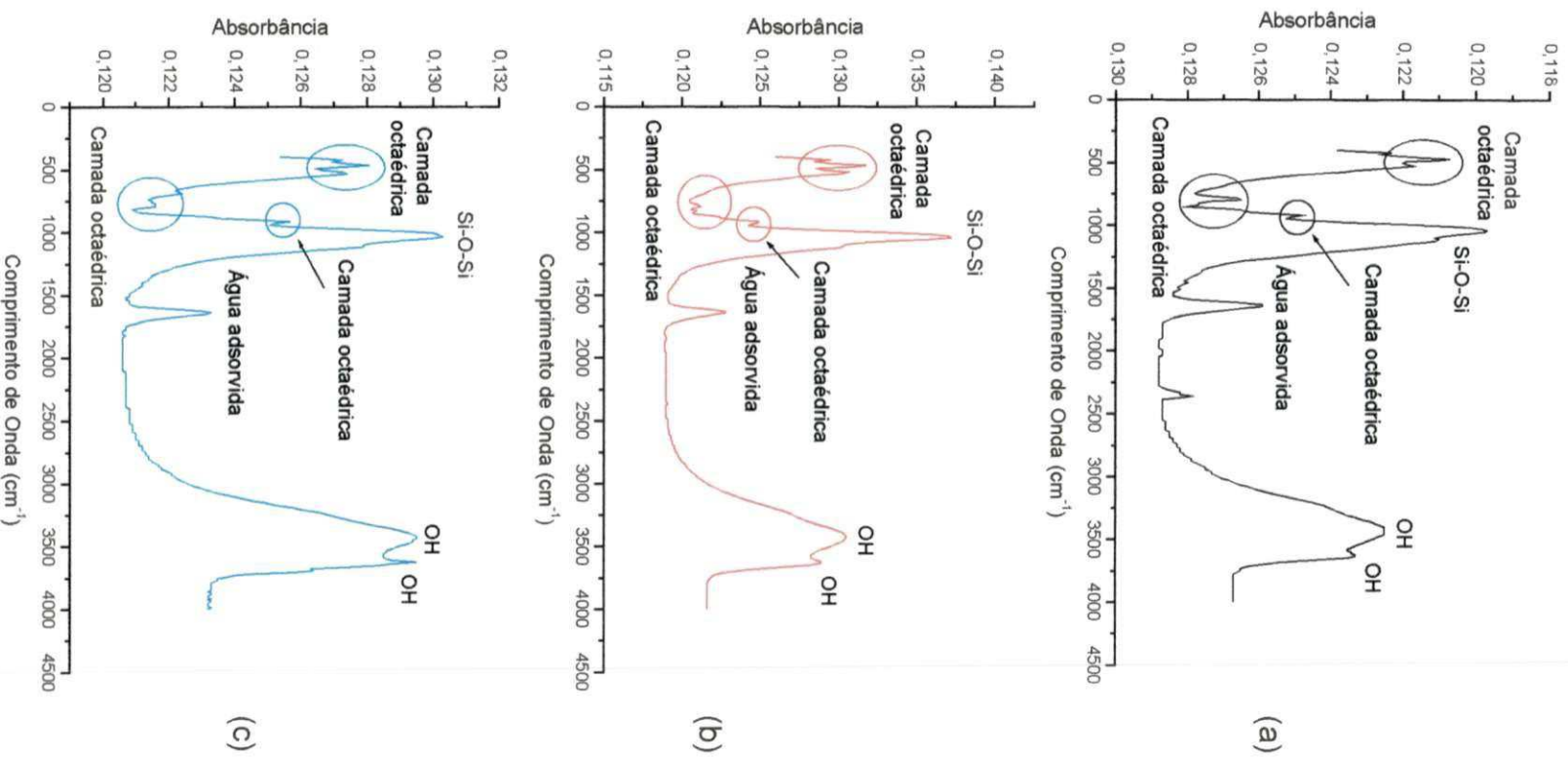


Figura 4.5: Espectros no infravermelho das amostras de argilas naturais (a) Bofe, (b) Chocolate e (c) Verde-lodo.

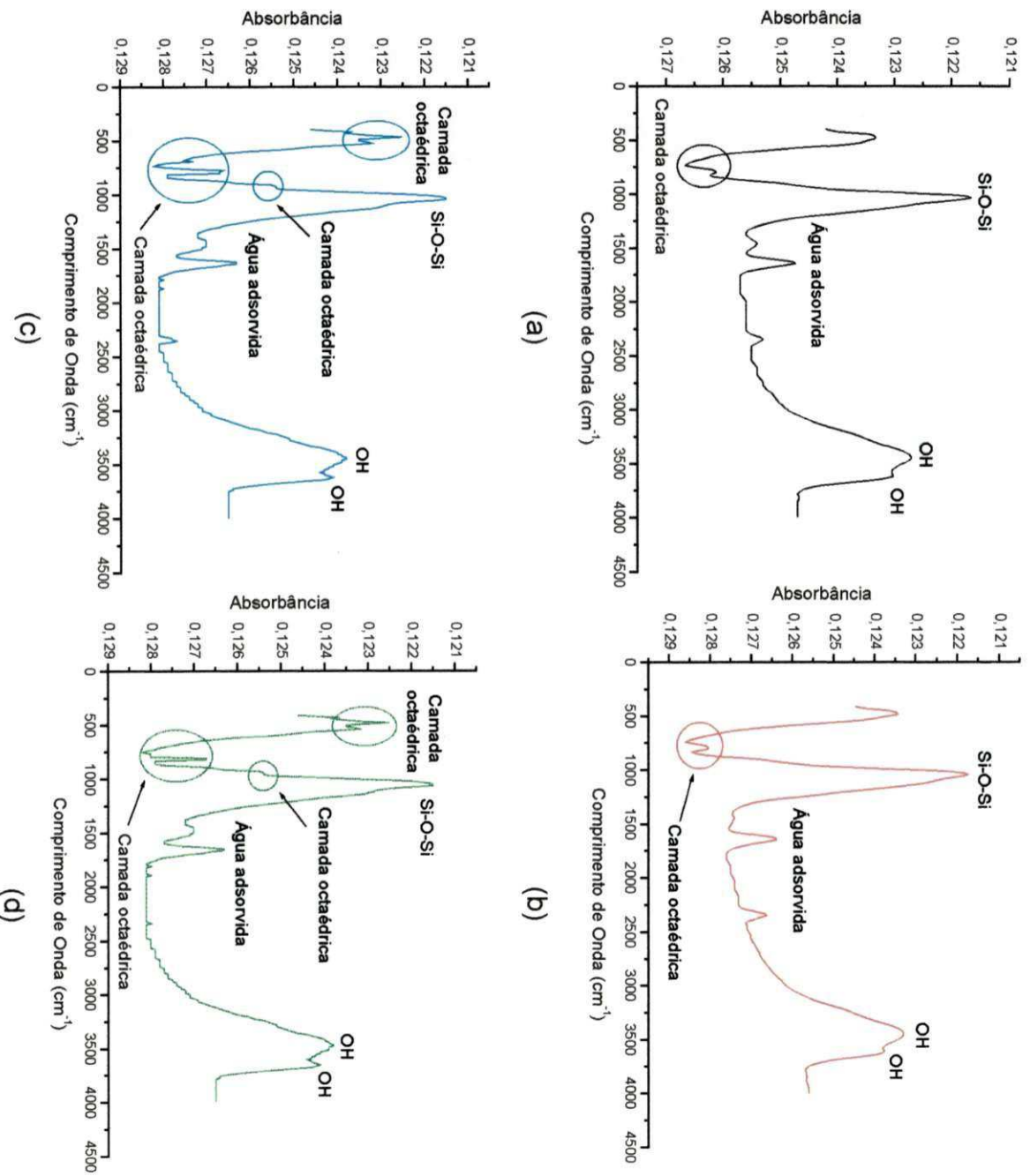


Figura 4.6: Espectros no infravermelho das amostras de argilas industrializadas (a) Dolomil, (b) Fungel, (c) Brasgel e (d) Brasgel PA.

As amostras Brasgel e Brasgel PA apresentaram espectros bastante semelhantes. Observam-se as seguintes absorções: a $3626,75\text{ cm}^{-1}$ e a $3445,09\text{ cm}^{-1}$, características da presença de hidroxilas; a $1634,86\text{ cm}^{-1}$, característica de água adsorvida; a $1036,12\text{ cm}^{-1}$, características de ligações Si-O-Si, (Silvertein et al., 1989), e nas faixas de 920 cm^{-1} , de 800 cm^{-1} e 525 cm^{-1} , característicos das camadas octaédricas (Mendioroz et al., 1987).

Em resumo, as amostras estudadas apresentam espectros bastante semelhantes com picos característicos da presença de hidroxilas, água adsorvida, ligações Si-O-Si e das camadas octaédricas do argilomineral montmorilonita.

4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As Figuras 4.7 a 4.9 e as Figuras 4.10 a 4.13, apresentam as micrografias das amostras de argilas naturais e industrializadas, respectivamente.

Através da micrografia da amostra Bofe (Figura 4.7), observa-se aspecto típico de argilas do grupo da esmectita, com partículas de perfil irregular, com contornos mal definidos e tendência ao enrolamento devido a pequena espessura das placas examinadas, além de elevada tendência para aglomeração em virtude do desbalanceamento de cargas. Observam-se pequenos aglomerados que sugerem a presença de caulinita.

Através da micrografia da amostra Chocolate (Figura 4.8), observa-se aspecto típico de argilas do grupo da esmectita, com partículas de perfil irregular, com contornos mal definidos e grande tendência ao enrolamento devido a pequena espessura das placas examinadas, além de elevada tendência para aglomeração em virtude do desbalanceamento de cargas.

Através da micrografia da amostra Verde-lodo (Figura 4.9), observa-se aspecto típico de argilas do grupo da esmectita, com partículas de perfil irregular, com contornos mal definidos e grande tendência ao enrolamento devido a pequena espessura das placas examinadas, além de elevada tendência para aglomeração em virtude do desbalanceamento de cargas.

Observam-se também partículas de perfil hexagonal, evidenciando a presença de caulinita.

Através da micrografia da amostra Dolomil (Figura 4.10), observa-se aspecto típico de argilas do grupo da esmectita, com partículas de perfil irregular, com contornos mal definidos e grande tendência ao enrolamento devido a pequena espessura das placas examinadas, além de elevada tendência para aglomeração em virtude do desbalanceamento de cargas. Observam-se também pequenas partículas de perfil hexagonal, sugerindo a presença de caulinita.

Através da micrografia da amostra Fungel (Figura 4.11), observa-se aspecto típico de argilas do grupo da esmectita, com partículas de perfil irregular, com contornos mal definidos e tendência ao enrolamento devido a pequena espessura das placas examinadas, além de elevada tendência para aglomeração em virtude do desbalanceamento de cargas. Observam-se também pequenas partículas de perfil hexagonal e ripiformes, indicando a presença de caulinita e illita.

Através da micrografia da amostra Brasgel (Figura 4.12), observa-se aspecto típico de argilas do grupo da esmectita, com partículas de perfil irregular, com contornos mal definidos e grande tendência ao enrolamento devido a pequena espessura das placas examinadas, além de elevada tendência para aglomeração em virtude do desbalanceamento de cargas.

Através da micrografia da amostra Brasgel PA, (Figura 4.13) observa-se aspecto típico de argilas do grupo da esmectita, com partículas de perfil irregular, com contornos mal definidos e grande tendência ao enrolamento devido a pequena espessura das placas examinadas, além de elevada tendência para agregação em virtude do desbalanceamento de cargas.

As micrografias das amostras naturais e industrializadas apresentam fundo difuso causado pela dispersão de aglomerados de pequena espessura. Em algumas áreas das fotos, são observados aglomerados espessos e opacos ao feixe eletrônico.

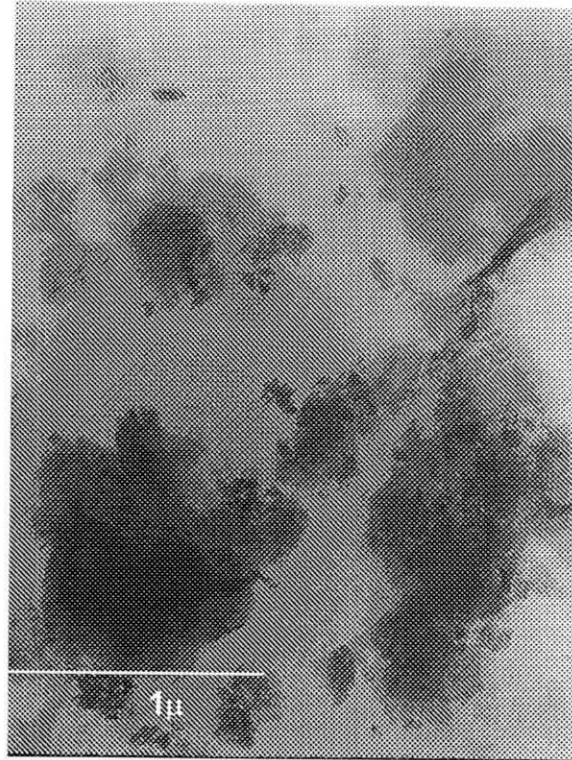


Figura 4.7: Micrografia da amostra de argila natural Bofe.

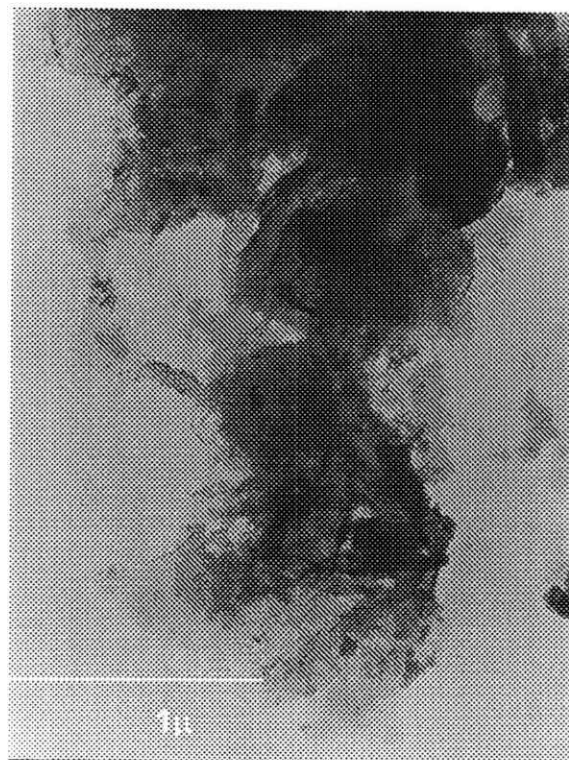


Figura 4.8: Micrografia da amostra de argila natural Chocolate.

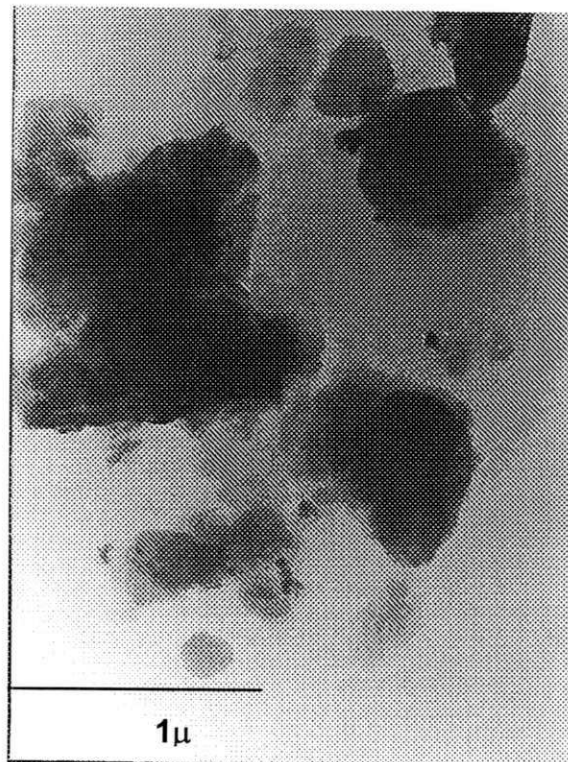


Figura 4.9: Micrografia da amostra de argila natural Verde-Iodo.

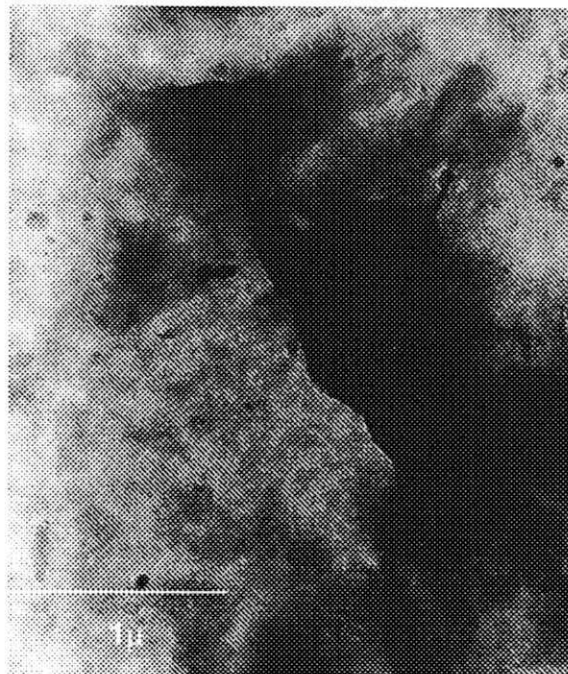


Figura 4.10: Micrografia da amostra de argila industrializada Dolomil.

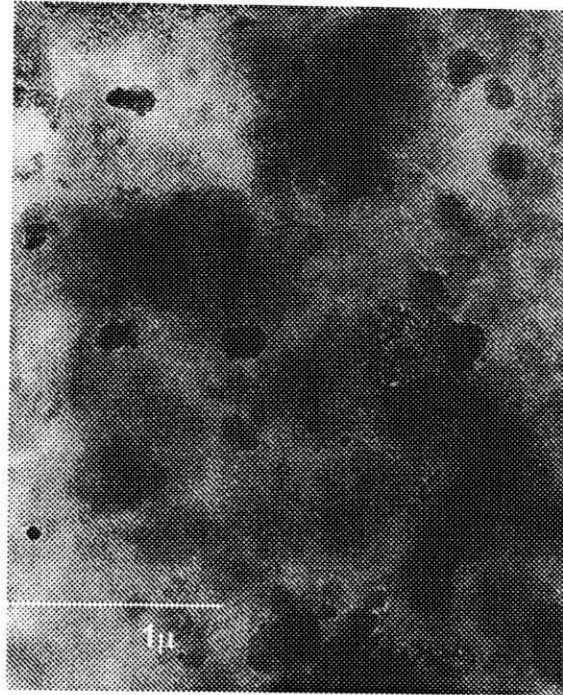


Figura 4.11: Micrografia da amostra de argila industrializada Fungel.

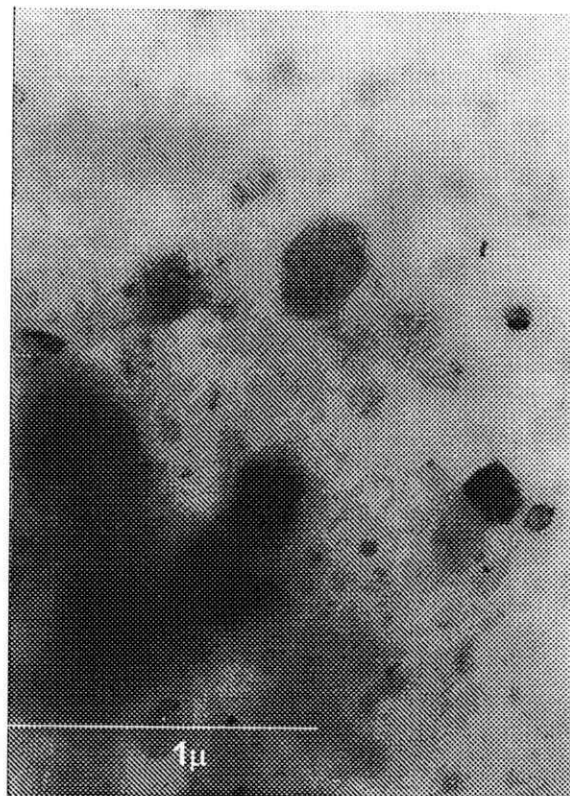


Figura 4.12: Micrografia da amostra de argila industrializada Brasgel.

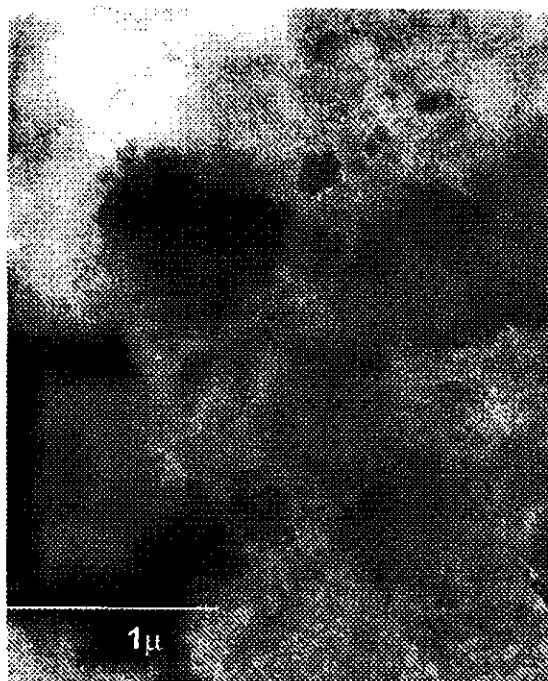


Figura 4.13: Micrografia da amostra de argila industrializada Brasgel PA.

Em resumo, as amostras estudadas apresentam micrografias típicas de argilas do grupo da esmectita, com partículas de perfil irregular, com contornos mal definidos e grande tendência ao enrolamento. As amostras Bofe e Dolomil apresentam aglomerados que sugerem a presença de caulinita, enquanto que nas amostras Verde-lodo e Fungel são observadas partículas de perfil hexagonal característico da presença desse argilomineral, confirmando os dados obtidos através da difração de raios-X. A amostra Fungel apresenta ainda partículas de perfil ripiformes, características da presença de illita, confirmando os dados obtidos através da difração de raios-X.

Comparando a caracterização mineralógica das amostras de argilas bentoníticas naturais apresentada anteriormente com a obtida em estudos realizados por Souza Santos (1968) quando da descoberta das argilas de Boa Vista, PB, observa-se que embora as amostras apresentem composição mineralógica semelhante, com predominância de argilominerais do grupo da esmectita, a composição química é bastante diferente. A argila Verde-lodo, por exemplo, apresentou teor de óxido de potássio (K_2O) de 1,99 %, teor várias vezes superior ao apresentado pelas argilas de Boa Vista, PB denominadas de

Nº 9 (argila de cor cinza) (0,52 %) e de Média (0,55 %) (Tabela 4.6), quando da sua descoberta (Souza Santos, 1968). Os óxidos de cálcio (CaO), magnésio (MgO) e sódio (NaO) das argilas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-Iodo) também diferem dos apresentados pelas argilas estudadas por Souza Santos há aproximadamente 40 anos; as argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo apresentaram apenas traços de CaO e teor médio de NaO de 1,30 %, enquanto que a amostra Média apresentava 0,52 % de CaO e 0,61 % de NaO. Para o MgO, a diferença observada é ainda maior; o teor de MgO apresentado pela amostra Média era da ordem de 3,50 %, enquanto que nas argilas estudadas neste trabalho foram encontrados apenas traços.

4.11 Conclusões Parciais

Neste capítulo foi apresentada a caracterização física e mineralógica das amostras de argilas naturais e industrializadas e concluiu-se que:

- i) as argilas apresentam teor de umidade e grau de finura de acordo com a especificação da Petrobras (1998) para uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração à base de água;
- ii) as argilas apresentam massa específica real, CT, área específica e composição química típicos de argilas bentoníticas;
- iii) as argilas Bofe, Chocolate, Verde-Iodo, Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA são amostras de argilas bentoníticas com argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmoriloníticos ou membros da série nontronita-beidelita, e com presença do mineral quartzo. A amostra Verde-Iodo apresentou ainda caulinita, enquanto que a Fungel apresentou caulinita e illita e
- iv) através do estudo comparativo entre a composição mineralógica das argilas estudadas neste trabalho com a das argilas estudadas por Souza Santos (1968), pode-se concluir que as argilas atualmente disponíveis para exploração apresentam composição química diferente da apresentada pelas argilas quando da descoberta das ocorrências de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB há aproximadamente 40 anos.

Capítulo 5

Comportamento Reológico

5.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através do estudo reológico das dispersões preparadas com as amostras de argilas bentoníticas naturais, tratadas com Na_2CO_3 , e industrializadas. No final, são apresentadas as conclusões parciais.

5.2 Argilas Naturais

Na Tabela 5.1 e na Figura 5.1, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com as amostras de argilas bentoníticas naturais aditivadas com solução concentrada de carbonato de sódio (Na_2CO_3) nos teores de 75, 100, 125, 150 e 175 meq/100 g de argila seca, para a argila Bofe e nos teores de 50, 75, 100, 125 e 150 meq/100 g de argila seca, para as argilas Chocolate e Verde-lodo.

As dispersões preparadas com a amostra Bofe, aditivada com solução concentrada de Na_2CO_3 , apresentaram VA variando de 7,1 cP para o teor de 75 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca a 12,5 cP, para o teor de 150 meq/100 g de argila seca; para VP a variação foi de 4,0 cP a 4,8 cP, para os teores de 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca e 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, respectivamente, e para VF a variação foi de 17,7 mL para o teor de 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca a 18,8 mL, para o teor de 75 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca. Os valores de pH variaram entre 9,9 e 10,3, para os teores de 75 e 175 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, respectivamente.

Mediante a análise dos resultados, observa-se que, com o aumento no teor de Na_2CO_3 , as dispersões da amostra Bofe apresentaram maiores valores de VA e VP, atingindo valores máximos em 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de

argila seca. Para VF, comportamento inverso foi observado; menores valores de VF foram obtidos com o aumento no teor de Na_2CO_3 , atingindo um mínimo de 17,7 mL, também em 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. Este comportamento mostra a capacidade desta argila em transformar-se em sódica, bem como que o teor considerado ótimo de Na_2CO_3 para esta transformação é de 150 meq/100 g de argila seca.

Comparando os resultados apresentados pelas dispersões preparadas com a amostra Bofe com as especificações da Petrobras (1998), observa-se que os valores obtidos para VA, nos cinco teores de Na_2CO_3 estudados, foram inferiores ao mínimo exigido, que é de 15,0 cP. Os valores obtidos para VP, encontram-se de acordo com os padrões especificados, contudo muito próximos de 4,0 cP, valor mínimo exigido. Para VF, apenas os valores obtidos nas dispersões aditivadas com 150 meq de de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 175 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca encontram-se abaixo do valor máximo permitido que é de 18,0 mL. Em relação aos valores de pH, todos os resultados obtidos foram iguais ou inferiores ao valor máximo estabelecido (10,0), com exceção das dispersões aditivadas com 175 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca que apresentaram pH igual a 10,3.

Em resumo, os resultados acima apresentados mostram que o teor "ótimo" de Na_2CO_3 para transformação da argila Bofe, naturalmente policatiónica, em sódica é de 150 meq/100 g de argila seca. É importante ressaltar, que embora este seja o teor que conduza a melhores valores representativos das propriedades reológicas, as dispersões não satisfazem por completo as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água doce e argila.

As dispersões preparadas com a amostra Chocolate, aditivada com solução concentrada de Na_2CO_3 , apresentaram VA variando de 13,6 cP a 21,5 cP, para os teores de 50 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, respectivamente; para VP a variação foi de 1,3 cP, para o teor de 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, a 3,8 cP, para os teores de 50 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, e para VF, a variação foi de 15,3 mL, para o teor de 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, a 16,5 mL, para os teores de 50 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g

de argila seca. Os valores encontrados para o pH foram praticamente constantes, variando entre 9,0, para o teor de 50 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 10,0 para os teores de 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, 125 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca.

Mediante a análise dos resultados, observa-se que com o aumento no teor de Na_2CO_3 , as dispersões da amostra Chocolate apresentaram acréscimos nos valores de VA, enquanto que para os valores de VP, comportamento inverso foi observado, ou seja, com o aumento no teor do aditivo primário tem-se diminuição em VP. Para VF, observa-se que o aumento no teor de aditivo conduziu as dispersões a menores valores, atingindo um mínimo de 15,3 mL em 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. Estes resultados mostram que para teores de Na_2CO_3 acima de 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, as dispersões apresentam-se no estado floculado-gel, com elevados valores de VA e valores muito baixos, próximos da unidade, de VP. Embora o estado floculado-gel conduza a dispersão a apresentar elevado volume de filtrado, nas dispersões estudadas, o VF foi sempre abaixo de 18,0 mL, máximo estabelecido pela especificação da Petrobras (1998). Este comportamento revela que a argila Chocolate apresenta capacidade de transformar-se em sódica, e que o teor considerado "ótimo" de Na_2CO_3 para esta transformação é de 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca.

Comparando os resultados apresentados pelas dispersões preparadas com a amostra Chocolate com as especificações da Petrobras (1998), observa-se que os valores obtidos para VA foram superiores ao mínimo exigido, que é de 15,0 cP, com exceção das dispersões aditivadas com 50 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. Os valores obtidos para VP encontram-se abaixo dos padrões especificados, sendo os obtidos quando da aditivação com 50 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca (3,8 cP) próximos de 4,0 cP, valor mínimo exigido. Para VF, todos os valores apresentados pelas dispersões aditivadas nos cinco diferentes teores de Na_2CO_3 foram inferiores ao máximo permitido, que é de 18,0 mL. Em relação aos valores de pH, todos os resultados obtidos foram bastante próximos a 10,0, valor máximo especificado.

Em resumo, os resultados mostram que o teor "ótimo" de Na_2CO_3 para transformação da argila Chocolate, naturalmente policatiônica, em sódica é de 75 meq/100 g de argila seca. É importante ressaltar, que embora este seja o teor que conduza a melhores valores representativos das propriedades reológicas, VA e VP, e VF, as dispersões não satisfazem por completo as normas vigentes para fluidos de perfuração à base de água doce e argila.

Tabela 5.1: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões das argilas naturais aditivadas com solução concentrada de Na_2CO_3 em diferentes teores.

Amostras	Teores de Na_2CO_3 (meq/100g de argila seca)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Bofe	0	1,5	1,5	64,5	8,2
	75	7,1	4,3	18,8	9,9
	100	8,1	4,5	18,5	10,0
	125	10,0	4,0	18,5	10,0
	150	12,5	4,8	17,7	10,0
	175	8,3	4,3	17,8	10,3
Chocolate	0	2,0	1,5	62,5	7,0
	50	13,6	3,8	16,5	9,5
	75	18,5	3,8	16,0	9,9
	100	19,6	3,0	15,3	10,0
	125	18,8	2,3	15,8	10,0
	150	21,5	1,3	16,5	10,0
Verde-lodo	0	1,3	1,5	65,5	7,5
	50	9,5	4,0	21,8	10,0
	75	12,9	2,0	22,5	10,1
	100	16,9	1,5	22,0	10,2
	125	18,9	1,3	23,5	10,2
	150	20,4	1,0	23,8	10,0
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		$\geq 15,0$	$\geq 4,0$	$\leq 18,0$	$\leq 10,0$

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

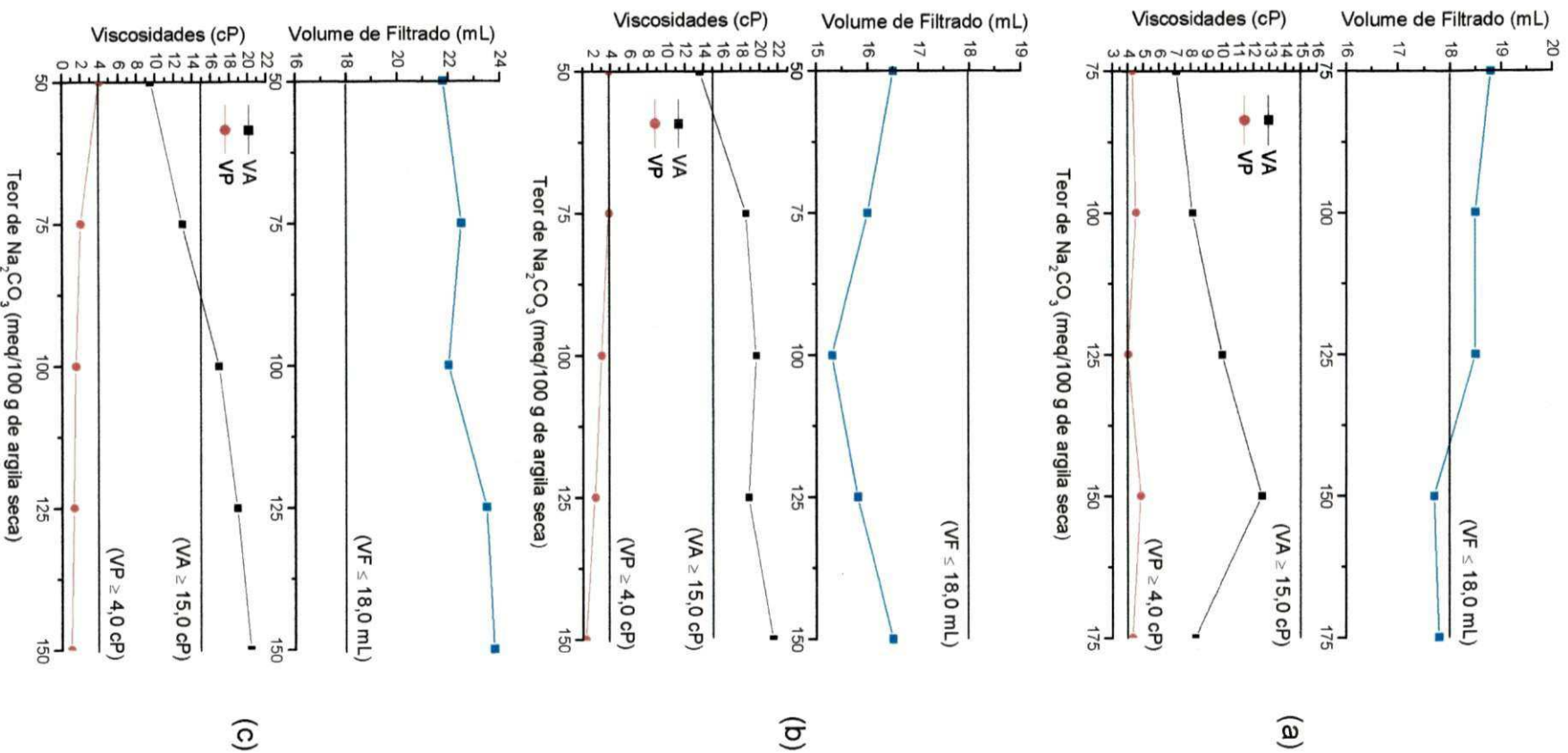


Figura 5.1: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas naturais (a) Bofe, (b) Chocolate e (c) Verde-lodo, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de Na₂CO₃.

As dispersões preparadas com a amostra Verde-lodo, aditivada com solução concentrada de Na_2CO_3 , apresentaram VA variando de 9,5 cP a 20,4 cP, para os teores de 50 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, respectivamente; para VP, a variação foi de 1,0 cP, para o teor de 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, a 4,0 cP, para o teor de 50 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, e para VF, a variação foi de 21,8 mL, para o teor de 50 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, a 23,8 mL, para o teor de 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. Os valores de pH foram praticamente constantes, variando entre 10,0, para o teores de 50 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 10,2 para os teores de 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 125 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca.

Mediante a análise dos resultados, observa-se que com o aumento no teor de Na_2CO_3 , as dispersões da amostra Verde-lodo apresentaram acréscimos nos valores de VA, enquanto que para os valores de VP, comportamento inverso é observado, ou seja, com o aumento no teor do aditivo primário tem-se diminuição de VP. Para VF, observa-se que o aumento no teor de aditivo conduziu as dispersões a menores valores, atingindo valor mínimo de 22,0 mL em 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. Estes resultados mostram que para teores de Na_2CO_3 acima de 75 meq/100 g de argila seca, as dispersões apresentam-se no estado floculado-gel, com elevados valores de VA e valores de VP muito baixos, próximos de 1,0 cP. Ao contrário das dispersões preparadas com a amostra Chocolate, discutida anteriormente, o estado floculado-gel conduziu as dispersões a elevados valores de VF. Este comportamento mostra que a argila Verde-lodo apresenta capacidade limitada de transformar-se em sódica, bem como que o teor considerado "ótimo" de Na_2CO_3 para esta transformação é de 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca.

Comparando os resultados apresentados pelas dispersões preparadas com a amostra Verde-lodo com as especificações da Petrobras (1998), observa-se que os valores obtidos para VA foram superiores ao mínimo exigido, que é de 15,0 cP, apenas para as dispersões aditivadas com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, 125 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. Os valores obtidos para VP

encontram-se abaixo dos padrões especificados, com exceção das dispersões aditivadas com 50 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca que apresentou valor igual a 4,0 cP, mínimo exigido. Para VF, todos os valores apresentados pelas dispersões aditivadas nos cinco diferentes teores de Na_2CO_3 foram superiores ao máximo permitido, que é de 18,0 mL. Em relação aos valores de pH, todos os resultados obtidos encontram-se bastante próximos a 10,0, valor máximo estabelecido.

Em resumo, os resultados acima apresentados mostram que não há um teor ótimo de Na_2CO_3 para transformação da argila Verde-lodo, naturalmente policatiónica, em sódica, pois a baixos teores de aditivo primário as dispersões apresentam baixos valores de VA, bem como para teores mais altos, as dispersões apresentam estado floculado-gel. Desta forma, foi escolhido como o melhor teor 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, por apresentar VA acima de 15,0 cP, mínimo especificado pela Petrobras (1998).

Na Tabela 5.2, estão apresentados os resultados de VA, VP, VF e pH das dispersões preparadas com as amostras Bofe, Chocolate e Verde-lodo aditivadas com solução concentrada de carbonato de sódio (Na_2CO_3) nos teores considerados "ótimos".

Tabela 5.2: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões de argilas naturais na forma sódica.

Amostras	Teor de Na_2CO_3 (meq/100g de Argila Seca)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Bofe	150	12,5	4,8	17,7	10,0
Chocolate	75	18,5	3,8	16,0	9,9
Verde-lodo	100	16,9	1,5	22,0	10,2
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		$\geq 15,0$	$\geq 4,0$	$\leq 18,0$	$\leq 10,0$

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

Uma análise conjunta dos resultados acima apresentados mostra que as argilas naturais estudadas, quando aditivadas com solução concentrada de Na_2CO_3 , transformam-se parcialmente em sódicas, com valores de VA, VP e VF que não satisfazem as especificações da Petrobras (1998) para uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração à base de água. As causas para este comportamento são, provavelmente, presença de compostos solúveis nas dispersões, como bicarbonatos de cálcio e magnésio, presença de

minerais ou argilominerais não montmoriloníticos na argila, como comprovados através da caracterização mineralógica, apresentada no Capítulo 4 deste trabalho. Os bicarbonatos apresentam elevada solubilidade e, quando em solução, dissociam-se liberando os cátions cálcio e magnésio, tornando-os aptos a ocuparem novamente suas posições de troca nas superfícies das partículas de argila. Para a argila Verde-lodo, as condições de secagem utilizadas na preparação das amostras devem também ser consideradas como fatores que poderão ter influenciado em seu baixo rendimento reológico. Como mencionado no Capítulo 4, durante o processo de secagem, quando a água interlamelar é expulsa, argilas que apresentam óxido de potássio (K_2O) em teores apreciáveis, como na argila Verde-lodo, podem adquirir a estrutura cristalina próxima a da mica moscovita, o que dificulta a penetração de água entre as camadas, prejudicando a sua dispersão.

As dispersões preparadas com as argilas bentoníticas de Boa Vista, PB na sua forma natural, policatiônica, apresentam valores muito baixos de VA e VP e muito elevados de VF (Tabela 5.1), e sistemas floculados com separação de fases, com associações de partículas predominantemente do tipo face-a-face. Após tratamento com Na_2CO_3 , as argilas transformam-se parcialmente em sódicas e dependendo do tipo de argila, obtêm-se sistemas com diferentes graus de floculação. Para a argila Bofe, os resultados reológicos evidenciaram um estado parcialmente defloculado, independente do teor de solução concentrada de Na_2CO_3 utilizado. Este estado pode ser definido como um estado intermediário entre os estados defloculado e floculado, no qual as partículas de argila estão dispersas no meio líquido com poucas interações elétricas e de massa. Em outras palavras, as forças atrativas entre as partículas de argila, que promovem a sua aglomeração, foram parcialmente vencidas pelas forças repulsivas originárias da transformação da argila policatiônica em sódica.

Para as argilas Chocolate e Verde-lodo, estado semelhante é obtido apenas quando da aditivação com baixas concentrações de solução concentrada de Na_2CO_3 (50 meq/100 g de argila seca). Para concentrações de Na_2CO_3 superiores a 50 meq/100 g de argila seca, as dispersões apresentam-se com maior grau de floculação ou parcialmente floculado, definido como um

estado intermediário entre os estados floculado e defloculado, com valores de VA, VP e VF muito próximos ou de acordo com as especificações da Petrobras (1998) para uso em fluidos de perfuração à base de água. Neste estado estão presentes interações elétricas e de massa entre as partículas de argila, contudo a dispersão ou o fluido apresenta capacidade de escoamento, fluidez e tixotropia necessários para o desenvolvimento de suas funções durante a sondagem.

Para concentrações da ordem de 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca as dispersões das argilas Chocolate e Verde-lodo, respectivamente, apresentam-se no estado floculado-gel. Neste caso, a concentração de Na_2CO_3 é suficientemente alta e promove o aumento na intensidade das interações elétricas entre as partículas pela redução ou colapso da dupla camada difusa, bem como novas interações entre partículas, gerando uma estrutura do tipo castelo-de-cartas, na qual as interações presentes são do tipo face-a-aresta e aresta-a-aresta.

A partir desta análise, sugere-se uma classificação, apresentada na Tabela 5.3, quanto aos estados desenvolvidos pelas dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo em função do teor de solução concentrada de Na_2CO_3 . Para essa classificação foram analisados os resultados de VA e VP e a aparência das dispersões antes e após tratamento com Na_2CO_3 .

Tabela 5.3: Estados desenvolvidos pelas dispersões das argilas naturais antes e após tratamento com solução concentrada de Na_2CO_3 .

Amostras	Teor de Na_2CO_3 (meq/100 g de argila seca)	Estados
Bofe	0	Floculado com separação de fases
	75 a 175	Parcialmente defloculado
Chocolate	0	Floculado com separação de fases
	50	Parcialmente defloculado
	75	Parcialmente floculado
	100 a 150	Floculado-gel
Verde-lodo	0	Floculado com separação de fases
	50	Parcialmente defloculado
	75 a 150	Floculado-gel

5.3 Argilas Industrializadas

Na Tabela 5.4 e na Figura 5.2, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com as amostras de argilas bentoníticas industrializadas (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA).

As dispersões preparadas com as amostras de argilas industrializadas apresentaram VA variando de 6,6 cP, para a argila Fungel a 16,1 cP para a argila Brasgel PA. Para VP, a variação foi de 4,0 cP, para a Brasgel PA a 5,0 cP, para a Brasgel. Para VF, a variação foi de 20,5 mL, para as argilas Dolomil e Brasgel, a 16,3 mL, para a argila Brasgel PA. O pH variou entre 9,4, para a argila Fungel, a 9,9, para as argilas Dolomil e Brasgel PA.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 4.10 e na Figura 4.8, com as especificações da Petrobras (1998), observa-se que os valores de VA apresentados pelas dispersões preparadas com as argilas industrializadas foram inferiores ao mínimo exigido, que é de 15,0 cP, com exceção das dispersões preparadas com a amostra Brasgel PA, que apresentou VA de 16,1 cP. Os valores obtidos para VP, encontram-se de acordo dos padrões especificados, contudo muito próximos do mínimo exigido, que é de 4,0 cP; apenas as dispersões preparadas com a argila Brasgel apresentam VP superior ao mínimo em 25,0 %. Para VF, apenas as dispersões preparadas com a argila Brasgel PA apresentaram valor abaixo do máximo permitido, que é de 18,0 mL. Em relação aos valores de pH, todos os resultados obtidos foram bastante próximos a 10,0, valor máximo estabelecido.

Em resumo, entre as argilas industrializadas, apenas a Brasgel PA apresenta VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998), podendo ser utilizada como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Os produtos industrializados são misturas de diversas espécies de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, em proporções variadas que condicionam a sua aplicação. Além disso, as condições de processamento, como mistura, secagem, tratamento com Na_2CO_3 , moagem, etc., variam e

muito de empresa para empresa. Estes fatores justificam o comportamento reológico diferenciado para cada uma delas.

Tabela 5.4: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões das argilas industrializadas.

Amostras	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Dolomil	11,8	4,3	20,5	9,9
Fungel	6,6	4,3	18,3	9,4
Brasgel	8,3	5,0	20,5	9,8
Brasgel PA	16,1	4,0	16,3	9,9
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)	$\geq 15,0$	$\geq 4,0$	$\leq 18,0$	$\leq 10,0$

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

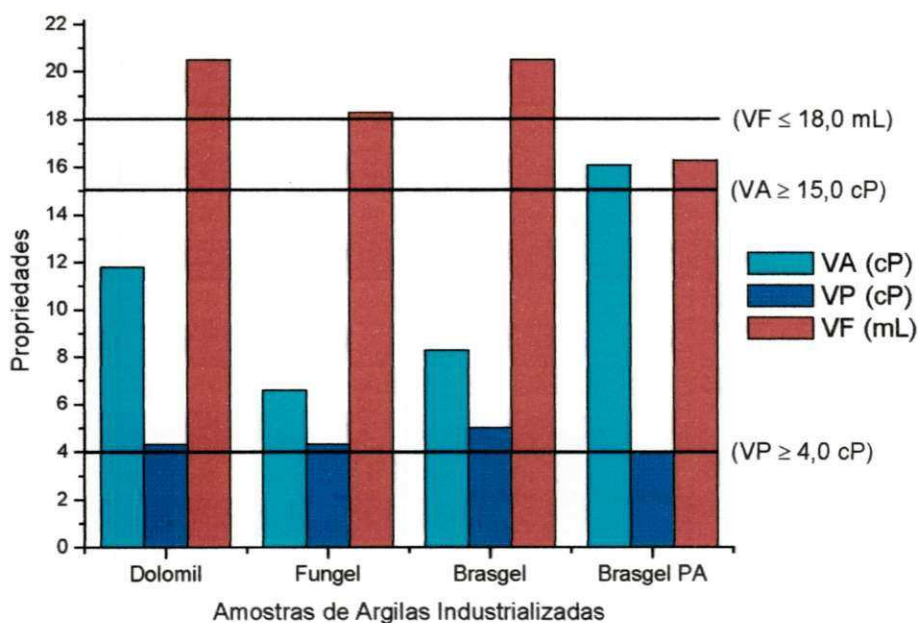


Figura 5.2: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas industrializadas.

5.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos através do estudo reológico das dispersões das argilas naturais tratadas com solução concentrada de Na_2CO_3 e das argilas industrializadas e concluiu-se que:

- i) após tratamento com solução concentrada de Na_2CO_3 , as argilas naturais transformam-se parcialmente em sódicas com propriedades reológicas que não satisfazem as especificações da Petrobras (1998) para uso em fluidos de perfuração à base de água, e dependendo do tipo de argila, obtêm-se sistemas com diferentes graus de floculação;
- ii) a argila Bofe tratada com teores entre 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, e as argilas Chocolate e Verde-lodo tratadas com 50 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca apresentam estado parcialmente defloculado;
- iii) a argila Chocolate tratada com 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca apresenta estado parcialmente floculado;
- iv) as argilas Chocolate e Verde-lodo tratadas com concentrações de Na_2CO_3 acima de 100 meq/100 g de argila e de 75 meq/100 g de argila seca, respectivamente, apresentam estado floculado-gel;
- v) o teor de solução concentrada de Na_2CO_3 que conduz aos melhores valores de VA, VP e VF é de 150 meq/100 g de argila seca para a amostra Bofe, 75 meq/100 g de argila seca para a amostra Chocolate e 100 meq/100 g de argila seca para a amostra Verde-lodo e
- vi) dentre as argilas industrializadas, apenas a Brasgel PA apresenta valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998), podendo ser utilizada com agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração à base de água.

Capítulo 6

Tratamento Térmico

6.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através do tratamento térmico das dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA. As argilas naturais na forma sódica são aditivadas com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca para a Bofe, 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca para a Chocolate e 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca para a Verde-lodo. No final, são apresentadas as conclusões parciais.

6.2 Argilas Naturais na Forma Sódica e Brasgel PA

Na Tabela 6.1 e nas Figuras 6.1 a 6.4, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA antes e após o tratamento térmico.

As dispersões preparadas com as amostras de argilas naturais na forma sódica após tratamento térmico apresentaram VA variando de: 5,3 cP, para a argila Bofe a 12,3 cP para a argila Chocolate. Para VP a variação foi de: 5,0 cP, para a Chocolate a 8,0 cP, para a Bofe e para a Brasgel PA. VF variou de 19,0 mL, para a argila Chocolate, a 24,0 mL, para a argila Bofe. O pH variou entre 9,5, para as argilas Chocolate e Brasgel PA, e 10,4, para a argila Bofe.

Comparando os resultados obtidos com as dispersões antes e após o tratamento térmico, observa-se aumento nos valores de VP e VF e diminuição nos valores de VA e pH. Esse comportamento mostra que o aquecimento conduziu as dispersões a mudanças de estado de floculação/defloculação. Para a argila Bofe, observa-se mudança do estado parcialmente defloculado para um estado de maior defloculação, caracterizado principalmente pela

diminuição nos valores de VA. Para as argilas Chocolate e Brasgel PA, observa-se mudança do estado parcialmente floculado para um estado parcialmente defloculado, enquanto que, para a argila Verde-lodo, observa-se mudança do estado floculado-gel para o estado parcialmente defloculado, caracterizados por acréscimos nos valores de VP e de VF e queda nos valores de VA. As dispersões preparadas com as argilas Chocolate e Brasgel PA apresentaram valores de VP 100,0 % superior após o aquecimento, enquanto que nas dispersões preparadas com a argila Verde-lodo o aumento foi de 320,0 %.

Tabela 6.1: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões das argilas naturais na forma sódica* e da argila industrializada Brasgel PA antes e após tratamento térmico.

Amostras	VA (cP)		VP (cP)		VF (mL)		pH	
	STT	ATT	STT	ATT	STT	ATT	STT	ATT
Bofe	12,5	5,3	4,8	5,0	17,7	24,0	10,0	10,4
Chocolate	18,5	12,3	3,8	8,0	16,0	19,0	9,9	9,5
Verde-lodo	16,9	10,4	1,5	4,8	22,0	26,3	10,2	10,1
Brasgel PA	16,1	11,1	4,0	8,0	16,3	20,5	9,9	9,5
Especificação								
N-2604	≥15,0	-	≥ 4,0	-	≤18,0	-	≤10,0	-

(Petrobras, 1998)

* Bofe - 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca; Chocolate - 75 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca e Verde-lodo - 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca.

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica; VF - volume de filtrado; STT - sem tratamento térmico e ATT - após tratamento térmico.

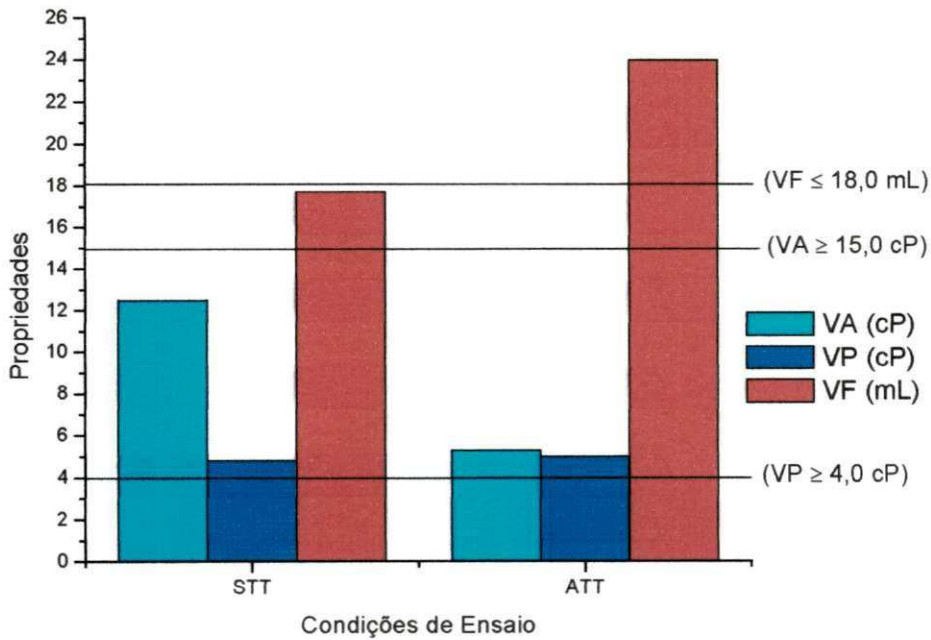


Figura 6.1: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe tratada com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca antes (STT) e após tratamento térmico (ATT).

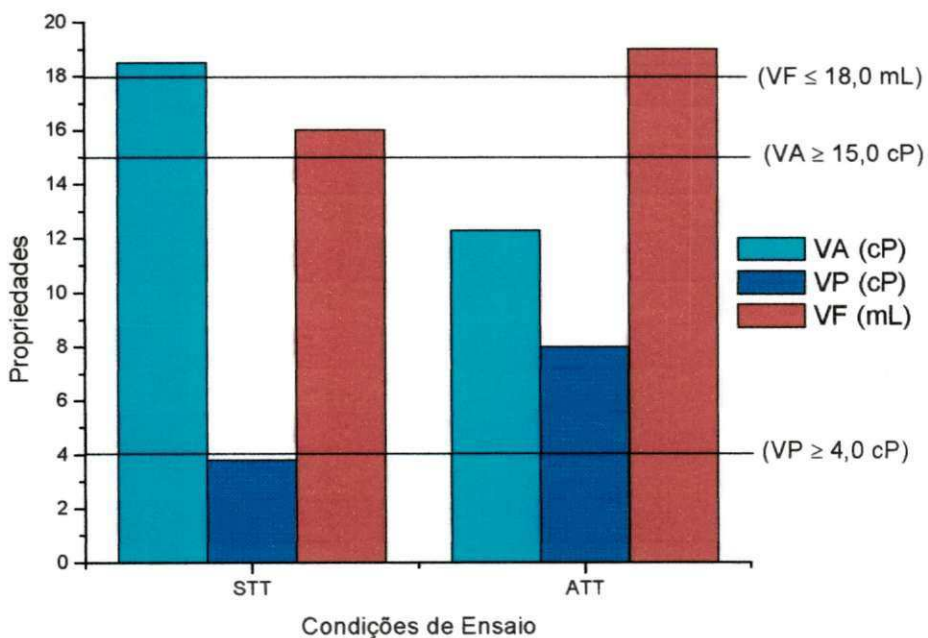


Figura 6.2: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate tratada com 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca antes (STT) e após tratamento térmico (ATT).

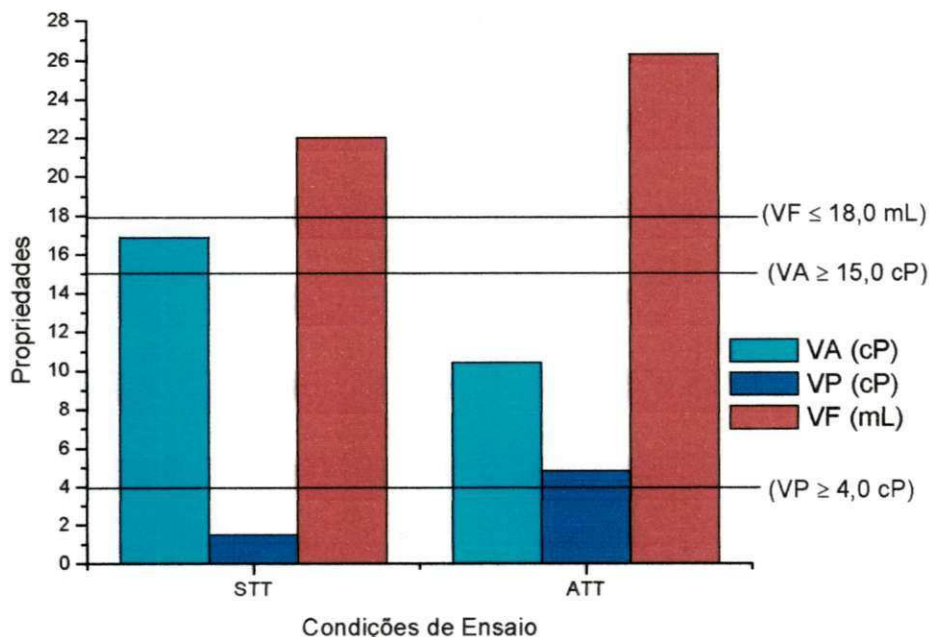


Figura 6.3: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo tratada com 100 meq de Na₂CO₃/100 g de argila seca antes (STT) e após tratamento térmico (ATT).

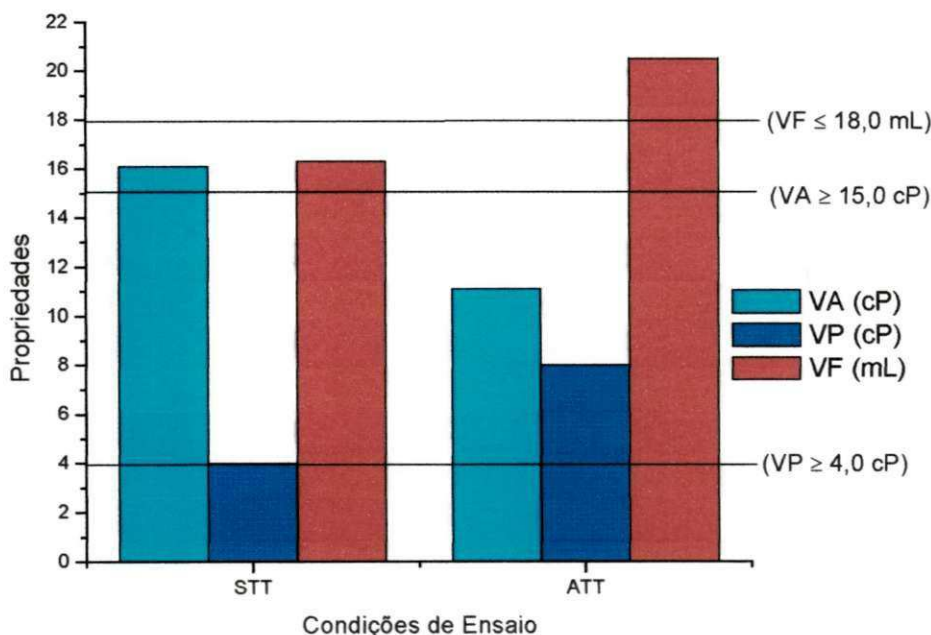


Figura 6.4: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA antes (STT) e após tratamento térmico (ATT).

As Figuras 6.5 a 6.8, apresentam os reogramas obtidos para as dispersões estudadas antes e após o tratamento térmico. As curvas mostram o comportamento das dispersões descrito anteriormente. Para todas as amostras estudadas, observou-se o deslocamento das curvas no sentido da defloculação, ou seja, o aquecimento das dispersões, a temperatura de ebulição, reduziu os valores de VA e do limite de escoamento* (LE). Além do deslocamento, observou-se também uma maior inclinação das curvas, ou seja, aumento nos valores de VP. A variação do LE não necessariamente é acompanhada pela mudança na VP, como foi observado nas dispersões preparadas com a argila Bofe. Neste caso, o sistema apresentou diminuição marcante do LE, mantendo praticamente constante a VP. Nas dispersões preparadas com as argilas Chocolate, Verde-lodo e Brasgel PA, observa-se variação significativa tanto no LE quanto na VP. De acordo com Van Olphen (1977), este comportamento é característico de sistemas com mudança do estado de floculação para o estado de defloculação.

Como conseqüência do tratamento térmico, verifica-se ainda a diminuição expressiva nos valores de VA das dispersões estudadas, podendo este parâmetro ser também indicativo da mudança do estado de floculação/defloculação. A viscosidade aparente de um fluido não-newtoniano é, por definição, a viscosidade do fluido como se este apresentasse comportamento newtoniano, sendo obtida, através do reograma, pela união de um ponto qualquer da curva à origem. A interseção desta reta com outra vertical a 300 rpm é a viscosidade aparente. Vale ressaltar que esta viscosidade varia de acordo com a tensão de cisalhamento (velocidade de rotação) aplicada.

Logo, o tratamento térmico conduziu as dispersões de argila a mudanças do estado de floculação/defloculação, caracterizadas pela queda nos valores de LE e de VA e acréscimos nos valores de VP. Outra importante constatação é que a análise dos reogramas das dispersões de argilas bentoníticas conduziu a uma melhor e mais clara visualização dos fenômenos envolvidos quando da sua mudança do estado de floculação/defloculação.

*Foi introduzida neste capítulo a variável limite de escoamento (LE) objetivando uma melhor visualização da mudança do estado de floculação/defloculação das dispersões de argilas bentoníticas após tratamento térmico.

O acréscimo nos valores de VF e a diminuição nos valores de VA devem-se provavelmente à perda de rigidez entre as moléculas de água e as partículas de argila proveniente do aquecimento, ou seja, com o aquecimento as moléculas de água tornam-se frouxamente ligadas às partículas de argila, aumentando a quantidade de água livre no sistema e, conseqüentemente, tornando a dispersão menos viscosa e com maior perda de filtrado. Decorrente deste fenômeno tem-se o aumento em VP, que por sua vez é função da interação entre as partículas de argila. Com a perda de rigidez entre as moléculas de água e estas partículas, ocorre a diminuição da hidrosfera e aumento da interação entre as partículas sólidas, traduzindo-se em maiores valores de VP.

Segundo Valenzuela Díaz et al. (1992a), o aquecimento de dispersões de argilas bentoníticas à temperatura de ebulição provoca aumento nas viscosidades aparente e plástica das dispersões, em virtude da maior delaminação das camadas da argila e da perda de rigidez da rede água sólida-cátions que circundam as partículas dos argilominerais.

Associado a estes fenômenos tem-se ainda, como efeito da temperatura, a eliminação de bicarbonatos de cálcio e magnésio presentes na dispersão (Lira, 1988). Este fenômeno foi observado através dos valores de pH das dispersões, que após aquecimento apresentaram leve queda, com exceção das dispersões preparadas com a argila Bofe.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que o tratamento térmico, à temperatura de ebulição, confere as dispersões de argilas bentoníticas provenientes de Boa Vista, PB mudanças do estado de floculação/defloculação, contudo com comportamento reológico que não atende as especificações da Petrobras (1998) para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água.

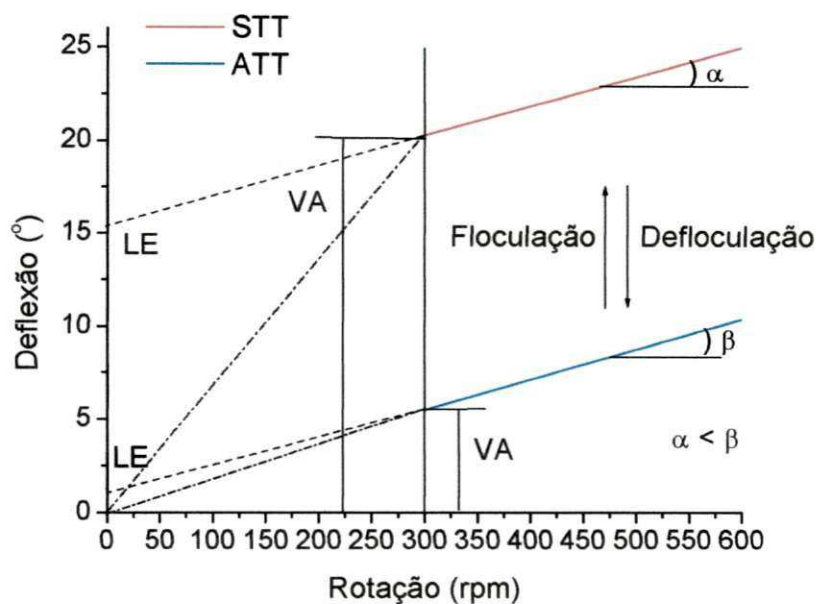


Figura 6.5: Reograma das dispersões da argila Bofe tratada com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca antes (STT) e após (ATT) tratamento térmico.

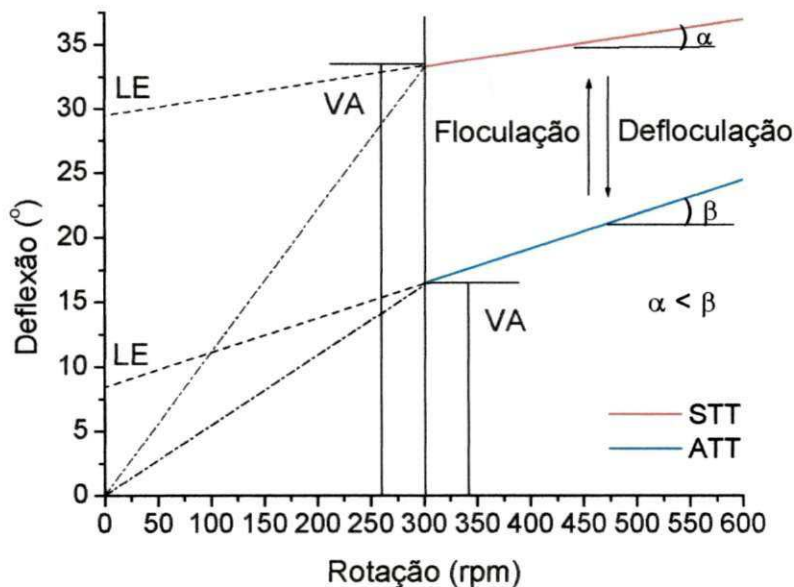


Figura 6.6: Reograma das dispersões da argila Chocolate tratada com 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca antes (STT) e após (ATT) tratamento térmico.

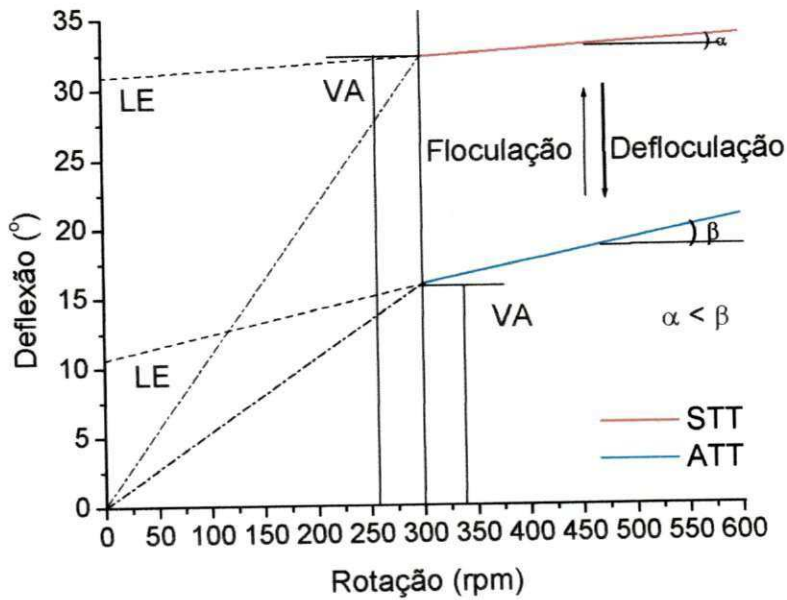


Figura 6.7: Reograma das sispersões da argila Verde-lodo tratada com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca antes (STT) e após (ATT) tratamento térmico.

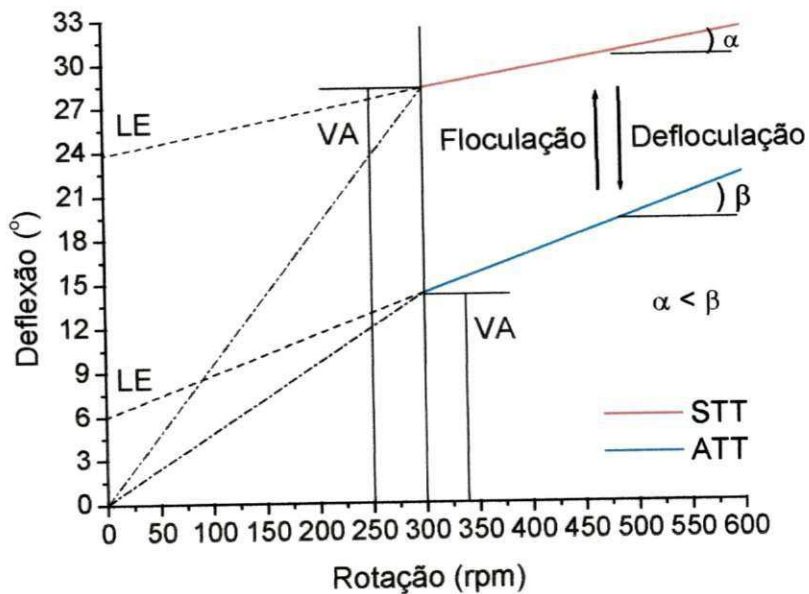


Figura 6.8: Reograma das dispersões da argila Brasgel PA antes (STT) e após (ATT) tratamento térmico.

6.3 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos através do tratamento térmico, à temperatura de ebulição, das dispersões de argilas bentoníticas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA, e conclui-se que:

- i) o aquecimento provocou aumento expressivo nos valores de VP e VF, e queda nos valores de VA e LE das dispersões estudadas;
- ii) o aquecimento conduziu as dispersões a mudanças do estado de floculação/defloculação;
- iii) a mudança do estado de floculação/defloculação decorrente do tratamento térmico é melhor visualizada através da análise de reogramas e
- iv) após o aquecimento, as dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate, Verde-lodo e Brasgel PA apresentaram VP acima do mínimo especificado pela Petrobras (1998).

Capítulo 7

Diálise

7.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da diálise das dispersões das argilas naturais na forma sódica e das argilas industrializadas contra água deionizada. As argilas naturais na forma sódica são aditivadas com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca para a Bofe, 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca para a Chocolate e 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca para a Verde-Iodo. No final, são apresentadas as conclusões parciais.

7.2 Avaliação dos Tipos de Papel Celofane

Na Tabela 7.1 e na Figura 7.1, e na Tabela 7.2, estão apresentados, respectivamente, os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), do volume de filtrado (VF) e da variação de peso das dispersões da amostra industrializada Fungel antes e após diálise utilizando como membrana os quatro diferentes tipos de papel celofane, PT (permeável à água), MSAT (impermeável à umidade e termosoldável em ambas as faces), MSATL (semi-impermeável com uma face termosoldável) e MATL (semi-impermeável e não termosoldável).

Através dos resultados observa-se que as dispersões da amostra Fungel quando dialisadas com os papéis celofane PT, MSATL e MATL apresentaram valores de VA e VP inferiores aos obtidos para as dispersões dialisadas com o papel MSAT, bem como aos obtidos para as dispersões não dialisadas. Esta diminuição nos valores de VA e VP deve-se à diluição sofrida pela dispersão, ou seja, aumento no volume de água da dispersão proveniente da água utilizada no processo de diálise, buscando um equilíbrio isotônico (igualdade de pressões osmóticas), como mostram os dados apresentados na Tabela 7.2. Os

aumentos no peso das dispersões foram de, aproximadamente, 85,0 g, 93,0 g e 100,0 g, para os papéis PT, MSATL e MATL, respectivamente, comprovando a elevada permeabilidade à água desses papéis. As dispersões dialisadas com o papel MSAT apresentaram aumento de apenas 5,0 g, ou seja, 1,0 % do total de água utilizado no preparo das dispersões, sendo considerado desprezível. Desta forma, os papéis celofane PT, MSATL e MATL são altamente permeáveis à água, sendo inadequados ao uso como membranas celulósicas.

Tabela 7.1: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da amostra Fungel não dialisadas e dialisadas com diferentes tipos de papel celofane.

Papéis celofane	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
PT	2,8	2,5	19,0	8,9
MSAT	7,5	4,0	18,5	8,8
MSATL	2,8	3,0	15,5	8,8
MATL	2,5	2,5	15,5	8,7
Fungel não dialisada	6,6	4,3	18,3	9,4
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)	$\geq 15,0$	$\geq 4,0$	$\leq 18,0$	$\leq 10,0$

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

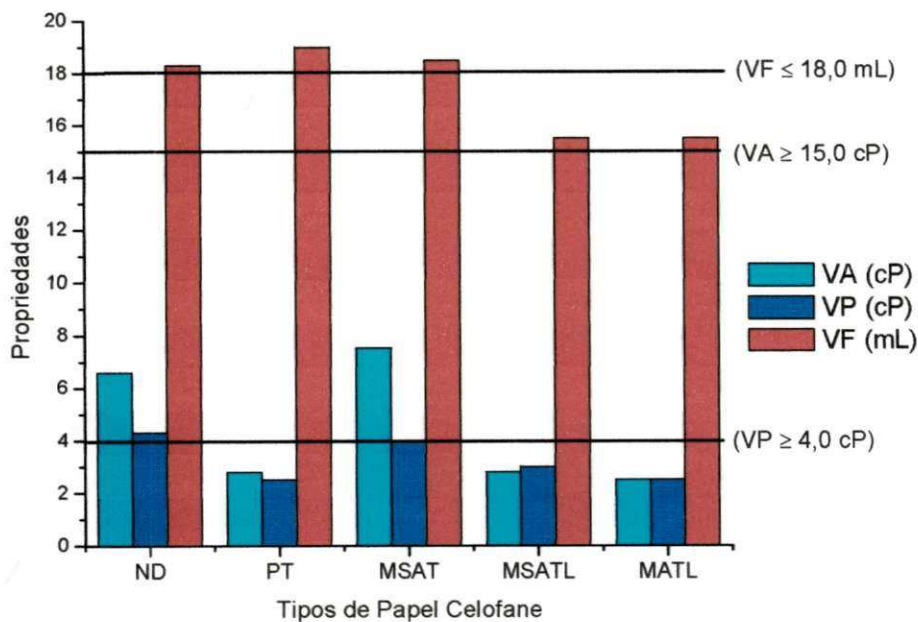


Figura 7.1: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Fungel não dialisadas (ND) e dialisadas em diferentes papéis celofane.

Tabela 7.2: Peso das dispersões preparadas com a amostra Fungel dialisadas com diferentes tipos de papel celofane.

Dias de diálise	Pesos das dispersões (g)*			
	PT	MSAT	MSATL	MATL
0	522,32	522,24	510,34	525,21
3	562,73	525,81	536,11	558,14
7	607,83	527,60	603,44	625,98
Variação de peso (g)	85,51	5,36	93,10	100,77

*Peso referente à dispersão mais o papel celofane.

Os valores obtidos para VF das dispersões dialisadas com os papéis MSATL e MATL foram inferiores (15,5 mL) aos obtidos com os papéis PT (19,0 mL) e MSAT (18,5 mL). Esta diminuição deve-se, provavelmente, à presença de uma fina camada de um aditivo polimérico usado durante o processamento destes papéis. Esse aditivo desprende-se do papel, quando em contato com a dispersão de argila, formando uma película no papel de filtro durante o ensaio para determinação do volume de filtrado, que, por sua vez, impediu a passagem da água, conduzindo a baixos valores de VF.

Os resultados das propriedades reológicas obtidos após a diálise com o papel MSAT foram praticamente semelhantes aos apresentados pela dispersão não dialisada, com pequeno aumento no valor de VA.

Através da Figura 7.1, observa-se que as dispersões da amostra Fungel, após o processo de diálise com os diferentes tipos de papéis, não apresentaram valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998).

Uma análise conjunta dos resultados mostra que dentre os papéis celofane estudados, o MSAT foi o que melhor se apresentou como membrana celulósica para uso no processo de diálise, sendo, portanto, escolhido para a realização do processo de diálise nas dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA apresentado a seguir, no item 7.3.

7.3 Argilas Naturais na Forma Sódica e Brasgel PA

Na Tabela 7.3 e nas Figuras 7.2 a 7.5, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e volume de filtrado (VF) das dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA antes e após diálise, utilizando como membrana o papel celofane MSAT.

As dispersões foram pesadas antes e após a diálise não havendo variações significativas em seus pesos.

Através dos resultados, observa-se que as dispersões preparadas com as amostras Bofe, Verde-lodo e Brasgel PA apresentaram menores valores de VA após diálise; comportamento inverso foi apresentado pelas dispersões da amostra Chocolate. Os valores de VP mantiveram-se praticamente constantes, enquanto que para VF, foram observados maiores valores após diálise para as dispersões preparadas com as amostras Bofe e Brasgel PA. Para as dispersões das amostras Chocolate e Verde-lodo, VF manteve-se praticamente inalterado.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 7.3 com as especificações da Petrobras (1998), observa-se que após diálise nenhuma das dispersões atendem os limites propostos.

Tabela 7.3: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões das argilas naturais na forma sódica* e da argila industrializada Brasgel PA antes e após diálise com o papel celofane MSAT.

Propriedades	Amostras							
	Bofe		Chocolate		Verde-lodo		Brasgel PA	
	ND	D	ND	D	ND	D	ND	D
VA (cP)	12,5	9,1	18,5	21,5	16,9	15,1	16,1	12,5
VP (cP)	4,8	5,0	3,8	3,5	1,5	2,0	4,0	3,8
VF (mL)	17,7	19,3	16,0	15,5	22,0	22,5	16,3	18,8
pH	10,0	10,0	9,9	9,3	10,2	9,8	9,9	8,6

Especificação N-2604 (Petrobras, 1998):

VA \geq 15,0 cP; VP \geq 4,0 cP; VF \leq 18,0 mL; pH \leq 10,0

* Bofe - 150 meq de Na₂CO₃/100 g de argila seca; Chocolate - 75 meq de Na₂CO₃/100 g de argila seca e Verde-lodo - 100 meq de Na₂CO₃/100 g de argila seca.

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica; VF - volume de filtrado; ND - não dialisadas e D - dialisadas.

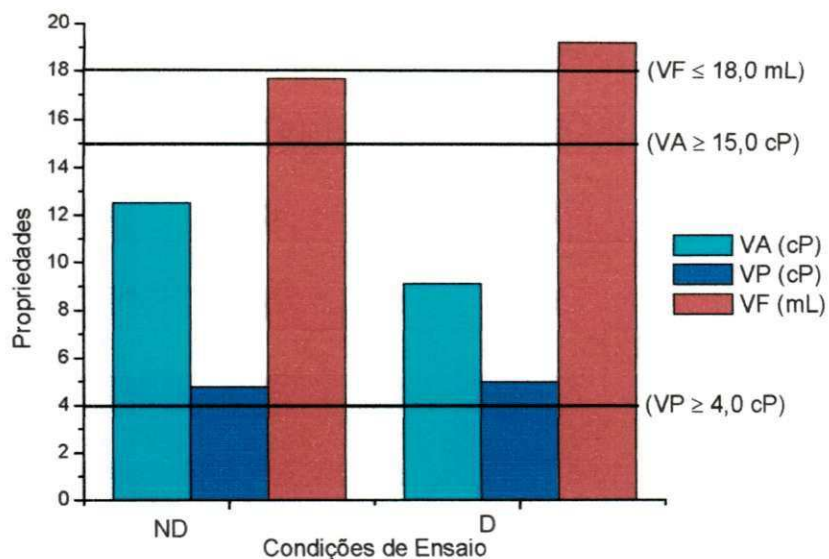


Figura 7.2: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe, tratada com 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, não dialisadas (ND) e dialisadas (D) com o papel celofane MSAT.

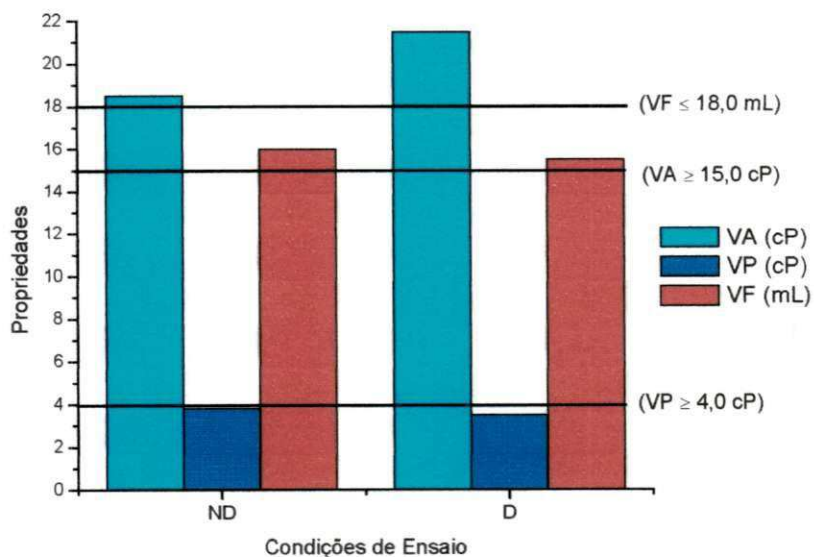


Figura 7.3: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate, tratada com 75 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, não dialisadas (ND) e dialisadas (D) com o papel celofane MSAT.

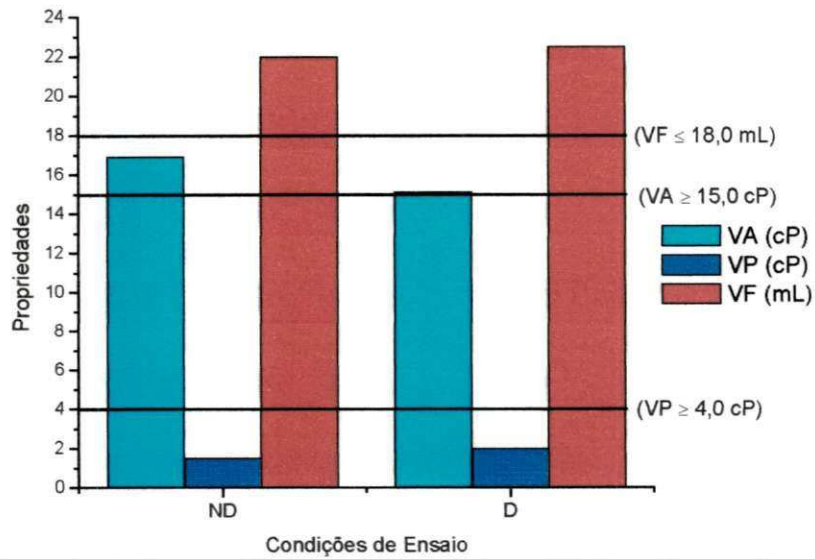


Figura 7.4: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo, tratada com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, não dialisadas (ND) e dialisadas (D) com o papel celofane MSAT.

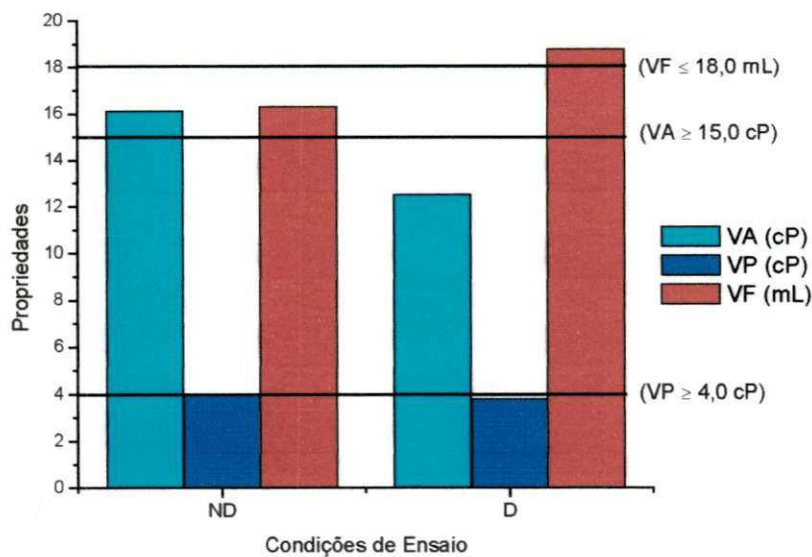


Figura 7.5: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA não dialisadas (ND) e dialisadas (D) com o papel celofane MSAT.

Uma análise conjunta dos resultados obtidos através do processo de diálise das dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA, evidenciou comportamento diferenciado ao apresentado em estudos anteriores, muito provavelmente, em virtude do tipo de papel celofane atualmente comercializado.

Nas Tabelas 7.4 a 7.7, estão apresentados os resultados da condutividade elétrica (k), do pH e das análises químicas da água deionizada antes do início do processo de diálise, e da água após o processo de diálise a cada 24 h das dispersões das amostras Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica e da amostra industrializada Brasgel PA, respectivamente.

Uma análise conjunta dos resultados mostra aumento significativo na condutividade elétrica (k) das águas após diálise durante 24 h; indicativo da presença de novos íons. Os valores de pH apresentaram leve aumento após a diálise, indicativo da presença do HCO_3^- . A concentração do cátion Ca^{2+} variou entre 0 e 1,0 mg/L, enquanto que a do Mg^{2+} foi praticamente nula. Essas baixas concentrações, comparadas as concentrações dos íons Na^+ e K^+ , podem ser justificadas pelos métodos de ensaio utilizados, descritos no Capítulo 3, item 3.3.7. Observa-se, ainda, que a concentração de Na^+ e de HCO_3^- aumentou conforme a evolução do processo de diálise, apresentando valores expressivos a partir do segundo dia de diálise. Este comportamento mostra aumento da cinética de difusão dos íons através do papel celofane, provavelmente, devido a sua melhor hidratação.

Segundo Souza Santos (1968), a eliminação dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , através da diálise, melhora a reologia das dispersões de argila bentoníticas, sendo observado aumento nos valores de VP e queda nos valores de VA provocada pela diluição da dispersão sofrida pela migração da água da diálise. Desta forma, o comportamento reológico pouco satisfatório apresentado pelas dispersões estudadas neste trabalho após a diálise deve-se, provavelmente, às baixas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} eliminadas durante o processo de diálise, não havendo, desta forma, melhoria das propriedades reológicas das dispersões.

Tabela 7.4: Condutividade elétrica (k), pH e concentração de íons presentes na água antes e após diálise a cada 24 h das dispersões da amostra Bofe tratada com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca.

Dias de diálise	K ($\mu\text{ohm/cm}$)	pH	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)
0	1,48	6,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,1
1	20,85	6,5	~ 1,0	0,0	9,08	0,19	0,0	8,0
2	42,55	7,1	~ 1,0	0,0	14,95	0,58	0,0	16,0
3	66,10	7,5	~ 1,0	0,0	25,07	0,58	0,0	21,0
4	81,20	8,3	~ 1,0	0,0	23,23	0,63	0,0	32,0
5	117,50	8,0	~ 1,0	0,9	33,00	0,59	0,0	48,0
6	133,70	8,9	~ 1,0	0,0	47,43	0,60	0,0	50,0
7	207,15	8,5	~ 1,0	0,0	48,19	0,58	0,0	48,0
Total de íons (mg/L)			~ 7,0	0,9	200,95	3,75	0,0	223,0

Tabela 7.5: Condutividade elétrica (k), pH e concentração de íons presentes na água após diálise a cada 24 h das dispersões da amostra Chocolate tratada com 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca.

Dias de diálise	k ($\mu\text{ohm/cm}$)	pH	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)
0	1,48	6,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,1
1	8,23	5,8	~ 1,0	0,0	6,67	0,39	0,0	4,0
2	13,40	6,4	~ 1,0	0,0	8,05	0,39	0,0	8,0
3	20,70	6,4	~ 1,0	0,0	10,12	0,39	0,0	4,0
4	23,06	7,0	~ 1,0	0,0	9,91	0,59	0,0	8,0
5	38,50	6,7	~ 1,0	0,0	14,63	0,39	0,0	12,0
6	47,90	7,7	~ 1,0	0,0	17,67	0,59	0,0	18,0
7	50,70	6,9	~ 1,0	0,0	19,00	0,59	0,0	16,0
Total de íons (mg/L)			~ 7,0	0,0	86,05	3,33	0,0	70,0

Tabela 7.6: Condutividade elétrica (k), pH e concentração de íons presentes na água após diálise a cada 24 h das dispersões da amostra Verde-lodo tratada com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca.

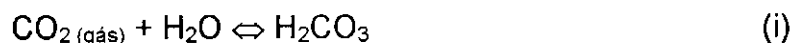
Dias de diálise	k ($\mu\text{ohm/cm}$)	pH	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)
0	1,48	6,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,1
1	11,50	6,3	~ 1,0	0,0	6,90	0,39	0,0	4,0
2	28,15	7,0	~ 1,0	0,0	8,05	0,63	0,0	8,0
3	41,50	7,3	~ 1,0	0,0	21,39	0,59	0,0	6,0
4	51,10	7,4	~ 1,0	0,0	17,89	0,62	0,0	20,0
5	39,30	6,7	~ 1,0	0,0	13,87	0,59	0,0	16,0
6	36,90	7,7	~ 1,0	0,0	13,69	0,39	0,0	12,0
7	40,90	7,0	~ 1,0	0,0	15,60	0,59	0,0	16,0
Total de íons (mg/L)			~ 7,0	0,0	97,39	3,60	0,0	82,0

Tabela 7.7: Condutividade elétrica (k), pH e concentração de íons presentes na água após diálise a cada 24 h das dispersões da amostra Brasgel PA.

Dias de diálise	k ($\mu\text{ohm/cm}$)	pH	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
0	1,48	6,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,1
1	7,85	5,9	~ 1,0	0,0	6,44	0,39	0,0	4,0
2	13,46	6,1	~ 1,0	0,0	7,13	0,39	0,0	4,0
3	18,45	6,3	~ 1,0	0,0	8,40	0,39	0,0	5,0
4	30,25	6,9	~ 1,0	0,0	12,03	0,68	0,0	7,0
5	47,80	6,5	~ 1,0	0,9	16,52	0,63	0,0	12,0
6	46,30	6,9	~ 1,0	0,0	17,68	0,63	0,0	14,0
7	65,00	6,5	~ 1,0	0,0	23,20	0,63	0,0	22,0
Total de íons (mg/L)			~ 7,0	0,0	91,40	3,74	0,0	68,0

Em virtude dos baixos valores encontrados para as concentrações dos cátions divalentes (Ca²⁺ e Mg²⁺), foi realizada a diálise de uma solução de CaCl₂ + MgCl₂, em concentração de 3000 mg/L (50,0 % de CaCl₂ e 50,0 % de MgCl₂), durante período de 24 h. Após este período, foram determinados os teores de Ca²⁺ e de Mg²⁺ na água de diálise, através dos métodos clássicos de titulação. Os resultados mostraram que concentrações de 2 mg/L de Ca²⁺ e de 0,6 mg/L de Mg²⁺ passaram através da membrana, evidenciando que o papel celofane MSAT é pouco permeável a estes cátions e que os baixos teores de Ca²⁺ e de Mg²⁺ eliminados durante a diálise das dispersões de argila são, provavelmente, resultante dos novos tipos de papel celofane.

A presença do HCO₃⁻ nas águas de diálise é um parâmetro importante, que poderia ser um indicativo de melhoria nas propriedades reológicas das dispersões, como mostram os resultados obtidos por Lira (1988). Contudo, segundo Reed (1988), a água pura contém moléculas polares de H₂O e íons H₃O⁺ e OH⁻ e, quando exposta ao ar, combina-se com o CO₂ formando um ácido fraco que, por sua vez, reage com H₂O, dando origem ao bicarbonato (HCO₃⁻), como mostram as reações abaixo.



Para conhecermos a concentração de HCO_3^- proveniente da ação do CO_2 do ar, deixou-se um "becker" com água deionizada exposta ao ar e após 24 h foi determinado o teor de bicarbonato através dos ensaios clássicos de titulação. Os resultados mostraram que a concentração de HCO_3^- foi de 8 mg/L. Portanto, a concentração de HCO_3^- determinada durante o processo de diálise das dispersões é proveniente tanto da reação da água com o CO_2 do ar, como dos bicarbonatos eliminados das dispersões de argilas, confirmando que o papel celofane MSAT é permeável também a bicarbonatos.

7.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos através da diálise das dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA e concluiu-se que:

- i) os papéis celofane PT, MATL, MSATL são inadequados para uso como membranas celulósicas no processo de diálise de dispersões de argilas bentoníticas por apresentarem elevada permeabilidade à água e
- ii) o processo de diálise não melhorou o comportamento reológico das dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA, provavelmente, em virtude dos novos tipos de papel celofane atualmente comercializados.

Capítulo 8

Eletrodiálise

8.1 Introdução

O processo de eletrodiálise foi inicialmente proposto para ser realizado com as dispersões das argilas naturais, após tratamento com solução concentrada de Na_2CO_3 . Contudo, os primeiros ensaios mostraram que, na forma sódica, em virtude da sua elevada tixotropia, é formada uma camada de partículas de argila na superfície da membrana e do eletrodo positivo (ânodo), prejudicando o processo. Além disso, a elevada viscosidade da dispersão dificulta a mobilidade iônica que é necessária para o transporte dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} através da membrana. Desta forma, a eletrodiálise passou a ser realizada em dispersões preparadas com as argilas na forma natural. Pelos mesmos motivos, não foram realizados os ensaios de eletrodiálise com as dispersões das argilas industrializadas.

Foi realizado também um levantamento bibliográfico sobre as aplicações do processo de eletrodiálise em escala de laboratório e em escala industrial e observou-se que não há trabalhos com argilas bentoníticas. Por se tratar de um estudo inédito, muitas foram as dificuldades na escolha da tensão e do tempo a serem utilizados durante o processo. Como apresentado, no Capítulo 3, deste trabalho, inicialmente, foram determinadas as condições operacionais do reator eletrodialítico através das curvas de polarização, visando conhecer a tensão a ser utilizada para evitar o efeito de polarização, ou seja, a tensão na qual o reator trabalha com maior eficiência sem que ocorra a dissociação das moléculas da água. Mesmo após o conhecimento destas informações, foram realizados um sem número de ensaios utilizando tensões superiores a 13,0 V (tensão máxima utilizada no processo) e tempos de ensaios de até 24 h. Os resultados mostraram que tensões superiores a 13,0 V e tempos maiores que 3 h conduzem as dispersões das argilas a apresentarem valores de viscosidades aparente e plástica muito baixos. Esse comportamento indica

que, provavelmente, tensões muito elevadas modificam a estrutura cristalina da argila e mesmo o tratamento com Na_2CO_3 não é suficiente para elevar seus valores de viscosidades aparente e plástica.

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da aplicação do processo de eletrodialise nas dispersões preparadas com as argilas naturais. Inicialmente, serão apresentados os resultados preliminares obtidos com a argila Chocolate e, em seguida, os obtidos com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo. No final, são apresentadas as conclusões parciais.

8.2 Argila Chocolate: Estudo Preliminar

Na Tabela 8.1, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões da argila Chocolate antes e após o processo de eletrodialise e tratadas com Na_2CO_3 .

Os resultados obtidos para VA variaram de: 11,8 cP, para a condição de ensaio de 13,0 V por 3 h, a 14,3 cP, para a condição de ensaio de 13,0 V por 1 h, aditivadas com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. Para VP, a variação foi de: 3,0 cP, para a condição de ensaio de 7,0 V por 3 h, a 5,0 cP, para a condição de ensaio de 13,0 V por 3 h, aditivadas com 200 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. Para VF a variação foi de: 16,0 mL a 18,5 mL, para a condição de ensaio de 7,0 V por 3 h, sendo a primeira tratada com 200 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca e a segunda com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. O pH manteve-se praticamente constante para as dispersões estudadas com valores entre 9,5 e 9,9.

Comparando os resultados após eletrodialise com os obtidos para as dispersões sem o tratamento de eletrodialise, observa-se: i) acréscimo em VP para a condição de ensaio de 13,0 V por 3 h e aditivação com 200 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, sendo atingido valor de 5,0 cP, viscosidade superior ao mínimo especificado pela Petrobras (1998); ii) decréscimo em VF com valores inferiores ao máximo especificado (18,0 mL) pela Petrobras (1998) e iii) para VA, variações pouco significativas.

Tabela 8.1: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Chocolate após eletrodiálise e tratadas com Na_2CO_3 .

Dispersões tratadas com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca					
Condições de ensaio	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	
Sem eletrodiálise	14,0	4,5	18,0	10,0	
7,0 V e 1 h	13,8	3,5	18,5	9,7	
13,0 V e 1 h	14,3	4,0	16,5	9,7	
7,0 V e 3 h	13,8	4,0	18,5	9,7	
13,0 V e 3 h	11,8	4,0	18,0	9,5	
10,0 V e 2 h	13,8	3,5	16,5	9,6	
10,0 V e 2 h	13,8	4,5	16,5	9,6	
10,0 V e 2 h	13,0	4,0	16,5	9,7	
Dispersões tratadas com 200 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca					
Sem eletrodiálise	13,0	4,5	18,5	9,9	
7,0 V e 1 h	12,8	3,5	18,0	9,9	
13,0 V e 1 h	13,5	3,5	18,0	9,9	
7,0 V e 3 h	13,0	3,0	16,0	9,9	
13,0 V e 3 h	12,3	5,0	16,5	9,8	
10,0 V e 2 h	13,0	4,0	17,0	9,8	
10,0 V e 2 h	13,0	4,0	17,5	9,6	
10,0 V e 2 h	12,8	4,0	17,5	9,8	
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)					
	$\geq 15,0$	$\geq 4,0$	$< 18,0$	$\leq 10,0$	

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

Nas Tabelas 8.2 e 8.3, estão apresentados, respectivamente, a análise estatística e os modelos matemáticos codificados para as propriedades reológicas, VA e VP, e para VF das dispersões da argila Chocolate após eletrodiálise e tratadas com Na_2CO_3 .

A análise de significância estatística mostra que o coeficiente de correlação (R) e % de variação explicada dos resultados experimentais para VA, VP e VF foram satisfatórios quando das dispersões tratadas com 200 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. Para as dispersões tratadas com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, apenas para a VA estes parâmetros foram satisfatórios. Estes resultados são significativos para o nível de 95,0 % de confiança.

As equações apresentadas na Tabela 8.3 mostram a influência da tensão aplicada e do tempo de ensaio sobre VA, VP e VF. Observa-se que a VA das dispersões tratadas com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, a VA e VP das dispersões tratadas com 200 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca são influenciadas pelas variáveis de entrada (tensão e tempo), ou seja, o aumento na tensão de 7,0 V para 13,0 V e no tempo de 1 h para 3 h interfere

de forma estatisticamente significativa estes parâmetros reológicos. O VF das dispersões tratadas com 200 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca também é influenciado pelo tempo de ensaio. Estes resultados são significativos ao nível de 95,0 % de confiança.

Tabela 8.2: Análise estatística das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões preparadas com a amostra Chocolate após eletrodialise e tratadas com Na_2CO_3 .

Concentração de Na_2CO_3 (meq/100 g de argila seca)	Coeficiente de correlação (R)			% de variação explicada*		
	VA	VP	VF	VA	VP	VF
150	0,94	0,51	0,67	89,1	26,2	45,3
200	0,98	0,98	0,96	96,3	95,5	92,9

$$* R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \times 100$$

Sendo: SQ_R - soma quadrática da regressão, SQ_T - soma quadrática total, VA - viscosidade aparente, VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

Tabela 8.3: Modelos matemáticos codificados para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise tratadas com Na_2CO_3 .

Dispersões tratadas com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca
VA = 13,47* - 0,37T - 0,62*t - 0,62*Tt
VP = 3,93* + 0,12T + 0,12t - 0,12t
VF = 17,28* - 0,62T + 0,37t + 0,37Tt
Dispersões tratadas com 200 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca
VA = 12,91* - 0,25*t - 0,35*Tt
VP = 3,86* + 0,50*T + 0,25t + 0,50*Tt
VF = 17,21* + 0,12T - 0,87*t + 0,12Tt

Sendo: T - tensão, t - tempo de ensaio, VA - viscosidade aparente, VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

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

Nas Figuras 8.1 e 8.2, estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas a partir dos modelos matemáticos codificados apresentados na Tabela 8.3, das viscosidades aparente e plástica e do volume de filtrado das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise e tratadas com 150 meq/100 g de argila seca e 200 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, respectivamente.

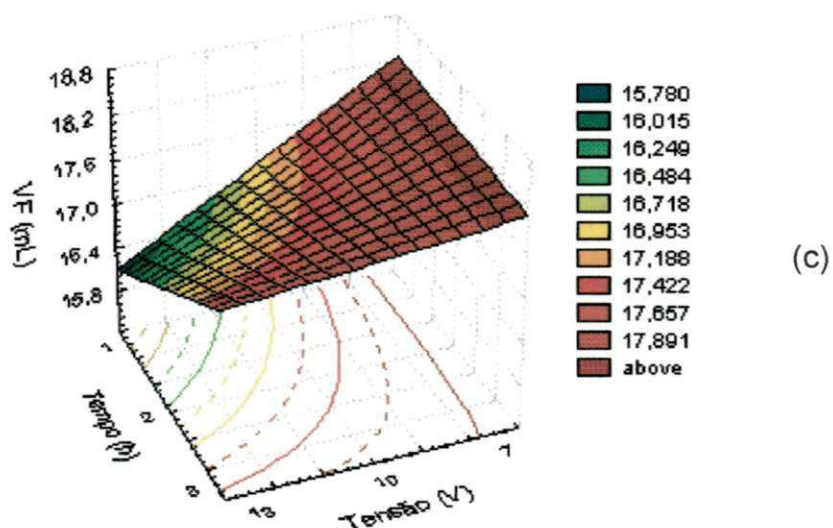
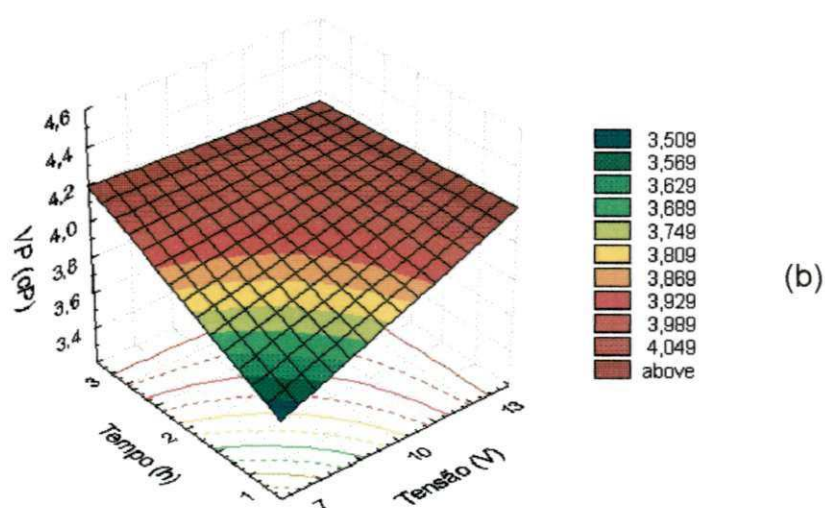
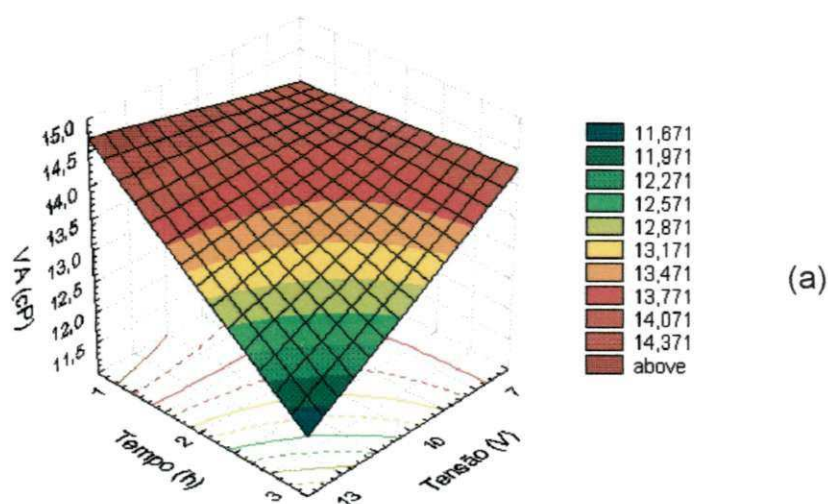


Figura 8.1: Superfícies de resposta para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise, tratadas com 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) volume de filtrado.

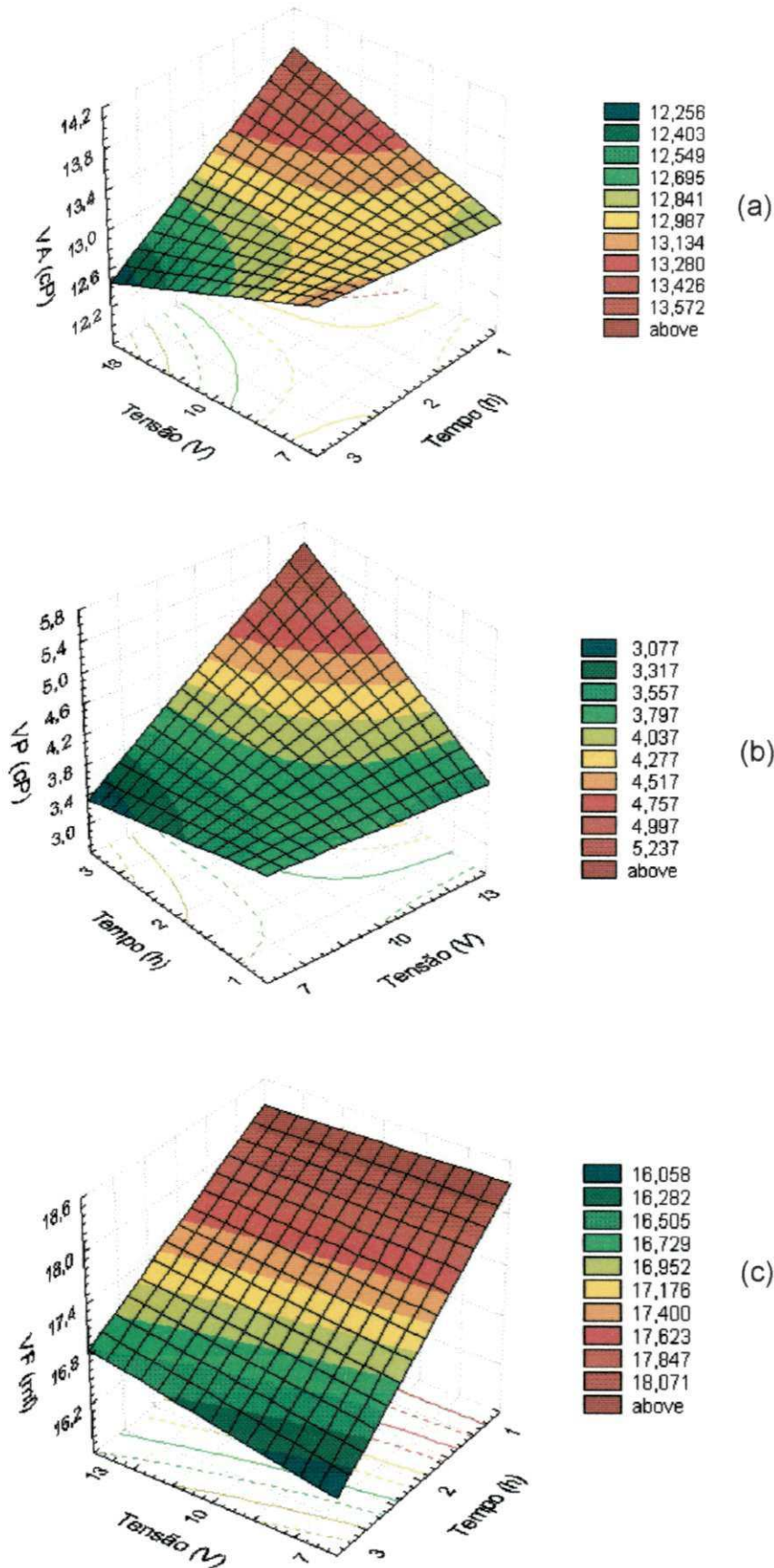


Figura 8.2: Superfícies de resposta para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise, tratadas com 200 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) volume de filtrado.

Através da Figura 8.1, observa-se que: (i) maiores valores de VA são obtidos para tensões e tempos de ensaio mais baixos e (ii) VP e VF não são significativamente influenciados pelas variáveis de entrada.

Através da Figura 8.2, observa-se que: (i) maiores valores de VA são obtidos para tensões e tempos de ensaio mais baixos; (ii) maiores valores de VP são obtidos com o aumento da tensão e do tempo de ensaio e (iii) menores valores de VF são obtidos com tempos de ensaio mais longos.

Na Tabela 8.4 e na Figura 8.3, estão apresentados os valores de condutividade elétrica (k) e do potencial hidrogeniônico (pH) em função do tempo de ensaio no compartimento catódico, ou seja, das soluções de HNO_3 , sob as condições estudadas.

Através das curvas da Figura 8.3, observa-se que a condutividade elétrica da solução ácida decresce até um valor mínimo no tempo de ensaio de 40 min e, em seguida, aumenta. Para o pH, inicialmente ácido, observa-se sua mudança com o tempo; em tempos de aproximadamente 40 min e 50 min, a solução torna-se básica. Este comportamento é semelhante para todas as condições de ensaio.

Provavelmente, a queda inicial de k da solução ácida até o tempo de 40 min pode indicar a presença de novos íons na solução, pois com o excesso de íons e/ou sua complexação a mobilidade iônica diminui, diminuindo também o valor de k do sistema. Desta forma, durante os primeiros 40 min, período de queda de k , estão sendo eliminados cátions das dispersões de argila, que pela diferença de potencial elétrico são transferidos através da membrana para o compartimento catódico. Após este período, a migração de íons é reduzida e, provavelmente, inicia-se o fenômeno de dissociação das moléculas da água, que embora gere novos íons (H^+ e OH^-), parte deles é eliminada em reação na superfície do cátodo na forma de gás (H_2), tornando a solução rica em íons hidroxila (OH^-). Esse aumento é acompanhado pela mudança do pH, que passa de ácido para básico. A dissociação das moléculas da água também pode estar ocorrendo no compartimento de alimentação, ou seja, na fase líquida da dispersão. Como não é possível a eliminação dos íons hidrogênio, pois neste compartimento tem-se o eletrodo positivo, é observada uma mudança do pH da dispersão de neutro para ácido.

Tabela 8.4: Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO₃ sob condições de ensaio estudadas.

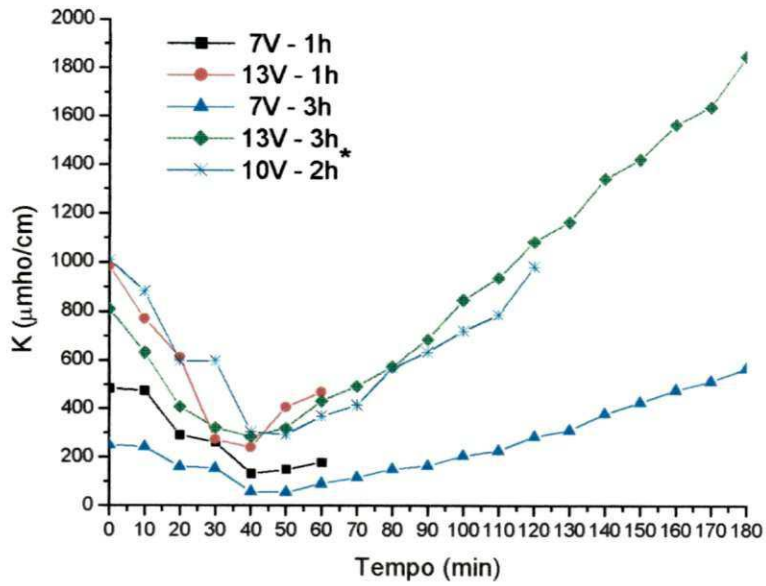
Tempo (min)	Condições de ensaio									
	7,0 V – 1 h		13,0 V – 1h		7,0 V – 3 h		13,0 V – 3 h		10,0 V – 2 h [†]	
	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH
0	484	2,52	985	2,57	252	2,41	811	2,61	1010	2,50
10	475	3,00	772	3,00	244	3,50	632	3,00	883	3,00
20	291	3,50	613	3,00	162	4,00	410	3,00	599	3,00
30	262	3,50	273	5,00	155	4,00	323	5,50	599	3,00
40	132	5,00	242	8,00	59	5,00	285	10,00	305	4,50
50	149	8,00	407	9,50	56	6,00	320	10,00	294	8,50
60	179	10,00	470	10,00	92	6,50	434	10,00	370	9,50
70					117	7,00	494	10,00	417	10,00
80					152	8,50	574	10,00	568	10,00
90					165	9,00	687	10,00	634	10,00
100					206	9,00	849	11,00	722	10,50
110					228	10,00	940	11,00	789	11,00
120					287	10,00	1087	11,00	985	11,00
130					312	10,00	1168	11,00		
140					381	10,00	1344	11,00		
150					428	10,00	1426	11,00		
160					479	10,00	1570	11,00		
170					515	10,00	1644	11,00		
180					569	10,00	1854	11,00		

* k é dado em $\mu\text{mho/cm}$.

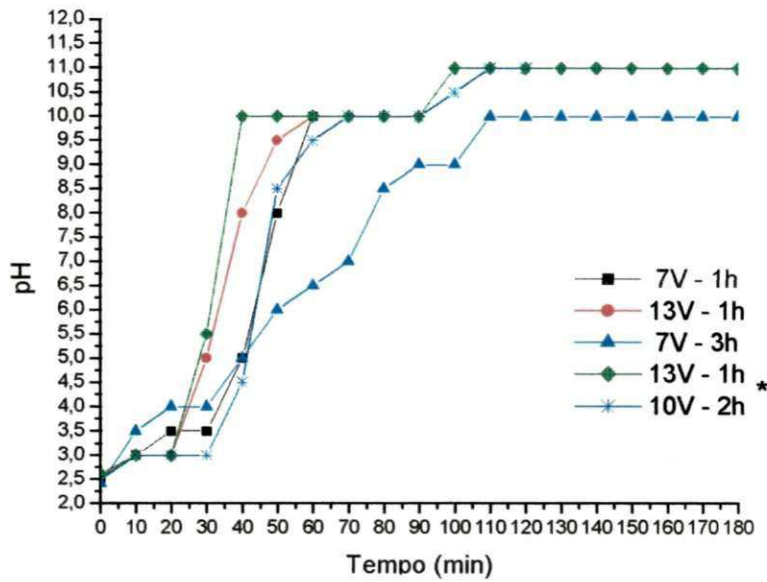
† Média dos três experimentos realizados no ponto central.

Na Tabela 8.5, estão apresentadas as concentrações dos íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ eliminados das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise.

Através dos resultados, observa-se que não há o aumento na concentração dos íons K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ eliminados da dispersão com o aumento da tensão e do tempo de ensaio. Contudo, os resultados mostram que a transferência iônica ocorre, sendo eliminados íons, dentre eles, Ca²⁺ e Mg²⁺, que, segundo dados da literatura (Souza Santos, 1968), são aparentemente responsáveis pelo comportamento reológico pouco satisfatório das dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB.



(a)



(b)

Figura 8.3: (a) Condutividade elétrica e (b) pH, em função do tempo de ensaio das soluções de HNO_3 medidos durante os ensaios de eletrodialise das dispersões da argila Chocolate.

* Média dos três experimentos realizados no ponto central.

Tabela 8.5: Concentração de íons, presente na solução de HNO₃, eliminada da dispersão da argila Chocolate após eletrodialise.

Condições de ensaio	Concentração de íons (meq/100 g de argila seca)			
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
7,0 V - 1 h	0,10	0,002	1,03	0,39
13,0 V - 1 h	0,32	0,005	0,20	0,61
7,0 V - 3 h	0,30	0,003	0,20	0,00
13,0 V - 3 h	0,86	0,002	3,76	1,36
10,0 V - 2 h	0,32	0,006	1,85	0,75
10,0 V - 2 h	0,36	0,004	0,14	0,16
10,0 V - 2 h	0,49	0,007	0,33	0,20

Os resultados anteriormente apresentados são referentes ao processo de eletrodialise da argila Chocolate utilizando tensões de 7,0 V, 10,0 V e 13,0 V e tempos de ensaios de 1 h, 2 h e 3 h. De acordo com os resultados e com a discussão apresentada para o comportamento da condutividade elétrica e do pH, foram realizadas modificações nos tempos de ensaio, sendo os próximos experimentos realizados com tempos de 40 min, 80 min e 120 min, de acordo com a Tabela 3.2 do item Eletrodialise da Etapa Experimental, Capítulo 3. Foi escolhido o tempo mínimo de 40 min, pois é possível que este seja o período no qual esteja ocorrendo a maior taxa de eliminação de cátions da dispersão. Além dessa modificação foi introduzido o uso de uma bomba submersa para a circulação da solução ácida, visando verificar se sob circulação é possível aumentar a corrente do sistema e, conseqüentemente, a eficiência do processo de eletrodialise. Desta forma, o processo de eletrodialise das três amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-lodo) foi realizado nas seguintes condições: i) tensões de 7,0 V, 10,0 V e 13,0 V; ii) tempos de ensaio de 40 min, 80 min e 120 min e iii) com a solução eletrodialítica com circulação e sem circulação. Os resultados estão apresentados abaixo no item 8.3.

8.3 Argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo

Nas Tabelas 8.6, 8.7 e 8.8, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo antes e após o processo de eletrodialise e tratadas com Na₂CO₃.

Para as dispersões da argila Bofe (Tabela 8.6), após eletrodialise e tratadas com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, foram obtidos maiores valores de VA (5,5 cP) para a condição de ensaio de 13,0 V e 120 min com a solução de HNO_3 sob circulação. Para as dispersões da argila Chocolate (Tabela 8.7), após eletrodialise e tratadas com 200 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, foram obtidos menores valores de VF para as condições: i) 16,3 mL para 13,0 V e 40 min com a solução de HNO_3 sem circulação e ii) 14,0 mL para 13,0 V e 120 min com a solução de HNO_3 com circulação. Para as dispersões da argila Verde-lodo (Tabela 8.8), após eletrodialise e tratadas com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, foram obtidos maiores valores de VA (7,3 cP) para as condições de 7,0 V e 40 min com a solução de HNO_3 sem circulação e 13,0 V e 40 min com a solução de HNO_3 com circulação. Para VF, menores valores foram obtidos para as condições: i) 24,0 mL para 13,0 V e 40 min com a solução de HNO_3 sem circulação e ii) 23,0 mL para 10,0 V e 80 min com a solução de HNO_3 com circulação. Os valores de pH das dispersões estudadas após eletrodialise e após tratamento com Na_2CO_3 mantiveram-se praticamente constantes.

Tabela 8.6: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões preparadas com a argila Bofe após eletrodialise e tratadas com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca.

Condições de ensaios	Ensaio realizado com a solução de HNO_3 sem circulação				Ensaio realizado com a solução de HNO_3 com circulação			
	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
7,0 V – 40 min	4,8	3,0	27,0	9,9	4,8	3,0	25,8	9,9
13,0 V – 40 min	5,0	3,0	27,5	9,9	4,8	3,0	26,0	9,9
7,0 V – 120 min	4,8	3,0	26,0	9,8	4,8	3,0	25,3	9,9
13,0 V – 120 min	4,8	3,5	27,0	9,9	5,5	3,5	25,0	9,8
10,0 V – 80 min	5,3	3,5	27,3	9,9	4,8	3,0	25,5	9,8
10,0 V – 80 min	4,5	3,5	27,0	9,9	4,8	3,0	24,5	9,9
10,0 V – 80 min	5,0	3,5	27,0	9,9	4,8	3,0	25,0	9,9
Sem eletrodialise					4,3	3,0	25,5	10,0
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)					$\geq 15,0$	$\geq 4,0$	$\leq 18,0$	$\leq 10,0$

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

Tabela 8.7: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões preparadas com a argila Chocolate após eletrodialise e tratadas com 200 meq de Na₂CO₃/100 g de argila seca.

Condições de ensaios	Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ sem circulação				Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ com circulação			
	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
7,0 V – 40 min	13,8	3,5	17,8	9,9	13,0	3,5	16,3	10,0
13,0 V – 40 min	13,0	3,0	16,3	9,9	13,8	3,5	17,5	10,0
7,0 V – 120 min	13,5	3,5	18,0	9,9	13,8	4,0	17,3	10,0
13,0 V – 120 min	13,0	4,5	17,3	9,9	13,3	4,5	14,0	9,9
10,0 V – 80 min	13,3	3,0	17,5	9,9	13,0	4,0	17,0	9,9
10,0 V – 80 min	13,5	3,5	16,3	9,9	13,5	3,5	16,8	10,0
10,0 V – 80 min	13,4	3,0	17,0	9,9	13,5	3,0	17,0	10,0
Sem eletrodialise					14,0	4,5	18,0	10,0
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)					≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

Tabela 8.8: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões preparadas com a argila Verde-lodo após eletrodialise e tratadas com 150 meq de Na₂CO₃/100 g de argila seca.

Condições de ensaios	Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ sem circulação				Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ com circulação			
	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
7,0 V – 40 min	7,3	2,5	26,5	10,1	6,3	3,0	26,5	10,3
13,0 V – 40 min	7,0	2,5	24,0	10,1	7,3	3,0	24,5	10,2
7,0 V – 120 min	7,0	2,5	24,5	10,1	6,5	2,5	25,5	10,2
13,0 V – 120 min	6,5	2,5	27,0	10,0	5,8	2,0	26,0	10,1
10,0 V – 80 min	6,0	2,5	27,0	10,0	6,8	3,0	22,5	10,2
10,0 V – 80 min	6,0	2,5	24,0	10,0	6,8	3,0	23,0	10,2
10,0 V – 80 min	6,0	2,5	26,0	10,0	6,8	3,0	23,0	10,2
Sem eletrodialise					6,5	2,5	25,5	10,0
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)					≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

Nas Tabelas 8.9 e 8.10, estão apresentados a análise estatística e os modelos matemáticos codificados, respectivamente, para VA, VP e VF das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo após eletrodialise e tratadas com Na₂CO₃.

Tabela 8.9: Análise estatística das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões estudadas após eletrodialise e tratadas com Na₂CO₃.

Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ sem circulação						
Amostra	Coeficiente de correlação (R)			% de variação explicada*		
	VA	VP	VF	VA	VP	VF
Bofe	0,29	0,66	0,94	8,14	43,7	88,9
Chocolate	0,97	0,88	0,79	94,0	0,77	0,63
Verde-lodo	0,42	ND	0,76	17,5	ND	57,9
Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ com circulação						
Bofe	0,93	0,93	0,63	87,5	87,5	39,2
Chocolate	0,84	0,69	0,95	69,9	48,1	90,9
Verde-lodo	0,93	0,86	0,34	86,5	74,0	11,6

$$* R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \times 100$$

Sendo: SQ_R - soma quadrática da regressão, SQ_T - soma quadrática total, ND - não determinado por invariância dos resultados, VA - viscosidade aparente, VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

Tabela 8.10: Modelos matemáticos codificados para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo após eletrodialise e tratadas com Na₂CO₃.

Dispersões da argila Bofe tratadas com 150 meq de Na ₂ CO ₃ /100 g de argila seca	
Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ sem circulação	Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ com circulação
VA = 4,88* + 0,05T - 0,05t - 0,05Tt	VA = 4,90* + 0,17T + 0,17t + 0,17Tt
VP = 3,28* + 0,12T + 0,12t + 0,12Tt	VP = 3,07* + 0,12T + 0,12t + 0,12Tt
VF = 26,97* + 0,37*T - 0,37*t + 0,15Tt	VF = 25,30* - 0,02T - 0,37t - 0,12Tt
Dispersões da argila Chocolate tratadas com 200 meq de Na ₂ CO ₃ /100 g de argila seca	
Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ sem circulação	Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ com circulação
VA = 13,36* - 0,32*T - 0,07t + 0,07Tt	VA = 13,38* + 0,07T + 0,07t - 0,32Tt
VP = 3,47* + 0,12T + 0,37t + 0,37Tt	VP = 3,71* + 0,12T + 0,37t - 0,12Tt
VF = 17,17* - 0,55T + 0,30t + 0,20Tt	VF = 16,56* - 0,52T - 0,65t - 1,12Tt
Dispersões da argila Verde-lodo tratadas com 150 meq de Na ₂ CO ₃ /100 g de argila seca	
Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ sem circulação	Ensaio realizado com a solução de HNO ₃ com circulação
VA = 6,54* - 0,20T - 0,20t - 0,05Tt	VA = 6,61* + 0,07T - 0,32t - 0,42*Tt
VP = 2,5	VP = 2,78* - 0,12T - 0,37t - 0,12Tt
VF = 25,57* + 0,25t + 1,25Tt	VF = 24,28* - 0,37T + 0,12t - 0,62Tt

Sendo: VA - viscosidade aparente, VP - viscosidade plástica, VF - volume de filtrado, T - tensão e t - tempo de ensaio.

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

A análise de significância estatística mostra que os coeficientes de correlação (R) e os % de variação explicada dos resultados experimentais foram satisfatórios para: i) VF das dispersões da argila Bofe quando do processo de eletrodialise com a solução de HNO_3 sem circulação e VA e VP quando do processo de eletrodialise com a solução de HNO_3 com circulação; ii) VA das dispersões da argila Chocolate quando do processo de eletrodialise sem circulação e VF quando do processo de eletrodialise com circulação e iii) VA para as dispersões da argila Verde-lodo quando do processo de eletrodialise com a solução de HNO_3 com circulação. Esses resultados são significativos para ao nível de 95,0 % de confiança.

As equações apresentadas, na Tabela 8.10, mostram a influência da tensão aplicada e do tempo de ensaio sobre VA, VP e VF das dispersões estudadas. Dentre os resultados, observa-se que: i) VF das dispersões da argila Bofe após eletrodialise e tratadas com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca é influenciado pelas variáveis de entrada (tensão e tempo de ensaio), ao nível de 95,0 % de confiança, sendo os menores valores obtidos para tensões mais baixas (7,0 V) e tempos de ensaio mais longos (120 min) e ii) VA das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise e tratadas com 200 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca é influenciada pela tensão, ao nível de 95,0 % de confiança, sendo os maiores resultados obtidos para tensões mais baixas (7,0 V).

Nas Figuras 8.4, 8.5 e 8.6, estão apresentadas as superfícies de resposta, utilizando-se dos modelos matemáticos codificados apresentados na Tabela 8.10, para as dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo, respectivamente.

Para a argila Bofe (Figura 8.4), observam-se as seguintes tendências quando da realização dos ensaios de eletrodialise com a solução de HNO_3 sem circulação: (i) para obtenção de maiores valores de VA deverão ser utilizadas tensões mais elevadas, acima de 12,0 V e tempos de ensaio curtos, inferiores a 50 min; (ii) para obtenção de maiores valores de VP deverão ser utilizadas tensões acima de 10,0 V e tempos de ensaio longos, acima de 80 min e (iii) para obtenção de menores valores de VF deverão ser utilizadas baixas

tensões, inferiores a 8,0 V e tempos de ensaio longos, acima de 100 min. Para os ensaios realizados com a solução de HNO_3 sob circulação, maiores valores de VA e VP e menores valores de VF poderão ser obtidos utilizando elevadas tensões, superiores a 11,0 V e tempos de ensaio longos, acima de 110 min.

Para a argila Chocolate (Figura 8.5), observam-se as seguintes tendências quando da realização dos ensaios de eletrodialise com a solução de HNO_3 sem circulação: (i) para obtenção de maiores valores de VA deverão ser utilizadas tensões mais baixas, inferiores a 8,0 V e tempos de ensaio curtos, inferiores a 60 min; (ii) para obtenção de maiores valores de VP deverão ser utilizadas tensões elevadas, superiores a 12,0 V e tempos de ensaio longos, acima de 100 min e (iii) para obtenção de menores valores de VF deverão ser utilizadas tensões elevadas, superiores a 12,0 V e tempos de ensaio curtos, inferiores a 60 min. Para os ensaios realizados com a solução de HNO_3 sob circulação, são válidas as seguintes tendências: (i) maiores valores de VA poderão ser obtidos com tensões elevadas, superiores a 12,0 V, e tempos de ensaio curtos, inferiores a 60 min, ou baixas tensões, inferiores a 8,0 V, e longos tempos de ensaios, acima de 100 min e (ii) maiores valores de VP e menores valores de VF poderão ser obtidos utilizando tensões elevadas, superiores a 12,0 V e tempos de ensaio longos, acima de 100 min.

Para a argila Verde-lodo (Figura 8.6), observam-se as seguintes tendências quando da realização dos ensaios de eletrodialise com a solução de HNO_3 sem circulação: (i) para obtenção de maiores valores de VA deverão ser utilizadas baixas tensões, inferiores a 10,0 V e tempos de ensaio curtos, abaixo de 60 min e (ii) para obtenção de menores valores de VF deverão ser utilizadas elevadas tensões, superiores a 12,0 V e tempos de ensaio longos, acima de 100 min, ou baixas tensões, inferiores a 8,0 V e curtos tempos de ensaio, inferiores a 50 min. Para os ensaios realizados com a solução de HNO_3 sob circulação, são válidas as seguintes tendências: (i) maiores valores de VA poderão ser obtidos com tensões elevadas, superiores a 12,0 V e tempos de ensaio curtos, abaixo de 60 min; (ii) maiores valores de VP poderão ser obtidos para qualquer tensão e tempos de ensaio curtos, abaixo de 60 min e (iii)

menores valores de VF poderão ser obtidos utilizando tensões elevadas, superiores a 12,0 V e tempos de ensaio curtos, inferiores a 60 min.

Através dos resultados apresentados acima, observa-se que os modelos matemáticos obtidos para VA, VP e VF das dispersões após aplicação da eletrodialise não são estatisticamente significativos. Todavia, as tendências apresentadas acima são extremamente válidas e evidenciam a necessidade do aprimoramento das condições operacionais e a complexidade da aplicação da eletrodialise em dispersões de argilas bentoníticas.

No processo de eletrodialise, além das variáveis analisadas, denominadas de variáveis de entrada (tensão e tempo de ensaio), outros parâmetros como: tipo de membrana, perda da permeseletividade da membrana, projeto e dimensões do reator eletrodialítico, tipo de solução catódica, concentração de argila e interações elétricas e de massa entre as partículas de argila, podem influenciar as variáveis de entrada diminuindo a sua significância e afetando negativamente o processo.

O tipo de membrana e o projeto do reator, incluindo suas dimensões, são de fundamental importância para qualquer processo de eletrodialise. Segundo Rodrigues et al. (2003), industrialmente, a eletrodialise vem sendo limitada em virtude do desempenho insuficiente das membranas, o que torna evidente a necessidade do desenvolvimento de membranas com características que atendam aos mais diversos campos de aplicação. Nesse estudo, membranas seletivas apenas ao Ca^{2+} e ao Mg^{2+} e um reator no qual a dispersão em estudo permaneça isolada do eletrodo para evitar precipitações, incrustações e a deposição das partículas de argilas em sua superfície, seriam extremamente desejáveis, assim como, baixas concentrações de argila, da ordem de 1,0 %, visando minimizar as interações elétricas e de massa presentes em sistemas argila bentonítica-água que dificultam o transporte iônico.

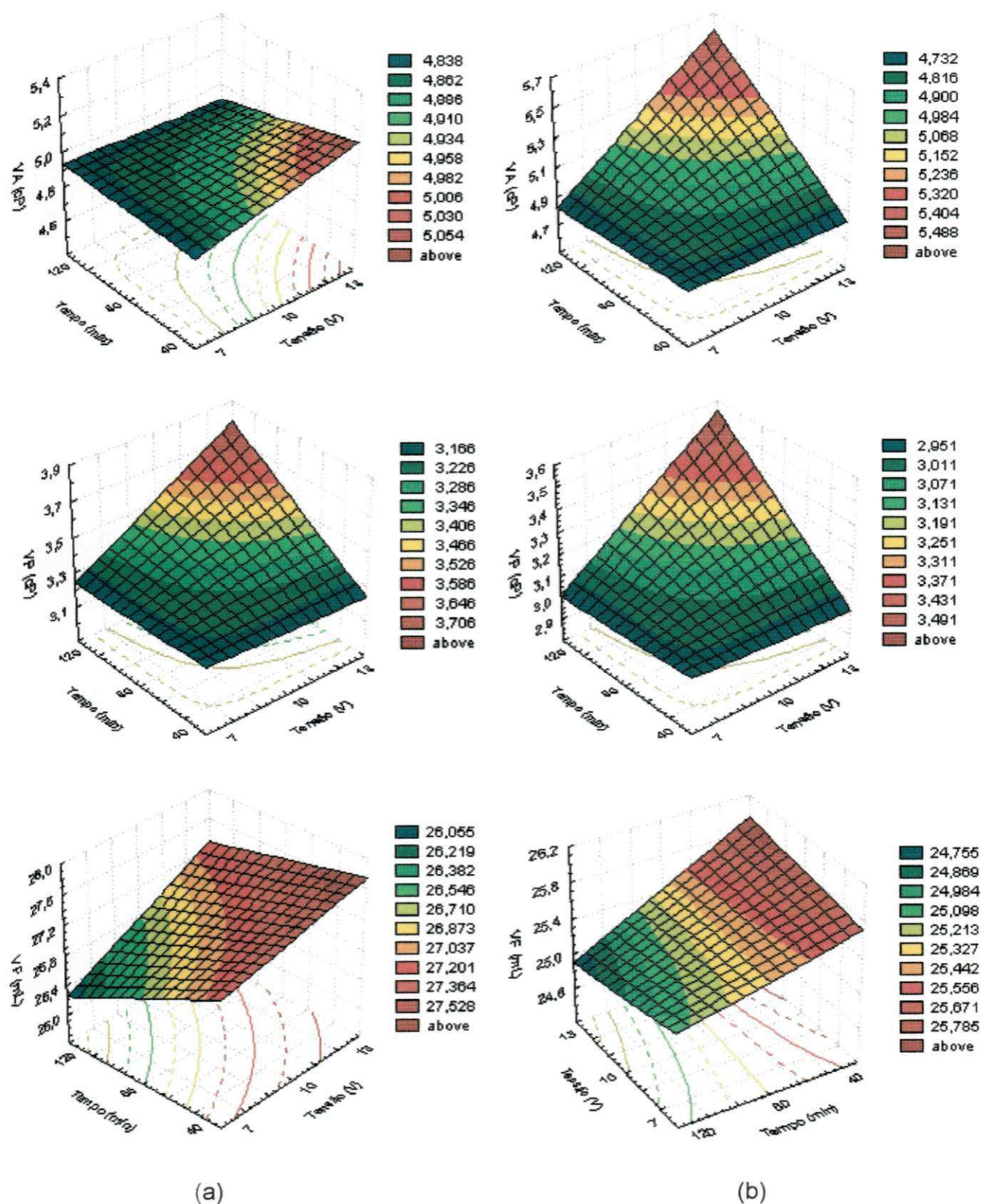


Figura 8.4: Superfícies de resposta para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe após eletrodiálise e tratadas com 150 meq de Na₂CO₃/100 g de argila seca (a) solução de HNO₃ sem circulação e (b) solução de HNO₃ com circulação.

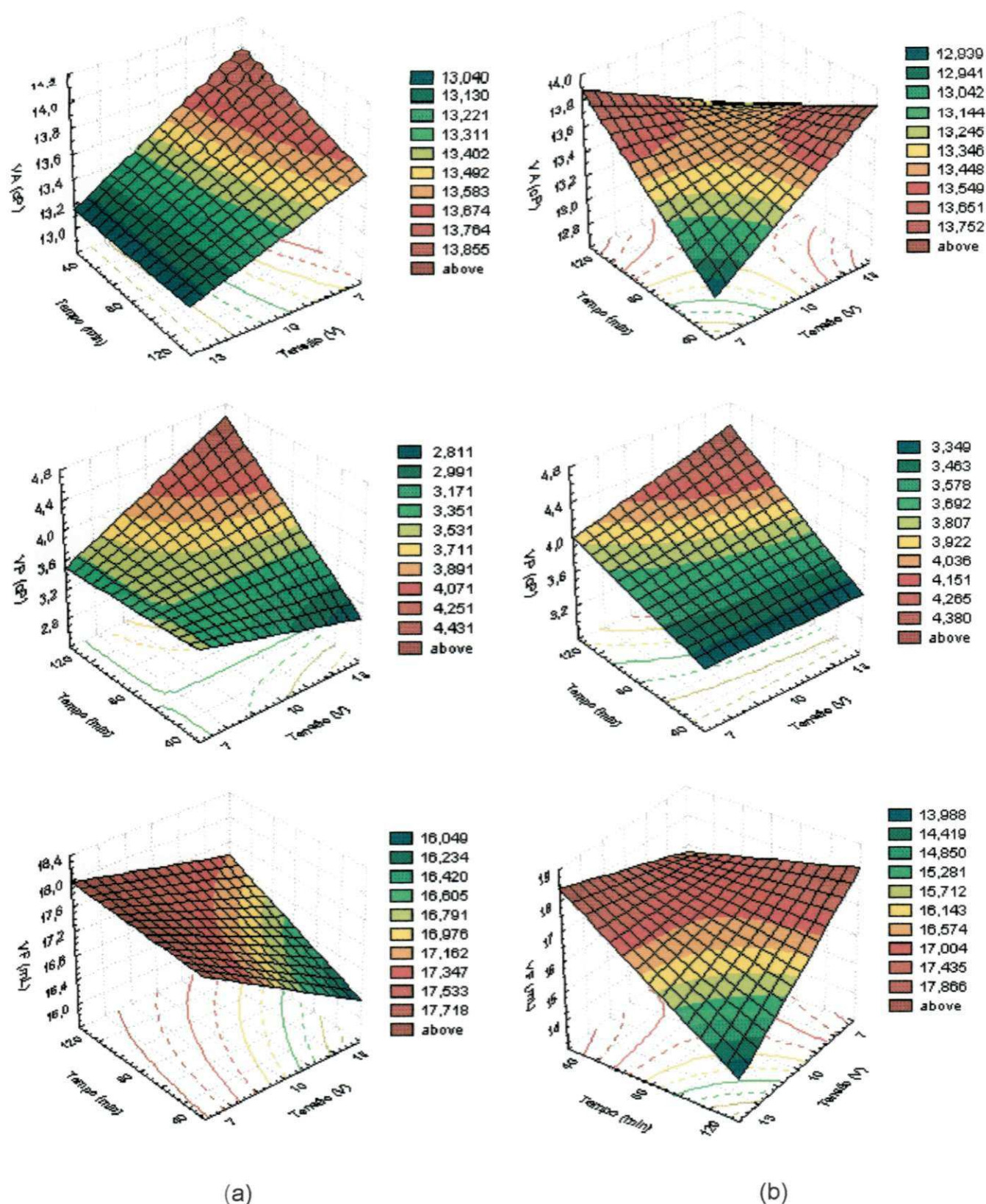


Figura 8.5: Superfícies de resposta para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate após eletrodialise e tratadas com 200 meq de Na₂CO₃/100 g de argila seca (a) solução de HNO₃ sem circulação e (b) solução de HNO₃ com circulação.

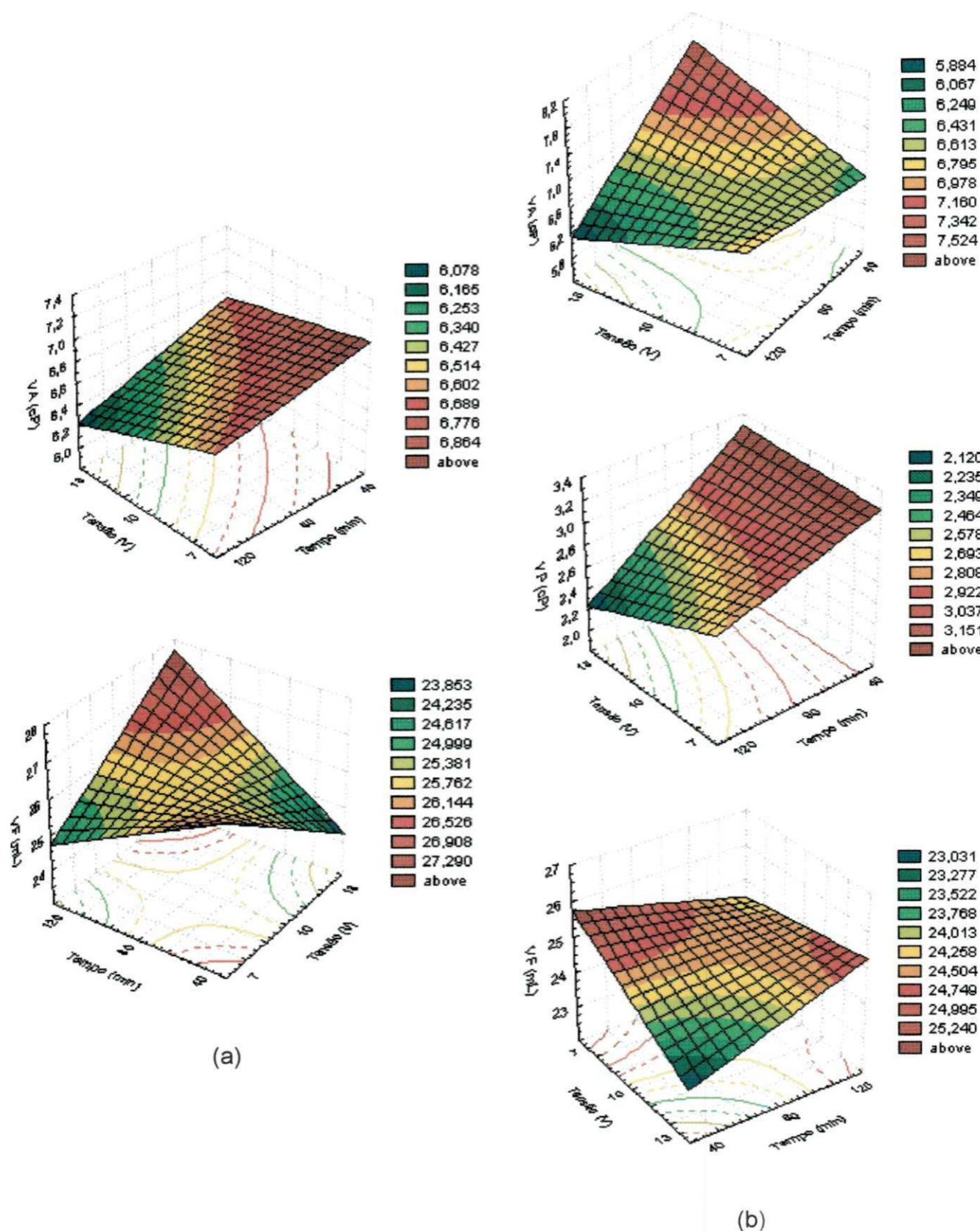


Figura 8.6: Superfícies de resposta para as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo após eletrodialise e tratadas com 150 meq de Na₂CO₃/100 g de argila seca (a) solução de HNO₃ sem circulação e (b) solução de HNO₃ com circulação.

A perda da permeseletividade de membranas eletrodialíticas ocorre em virtude do longo período de tempo que os contra-íons permanecem no interior da membrana, modificando o seu caráter elétrico (Rodrigues et al., 2003). Além disto, a camada limite adjacente à membrana também pode auxiliar na perda da permeseletividade de membranas eletrodialíticas. Desta forma, o tempo de permanência dos contra-íons (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) no interior da membrana, principalmente do íon Na^+ que possui uma maior taxa de transporte iônico, e a camada limite podem ter provocado a perda da sua permeseletividade, diminuindo assim o fluxo iônico. Em adição a estes íons, há ainda o H^+ , proveniente da dissociação das moléculas da água, que ao ser transportado através da membrana em direção ao cátodo pode contribuir para a perda da permeseletividade da membrana.

Recentemente, Rodrigues et al. (2003) estudaram a perda da permeseletividade de membranas aniônicas no transporte de íons complexos de zinco e observaram que a interação entre os complexos de zinco-cianeto e alguns sítios ativos da membrana altera a permeseletividade da membrana aniônica, promovendo o transporte indesejável dos íons Na^+ .

Nas Tabelas 8.11 a 8.16 e nas Figuras 8.7, 8.8 e 8.9, estão apresentados os valores de condutividade elétrica (k) e do potencial hidrogeniônico (pH) em função do tempo de ensaio das soluções de HNO_3 medidas durante os ensaios de eletrodialise das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo, respectivamente, para as condições estudadas.

Através dos resultados, observa-se comportamento semelhante para k quando da realização do processo de eletrodialise com as soluções de HNO_3 com e sem circulação para as dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo, ou seja, diminuição inicial nos valores de k com posterior aumento em função da diferença de potencial aplicada. Esse fato ocorre no tempo de virada da solução do meio ácido para o meio básico.

No início do processo, a concentração dos contra-íons (íons positivos) na camada limite é baixa, todavia, após os primeiros minutos, o fluxo iônico através da membrana ocorre mais rapidamente. Ao mesmo tempo, tem-se a formação do gás de hidrogênio no cátodo ($\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g})$) proveniente da

migração dos íons de hidrogênio da solução de HNO_3 e da dissociação das moléculas de água. Desta forma, a queda inicial de k deve-se, provavelmente, à complexação dos cátions (contra-íons) eliminados da dispersão da argila com NO_3^- , que apresentam menor mobilidade iônica, e da perda de $\text{H}_{2(g)}$. Essa complexação ocorre enquanto o pH da solução se mantém ácido. Após atingir o valor mínimo, k aumenta continuamente, sendo acompanhada pelo aumento da densidade de corrente e da mudança do pH que se torna básico, indicativo do excesso de OH^- no meio, embora os cátions eliminados da dispersão possam estar se combinado com o OH^- , formando hidróxidos. Considerando que a dispersão da argila oferece uma alta resistência ao transporte iônico, em função do seu comportamento reológico, e a concentração dos contra-íons na camada limite é elevada, a densidade de corrente do meio é acrescida pela maior concentração dos íons OH^- .

A dissociação das moléculas de água também pode estar ocorrendo no compartimento de alimentação, ou seja, na fase líquida da dispersão. Como não é possível a eliminação dos íons hidrogênio, pois neste compartimento tem-se o eletrodo positivo, há uma tendência do pH da dispersão diminuir.

Comparando as curvas obtidas quando do processo de eletrodialise com a solução de HNO_3 com e sem circulação, observa-se que para as dispersões das argilas Bofe (Figura 8.7) e Chocolate (Figura 8.8), o ponto correspondente ao valor mínimo de k é atingido em tempos mais curtos para os ensaios realizados com a solução de HNO_3 sem circulação. Conseqüentemente, a mudança de pH de ácido para básico também ocorre em tempos mais curtos. Em outras palavras, a circulação da solução ácida retarda a mudança do pH, mantendo-a ácida por um maior período de tempo, provavelmente, devido à diminuição do efeito de polarização no compartimento da solução de HNO_3 .

Quando o processo de eletrodialise é realizado com a solução de HNO_3 sem circulação os contra-íons (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) são transportados através da membrana em direção ao eletrodo negativo paralelamente às linhas de fluxo, provenientes da diferença de potencial elétrico aplicada. Todavia, a turbulência provocada pelo bombeamento da solução de HNO_3 , aumenta o livre caminho médio dos contra-íons dificultando a sua mobilidade iônica, bem

como a sua complexação. Por este motivo, é observado um deslocamento em relação ao tempo de ensaio para o ponto de virada de k .

Para as dispersões da argila Verde-Iodo (Figura 8.9), observa-se comportamento diferenciado do apresentado anteriormente. Neste caso, apenas para os ensaios realizados com a solução de HNO_3 sem circulação são observados os pontos correspondentes aos valores mínimos de k . Estes pontos são função da tensão aplicada aos eletrodos e quanto maior a tensão, menor o tempo para que este ponto seja atingido. Quando dos ensaios realizados com a solução de HNO_3 sob circulação, apenas para a condição de ensaio de 13,0 V e 120 min foi observado comportamento semelhante. Para as demais condições, k apresentou comportamento decrescente e pH ácido durante todo o ensaio.

Tabela 8.11: Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO_3 sem circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Bofe.

Tempo (min)	Condições de ensaio									
	7,0 V – 40 min		13,0 V – 40 min		7,0 V – 120 min		13,0 V – 120 min		10,0 V – 80 min*	
	k^*	pH	k^*	pH	k^*	pH	k^*	pH	k^*	pH
0	1020	2,76	1009	2,73	1014	2,67	1020	2,78	1003	2,78
10	802	3,00	629	3,00	887	2,50	698	3,00	683	3,00
20	651	3,00	396	5,00	729	3,00	435	3,50	508	3,00
30	535	3,50	358	8,50	604	3,00	291	8,50	340	5,00
40	435	3,00	507	11,00	496	3,50	430	9,00	355	8,00
50					397	4,00	543	10,00	436	9,50
60					312	5,00	588	11,00	548	10,00
70					349	8,50	652	11,00	517	11,00
80					357	9,00	752	11,00	529	11,00
90					448	9,00	874	11,00		
100					482	10,00	995	11,00		
110					528	10,00	1124	11,00		
120					543	11,00	1265	11,00		

* k é dado em $\mu\text{mho/cm}$.

* Média dos três experimentos realizados no ponto central.

Tabela 8.12: Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO₃ com circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Bofe.

Tempo (min)	Condições de ensaio									
	7,0 V – 40 min		13,0 V – 40 min		7,0 V – 120 min		13,0 V – 120 min		10,0 V – 80 min [†]	
	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH
0	989	2,71	829	2,71	759	2,83	754	2,73	735	2,84
5	951	2,74	758	2,80	725	2,83	679	2,79	688	2,90
10	909	2,76	685	2,84	687	2,85	606	2,84	635	2,94
15	867	2,79	607	2,9	648	2,87	540	2,89	583	3,01
20	825	2,81	542	2,95	612	2,9	475	2,96	533	3,07
25	784	2,83	473	3,04	576	2,93	414	3,06	485	3,14
30	744	2,86	409	3,14	542	2,97	353	3,18	440	3,24
35	705	2,88	351	3,31	505	3,00	309	3,34	397	3,37
40	667	2,91	301	3,59	475	3,03	261	3,76	360	3,59
45					444	3,08	247	6,87	323	4,15
50					415	3,13	273	9,43	289	8,08
55					384	3,19	301	9,73	254	9,37
60					359	3,25	327	9,88	243	9,68
65					332	3,33	354	9,99	254	9,85
70					310	3,42	381	10,09	270	9,97
75					285	3,54	408	10,16	288	10,04
80					265	3,74	434	10,27	308	10,13
85					250	4,07	456	10,32		
90					239	5,44	477	10,37		
95					245	8,81	498	10,41		
100					256	9,32	517	10,43		
105					268	9,56	536	10,48		
110					289	9,78	553	10,51		
115					300	9,88	570	10,54		
120					315	9,97	589	10,57		

* k é dado em $\mu\text{mho/cm}$.

[†] Média dos três experimentos realizados no ponto central.

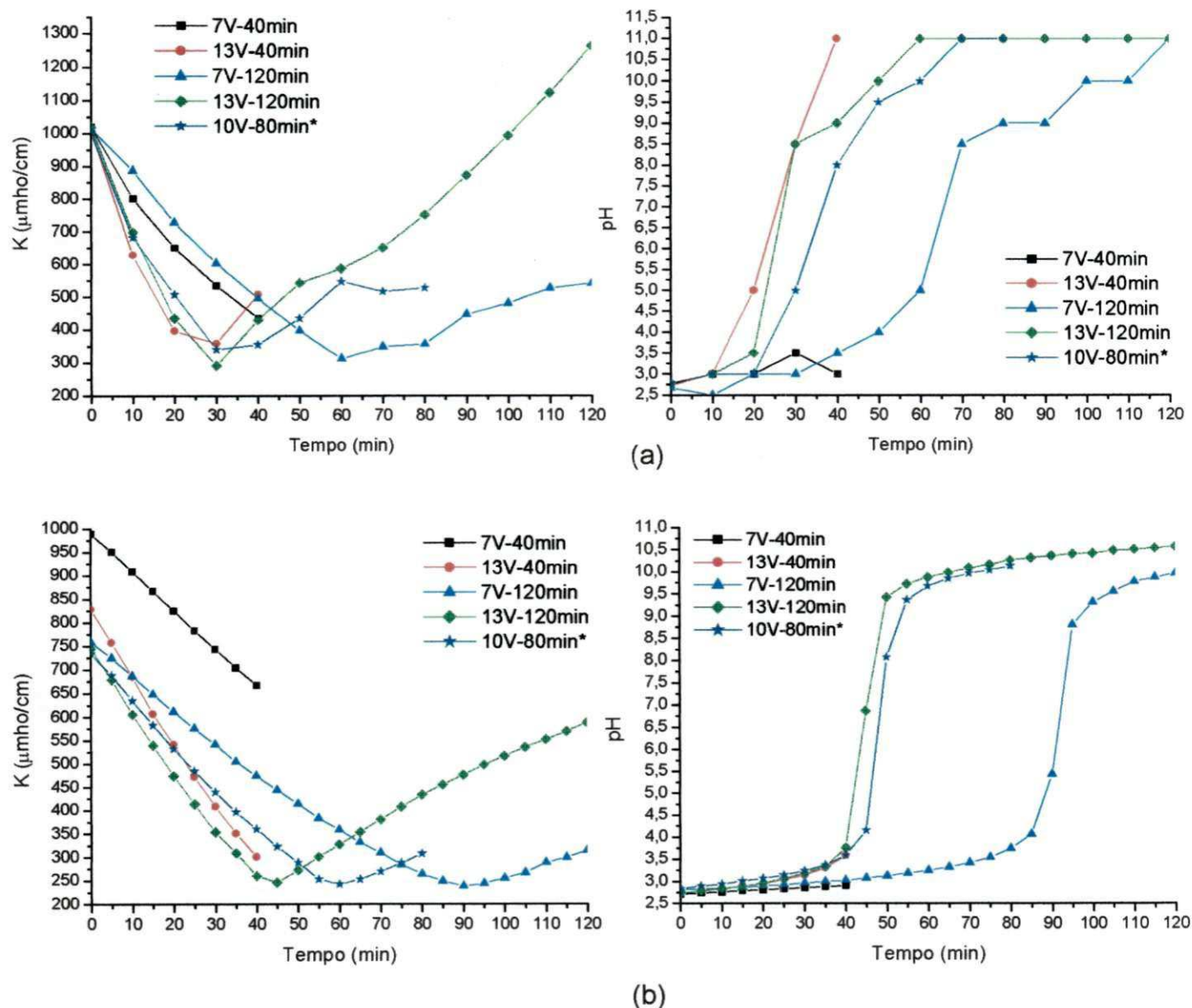


Figura 8.7: Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO₃ medidos durante os ensaios de eletrodialise das dispersões da argila Bofe (a) com a solução de HNO₃ sem circulação e (b) com a solução de HNO₃ com circulação.

* Média dos três experimentos realizados no ponto central.

Tabela 8.13: Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO₃ sem circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Chocolate.

Tempo (min)	Condições de ensaio									
	7,0 V – 40 min		13,0 V – 40 min		7,0 V – 120 min		13,0 V – 120 min		10,0 V – 80 min ⁺	
	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH
0	788	2,61	793	2,68	780	2,68	847	2,72	795	2,66
10	629	3,00	522	3,00	679	3,00	566	3,00	591	3,00
20	497	3,00	311	5,00	559	3,00	280	4,00	431	3,50
30	410	4,00	316	8,50	453	3,00	183	7,50	276	4,50
40	329	4,00	437	9,00	354	4,00	341	10,00	319	8,50
50					276	5,00	459	10,00	394	9,50
60					275	7,00	559	10,00	488	9,50
70					329	8,50	668	10,00	569	10,00
80					372	9,50	759	10,00	643	10,00
90					414	10,00	878	10,00		
100					468	10,00	984	10,00		
110					503	10,00	1119	10,00		
120					544	10,00	1250	11,00		

* k é dado em $\mu\text{mho/cm}$.

⁺ Média dos três experimentos realizados no ponto central.

Tabela 8.14: Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO₃ com circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Chocolate.

Tempo (min)	Condições de ensaio									
	7,0 V – 40 min		13,0 V – 40 min		7,0 V – 120 min		13,0 V – 120 min		10,0 V – 80 min ⁺	
	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH
0	925	2,78	830	2,78	912	2,78	893	2,78	858	2,78
5	895	2,78	781	2,79	882	2,74	836	2,75	818	2,76
10	857	2,78	717	2,80	843	2,73	771	2,75	770	2,75
15	821	2,79	656	2,83	806	2,73	708	2,77	721	2,74
20	785	2,80	595	2,87	769	2,74	650	2,83	678	2,76
25	750	2,82	539	2,91	732	2,77	592	2,85	633	2,78
30	716	2,83	485	2,97	698	2,78	537	2,87	591	2,81
35	683	2,85	433	3,04	663	2,81	483	3,02	549	2,84
40	651	2,87	387	3,14	631	2,83	434	3,15	509	2,89
45					596	2,86	387	3,21	472	2,93
50					570	2,89	344	3,38	437	2,99
55					540	2,92	302	3,81	400	3,06
60					511	2,96	294	7,83	366	3,15
65					484	2,99	319	9,44	339	3,25
70					457	3,04	343	9,64	310	3,42
75					432	3,09	370	9,87	284	3,75
80					408	3,14	396	10,01	266	5,57
85					382	3,22	424	10,11		
90					363	3,29	452	10,20		
95					342	3,39	480	10,28		
100					323	3,52	505	10,34		
105					305	3,73	530	10,39		
110					288	4,17	555	10,45		
115					282	5,78	580	10,48		
120					289	8,50	602	10,49		

* k é dado em $\mu\text{mho/cm}$.

⁺ Média dos três experimentos realizados no ponto central.

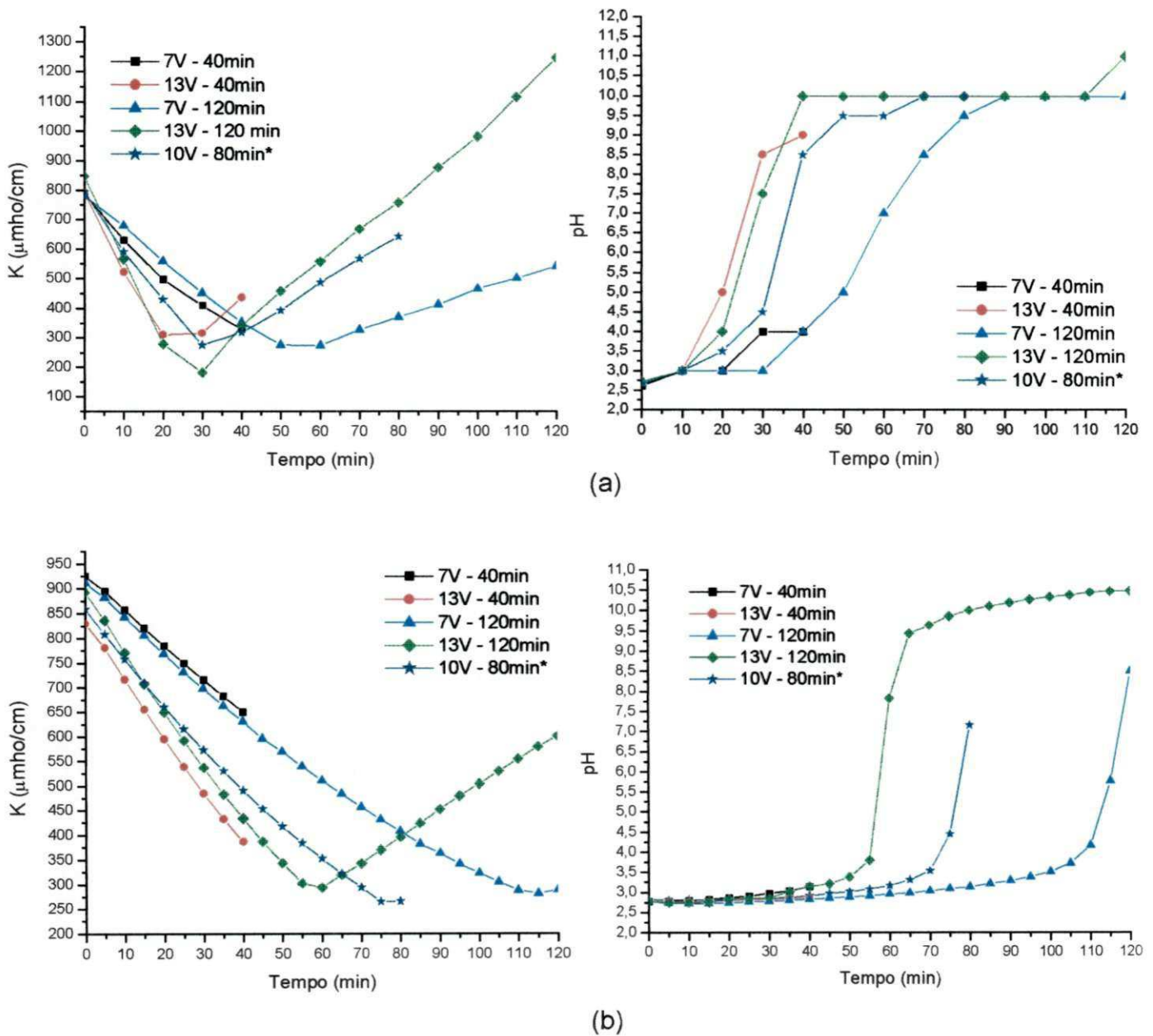


Figura 8.8: Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO₃ medidos durante os ensaios de eletrodialise das dispersões da argila Chocolate (a) com a solução de HNO₃ sem circulação e (b) com a solução de HNO₃ com circulação.

* Média dos três experimentos realizados no ponto central.

Tabela 8.15: Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO₃ sem circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Verde-lodo.

Tempo (min)	Condições de ensaio									
	7,0 V – 40 min		13,0 V – 40 min		7,0 V – 120 min		13,0 V – 120 min		10,0 V – 80 min*	
	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH
0	1068	2,76	930	2,74	1062	2,67	1024	2,68	1028	2,87
10	921	2,50	723	3,00	929	3,00	825	3,00	846	3,00
20	791	2,00	546	4,00	810	3,00	596	3,00	679	3,00
30	688	3,00	381	5,00	699	3,00	454	3,00	554	3,00
40	620	3,00	350	8,50	638	3,00	340	6,00	376	4,00
50					531	3,00	356	8,50	299	7,00
60					453	4,00	488	10,00	373	10,00
70					398	4,00	567	10,00	457	10,00
80					311	5,00	632	10,00	533	10,00
90					325	7,00	745	10,00		
100					349	9,50	782	10,00		
110					413	10,00	898	11,00		
120					440	10,00	949	11,00		

* k é dado em $\mu\text{mho/cm}$.

* Média dos três experimentos realizados no ponto central.

Tabela 8.16: Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO₃ com circulação para as condições de ensaio do processo de eletrodialise da amostra Verde-Iodo.

Tempo (min)	Condições de ensaio									
	7,0 V – 40 min		13,0 V – 40 min		7,0 V – 120 min		13,0 V – 120 min		10,0 V – 80 min [†]	
	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH	k*	pH
0	1331	2,61	1324	2,62	1331	2,64	1340	2,59	1330	2,63
5	1297	2,64	1275	2,66	1299	2,66	1303	2,63	1287	2,66
10	1256	2,65	1211	2,68	1256	2,66	1238	2,65	1234	2,66
15	1215	2,66	1146	2,70	1213	2,66	1174	2,68	1182	2,68
20	1174	2,67	1085	2,72	1170	2,67	1112	2,70	1131	2,70
25	1134	2,68	1027	2,74	1128	2,68	1052	2,73	1079	2,71
30	1096	2,69	971	2,77	1085	2,69	994	2,75	1035	2,73
35	1059	2,71	917	2,79	1045	2,71	938	2,78	988	2,75
40	1023	2,72	864	2,82	1011	2,72	884	2,81	944	2,77
45					975	2,75	834	2,85	901	2,80
50					939	2,76	782	2,89	861	2,83
55					906	2,78	735	2,93	818	2,85
60					871	2,81	687	2,98	783	2,89
65					840	2,83	644	3,04	744	2,91
70					811	2,85	600	3,10	708	2,95
75					781	2,88	552	3,21	672	2,99
80					752	2,90	521	3,29	638	3,03
85					721	2,93	486	3,43		
90					697	2,95	457	3,64		
95					672	2,98	437	3,96		
100					645	3,02	433	4,31		
105					622	3,05	437	4,74		
110					598	3,10	444	5,45		
115					575	3,15	453	8,33		
120					552	3,21	473	9,50		

* k é dado em $\mu\text{mho/cm}$.

[†] Média dos três experimentos realizados no ponto central.

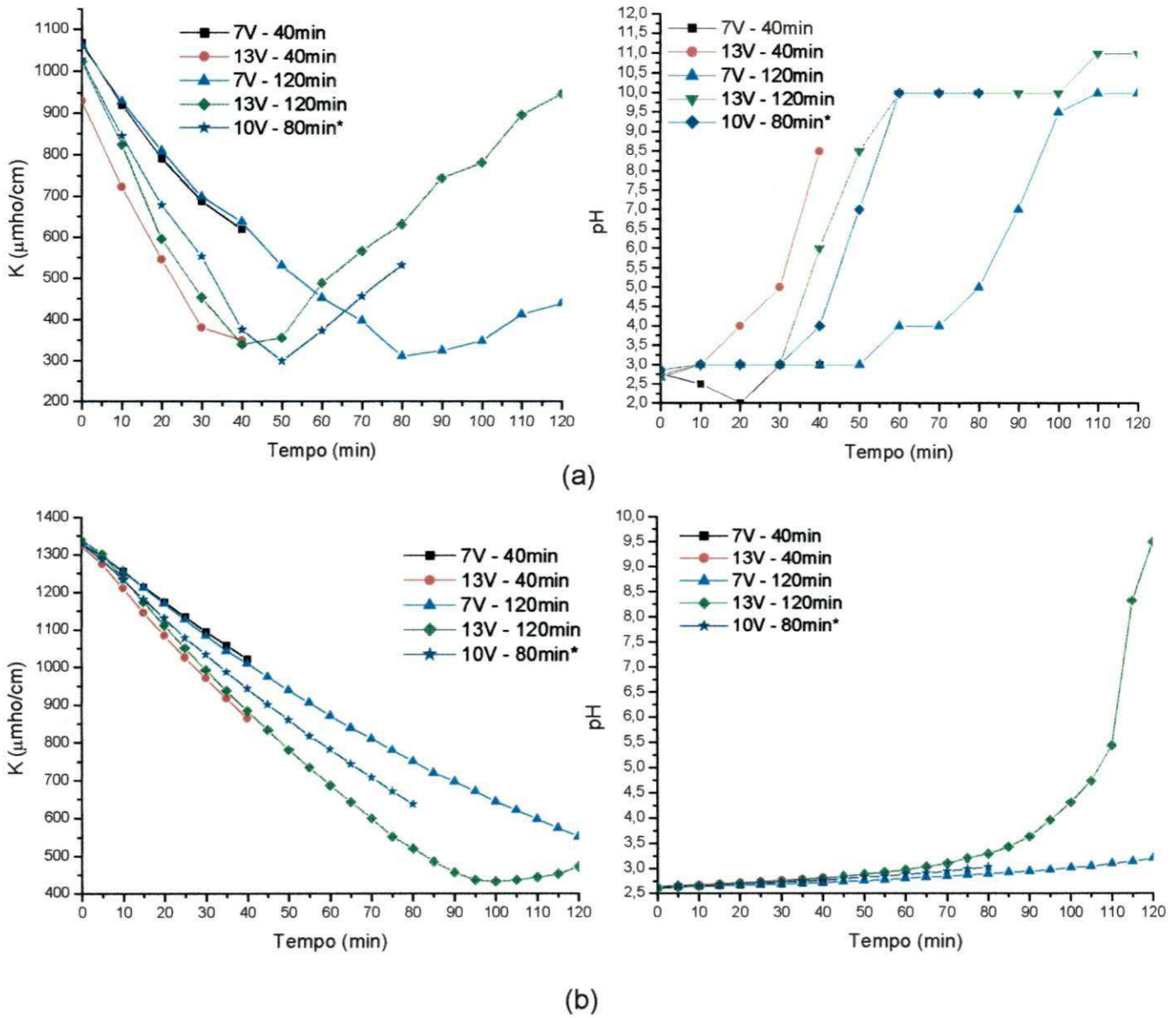


Figura 8.9: Condutividade elétrica (k) e pH em função do tempo de ensaio das soluções de HNO₃ medidos durante os ensaios de eletrodialise das dispersões da argila Vermeloda (a) com a solução de HNO₃ sem circulação e (b) com a solução de HNO₃ com circulação.

* Média dos três experimentos realizados no ponto central.

Na Tabela 8.17, estão apresentadas as concentrações dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} , na solução de HNO_3 , eliminados das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo após eletrodialise.

Através dos resultados, observa-se que para todas as condições de ensaio estudadas houve a transferência de íons das dispersões das argilas para a solução ácida. Esta transferência é mais acentuada com a solução ácida sob circulação. A presença de Ca^{2+} foi observada em apenas algumas condições de ensaio para as dispersões das argilas Bofe e Verde-lodo. Todavia, acredita-se que este íon foi eliminado das dispersões das argilas e reagiu com CO_2 e/ou OH^- formando CaCO_3 e/ou Ca(OH)_2 que é pouco solúvel e, portanto, não detectado através dos ensaios químicos.

Para obter resultados mais precisos sobre a quantidade de íons eliminada, foram realizados ensaios para determinação dos cátions trocáveis (CT) das argilas antes e após os ensaios de eletrodialise com a solução ácida sem circulação. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.18, e confirmam que houve a transferência dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} das dispersões das argilas para a solução ácida e que, de um modo geral, o transporte dos íons monovalentes (Na^+ e K^+) é maior que o dos íons divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}). Esse comportamento está de acordo com os estudos realizados por Kabay et al. (2002) e Kabay et al. (2003) sobre a remoção de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} de soluções de NaCl , KCl , CaCl_2 e MgCl_2 através de eletrodialise.

Os resultados confirmaram também a hipótese apresentada acima sobre a complexação dos íons Ca^{2+} , na forma de CaCO_3 e/ou Ca(OH)_2 , uma vez que a sua concentração diminuiu após o processo de eletrodialise. Além disso, não é observada uma lei de formação em relação aos parâmetros experimentais (tensão aplicada aos eletrodos e tempo de ensaio), ou seja, não se observa que quanto maiores a tensão e o tempo de ensaio, maiores concentrações dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são eliminadas.

Dentre as condições de ensaio estudadas, a de 13,0 V e 120 min foi a que proporcionou a maior taxa de eliminação dos íons Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} para a argila Bofe. Os percentuais eliminados atingiram valores da ordem de 72,0 % para o Na^+ , 36,0 % para o Ca^{2+} e 48,0 % para o Mg^{2+} . Correlacionando esses dados com o comportamento reológico, apresentado na Tabela 8.6, observa-se que os valores de VA, VP e VF não apresentaram variações significativas antes

e após o processo de eletrodialise na condição supracitada. Para a argila Verde-lodo, a condição de ensaio que proporcionou a maior taxa de eliminação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} foi a de 10,0 V e 80 min, sendo eliminados percentuais de 23,0 % e 22,0 %, respectivamente. Também neste caso, os valores de VA, VP e VF não apresentaram variações significativas antes e após o processo de eletrodialise na condição mencionada (Tabela 8.8). Desta forma, pode-se afirmar que a eliminação de aproximadamente 36,0 % de Ca^{2+} e 48,0 % de Mg^{2+} da argila Bofe e 23,0 % de Ca^{2+} e 22,0 % de Mg^{2+} da argila Verde-lodo não interfere no seu comportamento reológico.

Para a argila Chocolate, observa-se que as concentrações eliminadas não sofreram sensíveis mudanças com o aumento da tensão de 7,0 V para 13,0 V e do tempo de ensaio de 40 min para 120 min (Tabela 8.18).

As pequenas variações dos resultados dos cátions trocáveis, principalmente, para a argila Chocolate, devem-se a imprecisões da metodologia utilizada para a sua determinação. O erro para este tipo de ensaio é da ordem de $\pm 10,0$ %. No caso da caulinita, que possui CTC variando entre 3 meq/100 g de argila seca e 15 meq/100 g de argila seca, pode-se obter uma imprecisão na faixa de 3 meq/100 g de argila seca a 5 meq/100 g de argila seca, ou seja, para pequenos valores, o erro pode atingir o valor da própria CTC (Souza Santos, 1989).

Comparando os resultados apresentados, na Tabela 8.18, com os da Tabela 8.17, observa-se comportamento semelhante, ou seja, as maiores concentrações de íons presentes, na solução de HNO_3 , e os maiores percentuais de cátions trocáveis eliminados das argilas foram obtidos para a mesma condição de ensaio. As menores concentrações apresentadas, nas soluções de HNO_3 , devem-se provavelmente à complexação dos íons na forma de compostos insolúveis ou de baixa solubilidade, como CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgCO_3 e $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Tabela 8.17: Concentrações de íons eliminados das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo após eletrodialise.

Dispersões da argila Bofe - solução de HNO ₃ sem circulação						
Condições de ensaios	Concentração de íons (meq/100 g de argila seca)					
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺
7,0 V - 40 min	0,11	0,002	0,00	1,86	0,018	0,004
13,0 V - 40 min	0,21	0,003	0,31	1,35	0,011	0,003
7,0 V - 120 min	0,22	0,003	0,00	2,20	0,025	0,003
13,0 V - 120 min	0,47	0,008	0,21	1,86	0,020	0,003
10,0 V - 80 min*	0,24	0,004	0,10	2,29	0,011	0,003
Dispersões da argila Bofe - solução de HNO ₃ com circulação						
7,0 V - 40 min	0,16	0,004	0,00	2,20	0,012	0,008
13,0 V - 40 min	0,25	0,005	0,00	2,64	0,036	0,008
7,0 V - 120 min	0,25	0,005	0,00	3,08	0,024	0,006
13,0 V - 120 min	0,44	0,009	1,60	3,08	0,000	0,006
10,0 V - 80 min*	0,25	0,005	0,53	3,30	0,030	0,006
Dispersões da argila Chocolate - solução de HNO ₃ sem circulação						
7,0 V - 40 min	0,10	0,002	0,00	1,01	0,006	0,004
13,0 V - 40 min	0,19	0,003	0,00	0,85	0,002	0,002
7,0 V - 120 min	0,22	0,004	0,00	1,18	0,022	0,002
13,0 V - 120 min	0,45	0,011	0,00	1,18	0,075	0,002
10,0 V - 80 min*	0,24	0,004	0,00	0,85	0,006	0,002
Dispersões da argila Chocolate - solução de HNO ₃ com circulação						
7,0 V - 40 min	0,21	0,008	0,00	1,76	0,024	0,014
13,0 V - 40 min	0,36	0,011	0,00	1,76	0,042	0,008
7,0 V - 120 min	0,39	0,011	0,00	2,20	0,036	0,008
13,0 V - 120 min	0,62	0,015	0,00	2,64	0,009	0,006
10,0 V - 80 min*	0,39	0,011	0,00	2,20	0,009	0,006
Dispersões da argila Verde-lodo - solução de HNO ₃ sem circulação						
7,0 V - 40 min	0,15	0,003	0,00	0,85	0,006	0,005
13,0 V - 40 min	0,26	0,008	0,72	1,18	0,025	0,004
7,0 V - 120 min	0,26	0,006	0,00	1,01	0,014	0,004
13,0 V - 120 min	0,50	0,016	0,20	1,01	0,011	0,003
10,0 V - 80 min*	0,32	0,009	0,00	0,68	0,002	0,003
Dispersões da argila Verde-lodo - solução de HNO ₃ com circulação						
7,0 V - 40 min	0,22	0,007	0,00	0,88	0,000	0,008
13,0 V - 40 min	0,30	0,008	0,00	1,76	0,030	0,008
7,0 V - 120 min	0,50	0,016	0,00	1,76	0,012	0,008
13,0 V - 120 min	0,67	0,026	0,00	2,20	0,036	0,006
10,0 V - 80 min*	0,43	0,014	0,00	2,20	0,018	0,011

* Média dos três experimentos realizados no ponto central.

Tabela 8.18: Concentrações de cátions trocáveis e das argilas após os ensaios de eletrodialise com a solução de HNO₃ sem circulação.

Argila Bofe					
Condições de ensaio	Concentração de íons (meq/100 g de argila seca)				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Soma
Sem eletrodialise	17,8	2,9	41,6	35,3	97,6
7,0 V - 40 min	8,4	1,0	27,0	20,2	56,6
13,0 V - 40 min	9,3	2,2	33,9	24,6	70,0
7,0 V - 120 min	12,6	ND	46,1	30,0	88,7
13,0 V - 120 min	5,0	1,9	26,4	18,4	51,7
10,0 V - 80 min*	6,3	0,9	29,5	19,5	56,2
Argila Chocolate					
Sem eletrodialise	12,7	1,2	26,2	33,6	73,7
7,0 V - 40 min	13,4	2,0	28,7	39,1	83,3
13,0 V - 40 min	11,0	1,9	28,1	32,9	74,0
7,0 V - 120 min	11,8	1,7	26,1	35,3	74,9
13,0 V - 120 min	7,4	ND	25,9	35,8	69,2
10,0 V - 80 min*	11,0	1,5	25,1	32,6	70,2
Argila Verde-lodo					
Sem eletrodialise	17,2	2,5	22,3	29,5	71,6
7,0 V - 40 min	11,4	2,6	20,6	26,0	60,3
13,0 V - 40 min	9,6	3,2	20,3	27,3	60,4
7,0 V - 120 min	9,4	ND	19,5	26,1	55,1
13,0 V - 120 min	5,2	3,2	19,9	26,5	54,8
10,0 V - 80 min*	6,8	2,1	17,2	23,0	49,2

*A determinação dos cátions trocáveis para esta condição de ensaio (ensaio no ponto central realizado em triplicata) foi realizada com uma amostra média obtida através da mistura das amostras individuais de cada ensaio.

Como mencionado anteriormente, maiores concentrações dos íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ foram eliminadas com a solução de HNO₃ sob circulação, bem como que a determinação dos cátions trocáveis foi realizada apenas com as argilas, após eletrodialise com a solução de HNO₃ sem circulação. Através dos resultados obtidos e da correlação entre eles, acredita-se que percentuais ainda maiores dos cátions trocáveis foram eliminados quando dos ensaios de eletrodialise com a solução ácida sob circulação. Baseado nesses fatores e como os valores de VA, VP e VF das dispersões das argilas não apresentaram variações significativas com a solução de HNO₃ com e sem circulação, pode-se dizer que, provavelmente, a eliminação de percentuais de Ca²⁺ e Mg²⁺ ainda maiores que os citados acima não interferem significativamente na reologia das dispersões das argilas de Boa Vista, PB.

Através dos resultados apresentados, na Tabela 8.17, observa-se a presença de pequenas concentrações dos íons Al^{3+} e Fe^{3+} , na solução ácida, indicando que o processo de eletrodialise e/ou suas condições de ensaio podem ter provocado o ataque parcial da estrutura cristalina da argila. Esta hipótese foi investigada através de ensaios de difração de raios-X das argilas, após eletrodialise com a solução de HNO_3 sem circulação. Os difratogramas das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo estão apresentados, nas Figuras 8.10, 8.11 e 8.12, respectivamente, antes e após os ensaios de eletrodialise, nas condições estudadas, secas a $60^\circ C$ (sem etileno glicol) e tratadas com etileno glicol.

Através dos difratogramas da amostra Bofe (Figura 8.10), após eletrodialise, observa-se a mudança do pico característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita, após tratamento com etileno glicol, em todas as condições de ensaio estudadas. Esta mudança confirma que o processo de eletrodialise, nas tensões de 7,0 V, 10,0 V e 13,0 V, durante os períodos de 40 min, 80 min e 120 min, com a solução ácida sem circulação não provocou modificações na estrutura cristalina da argila.

Através dos difratogramas da amostra Chocolate (Figura 8.11), após eletrodialise, observam-se pequenas modificações estruturais, embora a mudança do pico característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita, após tratamento com etileno glicol, em todas as condições de ensaio estudadas, tenha sido observada. Para a condição de ensaio de 7,0 V e 40 min, é observada a presença de pico duplo após tratamento da amostra com etileno glicol. Para as condições de ensaio de 7,0 V e 120 min e 13,0 V e 120 min, observa-se o alargamento do pico característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita após tratamento da amostra com etileno glicol, indicativo da perda de cristalinidade. Nestas condições de ensaio, provavelmente, houve o ataque da estrutura cristalina da argila.

Através dos difratogramas da amostra Verde-lodo (Figura 8.12), após eletrodialise, observam-se modificações estruturais para as condições de ensaio de 13,0 V e 40 min, 7,0 V e 120 min, 13,0 V e 120 min e 10,0 V e 80 min. Para a condição de ensaio de 13,0 V e 40 min, observa-se o alargamento do pico característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita, após tratamento com etileno glicol, indicativo da perda de cristalinidade. Para

as condições de ensaio de 7,0 V e 120 min e de 13,0 V e 120 min observa-se a presença de pico duplo após tratamento da amostra com etileno glicol. Para a condição de ensaio de 10,0 V e 80 min, embora a mudança do pico característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita após tratamento com etileno glicol tenha sido observada, houve diminuição da intensidade e alargamento do pico. Nestas condições de ensaio, provavelmente, houve ataque parcial da estrutura cristalina da argila. Apenas para a condição de ensaio de 7,0 V e 40 min, nenhuma alteração estrutural significativa foi observada.

Segundo Souza Santos (1989), quatro hipóteses baseadas nos estudos de Zandonadi (1972), Cavazzoni et al. (1972), Foster (1953 e 1955) e Souza Santos (1968) foram levantadas para explicar o comportamento reológico pouco satisfatório das dispersões das argilas bentoníticas brasileiras após troca por Na^+ . Na primeira hipótese, a natureza e a proporção dos cátions presentes nas argilas bloqueariam a troca pelo sódio: o potássio pela formação de illita e o hidroxônio pelo ataque da folha octaédrica liberando Al^{3+} e Fe^{3+} . Entretanto, esta hipótese não foi aceita, pois em apenas uma argila (Jundiaí, SP) o teor de potássio era alto e o hidroxônio apresentava-se em teor elevado tanto para a argila (Ponte Alta, MG) com elevada viscosidade aparente quanto para as argilas (Brigagão, MG e Franca, SP) com baixa viscosidade aparente.

A segunda hipótese refere-se à possibilidade de as várias argilas poderem ter cinéticas diferentes para a troca dos seus cátions trocáveis pelo sódio. Assim como a primeira hipótese, esta também não foi aceita, pois, através de ensaios realizados com sódio radiativo, verificou-se que as cinéticas eram diferentes apenas nos primeiros 120 min. Logo, os três dias de cura a que as argilas foram submetidas, após tratamento com sal de sódio, eram mais que suficientes para que todo o sódio fosse trocado.

Na terceira hipótese, o elevado teor de Mg e Fe, na camada octaédrica, inibiria o inchamento das argilas em água, conduzindo a baixos valores de viscosidade. Esta hipótese foi a mais aceita, embora, nos estudos não tenha sido realizada a correlação entre a viscosidade aparente das dispersões a 6,0 % em massa de argila e o inchamento de Foster. Finalmente, na quarta

hipótese, os cátions trocáveis divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} seriam aparentemente os responsáveis pelos baixos valores de viscosidades aparente e plástica.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que o processo de eletrodialise remove os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} das dispersões das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB e que maiores teores destes cátions são removidos quando da realização do processo com a solução de HNO_3 sob circulação, bem como que a eliminação parcial dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} não interfere no comportamento reológico das dispersões. Os difratogramas de raios-X mostram que, com exceção da argila Bofe, o processo de eletrodialise ataca parcialmente a estrutura cristalina da argila. Este ataque libera íons Al^{3+} e Fe^{3+} da folha octaédrica, podendo interferir no comportamento reológico das argilas pelo seu caráter floculante. Contudo, como as concentrações encontradas para estes íons foram muito baixas, acredita-se que o ataque à estrutura da argila foi superficial, não comprometendo a conclusão acima mencionada.

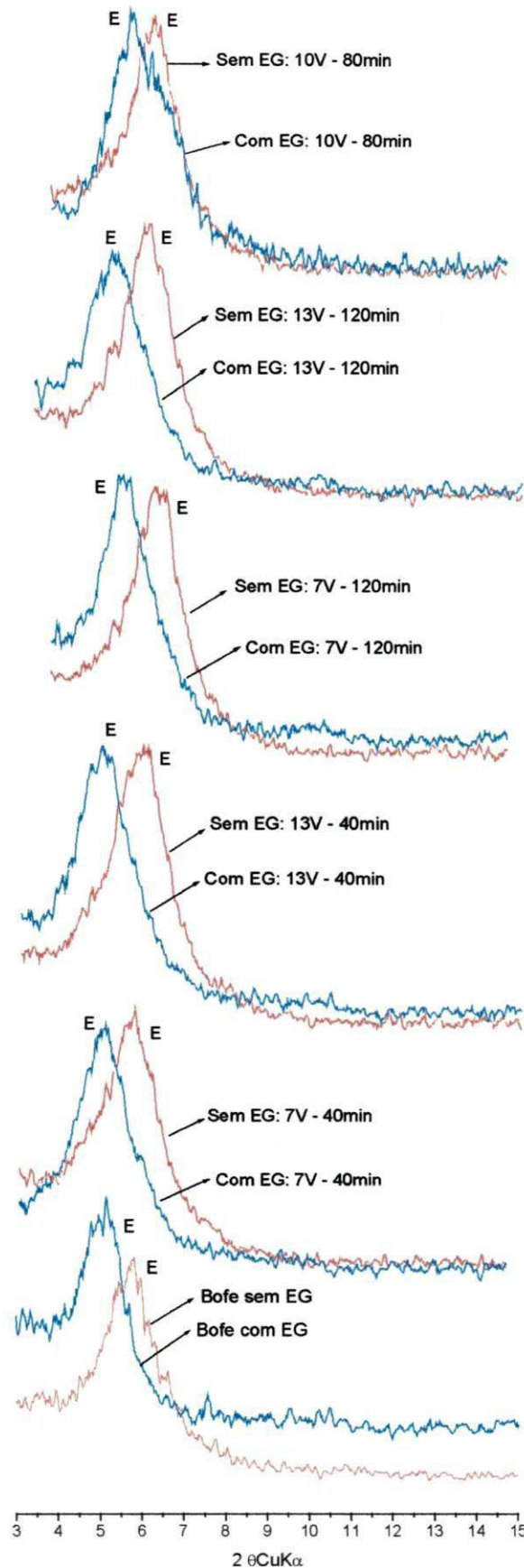


Figura 8.10: Difractogramas das amostras da argila Bofe antes e após eletrodialise nas condições estudadas, com e sem tratamento com etileno glicol (EG). Sendo: E – Grupo da Esmeclita.

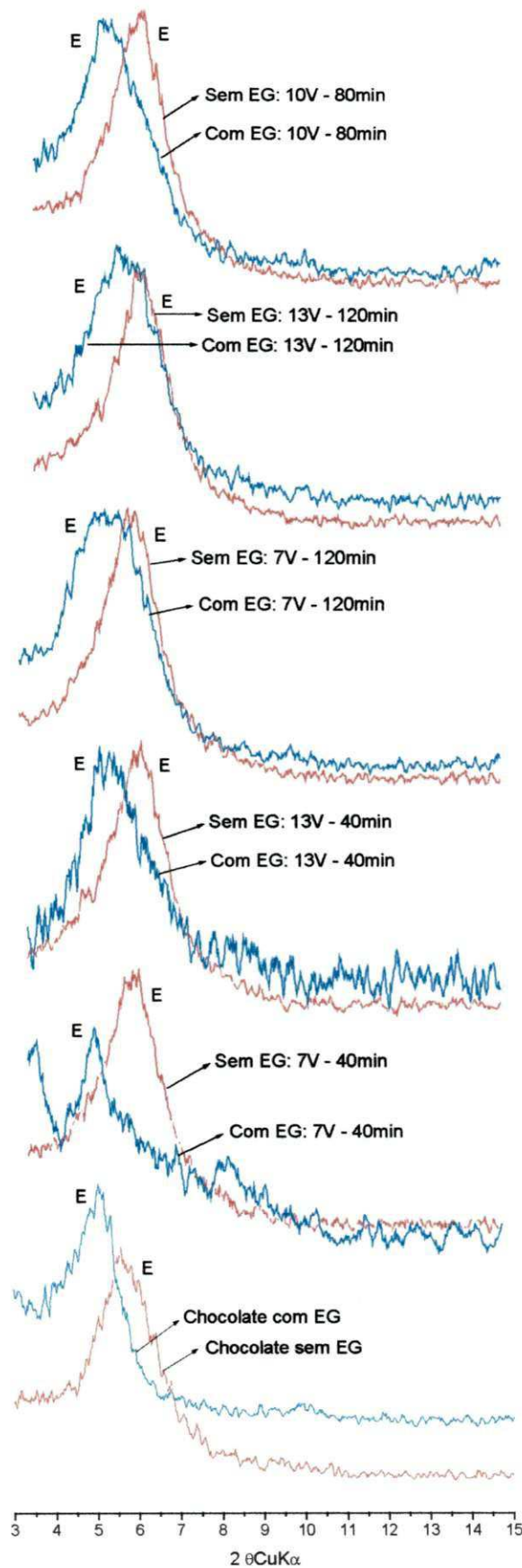


Figura 8.11: Difratoqramas das amostras da argila Chocolate antes e após eletrodialise nas condições estudadas, com e sem tratamento com etileno glicol (EG). Sendo: E – Grupo da Esmeclita.

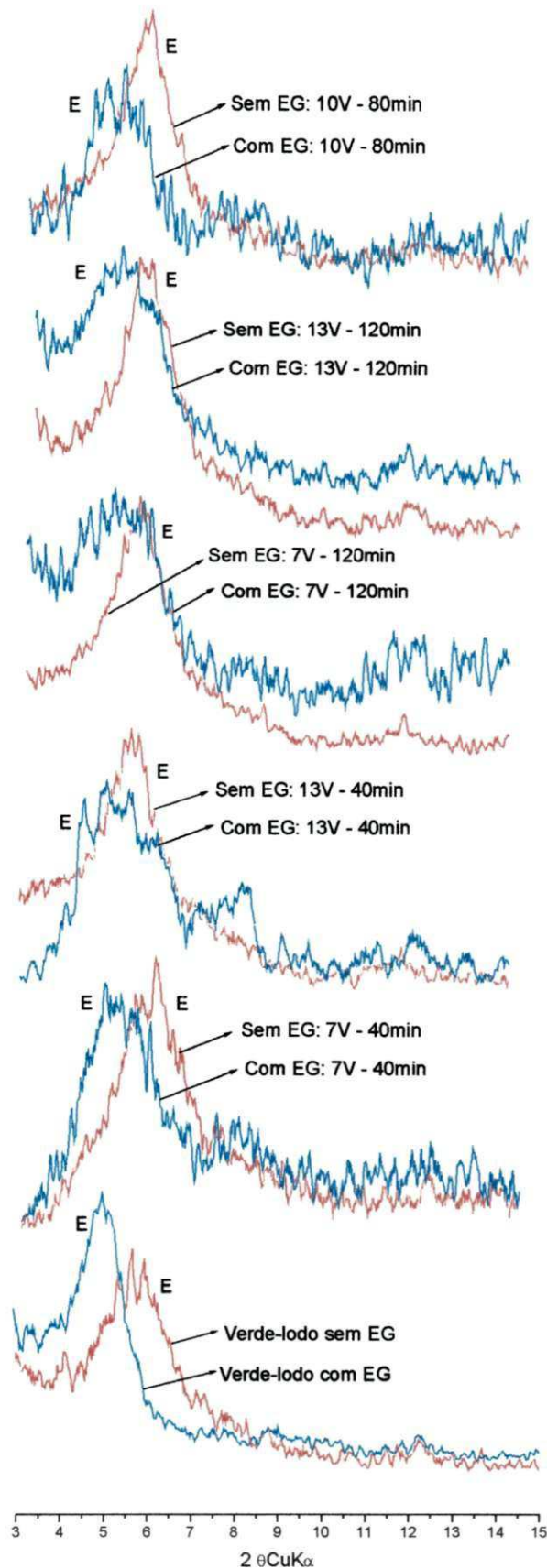


Figura 8.12: Difratogramas das amostras da argila Verde-lodo antes e após eletrodiálise nas condições estudadas, com e sem tratamento com etileno glicol (EG). Sendo: E – Grupo da Esmeclita.

8.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos através da aplicação do processo de eletrodialise nas dispersões preparadas com as argilas naturais, com o objetivo de conhecer as causas que levam estas argilas a apresentarem comportamento reológico pouco satisfatório e concluiu-se que:

- i) o processo de eletrodialise remove os íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} das dispersões das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB;
- ii) maiores concentrações de íons são removidas quando do processo de eletrodialise com a solução ácida sob circulação;
- iii) há necessidade do aprimoramento das condições operacionais do reator eletrodialítico e seleção de membranas adequadas e
- iv) a eliminação de aproximadamente 36,0 % de Ca^{2+} e 48,0 % de Mg^{2+} da argila Bofe e 23,0 % de Ca^{2+} e 22,0 % de Mg^{2+} da argila Verde-lodo não interfere no seu comportamento reológico.

Em resumo, concluiu-se que a eliminação parcial dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} nas proporções acima mencionadas não interfere no comportamento reológico das dispersões das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB e que o uso da eletrodialise poderá ser um valioso instrumento no estudo dos fatores que determinam o comportamento reológico das dispersões das argilas após troca de seus polycations por sódio. Estes estudos são preliminares e necessitam ser aprimorados em seus mais diversos aspectos para que possam ser confirmadas as tendências aqui observadas.

Capítulo 9

Tratamento de Degradação

9.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através do tratamento de degradação das dispersões das argilas naturais na forma sódica e das argilas industrializadas, ou seja, as dispersões foram tratadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. As argilas naturais na forma sódica foram aditivadas com solução concentrada de Na_2CO_3 nas seguintes concentrações: 150 meq/100 g de argila seca para a amostra Bofe, 75 meq/100 g de argila seca para a amostra Chocolate e 100 meq/100 g de argila seca para a amostra Verde-lodo. No final, são apresentadas as conclusões parciais.

Durante a perfuração de poços de petróleo é comum que o fluido seja contaminado por cátions flocculantes, a exemplo do cálcio e do magnésio. Esta contaminação pode ser causada pela dissolução de íons provenientes das formações geológicas que estão sendo perfuradas e pelo uso de águas impróprias utilizadas para o preparo dos fluidos de perfuração; muitas das águas industriais, de rios, lagos ou de poços tubulares especialmente perfurados para servirem de fonte de água para o preparo do fluido, possuem sais que inibem o inchamento da argila, prejudicando suas propriedades, ou seja, viscosidade, tixotropia e controle de filtrado e reboco. A variação de pH destas águas também compromete a solubilidade de alguns aditivos poliméricos utilizados nos fluidos para correção de viscosidade e filtrado: pHs muito alcalinos, acima de 11,0, reduzem o grau de solubilidade de polímeros à base de celulose e promovem a quebra da cadeia polimérica, enquanto que, pHs abaixo de 5,5 promovem a sua flocculação, ou seja, o polímero precipita e volta a forma de novelo.

Na prática de perfuração a correção de pH e a eliminação dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , responsáveis pela dureza da água, são obtidas pela adição de

barrilha leve (Na_2CO_3) e/ou soda cáustica (NaOH). A adição do Na_2CO_3 precipita o Ca^{2+} e o Mg^{2+} na forma de CaCO_3 e de MgCO_3 que são pouco solúveis. Quando a concentração de Mg^{2+} é bastante elevada adiciona-se também NaOH , que precipita o Mg^{2+} na forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que possui menor solubilidade que o MgCO_3 . Contudo, a contaminação pode ser proveniente de cloretos ou sulfatos, com formação de H_2S , e nestes casos, a adição de barrilha leve ou soda cáustica não é eficiente, sendo necessário o uso de produtos resistentes a esses contaminantes (Pereira, 2003).

9.2 Argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo na Forma Sódica

Na Tabela 9.1 e na Figura 9.1, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo na forma sódica antes e após tratamento de degradação.

As dispersões preparadas com as amostras Bofe, Chocolate e Verde-Iodo na forma sódica após tratamento de degradação apresentaram VA variando de: 9,3 cP, para a argila Bofe aditivada com 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 5 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca a 23,8 cP para a argila Chocolate aditivada com 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 5 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca; para a VP a variação foi de 1,0 cP, para a argila Verde-Iodo aditivada com 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca, 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca e 7,5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 7,5 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca a 5,5 cP, para a argila Bofe aditivada com 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 5 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca. Para VF a variação foi de: 14,0 mL para a argila Chocolate aditivada com 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca a 24,0 mL, para a argila Verde-Iodo aditivada com 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca. O pH não apresentou variações significativas, com valores entre 9,0 e 10,0.

Mediante a análise dos resultados, observa-se comportamento diferenciado para cada uma das argilas. Para as dispersões da argila Bofe na forma sódica, observa-se uma diminuição nos valores de VA e pequeno aumento nos valores de VF após o tratamento de degradação. Esse comportamento indica que a presença do Ca^{2+} e do Mg^{2+} inibiu a hidratação das partículas de argila, provavelmente, com interações entre partículas do tipo face-a-face.

Para as dispersões da argila Chocolate na forma sódica, observa-se aumento nos valores de VA e diminuição nos valores de VP após adição do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, para todas as concentrações estudadas. Esse comportamento indica a mudança do estado floculado para o estado floculado-gel.

Para as dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica, o tratamento com o aditivo de degradação ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$) acentua o estado floculado-gel, observado através do aumento nos valores de VA e VF, com permanência dos valores de VP próximos de 1,0 cP.

O estado floculado-gel, observado nas dispersões preparadas com as argilas Chocolate e Verde-lodo nas formas sódicas, deve-se, provavelmente, a maior força de ligação entre as partículas de argila promovida pela presença dos cátions divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} que possuem maior tendência à floculação, ou seja, agem como pontes de ligação mantendo as partículas de argila unidas entre si. Além disso, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , mesmo quando hidratados, diminuem a espessura da camada de água adsorvida pela sua maior carga e pequeno raio iônico. Segundo Souza Santos (1989), a adição dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} diminui o potencial eletrocinético das partículas dos argilominerais e a repulsão entre as partículas, formando aglomerados de partículas, obtendo-se o fenômeno de floculação.

Segundo Miano & Rabaioli (1994), o estado floculado-gel é obtido quando associações do tipo face-a-aresta e aresta-a-aresta são predominantes, ao contrário do estado floculado ou coagulado, no qual as interações predominantes são do tipo face-a-face. Neste caso, tem-se uma redução nos parâmetros reológicos de dispersões de argilas bentoníticas, como observado nas dispersões da argila Bofe na forma sódica após tratamento de degradação.

Tabela 9.1: Propriedades reológicas. VA e VP, VF e pH das dispersões das argilas naturais na forma sódica antes e após tratamento com o $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$.

Dispersões preparadas com a argila Bofe aditivada com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca				
Experimentos/concentrações de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ (meq/100 g de argila seca)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
1 / (5 + 5)	9,3	5,5	19,5	10,0
2 / (10 + 5)	11,5	5,0	15,8	10,0
3 / (5 + 10)	10,5	4,0	17,0	10,0
4 / (10 + 10)	10,8	4,5	17,8	10,0
5 / (7,5 + 7,5)	10,8	4,0	18,5	9,9
6 / (7,5 + 7,5)	11,0	5,0	16,5	10,0
7 / (7,5 + 7,5)	11,0	5,0	16,0	9,8
Antes do tratamento de degradação	12,5	4,8	17,7	10,0
Dispersões preparadas com a argila Chocolate aditivada com 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca				
Experimentos/concentrações de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ (meq/100 g de argila seca)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
1 / (5 + 5)	21,8	1,5	15,7	10,0
2 / (10 + 5)	23,8	2,0	15,7	9,0
3 / (5 + 10)	23,3	1,5	14,0	9,1
4 / (10 + 10)	22,5	1,5	16,5	9,4
5 / (7,5 + 7,5)	22,3	1,5	16,0	9,1
6 / (7,5 + 7,5)	23,0	2,0	16,0	9,2
7 / (7,5 + 7,5)	23,0	2,0	16,5	9,3
Antes do tratamento de degradação	18,5	3,8	16,0	9,9
Dispersões preparadas com a argila Verde-lodo aditivada com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca				
Experimentos/concentrações de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ (meq/100 g de argila seca)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
1 / (5 + 5)	17,8	1,5	22,0	9,5
2 / (10 + 5)	19,0	2,0	21,5	9,7
3 / (5 + 10)	17,8	1,0	23,0	9,5
4 / (10 + 10)	20,3	1,0	24,0	9,7
5 / (7,5 + 7,5)	21,0	1,5	21,8	9,6
6 / (7,5 + 7,5)	20,5	1,0	21,0	9,7
7 / (7,5 + 7,5)	21,0	1,5	22,8	9,7
Antes do tratamento de degradação	16,9	1,5	22,0	10,2
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)	$\geq 15,0$	$\geq 4,0$	$\leq 18,0$	$\leq 10,0$

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

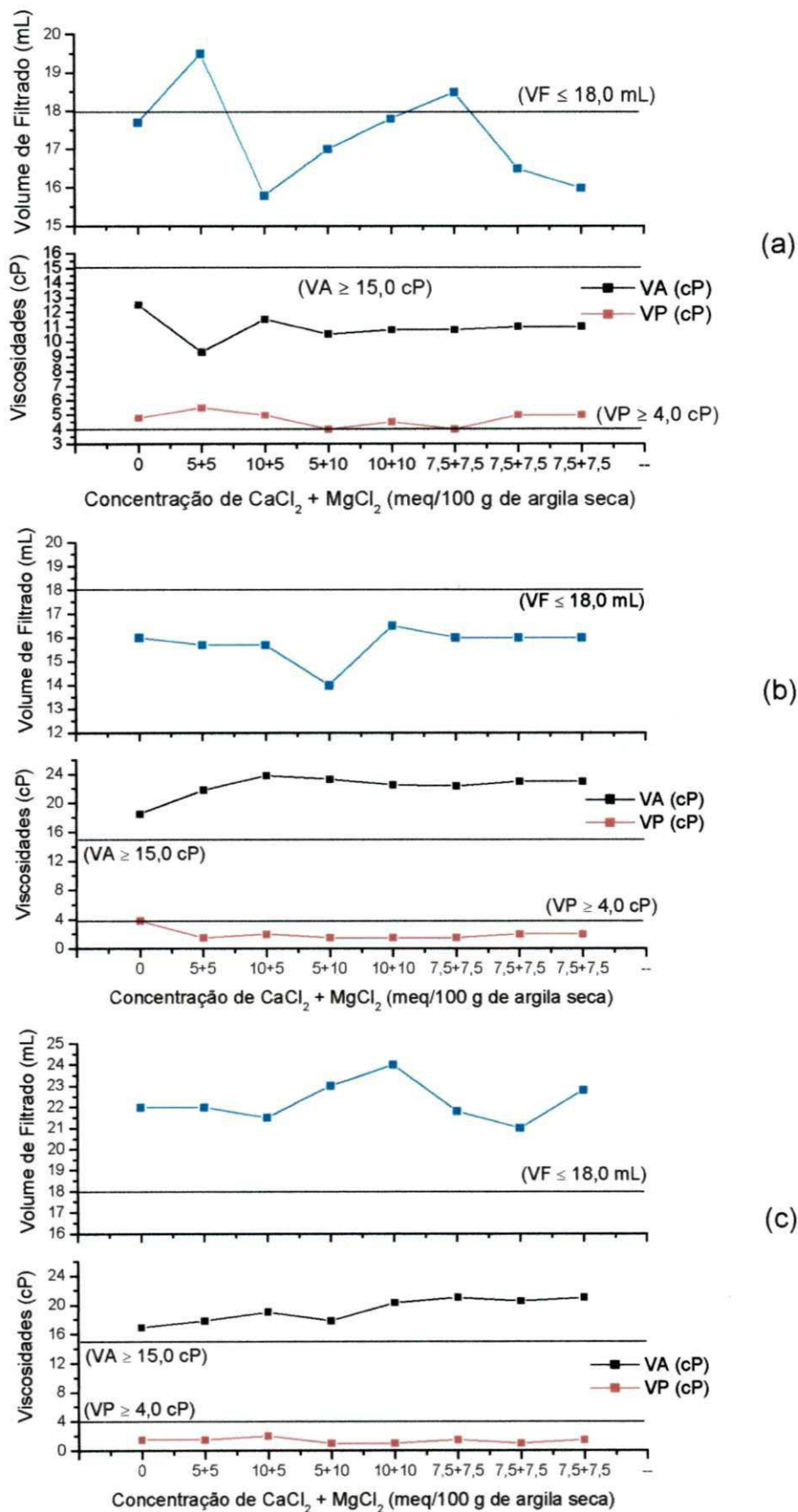


Figura 9.1: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas naturais na forma sódica antes e após tratamento de degradação (a) Bofo, (b) Chocolate e (c) Verde-lodo.

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

Comparando os resultados apresentados pelas dispersões estudadas com a especificação N-2604 (Petrobras, 1998), observa-se que após o tratamento de degradação os valores de VA, VP e VF se distanciam ainda mais dos limites sugeridos, ou seja, a contaminação das dispersões das argilas naturais na forma sódica pela adição de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ promove a perda das suas propriedades reológicas, tornando-as inadequadas ao uso como fluidos de perfuração de poços à base de água.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que para a argila Bofe na forma sódica a concentração de 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 5 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca é a que conduz as dispersões ao maior estágio de degradação, traduzido pela diminuição dos valores de VA e aumento nos valores de VF. Para as argilas Chocolate e Verde-Iodo na forma sódica, esse estágio é obtido quando da adição de 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca, concentração na qual são obtidos os menores valores de VP e maiores valores de VF.

Nas Tabelas 9.2 e 9.3, estão apresentados, respectivamente, a análise estatística e os modelos matemáticos codificados para VA, VP e VF das dispersões preparadas com as argilas naturais na forma sódica após tratamento de degradação.

A análise de significância estatística mostra que os coeficientes de correlação (R) e os % de variação explicada dos resultados experimentais para VA das dispersões das argilas Bofe e Chocolate são satisfatórios, superiores a

0,90 e 87,0 %, respectivamente. Estes resultados são estatisticamente significativos para o nível de 95,0 % de confiança.

Tabela 9.2: Análise estatística das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas naturais na forma sódica após tratamento de degradação.

Amostra	Coeficiente de correlação (R)			% de variação explicada*		
	VA	VP	VF	VA	VP	VF
Bofe	0,94	0,75	0,80	88,9	56,4	64,5
Chocolate	0,93	0,33	0,87	87,3	10,9	77,1
Verde-lodo	0,59	0,89	0,66	35,4	80,2	43,6

$$* R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \times 100$$

Sendo: SQ_R - soma quadrática da regressão, SQ_T - soma quadrática total, VA - viscosidade aparente, VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

Tabela 9.3: Modelos matemáticos codificados para as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e o volume de filtrado (VF) das dispersões das argilas naturais na forma sódica após tratamento de degradação.

Dispersões preparadas com a argila Bofe aditivada com 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca		
VA =	$10,70^* + 0,62^*C + 0,12M - 0,47CM$	
VP =	$4,57^* - 0,50M + 0,25CM$	
VF =	$17,30^* - 0,72C - 0,12M + 1,12CM$	
Dispersões preparadas com a argila Chocolate aditivada com 75 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca		
VA =	$22,81^* + 0,30C + 0,05M - 0,70^*CM$	
VP =	$1,93^* + 0,12C - 0,12M - 0,12CM$	
VF =	$15,77^* + 0,62C - 0,22M + 0,62CM$	
Dispersões preparadas com a argila Verde-lodo aditivada com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca		
VA =	$19,62^* + 0,92C + 0,32M + 0,32CM$	
VP =	$1,36^* + 0,12C - 0,37M - 0,12CM$	
VF =	$22,11^* + 0,75M + 0,50CM$	

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

Sendo: C - CaCl_2 e M - MgCl_2 .

Através dos modelos matemáticos codificados, observa-se que as variáveis de entrada apresentam influência estatisticamente significativa apenas sobre a VA das dispersões das argilas Bofe e Chocolate. Em outras palavras, observa-se um aumento nos valores de VA das dispersões da argila Bofe quando do aumento da concentração de 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca para 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca. Para as dispersões da argila Chocolate, menores valores de VA são obtidos quando do aumento da concentração simultânea do CaCl_2 e do MgCl_2 . Esses resultados são estatisticamente significativos ao nível de 95,0 % de confiança.

Em resumo, a análise de significância estatística mostra que apenas a VA das dispersões preparadas com as argilas Bofe e Chocolate na forma sódica são estatisticamente influenciadas pelo aumento da concentração de 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca para 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca e de 5 meq/100 g de argila seca para 10 meq/100 g de argila seca de CaCl_2 e de MgCl_2 , respectivamente. Contudo, através da análise pontual observa-se, como apresentado anteriormente, que a adição do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ e o aumento em sua concentração influencia grandemente o comportamento reológico das dispersões de argilas bentoníticas, resultando, provavelmente, no aumento das interações elétricas entre as partículas de argila.

9.3 Argilas Industrializadas

Na Tabela 9.4 e na Figura 9.2, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) das dispersões das argilas industrializadas antes e após tratamento de degradação.

As dispersões preparadas com as amostras industrializadas após tratamento de degradação apresentaram VA variando de: 4,8 cP, para a argila Fungel aditivada com 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca a 17,0 cP para a argila Brasgel PA aditivada com de 7,5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 7,5 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca. Para a VP não foi observada uma variação muito significativa, com os

valores entre 3,0 cP e 4,5 cP. O VF variou de 18,0 mL para a Brasgel PA aditivada com 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 5 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca a 25,8 mL, para a argila Brasgel aditivada com 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca. O pH também não apresentou variações significativas, com valores entre 9,0 e 9,6.

Mediante análise dos resultados, observa-se diminuição nos valores de VA e de VP e aumento nos valores de VF das dispersões das argilas Dolomil, Fungel e Brasgel após tratamento de degradação. A diminuição nas viscosidades é consequência da sensibilidade do sistema argila-água ao íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , que quando adicionados provocam a troca de cátions, ou seja, o cálcio e o magnésio substituem o sódio nas posições de troca. Essa substituição reduz a espessura da camada de água adsorvida ao redor das partículas de argila, promovendo a sua floculação. Como consequência da perda de viscosidade, pode-se ter um aumento em VF, como observado. Este aumento deve-se à diminuição da energia de ligação entre as partículas de argila e as moléculas de água, aumentando a quantidade de água livre no sistema.

Comportamento semelhante foi observado para as dispersões da argila natural Bofe na forma sódica, como apresentado no item 9.2: a adição do CaCl_2 + MgCl_2 inibiu a hidratação das partículas de argila e, provavelmente, promoveu o aumento de interações do tipo face-a-face entre as partículas, com redução dos parâmetros reológicos.

Para as dispersões preparadas com a argila Brasgel PA, observa-se variações significativas apenas em VF após a adição do CaCl_2 + MgCl_2 . Esse comportamento diferenciado deve-se, provavelmente, às condições de processamento a que esta argila foi submetida, podendo ser mencionado o uso de aditivos secundários que, dentre outras funções, agem como colóide protetor, ou seja, protegem as partículas de argila dos efeitos floculantes dos sais.

Tabela 9.4: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas industrializadas antes e após tratamento com o $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$.

Dispersões preparadas com a argila Dolomil				
Experimentos/concentrações de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ (meq/100 g de argila seca)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
1 / (5 + 5)	10,3	4,5	21,0	9,6
2 / (10 + 5)	10,3	3,5	23,5	9,4
3 / (5 + 10)	10,3	3,5	22,5	9,5
4 / (10 + 10)	10,3	3,0	24,5	9,3
5 / (7,5 + 7,5)	10,3	3,5	23,0	9,4
6 / (7,5 + 7,5)	10,3	4,0	22,5	9,5
7 / (7,5 + 7,5)	10,3	3,5	23,0	9,4
Antes do tratamento de degradação	11,8	4,3	20,5	9,9
Dispersões preparadas com a argila Fungel				
Experimentos/concentrações de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ (meq/100 g de argila seca)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
1 / (5 + 5)	5,0	3,5	21,3	9,2
2 / (10 + 5)	5,0	3,0	23,3	9,0
3 / (5 + 10)	5,3	3,0	22,8	9,0
4 / (10 + 10)	4,8	3,0	25,5	9,0
5 / (7,5 + 7,5)	5,0	3,5	22,5	9,1
6 / (7,5 + 7,5)	5,0	3,0	23,0	9,1
7 / (7,5 + 7,5)	5,0	3,0	23,0	9,0
Antes do tratamento de degradação	6,6	4,3	18,3	9,4
Dispersões preparadas com a argila Brasgel				
Experimentos/concentrações de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ (meq/100 g de argila seca)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
1 / (5 + 5)	6,8	4,0	22,5	9,5
2 / (10 + 5)	6,8	3,5	25,0	9,5
3 / (5 + 10)	7,0	3,5	23,0	9,3
4 / (10 + 10)	7,3	4,0	25,8	9,3
5 / (7,5 + 7,5)	6,8	4,0	24,0	9,6
6 / (7,5 + 7,5)	6,8	4,0	23,5	9,6
7 / (7,5 + 7,5)	6,8	4,0	23,0	9,6
Antes do tratamento de degradação	8,3	5,0	20,5	9,8
Dispersões preparadas com a argila Brasgel PA				
Experimentos/concentrações de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ (meq/100 g de argila seca)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
1 / (5 + 5)	15,5	4,0	18,0	9,4
2 / (10 + 5)	16,8	4,0	19,5	9,2
3 / (5 + 10)	16,3	3,5	18,5	9,2
4 / (10 + 10)	16,8	3,5	19,8	9,1
5 / (7,5 + 7,5)	16,0	4,0	19,0	9,4
6 / (7,5 + 7,5)	16,3	4,0	19,0	9,4
7 / (7,5 + 7,5)	16,5	4,0	18,5	9,3
Antes do tratamento de degradação	16,1	4,0	16,3	9,8
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)	$\geq 15,0$	$\geq 4,0$	$\leq 18,0$	$\leq 10,0$

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

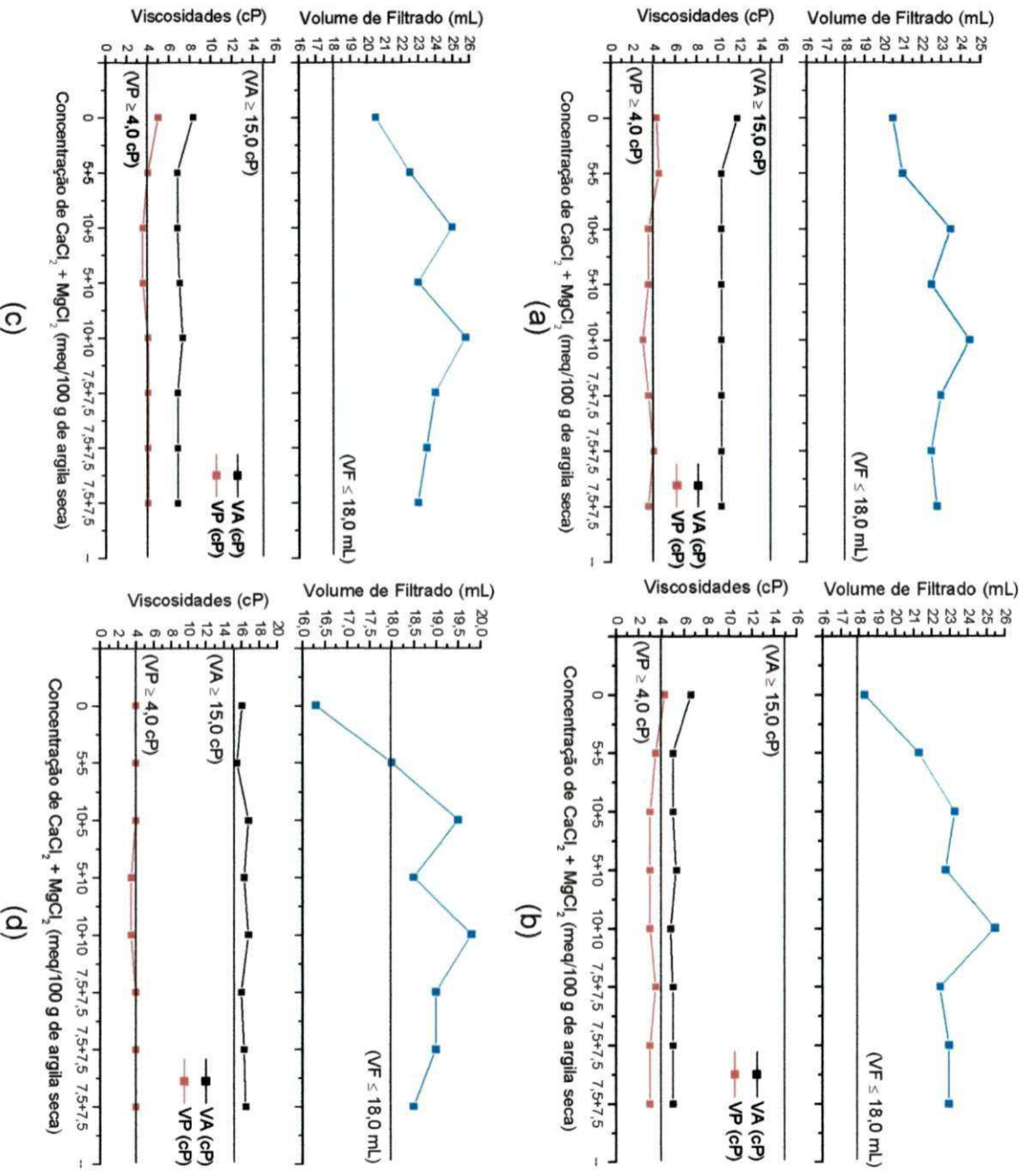


Figura 9.2: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas industrializadas antes e após tratamento de degradação (a) Dolomil, (b) Fungel, (c) Brasgel e (d) Brasgel PA.

Comparando os resultados apresentados pelas dispersões estudadas com a especificação N-2604 (Petrobras, 1998), observa-se que após o tratamento de degradação os valores de VA, VP e VF se distanciam ainda mais dos limites sugeridos, ou seja, a contaminação das dispersões das argilas Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA pela adição de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, promove a perda das suas propriedades reológicas, tornando as dispersões inadequadas ao uso como fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que para as argilas Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA, a concentração de 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca é a que conduz as dispersões ao maior estágio de degradação, traduzido principalmente pelos elevados valores de VF.

Nas Tabelas 9.5 e 9.6, estão apresentados, respectivamente, a análise estatística e os modelos matemáticos codificados para VA, VP e VF das dispersões preparadas com as argilas industrializadas após tratamento de degradação.

A análise de significância estatística mostra que o coeficiente de correlação (R) e o % de variação explicada dos resultados experimentais para VF das dispersões das argilas industrializadas são satisfatórios, superiores a 0,90 e 80,0 %, respectivamente. Para VP, o coeficiente de correlação (R) e o % de variação explicada são satisfatórios apenas para as dispersões da argila Dolomil, com valores de 0,93 e 87,5 %, respectivamente. Para VA, o coeficiente de correlação (R) e o % de variação explicada são satisfatórios apenas para as dispersões das argilas Fungel e Brasgel PA, com valores de 0,99 e 99,1 % e 0,94 e 89,1 %, respectivamente. Estes resultados são estatisticamente significativos para o nível de 95,0 % de confiança.

Tabela 9.5: Análise estatística das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões estudadas após tratamento de degradação.

Amostra	Coeficiente de correlação			% de variação explicada*		
	VA	VP	VF	VA	VP	VF
Dolomil	ND	0,93	0,98	ND	87,5	97,5
Fungel	0,99	0,72	0,97	99,1	52,5	95,5
Brasgel	0,87	0,84	0,93	76,1	70,0	87,5
Brasgel PA	0,94	0,59	0,90	89,1	35,0	80,8

$$* R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \times 100$$

Sendo: SQ_R - soma quadrática da regressão, SQ_T - soma quadrática do resíduo, VA - viscosidade aparente, VP - viscosidade plástica, VF - volume de filtrado e ND - não determinado por invariância dos resultados.

Através dos modelos matemáticos codificados, observa-se que as variáveis de entrada apresentam influência estatisticamente significativa apenas sobre VA e VF das dispersões das argilas Fungel e Brasgel PA. Em outras palavras, observa-se diminuição nos valores de VA das dispersões da argila Fungel quando do aumento da concentração de 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca para 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca e do aumento simultâneo da concentração de 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca para 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca e de 5 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca para 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca. Para as dispersões da argila Brasgel PA, maiores valores de VA são obtidos quando do aumento da concentração de 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca para 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca. Para as dispersões das argilas Dolomil e Fungel, observa-se que maiores valores de VF são obtidos quando do aumento da concentração de 5 meq/100 g de argila seca para 10 meq/100 g de argila seca de CaCl_2 e de MgCl_2 . Para as dispersões das argilas Brasgel e Brasgel PA, maiores valores de VF são obtidos quando do aumento da concentração de 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca para 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca. Esses resultados são estatisticamente significativos ao nível de 95,0 % de confiança.

Tabela 9.6: Modelos matemáticos codificados para as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e o volume de filtrado (VF) das dispersões das argilas industrializadas após tratamento de degradação.

Dispersões preparadas com a argila Dolomil
VA = 10,30
VP = 3,64* - 0,37C - 0,37M + 0,12CM
VF = 22,86* + 1,12*C + 0,62*M - 0,12CM
Dispersões preparadas com a argila Fungel
VA = 5,01* - 0,12*C + 0,02M - 0,12*CM
VP = 3,14* - 0,12C - 0,12M + 0,12CM
VF = 23,06* + 1,17*C + 0,92*M + 0,17CM
Dispersões preparadas com a argila Brasgel
VA = 6,90* + 0,07C + 0,17M + 0,07CM
VP = 3,86* + 0,25CM
VF = 23,83* + 1,32*C + 0,32M + 0,07CM
Dispersões preparadas com a argila Brasgel PA
VA = 16,31* + 0,45*C + 0,20M - 0,20CM
VP = 3,93* - 0,25M
VF = 18,97* + 0,70*C + 0,20M - 0,05CM

*Estatisticamente significativos ao nível de 95,0 % de confiança.
Sendo: C - CaCl₂ e M - MgCl₂.

Em resumo, os resultados obtidos através do estudo estatístico estão de acordo com a análise pontual apresentada anteriormente e mostram que as propriedades reológicas das dispersões das argilas industrializadas são influenciadas pela introdução do aditivo deletério, sendo VF o parâmetro mais afetado pela contaminação do Ca²⁺ e do Mg²⁺ e pelo aumento na concentração do CaCl₂ + MgCl₂.

A perda das propriedades reológicas, VA e VP, e de VF apresentada pelas dispersões após a sua contaminação pelo CaCl₂ + MgCl₂, indica que estas dispersões quando utilizadas durante a sondagem correm o risco de ter suas funções comprometidas. A diminuição nos valores de VA e VP indica que o fluido não transportará de forma eficiente até a superfície os detritos gerados pela perfuração, causando uma má limpeza do poço, o que ocasionará trancamentos e prisões da coluna de perfuração, além de reduzir o avanço de perfuração. Os elevados valores de VF, por sua vez, indicam invasões excessivas de filtrado nas formações geológicas. Como consequência podem ocorrer diversos problemas: desmoronamento de formações hidratáveis, avaliações equivocadas da formação que está sendo perfurada e redução do

diâmetro do poço em virtude da formação de rebocos muito espessos. Além disto, filtrados elevados contribuem fortemente para o processo de prisão diferencial. Segundo Pereira (2003a), a prisão diferencial se constitui em um dos mais graves problemas durante a perfuração de poços e ocorre devido o aprisionamento da coluna de perfuração, que colada à parede do poço terá que ser liberada através de um tratamento prévio local com dispersantes e lubrificantes e, em seguida, por uma mecânica de descolagem gerada por um processo de tração da coluna de perfuração com o uso de guinchos ou macacos hidráulicos. O reboco neste trecho do poço é espesso, pois o processo de filtração é intenso pela alta permeabilidade da formação, e funciona como um elemento de fixação, atrapalhando o processo de liberação da coluna de perfuração e por isso necessita ser previamente removido.

Ainda como problemas decorrentes da elevada taxa de filtração tem-se a perda de circulação, que pode ser definida como a perda total ou parcial do fluido de perfuração para as formações geológicas. A perda de circulação é um dos problemas mais antigos e freqüentes nas operações de perfuração de poços e pode ocorrer a qualquer profundidade onde a pressão total exercida pelo fluido excede a pressão total contrária da formação ocorrendo assim a fuga da fase contínua do fluido. A perda de circulação pode provocar desmoronamentos nas formações sobrejacentes, deposição dos detritos de perfuração sobre a broca e interrupção prolongada da sondagem. Além disso, é fator decisivo na elevação dos custos da perfuração (Pereira, 2003).

Após análise dos resultados de VA, VP e VF das dispersões das argilas naturais na forma sódica e industrializadas tratadas com as diversas concentrações de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, foi escolhida a concentração de 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca, por conduzir as dispersões a um maior estágio de degradação, para a continuidade dos estudos através dos tratamentos de proteção e recuperação, que estão apresentados no Capítulo 10 deste trabalho.

Para as dispersões da argila Bofe na forma sódica, a concentração que conduziu ao maior estágio de degradação foi 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 5 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca, contudo, para mantermos a homogeneidade do trabalho, foi adotada também para esta argila a

concentração de 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca para ser estudada nos tratamentos de proteção e degradação.

9.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos através do tratamento de degradação das dispersões das argilas naturais na forma sódica e das argilas industrializadas, com o objetivo de avaliar o efeito da adição de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ sobre VA, VP e VF e concluiu-se que:

- i) para a argila Bofe, a adição do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ conduziu à diminuição nos valores de VA e aumento nos valores de VF;
- ii) para a argila Chocolate, a adição do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ conduziu o sistema ao estado floculado-gel, enquanto que para a argila Verde-lodo, este estado foi acentuado;
- iii) a adição do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ afetou o comportamento reológico das dispersões das argilas industrializadas, com diminuição nos valores de VA e VP e o aumento nos valores de VF;
- iv) dentre as concentrações estudadas, a de 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca + 10 meq de $\text{MgCl}_2/100$ g de argila seca, foi a que conduziu as dispersões ao maior estágio de contaminação ou degradação, com exceção das dispersões da argila Bofe;
- v) apenas a VA das dispersões preparadas com as argilas Bofe e Chocolate são estatisticamente influenciadas pelo aumento da concentração de 5 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca para 10 meq de $\text{CaCl}_2/100$ g de argila seca e de 5 meq/100 g de argila seca para 10 meq/100 g de argila seca de CaCl_2 e de MgCl_2 , respectivamente;
- vi) VA, VP e VF das dispersões da argila Verde-lodo não são estatisticamente influenciados pelo aumento da concentração de 5 meq/100 g de argila seca para 10 meq/100 g de argila seca de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ e
- vii) as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas industrializadas são influenciados de forma estatisticamente significativa pela

adição de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, sendo VF o parâmetro mais afetado pelo aumento da sua concentração.

Em resumo, as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões preparadas com as argilas bentoníticas de Boa Vista, PB são negativamente influenciadas pela adição de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, podendo esta contaminação conduzir a problemas como má limpeza do poço, aprisionamento da broca e/ou da coluna de perfuração e perdas parciais ou totais de circulação durante as operações de perfuração de poços de petróleo.

Capítulo 10

Tratamentos de Proteção e Recuperação

10.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da incorporação dos aditivos poliméricos e dos tratamentos de proteção e recuperação das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica e das argilas industrializadas. As argilas naturais foram aditivadas com solução concentrada de Na_2CO_3 nas seguintes concentrações: 150 meq/100 g de argila seca para a amostra Bofe, 75 meq/100 g de argila seca para a amostra Chocolate e 100 meq/100 g de argila seca para a amostra Verde-lodo. As concentrações dos aditivos poliméricos estudadas foram: (i) 0,58 g/24,3 g de argila seca, 1,16 g/24,3 g de argila seca e 1,74 g/24,3 g de argila seca para o CMC BV; (ii) 0,3 g/24,3 g de argila seca, 0,4 g/24,3 g de argila seca e 0,5 g/24,3 g de argila seca para os CMC BV1 e (iii) 0,2 g/24,3 g de argila seca, 0,3 g/24,3 g de argila seca e 0,4 g/24,3 g de argila seca para o CMC AV e PAC. No texto, estas concentrações serão tratadas apenas como 0,58 g, 1,16 g e 1,74 g para o CMC BV, 0,3 g, 0,4 g e 0,5 g para o CMC BV1 e 0,2 g, 0,3 g e 0,4 g para o CMC AV e PAC. No final, são apresentadas as conclusões parciais.

10.2 Argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na Forma Sódica

Nas Tabelas 10.1 a 10.4 e nas Figuras 10.1 a 10.4, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com os aditivos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC.

Nas Tabelas 10.5 a 10.8 e nas Figuras 10.5 a 10.8, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da

argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com os aditivos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC.

Nas Tabelas 10.9 a 10.12 e nas Figuras 10.9 a 10.12, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com os aditivos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC.

Os resultados de VA das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica após adição dos aditivos poliméricos variaram de: 10,5 cP, para as dispersões da argila Bofe tratadas com 0,58 g de CMC BV a 31,8 cP, para as dispersões da argila Chocolate tratadas com 0,40 g de PAC; para VP a variação foi de: 3,0 cP, para as dispersões das argilas Chocolate tratadas com 0,30 g de CMC BV1 e Verde-lodo tratadas com 0,50 g de CMC BV1 e 0,20 g de CMC AV a 8,5 cP, para as dispersões da argila Bofe tratadas com 0,40 g de CMC AV. Para VF a variação foi de: 9,0 mL para as dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo tratadas com 1,74 g de CMC BV a 22,8 mL, para as dispersões preparadas com a argila Verde-lodo tratadas com 0,20 g de CMC AV.

Comparando os resultados obtidos com as dispersões antes e após a incorporação dos aditivos poliméricos, observa-se comportamento diferenciado para cada uma das argilas estudadas.

Para a argila Bofe na forma sódica, que apresenta um sistema denominado de parcialmente floculado com valores de VA de 12,5 cP, VP de 4,8 cP e VF de 17,7 mL, a aditivação com o CMC BV1, com o CMC AV e com o PAC proporcionou melhoria no seu comportamento reológico, atingindo valores de VA, VP e VF de acordo com os limites especificados para uso na perfuração de poços de petróleo (Petrobras, 1998) para as concentrações de 0,40 g e 0,50 g de CMC BV (Tabela 10.1), 0,20 g e 0,40 g de CMC AV (Tabela 10.3) e 0,40 g de PAC (Tabela 10.4). A aditivação com o CMC BV (Tabela 10.2) conduziu as dispersões a maiores valores de VA (com exceção da concentração de 0,58 g de CMC BV) e VP e menores valores de VF, contudo os valores de VA obtidos não atingiram o mínimo de 15,0 cP, especificado pela Petrobras (1998).

Quando os aditivos poliméricos são adicionados às dispersões, estes são dispersos na fase líquida (água) e seus grupos funcionais se tornam mais

ou menos dissociados, e a cadeia polimérica flexível assume uma configuração alongada. Esta configuração é responsável pelo aumento na viscosidade do sistema. As cadeias poliméricas são então adsorvidas às superfícies das partículas de argila neutralizando-as, ou seja, ocorre uma adsorção entre as cargas negativas do polímero e as cargas positivas presentes nas arestas das partículas de argila. Com esta neutralização, as partículas adquirem caráter eletricamente negativo e ocorre a repulsão mútua entre elas, evitando o fenômeno de floculação. Segundo Järnström & Stenius (1990), a interação polieletrólito-superfície da argila ocorre principalmente nas arestas dos argilominerais. Miano & Rabaioli (1994), acrescentaram que as arestas das partículas de argila mantêm uma carga negativa menor em relação às faces e, portanto, a repulsão eletrostática entre a argila e o polímero é baixa.

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

O decréscimo no valor de VA apresentado pela dispersão da argila Bofe após aditivação com 0,58 g de CMC BV (Tabela 10.1) revela que houve uma interação entre o polímero e as partículas de argila e pode ser explicado, segundo Güngör & Karaođlan (2001), pela diminuição da rede de interação eletrostática entre as partículas de argila, resultante da estabilização das cargas elétricas presentes nas faces e arestas das partículas. Com isto, reduz-se a ligação mecânica no sistema e a viscosidade diminui.

Os menores valores de VA observados quando da aditivação com o CMC BV em comparação com os demais aditivos, deve-se ao fato deste ser um polímero de cadeia curta. Desta forma, sua ação viscosificante é menos pronunciada, uma vez que possui como função principal reduzir as perdas por filtração. Segundo Pereira (2002a), polímeros de cadeia curta agem geralmente como defloculantes, pois proporcionam uma máxima adsorção nas superfícies

das partículas de argila, uma a uma, recobrando-as e aumentando a distância entre elas.

Observou-se uma equivalência nos resultados obtidos com os CMC BV1, CMC AV e PAC. Embora estes aditivos possuam características diferentes, são polímeros de cadeia longa e agem como viscosificantes e redutores de filtrado. Logo, o comportamento semelhante observado pode ser justificado por estes fatores.

As dispersões preparadas com a argila Chocolate na forma sódica apresentam elevada VA (18,5 cP), baixa VP (3,8 cP) e VF de 16,0 mL. Após a incorporação dos aditivos poliméricos, observou-se um acréscimo acentuado em VA, pequenas variações em VP (com exceção do aditivo CMC BV que conduziu a aumentos de até 100,0 %) com valores que superam os mínimos de viscosidades especificados pela Petrobras (1998) e diminuição em VF com valores abaixo do máximo permitido pela especificação supracitada (Tabelas 10.5, 10.6, 10.7 e 10.8). Embora os valores obtidos satisfaçam as normas da Petrobras (1998), tem-se um sistema com características indesejáveis; os elevados valores de VA caracterizam o sistema como floculado e quando em serviço, ou seja, durante a sondagem, podem causar vários problemas como ineficiência no carreamento dos detritos de perfuração. Segundo Pereira (2003), fluidos com elevada viscosidade provocam erosão nas paredes do poço, dificultam a decantação dos finos nos tanques de fluidos e exigem maior potência das bombas aumentando a diferença de pressão hidrostática entre o fluido de perfuração e as formações geológicas, podendo ser atingidas as pressões de fratura. Com isso, novos problemas são gerados, como a perda parcial ou total do fluido de perfuração através das fraturas das formações.

O estado de floculação mencionado acima foi atingido ou mesmo acentuado pela redução da distância entre as partículas de argila e compressão da dupla camada difusa; as cadeias do polímero são adsorvidas às superfícies das partículas de argila e quanto mais longas estas cadeias mais facilmente é obtido o fenômeno de floculação, pois várias partículas são adsorvidas na mesma cadeia polimérica gerando o fenômeno de encapsulamento (formação de grandes flocos ou aglomerados de partículas de argila). Além disto, segundo Somasundaran et al. (1966), a floculação ocorre devido à formação de pontes, ou seja, interações laterais entre os grupos

hidrofóbicos do polímero que aproximam as partículas de argila umas das outras, de acordo com a Figura 2.17 (b) apresentado no Capítulo 2.

Segundo Luckham & Rossi (1999), a floculação pode ocorrer quando segmentos de uma mesma cadeia polimérica são adsorvidos às superfícies de diferentes partículas de argila (Figura 2.17 (a) apresentado no Capítulo 2). Este tipo de adsorção não promove uma cobertura completa da superfície da partícula de argila pelo polímero e sim uma interação atrativa entre as partículas, mantendo-as ligadas umas as outras. Ainda segundo estes autores, aglomerados de partículas obtidos com a adição de polímeros são mais fortes do que os obtidos pela adição de eletrólitos.

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

As dispersões preparadas com a argila Verde-Iodo na forma sódica desenvolvem sistemas denominados de floculado-gel, traduzido pelos elevados valores de VA e VF, e baixos valores de VP, próximos de 1,0 cP. Neste estado, as partículas de argila permanecem unidas através de interações elétricas e de massa, com associações do tipo face-a-aresta e aresta-a-aresta, gerando uma estrutura do tipo castelo-de-cartas, na qual, todo o volume do líquido é ocupado pelas partículas de argila (Souza Santos, 1992). Após aditivção com o CMC BV, observou-se uma transição do estado floculado-gel para o estado parcialmente defloculado (estado no qual há poucas interações elétricas e de massa entre as partículas de argila), traduzida pela diminuição em VA e VF, e aumento em VP. Os valores de VP e VF obtidos estão de acordo com as especificações da Petrobras (1998), sendo atingidos valores de 6,0 cP e 9,0 mL, respectivamente, quando da adição de 1,74 g de CMC BV (Tabela 10.9). Para esta concentração de aditivo, a VA foi de 14,8 cP, praticamente igual ao mínimo especificado, que é de 15,0 cP. Após adição dos aditivos CMC

BV1 (Tabela 10.10), CMC AV (Tabela 10.11) e PAC (Tabela 10.12), observou-se uma transição do estado floculado-gel para o estado floculado (estado no qual as interações predominantes entre as partículas de argila são do tipo face-a-face), caracterizado por elevados valores de VA. Os valores de VF encontram-se acima de 18,0 mL, máximo especificado pela Petrobras (1998). Embora, tenham sido obtidos sistemas com menor grau de floculação, os resultados não atendem os limites da especificação supracitada.

A transição do estado floculado-gel para o estado parcialmente defloculado quando da incorporação do aditivo CMC BV evidencia que houve uma interação entre o polímero e as partículas de argila, sendo explicada pela diminuição da rede de interação eletrostática entre as partículas de argila (Güngör & Karaoğlan, 2001). Além disto, o CMC BV é um polímero de cadeia curta que age como agente defloculante; a adsorção das suas cadeias poliméricas às superfícies das partículas de argila, uma a uma, diminuem as interações elétricas e aumentam as distâncias entre elas, desfazendo a estrutura do tipo castelo-de-cartas.

A transição do estado floculado-gel para o estado floculado, quando da incorporação dos aditivos CMC BV1, CMC AV e PAC, pode ser justificada pelo fato de possuírem cadeias poliméricas longas; embora ocorra a adsorção das cadeias às superfícies das partículas de argila, diminuindo as interações elétricas entre elas, é provável que várias partículas de argila tenham sido adsorvidas na mesma cadeia polimérica, fazendo com que a distância entre as partículas não tenha sido suficiente para que um estado de menor floculação fosse atingido.

O aumento nas viscosidades e a redução no volume de filtrado obtidos quando da simples aditivação com os polímeros era esperado, uma vez que os aditivos estudados têm como função melhorar a reologia e reduzir as perdas por filtração. Em particular, observou-se que VF é sensível ao tipo de polímero utilizado, sendo os menores valores obtidos quando da aditivação com o CMC BV e com o PAC, muito provavelmente, em virtude dos seguintes fatores: i) o CMC BV é um CMC de elevado grau de substituição (DS) (0,90) comparado ao CMC BV1, e de cadeia curta. Estas características conferem ao polímero uma maior solubilidade e evitam o fenômeno de encapsulamento. As cadeias curtas do polímero geram uma máxima adsorção nas superfícies das partículas,

neutralizando-as. Esta neutralização ocorre através da adsorção entre as cargas negativas do polímero e as cargas positivas presentes nas arestas das partículas de argila. Desta forma, as partículas adquirem caráter eletricamente negativo e tem-se a repulsão mútua entre elas, evitando o fenômeno de floculação. Efeito inverso pode ser observado quando o polímero possui cadeias longas; as longas cadeias adsorvem ao mesmo tempo várias partículas de argila, causando a floculação e ii) o PAC embora possua longas cadeias poliméricas, tem DS muito elevado (0,95), o que lhe confere um alto poder de solubilidade e, conseqüentemente, maior homogeneização com as partículas de argila. Além disto, a sua maior pureza (> 98,00 %) e uniformidade de substituição dos grupos carboxilatos ao longo da cadeia, tendem a evitar o fenômeno de floculação.

Em estudos realizados por Hughes et al. (1993), foi observado que o volume de filtrado de fluidos à base de argilas bentoníticas aditivados com polímeros é independente do seu peso molecular ou grau de substituição nas faixas de 50.000 g/mol a 250.000 g/mol e 0,7 a 1,0, respectivamente. Todavia, segundo os autores, o volume do filtrado depende da concentração do polímero, o que sugere que esta dependência deverá ser observada para polímeros com peso molecular inferior a 50.000 g/mol. Foram estudadas amostras de CMC com diferentes graus de viscosidade (baixa, média e alta viscosidade) e uma amostra de PAC.

Segundo Hughes et al. (1993), o mecanismo para a redução do volume de filtrado por polímeros em fluidos de perfuração não é claramente entendido. Heinle et al. (1986), sugere que a redução do filtrado é alcançada pela adsorção das cadeias poliméricas do CMC às superfícies das partículas de argilas bentoníticas com elevadas forças iônicas, evitando o fenômeno de floculação através do mecanismo de estabilização. E acrescenta que o CMC não é adsorvido à bentonita para soluções com concentrações iônicas nulas, embora esta observação tenha sido obtida por extrapolação dos dados de adsorção da força iônica de 0,5 M a 0,0.

Segundo Oliveira et al. (2000), a redução do volume de filtrado pela introdução de aditivos poliméricos em fluidos de perfuração à base de água é explicada através dos mecanismos de estabilização eletrostática e de estabilização eletroestérica, de acordo com a Figura 2.16 apresentada no

Capítulo 2. A estabilização eletrostática ocorre como consequência da repulsão entre as cadeias do polímero adsorvidas às superfícies das partículas de argila, enquanto que, a estabilização eletroestérica ocorre como consequência do aumento da distância mínima de separação entre as partículas de argila que estão envolvidas pelas cadeias poliméricas e pelas interações de caráter elétrico repulsivo entre as cadeias do polímero. Estes mecanismos evitam o fenômeno de floculação, obtendo-se sistemas com as partículas de argila dispersas no meio líquido. Segundo Luckham & Rossi (1999), uma vantagem da estabilização estérica sobre a estabilização eletroestérica é sua relativa insensibilidade à presença de eletrólitos, ou seja, a floculação das partículas de argila pela presença de eletrólitos pode ser evitada se estas estiverem envolvidas pelas cadeias do polímero. Embora a maior dispersão das partículas de argila, promovida pela adsorção de polímeros aniônicos colaborem para a redução do filtrado, Durand et al. (1997) enfatizam que esta redução do volume de filtrado é alcançada principalmente pelos polímeros não adsorvidos às partículas de argila que preenchem os poros do reboco, reduzindo as taxas de filtração.

Uma análise conjunta dos resultados obtidos através da simples aditivação polimérica mostrou comportamento diferenciado para cada tipo de argila estudada. Para a argila Bofe na forma sódica, a incorporação dos aditivos poliméricos melhorou as propriedades reológicas e de filtração. Para a argila Chocolate na forma sódica, a aditivação polimérica conduziu as dispersões ao estado floculado, enquanto que para a argila Verde-lodo na forma sódica, observou-se uma transição do estado floculado-gel para o estado parcialmente defloculado após a adição do CMC BV e para o estado floculado, após a adição dos CMC BV1, CMC AV e PAC.

Os resultados obtidos para VA das dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica após tratamento de proteção variaram de: 9,5 cP, para as dispersões da argila Bofe tratadas com 0,58 g de CMC BV a 67,8 cP, para as dispersões da argila Chocolate tratadas com 0,30 g de PAC; para VP a variação foi de 2,0 cP, para as dispersões da argila Chocolate tratadas com 1,74 g de CMC BV e 0,20 g de CMC AV e para

as dispersões da argila Verde-lodo tratadas com 0,30 g e 0,40 g de CMC BV1 e 0,20 g de CMC AV, a 9,0 cP, para as dispersões da argila Verde-lodo tratadas com 0,20 g de PAC. Para VF a variação foi de: 9,0 mL para as dispersões da argila Chocolate tratadas com 1,16 g de CMC BV a 22,5 mL, para as dispersões da argila Verde-lodo tratadas com 0,30 g de CMC AV. O pH não apresentou variação significativa, com valores entre 8,8 e 10,0.

Através dos resultados obtidos com o tratamento de proteção das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica, observa-se, da mesma forma quando da simples aditivação com os aditivos poliméricos, comportamento diferenciado para cada uma das argilas estudadas.

Para a argila Bofe na forma sódica, o tratamento de proteção frente ao agente de degradação ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$) mostrou que os aditivos estudados preservam as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da ação flocculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} . Os melhores resultados foram alcançados quando do tratamento com o CMC BV1 e com o PAC, com os quais foram obtidos valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998). O tratamento com o CMC BV elevou VA e VP e diminuiu VF, atingindo os valores de 13,8 cP, 7,0 cP e 11,0 mL, respectivamente, para a concentração de 1,74 g de CMC BV (Tabela 10.1). Estes valores mostram a grande eficiência deste aditivo frente ao agente deletério, contudo, o valor de VA não atingiu o mínimo de 15,0 cP, especificado pela Petrobras (1998), muito provavelmente por este ser um CMC de cadeia curta. Como mencionado anteriormente, polímeros de cadeia curta agem geralmente como defloculantes, pois proporcionam uma máxima adsorção nas superfícies das partículas de argila, uma a uma, recobrando-as e aumentando a distância entre elas. Concentrações superiores a 1,74 g de CMC BV, provavelmente, conduzirão a valores de VA superiores a 15,0 cP. Para o tratamento com o CMC AV, observou-se ganho de VA e VP, sendo obtidos valores superiores aos mínimos de 15,0 cP para VA e 4,0 cP para VP, especificados pela Petrobras (1998). Contudo, os valores de VF foram superiores a 18,0 mL, para as concentrações de 0,20 g e 0,30 g de CMC AV (Tabela 10.3), evidenciando que este aditivo preserva apenas as viscosidades da ação flocculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} , sendo pouco eficiente no controle do filtrado.

Para a argila Chocolate na forma sódica, o tratamento de proteção frente ao agente de degradação ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$) mostrou que os aditivos poliméricos estudados (CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC) não preservam as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} . O tratamento com o CMC BV (Tabela 10.5) e com o CMC BV1 (Tabela 10.6) conduziu as dispersões ao estado floculado, caracterizado pelos elevados valores de VA, enquanto que o tratamento com o CMC AV (Tabela 10.7) e com o PAC (Tabela 10.8) conduziu as dispersões ao estado floculado-gel, caracterizado pelos elevados valores de VA e baixos valores de VP. Para o tratamento com o PAC, observou-se que a concentração de 0,40 g conduziu à diminuição de VA e aumento expressivo em VP, mantendo praticamente constante os valores de VF. Este comportamento sugere que concentrações superiores a 0,40 g de PAC conduzirão a modificações na reologia das dispersões com mudança para um estado de menor floculação.

A diferença de comportamento observada entre os CMC BV e CMC BV1 e os CMC AV e PAC, deve-se, provavelmente, aos graus de viscosidade destes aditivos, uma vez que os dois primeiros são CMCs de baixa viscosidade e os dois últimos de alta viscosidade. Através dos resultados apresentados acima, observa-se que quanto maior o grau de viscosidade do aditivo polimérico, maior o estado de floculação das dispersões.

Para a argila Verde-Iodo na forma sódica, o tratamento de proteção frente ao agente de degradação ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$) mostrou que apenas o aditivo CMC BV preserva as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} . Da mesma forma que observado quando da simples aditivação com o polímero, o tratamento de proteção conduziu a mudanças do estado floculado-gel para o estado parcialmente floculado, evidenciando que as interações entre partículas foram modificadas pela presença do CMC BV e que as partículas de argila foram envolvidas pelas suas cadeias poliméricas e protegidas do agente de degradação. Os melhores resultados foram obtidos quando da aditivação com 1,74 g de CMC BV (Tabela 10.9), estando os valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998). O tratamento de proteção com o CMC BV1 (Tabela 10.10) e com o CMC AV (Tabela 10.11) conduziu as dispersões ao estado floculado-gel,

enquanto que o tratamento com o PAC (Tabela 10.12) conduziu a um estado de elevada floculação, caracterizado pelos valores muito altos de VA.

Através dos resultados descritos acima, verifica-se que para as dispersões preparadas com a argila Verde-lodo na forma sódica a proteção frente ao agente de degradação é apenas conseguida com o uso do CMC BV, muito provavelmente, pela sua ação defloculante. Suas pequenas cadeias poliméricas promovem uma máxima adsorção, envolvendo as partículas de argila, uma a uma, neutralizando-as e aumentando a distância entre elas. A adição do agente deletério não afeta ou pouco afeta esta adsorção, e as partículas de argila mantêm-se separadas umas das outras. Como mencionado anteriormente, efeito inverso pode ser obtido quando do uso de polímeros de cadeias longas, sendo esta a provável justificativa para o comportamento apresentado pelas dispersões tratadas com o CMC BV1, com o CMC AV e com o PAC. Nestes casos, a adição dos polímeros de cadeias longas diminuem a distância entre as partículas de argila através dos efeitos de encapsulamento e formação de pontes, favorecendo a floculação e não agindo como colóide protetor.

Como observado anteriormente, a simples incorporação dos aditivos poliméricos conduziu as dispersões das argilas Chocolate e Verde-lodo nas formas sódicas (com exceção da argila Verde-lodo na forma sódica aditivada com o CMC BV) a um estado de maior floculação. Este estado foi acentuado com a adição do agente de degradação. Este comportamento mostra que os aditivos poliméricos não agiram como colóide protetor muito provavelmente pelo tipo de conformação assumida pelas cadeias poliméricas adsorvidas às partículas de argila. Os tipos de conformações prováveis são: formação de pontes (Somasundaran et al., 1966) e/ou adsorção de uma única cadeia polimérica ou de seus segmentos a várias partículas de argila (Luckham & Rossi, 1999). Este último tipo não promove a cobertura completa da superfície da argila pelo polímero, deixando livres sítios ativos para a ação do Ca^{2+} e do Mg^{2+} . Estes cátions, uma vez adsorvidos, acentuam o grau de floculação da dispersão pela redução da camada de água adsorvida ao redor das partículas de argila. Segundo Güngör & Karaoğlan (2001), a floculação pode ser originada pela presença de cátions divalentes que promovem ligações cruzadas (*cross-*

linking) entre a superfície das partículas de argila e o polímero. Esta interação leva a uma co-floculação e é caracterizada pela formação de pontes poliméricas entre várias partículas de argila. Além disso, a sensibilidade de cada um dos aditivos ao Ca^{2+} e ao Mg^{2+} é um fator de grande importância. Segundo Pereira (2002b), os polímeros aniônicos são sensíveis principalmente ao Ca^{2+} , uma vez que este reage com o grupo ionizável do polímero, causando a sua floculação, ou seja, o polímero assume uma configuração em forma de novelos.

Para as dispersões da argila Chocolate tratada com o PAC, foi observado que, provavelmente, concentrações acima de 0,40 g conduzirão o sistema a um menor estado de floculação. Segundo Luckham & Rossi (1999), há uma concentração considerada ótima de polímero para obter-se o estado de floculação. Se concentrações superiores a esta forem utilizadas a floculação é reduzida e obtém-se uma suspensão estabilizada.

Ainda segundo estes autores, a floculação é obtida quando apenas a metade da superfície das partículas de argila são recobertas pelo polímero e quando as cadeias do polímero se estendem a uma distância suficiente das partículas às quais estão adsorvidas em direção a outras partículas com superfície disponível para a adsorção dos seus segmentos. Desta forma, são gerados grandes aglomerados de partículas, onde o polímero está praticamente todo adsorvido, contudo, as superfícies das partículas de argila carregam apenas a metade da capacidade de saturação do polímero.

Uma análise conjunta dos resultados obtidos através do tratamento de proteção mostra comportamento diferenciado para cada uma das argilas estudadas. Para a Bofe na forma sódica, os aditivos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC preservam as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} . Comportamento inverso foi observado para a argila Chocolate na forma sódica; o tratamento de proteção com o CMC BV e com o CMC BV1 conduziu as dispersões ao estado floculado, enquanto que o tratamento com o CMC AV e com o PAC ao estado floculado-gel. Para a argila Verde-Iodo na forma sódica, a proteção foi apenas conseguida com o CMC BV.

Os resultados obtidos para VA das dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica após tratamento de recuperação variaram de: 9,3 cP, para as dispersões da argila Bofe tratadas com 0,58 g de CMC BV a 62,3 cP para as dispersões da argila Chocolate tratadas com 0,30 g de PAC; para VP a variação foi de 1,5 cP, para as dispersões da argila Chocolate tratadas com 0,30 g de CMC BV1, a 9,0 cP, para as dispersões da argila Verde-lodo tratadas com 0,20 g de PAC. Para VF a variação foi de: 8,5 mL para as dispersões da argila Verde-lodo tratadas com 1,74 g de CMC BV a 22,5 mL, para as dispersões da argila Verde-lodo tratadas com 0,20 g de CMC AV. O pH não apresentou variação significativa, com valores entre 8,7 e 10,0.

Através dos resultados obtidos com o tratamento de recuperação das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica, observa-se, da mesma forma quando da simples incorporação com os aditivos poliméricos e do tratamento de proteção, comportamento diferenciado para cada uma das argilas estudadas.

Para a argila Bofe na forma sódica, o tratamento de recuperação mostrou que os aditivos estudados recuperam as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões degradadas com os cátions flocculantes Ca^{2+} e Mg^{2+} , sendo os melhores resultados obtidos com os aditivos CMC BV1 e PAC, com os quais foram obtidos valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998). O tratamento com o CMC BV recuperou as propriedades, contudo, os valores de VA não atingem o mínimo de 15,0 cP (Tabela 10.1) especificado pela Petrobras (1998), muito provavelmente por este ser um CMC de cadeia curta. Esse comportamento mostra que houve a adsorção das cadeias poliméricas nas superfícies das partículas de argila. Esta adsorção induz forças repulsivas entre as partículas de argila evitando a floculação. A repulsão eletrostática devido as cargas negativas dos polieletrólitos e a repulsão estérica entre as camadas de polímero adsorvidas estão envolvidas neste fenômeno de recuperação das viscosidades aparente e plástica e do volume de filtrado.

O tratamento com o CMC AV, por sua vez, recuperou VA e VP, contudo, elevou os valores de VF quando comparados com os obtidos no tratamento de degradação. Por outro lado, observa-se que o aumento na concentração do

aditivo de 0,30 g para 0,40 g proporcionou ganho em VA e em VP e queda em VF, indicando que a recuperação total destas propriedades poderá ser obtida com concentrações pouco maiores que 0,40 g (Tabela 10.3). Este comportamento está de acordo com a teoria apresentada anteriormente (Luckham & Rossi, 1999) sobre a influência da concentração de aditivo no estado de flocculação das dispersões. Provavelmente, concentrações superiores a 0,40 g proporcionará uma maior cobertura das partículas de argila pelas cadeias poliméricas, garantindo assim uma maior eficiência frente ao agente de degradação.

Para a argila Chocolate na forma sódica, o tratamento de recuperação mostrou que os aditivos estudados não recuperaram as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões degradadas com os cátions flocculantes Ca^{2+} e Mg^{2+} . O tratamento com o CMC BV (Tabela 10.5) conduziu as dispersões ao estado floculado, caracterizado pelos elevados valores de VA, enquanto que o tratamento com o CMC BV1 (Tabela 10.6), com o CMC AV (Tabela 10.7) e com o PAC (Tabela 10.8) conduziu as dispersões ao estado floculado-gel, caracterizado pelos elevados valores de VA e baixos valores de VP. Este comportamento pode ser atribuído ao tamanho da cadeia polimérica destes aditivos, ou seja, polímeros de cadeia longa (CMC BV1, CMC AV e PAC) tendem a promover o estado floculado-gel e polímeros de cadeia curta (CMC BV), o estado floculado. Para o tratamento com o PAC, observa-se que a aditivação com 0,40 g conduziu à diminuição de VA e de VP, mantendo praticamente constante os valores de VF, indicando que concentrações superiores a 0,40 g de PAC conduzirá a modificações na reologia das dispersões com mudança do estado floculado-gel para um estado de menor flocculação.

Para a argila Verde-lodo na forma sódica, o tratamento de recuperação mostrou que apenas o CMC BV (Tabela 10.9) recupera as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões degradadas com os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , contudo, os valores obtidos não satisfazem as especificações da Petrobras (1998). Da mesma forma que observado quando da simples aditivação com o polímero e do tratamento de proteção, o tratamento de

recuperação conduziu a mudanças do estado floculado-gel para o estado parcialmente floculado. Esta mudança indica que a adição do polímero CMC BV diminui as forças de interação elétrica e de massa entre as partículas de argila acentuadas pela adição do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ através da sua adsorção à superfície das partículas de argila. O tratamento com o CMC BV1 (Tabela 10.10) e com o CMC AV (Tabela 10.12) reduziu um pouco VF, mas não elevou os valores de VP, sendo mantido o estado floculado-gel que foi acentuado com o tratamento de degradação.

O comportamento observado acima pode ser justificado pelo tamanho das cadeias poliméricas dos aditivos. As interações elétricas e de massa presentes nas dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica são consideradas fortes e conduzem o sistema ao estado floculado-gel. Estas interações são apenas vencidas através da aditivação com polímeros de cadeia curta, que promovem uma máxima adsorção às partículas de argila, uma a uma, não havendo interações entre as cadeias poliméricas com formação de pontes nem o fenômeno de encapsulamento das partículas de argila. Interações entre as cadeias poliméricas e o encapsulamento ocorre mais facilmente com o uso de polímeros de cadeia longa.

Para o tratamento com o PAC, observa-se que a concentração de 0,30 g parece ser a concentração na qual se obtém o maior grau de floculação (Tabela 10.12). Um aumento da concentração para 0,40 g de PAC promove a diminuição em VA e VF e aumento bastante pronunciado em VP, com valores que satisfazem as especificações da Petrobras (1998). Este comportamento indica que nesta concentração houve uma maior adsorção das cadeias poliméricas nas superfícies das partículas de argila, recuperando as dispersões da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} .

Uma análise conjunta dos resultados obtidos através do tratamento de recuperação mostra comportamento diferenciado para cada tipo de argila estudada e semelhante ao obtido com o tratamento de proteção. Para a argila Bofe na forma sódica, os aditivos estudados (CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC) recuperam as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões degradadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. Para a argila Chocolate na forma sódica, os aditivos poliméricos não recuperam VA, VP e VF, conduzindo as dispersões ao

estado floculado e floculado-gel quando tratadas com o CMC BV e com o CMC BV1, CMC AV e PAC, respectivamente. Para a argila Verde-lodo na forma sódica, a recuperação é apenas conseguida com o CMC BV.

Segundo Pereira (2002b), a salinidade exerce um importante papel na efetividade do polímero, uma vez que a grande afinidade do sal com a água, limita a disponibilidade de água necessária para a hidratação do polímero. A presença de cátions monovalentes, como o Na^+ , e divalentes, como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} , inibem o alongamento (efeito de estiramento que ocorre quando o polímero solúvel é adicionado à água) do polímero, que ao invés de desenrolar e expandir, permanece unido em forma de novelo, formando aglomerados e diminuindo a sua solubilidade. Como consequência, tem-se a floculação.

Para explicar estes fenômenos, Lecourtier & Degouy (1994), estudaram as relações entre a estrutura e a eficiência de aditivos poliméricos para fluidos de perfuração e observaram a forte influência das dimensões das cadeias macromoleculares na sua habilidade para inibir a dispersão de detritos de perfuração; em água deionizada as cadeias poliméricas estão alongadas devido a repulsão eletrostática entre os grupos carregados e mesmo para polímeros de menor peso molecular, as dimensões das macromoléculas permanecem suficientemente grandes para prevenir a dispersão dos detritos. Contudo, na presença de sais, as cadeias poliméricas adquirem uma conformação mais compacta e suas dimensões se tornam muito pequenas para estabilizar os detritos. Por outro lado, os autores observaram que as propriedades de filtração são fortemente dependentes das associações entre as partículas de bentonita, e assim, das interações entre a bentonita e o polímero; o aumento no peso molecular do polímero induz a floculação das partículas de argila resultando em elevadas taxas de filtração e em água potável ou na presença de cátions monovalentes, como o K^+ , a adsorção dos polímeros nas partículas de bentonita ocorre de forma mais eficiente, melhorando a dispersão da bentonita e assim as propriedades de filtrado. Para cátions divalentes, como o Ca^{2+} , o mesmo não ocorre; a presença do Ca^{2+} diminui drasticamente as dimensões do polímero, prejudicando a sua eficiência.

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

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

Com base nestas teorias, a presença de cátions divalentes promove a floculação, inibe o alongamento das cadeias poliméricas prejudicando sua eficiência, bem como, é preferível que o polímero seja adicionado anteriormente à degradação das dispersões para que este possa adquirir uma conformação alongada. Contudo, os resultados obtidos através dos tratamentos de proteção e recuperação mostraram que a ordem de adição do polímero e do sal ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$) não apresenta influência significativa nas propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões preparadas com as argilas naturais na forma sódica.

Em relação aos aditivos poliméricos estudados, observa-se que: i) o CMC BV, o CMC BV1, o CMC AV e o PAC, além de suas funções, podem também ser utilizados como agentes protetores e de reabilitação em dispersões preparadas com a argila Bofe na forma sódica contaminadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ e ii) o CMC BV modifica as interações entre as partículas da argila Verde-lodo na forma sódica alterando o seu estado característico de elevada floculação, denominado floculado-gel e tornando suas dispersões adequadas para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo, bem como, pode ser utilizado como agente de proteção e de reabilitação em dispersões contaminadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$.

Através dos tratamentos de proteção e recuperação, observa-se comportamento diferenciado para cada tipo de argila e aditivos estudados. Os resultados mostraram que não é possível fazer generalizações sobre qual tipo de polímero deverá ser utilizado como agente de proteção e de recuperação

em dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, uma vez que o fator determinante é o tipo de argila utilizada no seu preparo. Por outro lado, observa-se que além do tipo de argila utilizada para o preparo das dispersões, o tipo de polímero e a dimensão das suas cadeias poliméricas são critérios de grande importância e que necessitam ser cuidadosamente analisados e escolhidos para que se tenha uma maior eficiência quando da sua aplicação em perfurações passíveis de contaminação.

Tabela 10.1: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na ₂ CO ₃	150 meq/100 g de argila seca	12,5	4,8	17,7	10,0
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argilas seca	10,8	4,5	17,8	10,0
CMC BV	0,58 g	10,5	5,5	13,0	10,1
	1,16 g	12,3	6,0	10,5	10,0
	1,74 g	13,8	7,5	9,0	10,1
Proteção (CMC BV + aditivo de degradação)	0,58 g	9,5	4,0	13,0	10,0
	1,16 g	12,5	6,0	11,0	9,9
	1,74 g	13,8	7,0	11,0	9,9
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV)	0,58 g	9,3	4,0	14,3	10,0
	1,16 g	12,0	7,0	12,3	9,9
	1,74 g	13,0	7,5	10,3	10,0
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.2: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na ₂ CO ₃	150 meq/100 g de argila seca	12,5	4,8	17,7	10,0
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	10,8	4,5	17,8	10,0
CMC BV1	0,30 g	13,3	7,0	17,3	10,0
	0,40 g	15,5	8,0	17,2	10,1
	0,50 g	18,5	7,0	16,3	10,0
Proteção (CMC BV1 + aditivo de degradação)	0,30 g	15,3	7,0	17,5	9,8
	0,40 g	17,3	7,0	16,0	9,8
	0,50 g	20,5	7,0	15,3	9,8
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV1)	0,30 g	17,5	6,5	18,0	9,7
	0,40 g	18,3	8,5	16,0	9,8
	0,50 g	19,0	8,0	16,3	9,8
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.3: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na ₂ CO ₃	150 meq/100 g de argila seca	12,5	4,8	17,7	10,0
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	10,8	4,5	17,8	10,0
CMC AV	0,20 g	15,0	6,5	17,8	9,9
	0,30 g	14,8	7,0	17,0	10,0
	0,40 g	17,3	8,5	15,8	10,1
Proteção (CMC AV + aditivo de degradação)	0,20 g	13,8	6,5	19,0	9,9
	0,30 g	18,5	5,5	19,0	9,6
	0,40 g	18,3	6,0	18,0	9,8
Recuperação (aditivo de degradação + CMC AV)	0,20 g	13,0	6,0	19,5	9,8
	0,30 g	12,5	6,0	19,2	9,9
	0,40 g	16,8	8,0	18,5	9,8
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.4: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na ₂ CO ₃	150 meq/100 g de argila seca	12,5	4,8	17,7	10,0
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	10,8	4,5	17,8	10,0
PAC	0,20 g	12,8	5,0	14,0	10,2
	0,30 g	14,0	5,5	12,3	10,2
	0,40 g	15,0	6,5	11,5	10,2
Proteção (PAC + aditivo de degradação)	0,20 g	17,0	5,0	13,5	9,9
	0,30 g	16,3	6,0	13,3	9,8
	0,40 g	17,5	6,0	12,5	9,8
Recuperação (aditivo de degradação + PAC)	0,20 g	15,0	5,5	15,8	9,8
	0,30 g	17,8	6,0	13,0	9,8
	0,40 g	17,5	6,0	12,5	9,7
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

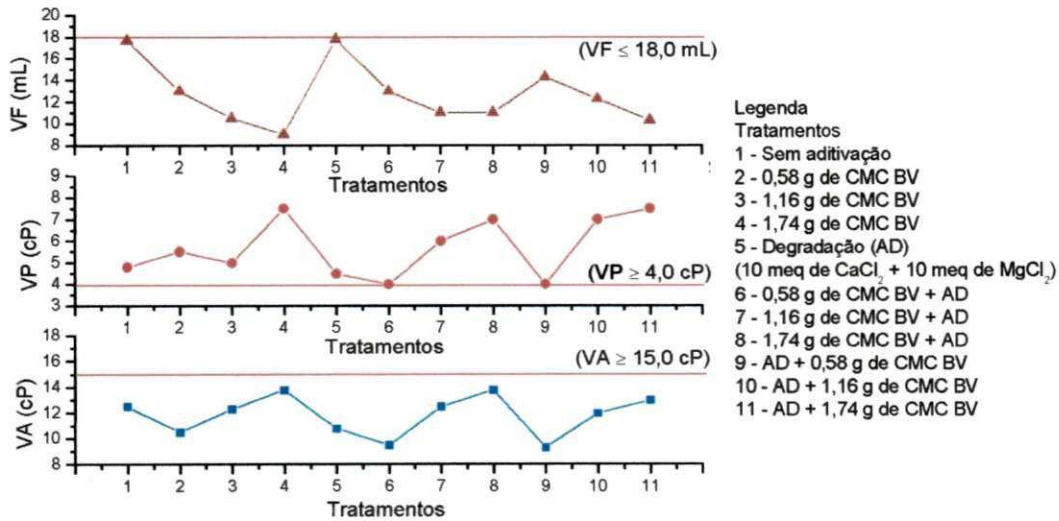


Figura 10.1: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

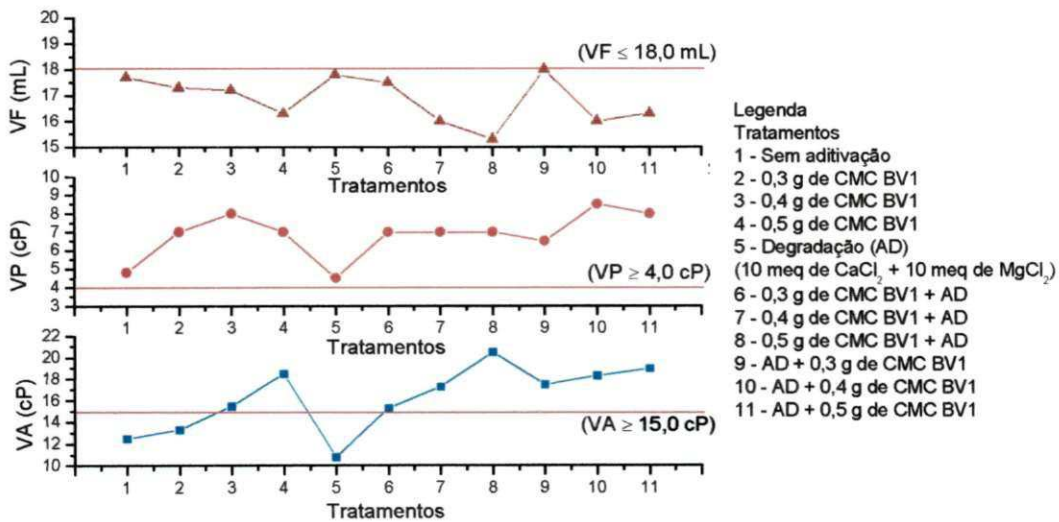


Figura 10.2: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

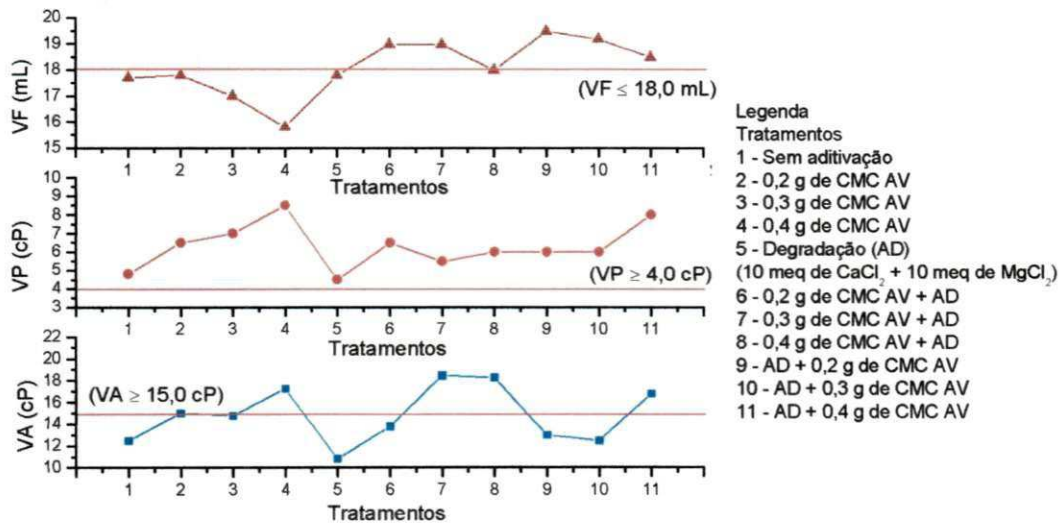


Figura 10.3: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

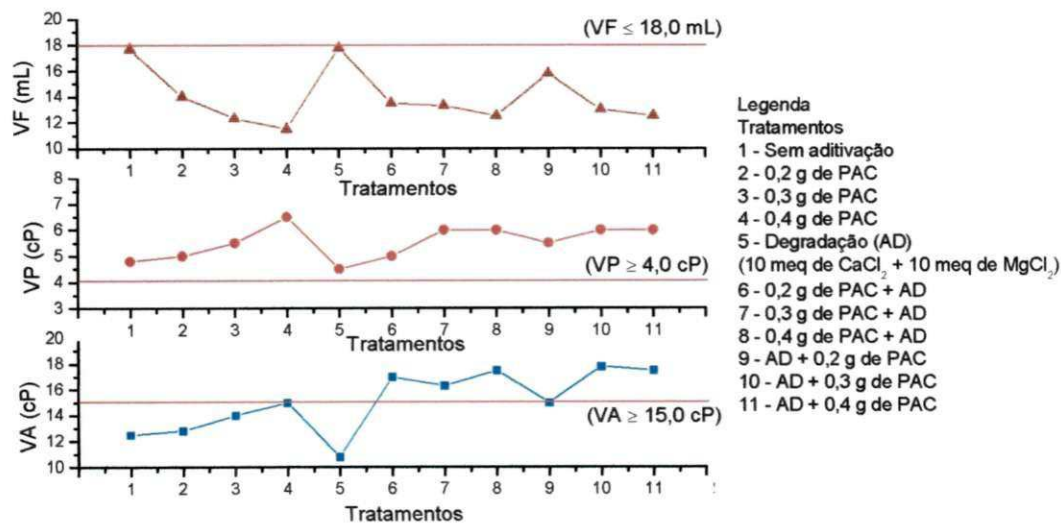


Figura 10.4: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Bofe na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tabela 10.5: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	PH
Na ₂ CO ₃	75 meq/100 g de argila seca	18,5	3,8	16,0	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	22,5	1,5	16,5	9,4
CMC BV	0,58 g	23,0	5,0	11,5	9,6
	1,16 g	25,5	6,5	10,0	9,5
	1,74 g	28,3	8,0	9,0	9,5
Proteção (CMC BV + aditivo de degradação)	0,58 g	26,0	3,5	11,8	9,1
	1,16 g	29,5	5,0	9,0	9,2
	1,74 g	29,5	2,0	9,5	9,9
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV)	0,58 g	24,0	4,0	12,0	9,1
	1,16 g	28,8	5,0	9,5	9,1
	1,74 g	32,0	7,0	9,0	9,1
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.6: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na ₂ CO ₃	75 meq/100 g de argila seca	18,5	3,8	16,0	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	22,5	1,5	16,5	9,4
CMC BV1	0,30 g	23,8	3,0	13,3	9,5
	0,40 g	24,3	4,5	12,8	9,5
	0,50 g	24,8	5,0	12,5	9,5
Proteção (CMC BV1 + aditivo de degradação)	0,30 g	25,8	2,5	15,5	9,1
	0,40 g	26,5	3,0	15,3	8,8
	0,50 g	28,5	5,0	14,8	8,8
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV1)	0,30 g	28,8	1,5	14,0	9,2
	0,40 g	30,5	3,0	14,1	8,7
	0,50 g	31,0	2,5	14,2	8,8
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.7: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na ₂ CO ₃	75 meq/100 g de argila seca	18,5	3,8	16,0	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	22,5	1,5	16,5	9,4
CMC AV	0,20 g	22,8	4,0	14,8	9,6
	0,30 g	23,0	4,0	13,3	9,6
	0,40 g	26,3	5,0	10,3	9,5
Proteção (CMC AV+ aditivo de degradação)	0,20 g	25,0	2,0	15,3	9,1
	0,30 g	30,0	2,5	14,0	9,1
	0,40 g	33,0	2,5	15,0	8,9
Recuperação (aditivo de degradação + CMC AV)	0,20 g	22,3	2,0	16,0	8,9
	0,30 g	27,3	4,0	14,7	9,0
	0,40 g	27,5	6,5	15,5	8,9
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.8: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na ₂ CO ₃	75 meq/100 g de argila seca	18,5	3,8	16,0	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	22,5	1,5	16,5	9,4
PAC	0,20 g	28,3	3,5	12,8	9,6
	0,30 g	29,5	4,0	11,8	9,6
	0,40 g	31,8	4,5	11,5	9,6
Proteção (PAC + aditivo de degradação)	0,20 g	50,0	3,0	13,7	9,2
	0,30 g	67,8	3,5	11,5	9,1
	0,40 g	63,5	5,5	11,8	9,1
Recuperação (aditivo de degradação + PAC)	0,20 g	41,7	2,0	12,8	8,9
	0,30 g	62,3	6,0	12,0	9,0
	0,40 g	54,5	4,0	11,0	9,0
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

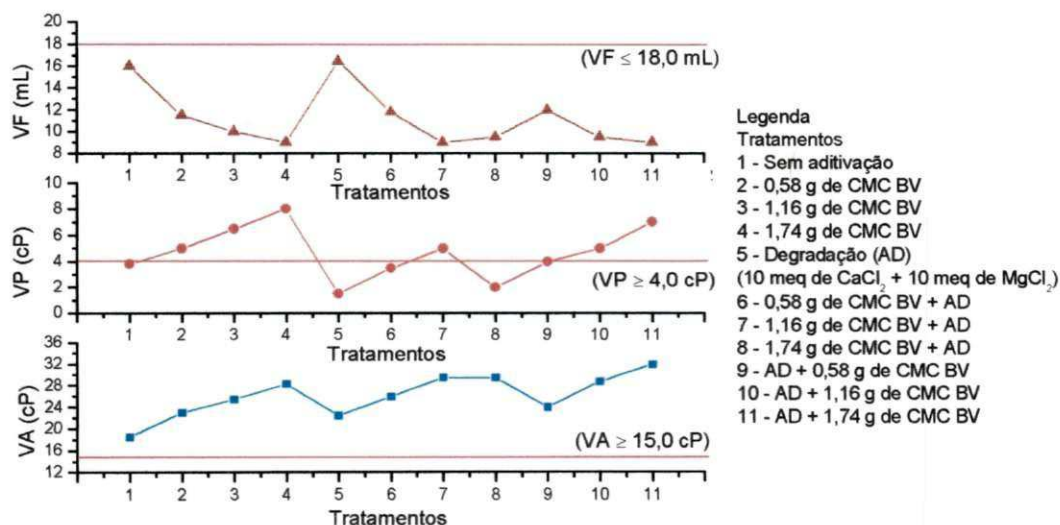


Figura 10.5: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

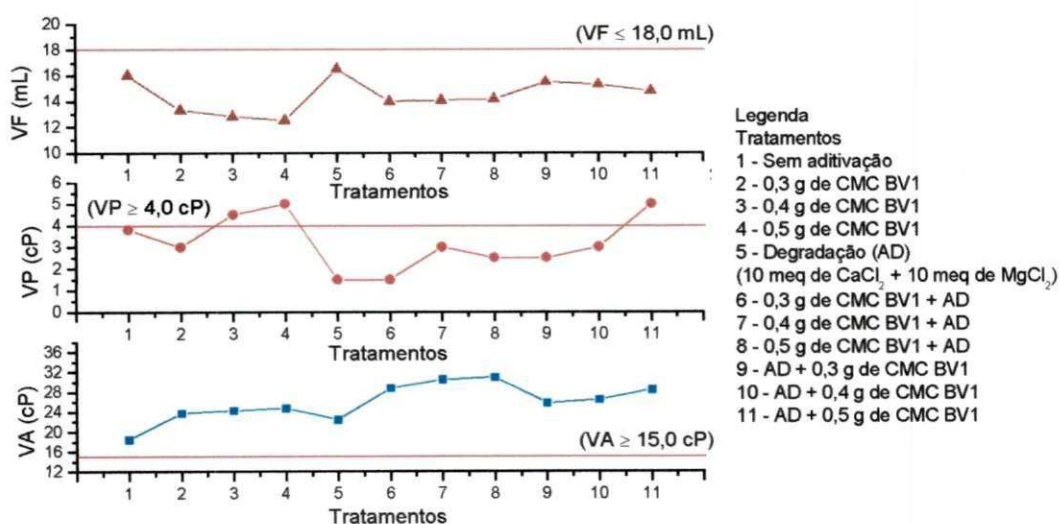


Figura 10.6: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

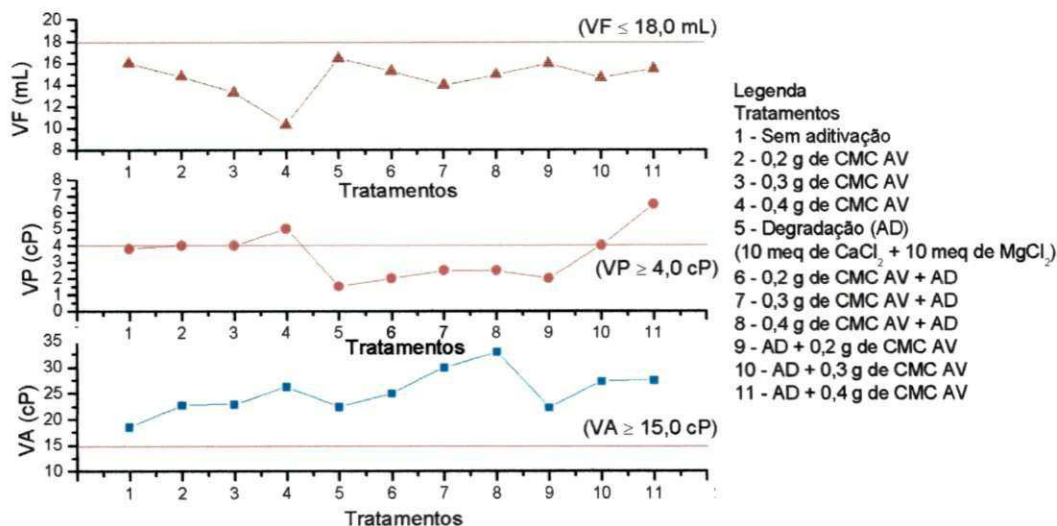


Figura 10.7: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

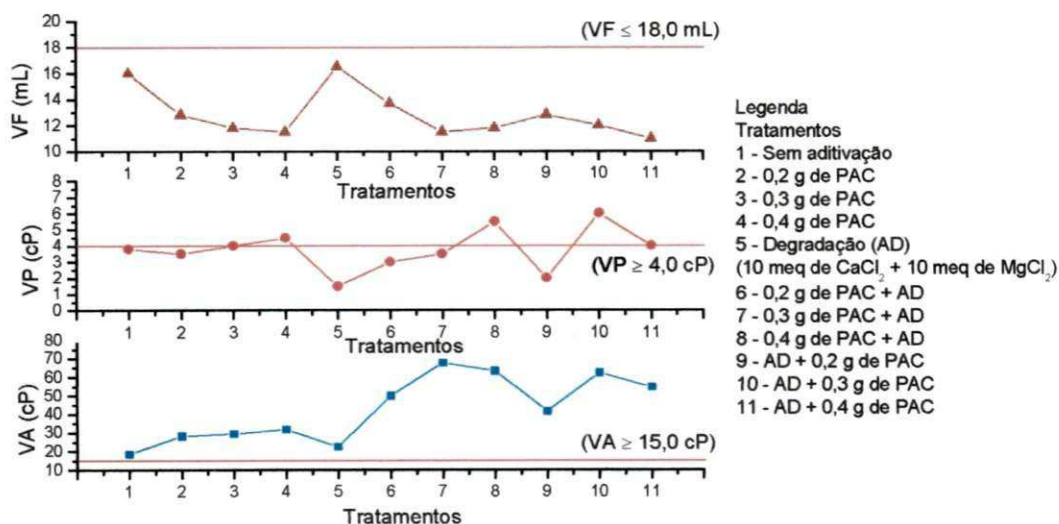


Figura 10.8: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Chocolate na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tabela 10.9: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na ₂ CO ₃	100 meq/100 g de argila seca	16,9	1,5	22,0	10,2
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	20,3	1,0	24,0	9,0
CMC BV	0,58 g	10,8	4,0	12,5	9,9
	1,16 g	13,0	5,5	9,5	9,9
	1,74 g	14,8	6,0	9,0	9,9
Proteção (CMC BV + aditivo de degradação)	0,58 g	12,0	4,0	12,5	9,6
	1,16 g	12,8	5,0	10,0	9,7
	1,74 g	15,0	6,0	9,5	9,6
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV)	0,58 g	11,0	3,0	12,5	9,7
	1,16 g	12,5	6,0	10,0	9,7
	1,74 g	14,8	7,0	8,5	9,7

Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) $\geq 15,0$ $\geq 4,0$ $\leq 18,0$ $\leq 10,0$

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.10: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na ₂ CO ₃	100 meq/100 g de argila seca	16,9	1,5	22,0	10,2
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	20,3	1,0	24,0	9,0
CMC BV1	0,30 g	19,3	4,0	18,0	9,7
	0,40 g	19,8	3,5	18,5	9,9
	0,50 g	22,8	3,0	18,0	9,8
Proteção (CMC BV1 + aditivo de degradação)	0,30 g	22,8	2,0	21,0	9,3
	0,40 g	23,3	2,0	18,8	9,3
	0,50 g	26,8	3,0	18,0	9,5
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV1)	0,30 g	22,5	3,0	21,0	9,5
	0,40 g	21,0	2,5	19,0	9,4
	0,50 g	25,0	3,5	18,0	9,5

Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) $\geq 15,0$ $\geq 4,0$ $\leq 18,0$ $\leq 10,0$

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.11: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na ₂ CO ₃	100 meq/100 g de argila seca	16,9	1,5	22,0	10,2
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	20,3	1,0	24,0	9,0
CMC AV	0,20 g	15,8	3,0	22,8	9,9
	0,30 g	17,5	4,0	20,0	9,9
	0,40 g	20,0	5,5	19,3	9,9
Proteção (CMC AV + aditivo de degradação)	0,20 g	21,0	2,0	21,5	9,6
	0,30 g	22,0	2,5	22,5	9,5
	0,40 g	23,0	3,0	20,3	9,6
Recuperação (aditivo de degradação + CMC AV)	0,20 g	17,8	2,5	22,5	9,5
	0,30 g	21,5	3,0	22,3	9,4
	0,40 g	20,3	3,0	22,0	9,1
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.12: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Na ₂ CO ₃	100 meq/100 g de argila seca	16,9	1,5	22,0	10,2
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	20,3	1,0	24,0	9,0
PAC	0,20 g	28,0	3,5	19,0	9,8
	0,30 g	26,5	4,0	14,0	9,8
	0,40 g	23,3	4,0	12,3	9,8
Proteção (PAC + aditivo de degradação)	0,20 g	36,5	9,3	18,8	9,7
	0,30 g	38,5	3,0	15,7	9,6
	0,40 g	40,3	7,0	12,8	9,6
Recuperação (aditivo de degradação + PAC)	0,20 g	30,0	9,0	19,3	9,5
	0,30 g	36,0	2,0	14,5	9,5
	0,40 g	24,0	6,5	13,0	9,4
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

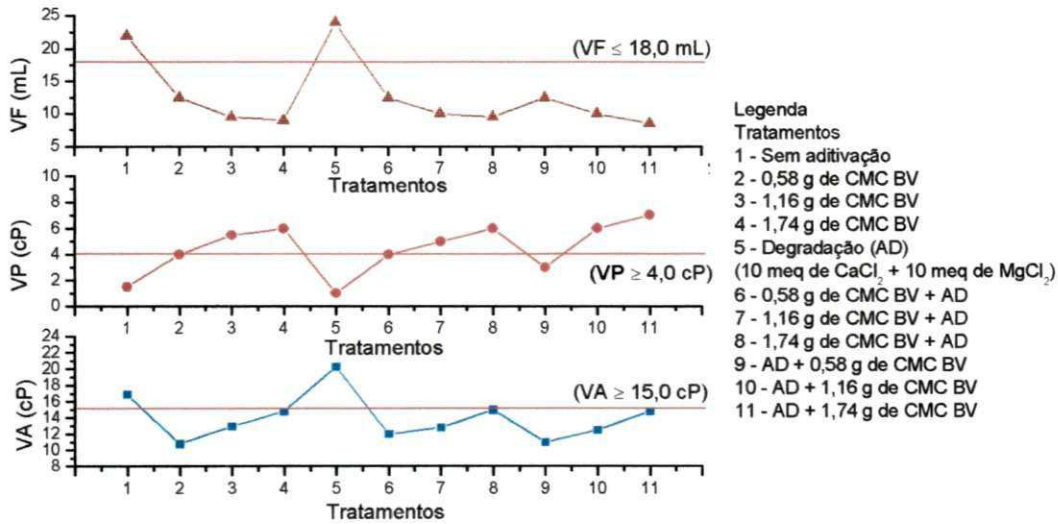


Figura 10.9: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

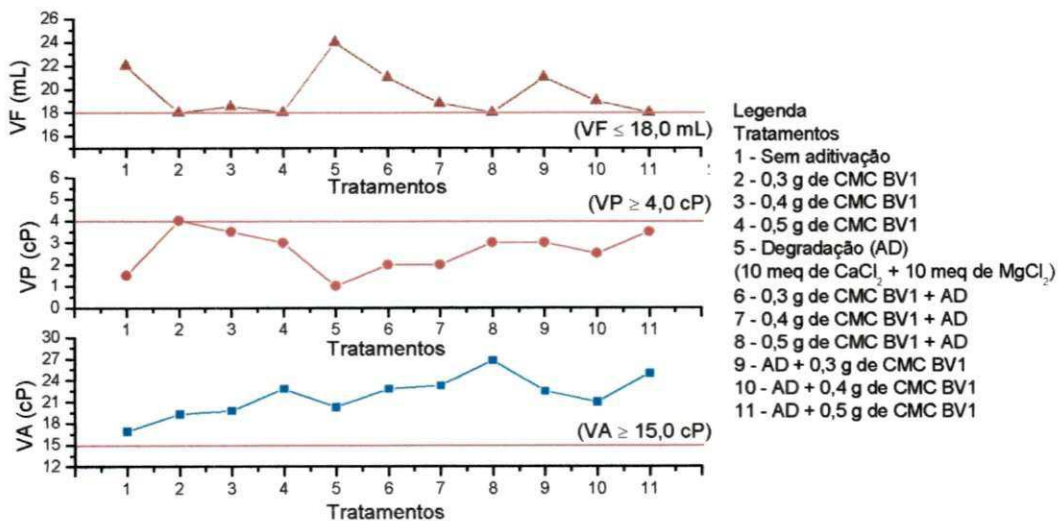


Figura 10.10: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

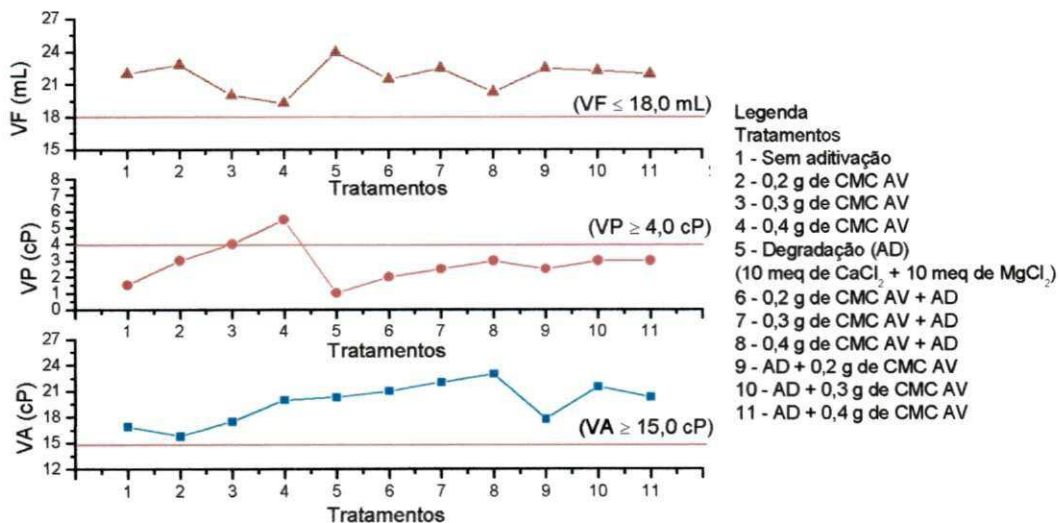


Figura 10.11: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

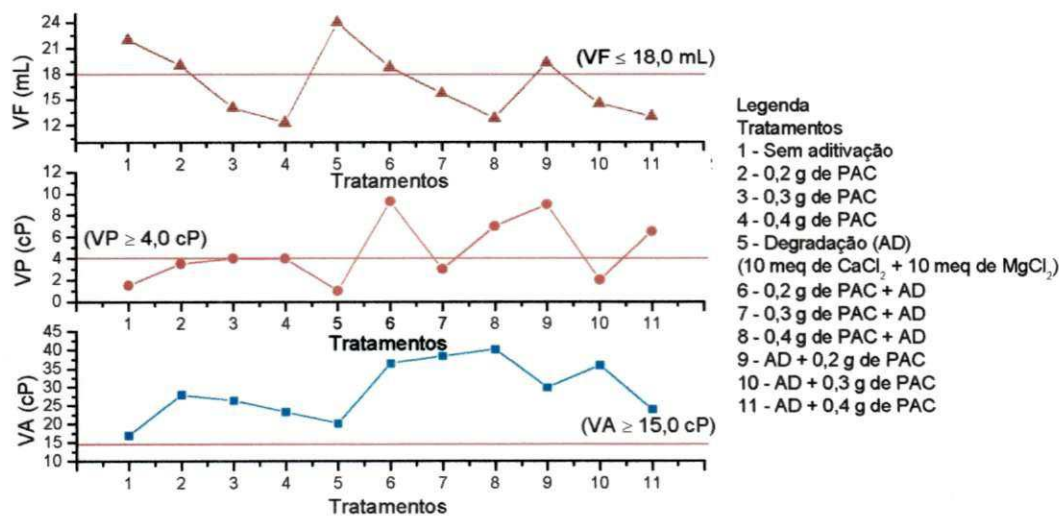


Figura 10.12: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

10.3 Argilas Industrializadas

Nas Tabelas 10.13 a 10.16 e nas Figuras 10.13 a 10.16, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com os aditivos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC.

Nas Tabelas 10.17 a 10.20 e nas Figuras 10.17 a 10.20, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com os aditivos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC.

Nas Tabelas 10.21 a 10.24 e nas Figuras 10.21 a 10.24, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com os aditivos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC.

Nas Tabelas 10.25 a 10.28 e nas Figuras 10.25 a 10.28, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com os aditivos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC.

Os resultados de VA das dispersões das argilas industrializadas após incorporação dos aditivos poliméricos variaram de: 6,3 cP, para as dispersões da argila Fungel tratadas com 0,58 g de CMC BV a 27,8 cP, para as dispersões da argila Brasgel PA tratadas com 0,50 g de CMC BV1 e 0,40 g de CMC AV; para VP a variação foi de: 4,5 cP, para as dispersões da argila Fungel tratadas com 0,58 g de CMC BV e para as dispersões da argila Dolomil tratadas com 0,20 g de PAC a 10,0 cP, para as dispersões da argila Brasgel tratadas com 0,40 g de CMC AV. Para VF a variação foi de: 9,4 mL para as dispersões preparadas com as argilas Brasgel PA tratadas com 1,74 g de CMC BV a 19,5 mL, para as dispersões preparadas com a argila Dolomil e Brasgel tratadas com 0,20 g de CMC AV. O pH não apresentou variação significativa, com valores entre 9,0 e 9,7.

Comparando os resultados obtidos com as dispersões antes e após a incorporação dos aditivos poliméricos, observa-se aumento nos valores de VA e VP e diminuição nos valores de VF para todas as argilas estudadas.

Para as dispersões preparadas com a argila Dolomil aditivadas com o CMC BV1 (Tabela 10.14) e com o CMC AV (Tabela 3.15) foram obtidos valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998). Para as dispersões preparadas com a argila Fungel apenas são atingidos os valores especificados quando da aditivação com 0,50 g de CMC BV1 (Tabela 3.18) e 0,40 g de CMC AV (Tabela 3.19). Para as dispersões preparadas com a argila Brasgel apenas a aditivação com CMC BV (Tabela 3.21) conduziu a valores que atendem as especificações supracitadas. E finalmente, para as dispersões preparadas com a argila Brasgel PA, a aditivação com CMC BV1 (Tabela 3.26), CMC AV (Tabela 3.27) e PAC (Tabela 3.28) conduziu o sistema ao estado floculado, caracterizado pelos elevados valores de VA. Quando da aditivação com o CMC BV (Tabela 3.25), observa-se diminuição de VA e VF e aumento de VP para as concentrações de 0,58 g e 1,16 g, confirmando sua ação defloculante, e para a concentração de 1,74 g, são obtidos acréscimos em VA e VP e valores ainda mais baixos de VF que satisfazem as especificações supracitadas. Esse comportamento é típico para CMCs de baixa viscosidade e que possuem como função principal a redução do filtrado, ou seja, ganhos nas viscosidades são conseguidos quando do uso de elevadas concentrações.

Uma análise conjunta dos resultados acima apresentados mostra que para as argilas Dolomil, Fungel e Brasgel, que não atendem as especificações da Petrobras (1998), o tratamento com os aditivos poliméricos as tornam adequadas para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

O aumento nas viscosidades e a redução no volume de filtrado obtidos quando da simples aditivação com os polímeros era esperado, uma vez que os aditivos estudados têm como função melhorar a reologia e reduzir as perdas por filtração. Em particular, observou-se que os menores valores de VF foram obtidos quando da aditivação com o CMC BV, muito provavelmente, por este ser um polímero de cadeia curta. Essa característica proporciona uma maior dispersão das partículas de argila através da adsorção das cadeias do polímero nas partículas de argila, uma a uma, evitando a compressão da dupla camada difusa e promovendo uma maior hidratação tanto do polímero quanto da argila, reduzindo a quantidade de água livre no sistema.

A redução do volume de filtrado pela introdução de aditivos poliméricos em fluidos de perfuração à base de água é explicada por alguns estudiosos através dos mecanismos de estabilização eletrostática e eletroestérica (Heinle et al., 1986 e Oliveira et al., 2000) e pelo preenchimento dos poros do reboco pelos polímeros não adsorvidos às partículas de argila (Durand et al., 1997), tratados com detalhe no item 10.2.

Os resultados obtidos para VA das dispersões preparadas com as amostras industrializadas após tratamento de proteção variaram de: 7,5 cP, para as dispersões da argila Fungel tratadas com 0,58 g de CMC BV a 104,5 cP, para as dispersões da argila Brasgel PA tratadas com 0,20 g de PAC; para VP a variação foi de 1,0 cP, para as dispersões da argila Dolomil tratadas com 0,40 g de CMC AV, a 15,0 cP, para as dispersões da argila Brasgel PA tratadas com 0,30 g de PAC. Para VF a variação foi de: 8,5 mL, para as dispersões da argila Brasgel PA tratadas com 1,74 g de CMC BV a 22,0 mL, para as dispersões da argila Fungel tratadas com 0,20 g de CMC AV. O pH não apresentou variação significativa, com valores entre 8,5 e 9,0.

Através dos resultados obtidos com o tratamento de proteção das dispersões das argilas industrializadas, observa-se, da mesma forma quando da simples incorporação dos aditivos poliméricos, comportamento diferenciado para cada uma das argilas e aditivo estudados.

Para as argilas Dolomil e Brasgel, o tratamento de proteção frente ao agente de degradação ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$) mostrou que apenas o aditivo CMC BV preserva as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} , contudo, os resultados obtidos não atendem as especificações da Petrobras (1998). Os melhores resultados foram obtidos quando do tratamento com 1,74 g de CMC BV: para as dispersões da argila Dolomil foram obtidos valores de VA, VP e VF, respectivamente, de 14,1 cP, 8,0 cP e 10,0 mL (Tabela 10.13) e para as dispersões da argila Brasgel os valores obtidos foram de 12,0 cP, 8,0 cP e 10,0 mL, respectivamente (Tabela 10.21). Destes resultados, observa-se que apenas os valores de VA encontram-se abaixo do mínimo sugerido (15,0 cP) pela especificação supracitada, indicando que para concentrações superiores a 1,74 g de CMC BV

serão obtidos valores que se enquadrem nesta normatização. O tratamento com os aditivos CMC BV1, CMC AV e PAC conduziu as dispersões ao estado floculado, com exceção das dispersões da argila Dolomil tratadas com 0,40 g de CMC AV que se apresentaram no estado floculado-gel.

Através dos resultados descritos acima, verificou-se que para as dispersões preparadas com as argilas Dolomil e Brasgel a proteção frente ao agente de degradação é apenas conseguida com o uso do CMC BV. Estas argilas apresentam comportamento reológico bastante semelhante nas condições estudadas, ou seja, sem aditivação, após degradação e após a incorporação dos aditivos poliméricos. A diferença observada é principalmente nos valores de VA, parâmetro que indica o grau de floculação das dispersões. Portanto, é esperado que comportamento semelhante seja também obtido quando do tratamento de proteção. A eficiência do CMC BV deve-se, muito provavelmente, a sua ação defloculante. Suas curtas cadeias poliméricas promovem uma máxima adsorção, envolvendo as partículas de argila, uma a uma, neutralizando-as e aumentando a distância entre elas. A adição do agente deletério não afeta ou pouco afeta as dimensões da cadeia polimérica e sua adsorção às superfícies das partículas de argila, que se mantêm separadas umas das outras. Como mencionado anteriormente, efeito inverso pode ser obtido quando do uso de aditivos de cadeias longas, sendo esta a provável justificativa para o comportamento apresentado pelas dispersões tratadas com o CMC BV1, com o CMC AV e com o PAC. Nestas dispersões, a adição dos polímeros de cadeias longas diminui a distância entre as partículas de argila através dos efeitos de encapsulamento, formação de pontes (Somasudaran et al., 1966) e quando segmentos de uma mesma cadeia polimérica são adsorvidos às superfícies de diferentes partículas de argila (Luckham & Rossi, 1999), favorecendo a floculação e não agindo como colóide protetor. Além disso, cátions divalentes modificam o tipo de conformação das cadeias poliméricas; quando presentes inibem o alongamento (efeito de estiramento que ocorre quando o polímero solúvel é adicionado à água) das cadeias poliméricas, que ao invés de desenrolarem e expandirem, permanecem unidas em forma de novelo, formando aglomerados e diminuindo a sua solubilidade. Como conseqüência, tem-se a floculação (Pereira, 2002b).

Para a argila Fungel, o tratamento de proteção frente ao agente de degradação ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$) mostrou que os aditivos CMC BV, CMC BV1 e PAC preservam as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} . Os melhores resultados foram obtidos quando da aditivação com 0,50 g de CMC BV1 (Tabela 10.18) e 0,20 g e 0,40 g de PAC (Tabela 10.20), com os quais foram atingidos os valores especificados pela Petrobras (1998). Para o tratamento com o CMC AV, observou-se aumento de VA e VP, sendo obtidos valores superiores aos mínimos de 15,0 cP para VA (com exceção da aditivação com 0,20 g de CMC AV) e 4,0 cP para VP, especificados pela Petrobras (1998), contudo, os valores de VF foram superiores a 18,0 mL (Tabela 10.19), evidenciando que este aditivo preserva apenas as viscosidades da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} .

Através dos resultados descritos acima, verificou-se que todos os aditivos estudados apresentaram-se eficientes na proteção das dispersões da argila Fungel frente ao agente deletério. Este comportamento, único para esta argila, deve-se provavelmente à sua reologia sem aditivação: os valores de VA são muito baixos (6,6 cP), indicando que as dispersões apresentam-se no estado parcialmente defloculado, com poucas interações elétricas e de massa entre as partículas de argila. Quando da incorporação dos diferentes aditivos poliméricos não são observadas diferenças significativas principalmente nos valores de VA e VP. Comparando os resultados obtidos quando do tratamento de proteção com o CMC BV e com o CMC BV1, observa-se que os menores valores de VA foram obtidos quando do tratamento com o CMC BV, em virtude de este ser um CMC de cadeia curta e possuir maior DS o que lhe confere uma melhor solubilidade; como já mencionado, os polímeros de cadeia curta envolvem as partículas de argila, uma a uma, promovendo o aumento na distância entre elas evitando a floculação. Comparando os resultados obtidos com os dois aditivos de alta viscosidade, o CMC AV e o PAC, observa-se que o PAC apresenta melhores resultados, muito provavelmente, pelo seu elevado DS (0,95), elevado grau de pureza (> 98,00 %) e por possuir mais carga, com isso, apresenta maior resistência à presença de cátions floculantes.

Para a argila Brasgel PA o tratamento de proteção frente ao agente de degradação ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$) mostrou que apenas o aditivo CMC BV (Tabela 10.25), nas concentrações de 1,16 g e 1,74 g, preserva as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} , sendo atingidos valores que satisfazem as especificações da Petrobras (1998). O tratamento com os aditivos CMC BV1 (Tabela 10.26), CMC AV (Tabela 10.27) e PAC (Tabela 10.28) conduziram as dispersões ao estado floculado. Esse comportamento, como mencionado anteriormente, deve-se muito provavelmente ao fato do CMC BV possuir cadeias poliméricas curtas, enquanto que os demais aditivos estudados (CMC BV1, CMC AV e PAC) possuem cadeias longas.

Uma análise conjunta dos resultados obtidos através do tratamento de proteção mostra comportamento diferenciado para cada uma das argilas e aditivo estudados. Para as argilas Dolomil e Brasgel, apenas o aditivo CMC BV protege as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} , contudo, não são atingidos os limites especificados pela Petrobras (1998). Para a argila Fungel os aditivos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC mostraram-se eficientes, contudo, apenas o tratamento com 0,50 g de CMC BV1 e 0,20 g e 0,40 g de PAC são atingidos valores de VA, VP e VF de acordo com a especificação supracitada. Para a argila Brasgel PA apenas o aditivo CMC BV nas concentrações de 1,16 g e 1,74 g apresentou resultados satisfatórios e de acordo com a especificação supracitada.

Os resultados obtidos para VA das dispersões preparadas com as amostras de argilas industrializadas após tratamento de recuperação variaram de: 5,4 cP, para as dispersões da argila Fungel tratadas com 0,58 g de CMC BV a 72,5 cP, para as dispersões da argila Brasgel PA tratadas com 0,30 g de PAC; para VP a variação foi de 3,0 cP, para as dispersões da argila Brasgel PA tratadas com 0,40 g de CMC BV1 e de CMC AV, a 14,0 cP, para as dispersões da argila Brasgel PA tratadas com 0,30 g de PAC. Para VF a variação foi de: 9,5 mL, para as dispersões da argila Brasgel PA tratadas com 1,74 g de CMC BV a 23,5 mL, para as dispersões da argila Fungel tratadas com 0,20 g de

CMC AV. O pH não apresentou variação significativa, com valores entre 8,3 e 9,2.

Através dos resultados obtidos com o tratamento de recuperação das dispersões das argilas industrializadas, observa-se, da mesma forma quando da simples incorporação dos aditivos poliméricos e do tratamento de proteção, comportamento diferenciado para cada uma das argilas e aditivos estudados.

Para as argilas Dolomil (Tabela 10.13) e Brasgel (Tabela 10.21), o tratamento de recuperação mostrou que o aditivo CMC BV recupera as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões quando degradadas com os cátions floculantes Ca^{2+} e Mg^{2+} , contudo, os valores de VA obtidos são inferiores a 15,0 cP, mínimo especificado pela Petrobras (1998). Esse comportamento indica que há necessidade do uso de maiores concentrações do aditivo polimérico. O tratamento com o aditivo CMC BV1 (Tabelas 10.14 e 10.22) conduz as dispersões ao estado floculado, com elevados valores de VA e de VF, enquanto que o tratamento com o CMC AV (Tabelas 10.15 e 10.23) recupera VA e VP, mas não recupera VF e para as concentrações de 0,30 g e 0,40 g de CMC AV as dispersões apresentam-se floculadas.

Para o tratamento com o PAC é observado comportamento diferenciado; este aditivo recupera VA, VP e VF e o aumento em sua concentração conduz à diminuição dos valores de VA, indicando o fenômeno de defloculação; para a argila Dolomil (Tabela 10.16) maiores concentrações de PAC provavelmente conduzirão a melhores resultados e para a argila Brasgel (Tabela 10.24) os valores obtidos encontram-se de acordo com a especificação da Petrobras (1998), evidenciando que este aditivo é eficiente na recuperação da VA, VP e VF das dispersões degradadas. Este comportamento está de acordo com a teoria apresentada por Luckham & Rossi (1999), na qual maiores concentrações de polímero conferem uma maior cobertura das partículas de argila, estabilizando-as e evitando o fenômeno de floculação.

Em resumo, os melhores resultados foram obtidos quando do tratamento com o CMC BV e com o PAC; o CMC BV por possuir cadeias curtas e o PAC por apresentar maior resistência à presença de sais.

Para a argila Fungel, o tratamento de recuperação mostrou que os aditivos CMC BV (Tabela 10.17) e PAC (Tabela 10.20) recuperam as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões quando aditivadas com os cátions flocculantes Ca^{2+} e Mg^{2+} , contudo, os valores de VA obtidos são inferiores a 15,0 cP, mínimo especificado pela Petrobras (1998). Esse comportamento indica que há necessidade do uso destes aditivos em maiores concentrações. Para as dispersões tratadas com o PAC os valores obtidos para VA foram superiores aos obtidos quando do tratamento com o CMC BV. Esta diferença deve-se principalmente aos graus de viscosidade de cada um dos aditivos e tamanhos das cadeias poliméricas.

Os tratamentos com os aditivos CMC BV1 e CMC AV apresentam comportamento bastante semelhante: recuperam VA e VP, mas não recuperam VF. Os mínimos de VA e VP especificados pela Petrobras (1998) apenas são atingidos para concentrações de 0,50 g de CMC BV1 (Tabela 10.18) e 0,40 g de CMC AV (Tabela 10.19). Estes aditivos embora possuam graus de viscosidade diferentes, possuem cadeias longas, que é um fator de grande importância. Os melhores resultados foram obtidos quando do tratamento com o CMC BV e com o PAC.

Para a argila Brasgel PA, o tratamento de recuperação mostrou que apenas o aditivo CMC BV recupera as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões quando degradadas com os cátions flocculantes Ca^{2+} e Mg^{2+} , contudo os valores de VA obtidos são inferiores a 15,0 cP, mínimo especificado pela Petrobras (1998). Esse comportamento indica que há necessidade do uso deste aditivo em maiores concentrações. Para a concentração de 1,74 g de CMC BV foram obtidos valores de VA, VP e VF, respectivamente, de 14,8 cP, 8,5 cP e 9,5 mL (Tabela 10.25), sendo os valores de VP e VF de acordo com a especificação supracitada, e o valor de VA praticamente igual a 15,0 cP, mínimo especificado. Os tratamentos com os aditivos CMC BV1 (Tabela 10.26), CMC AV (Tabela 10.27) e PAC (Tabela 10.28) conduziram as dispersões ao estado flocculado. Estes aditivos embora possuam graus de viscosidade diferentes, possuem cadeias poliméricas longas, que como mencionado anteriormente é um fator de grande influência e favorecem a flocculação. Em particular, a aditivação com o PAC apresentou o maior grau de

floculação, com valores de VA que atingiram 104,5 cP para a concentração de 0,30 g (Tabela 10.28). O mesmo foi observado para as dispersões preparadas com as argilas Dolomil, Chocolate na forma sódica e Verde-lodo na forma sódica, contudo, verificou-se que o aumento na concentração 0,30 g para 0,40 g de PAC conduziu à diminuição de VA, indicando que maiores concentrações conduzirão a uma maior cobertura das partículas de argila pelo polímero, estabilizando-as e diminuindo o grau de flocculação.

Em resumo, os melhores resultados foram obtidos quando do tratamento com o CMC BV, pelo fato deste aditivo possuir cadeias curtas.

Uma análise conjunta dos resultados obtidos através do tratamento de recuperação mostra comportamento diferenciado para cada uma das argilas e aditivo estudados. Para as argilas Dolomil e Brasgel PA, apenas o aditivo CMC BV recupera as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões degradadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, contudo, não são atingidos os limites especificados pela Petrobras (1998). Para a argila Brasgel, os aditivos CMC BV e o PAC recuperam as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões degradadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, contudo, apenas quando do tratamento com o PAC são atingidos valores de acordo com a especificação supracitada. Para a argila Fungel, os aditivos CMC BV e PAC mostram-se eficientes, contudo, não são atingidos os valores de VA, VP e VF de acordo com a especificação supracitada.

Comparando os resultados obtidos através dos tratamentos de proteção e de recuperação, observou-se que os melhores resultados foram obtidos quando do tratamento de proteção, com exceção das argilas Dolomil, Brasgel e Brasgel PA tratadas com PAC, indicando que para as argilas industrializadas a ordem de adição dos aditivos degradante e polimérico apresenta grande influência.

Para o PAC, como mencionado acima, os melhores resultados foram obtidos para o tratamento de recuperação. A adição do agente de degradação ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$) às dispersões preparadas com as argilas industrializadas promove a diminuição da VA e aumento de VF, como detalhado no Capítulo 9, item 9.3. Esse comportamento sugere a adsorção dos cátions às superfícies

das partículas de argila, liberando moléculas de água. Essa água, agora livre no sistema, é responsável pelo aumento significativo de VF. Ao adicionar o PAC às dispersões contaminadas, este se hidrata e assume uma configuração alongada, com as cadeias poliméricas suficientemente longas para envolver as partículas de argila, bem como elevar a viscosidade do sistema. O aumento na sua concentração proporciona a diminuição de VA, indicando que uma maior superfície das partículas de argila ou de aglomerados de partículas estão sendo envolvidos pela cadeias poliméricas, minimizando os fenômenos que geram a floculação, ou seja, quando segmentos de uma mesma cadeia polimérica são adsorvidos às superfícies de diferentes partículas de argila ou aglomerados de partículas (Luckham & Rossi, 1999), formação de pontes (Somasudaran et al., 1966) e encapsulamento. Esse comportamento é favorecido pelas características do PAC, ou seja, maior uniformidade, maior DS, maior pureza e maior carga.

Os tratamentos com os aditivos poliméricos, de proteção e de recuperação das dispersões preparadas com as argilas industrializadas apresentaram comportamento diferenciado para cada uma das argilas estudadas. Esse comportamento deve-se ao fato de que estas argilas são misturas de diversos tipos de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB em proporções variadas e desconhecidas. Além disso, o processamento industrial varia de empresa para empresa, com algumas delas utilizando equipamentos sofisticados que proporcionam melhores condições, principalmente, nas etapas de mistura das amostras de argila e troca de cátions, enquanto outras utilizam os mais tradicionais métodos, sendo a mistura das argilas realizada com auxílio de um arado e a aditivação com solução de Na_2CO_3 através de mangueiras. Nesta etapa, a mistura dos componentes é realizada por funcionários que utilizam ferramentas como ciscadores.

Em resumo, os tratamentos com os aditivos poliméricos, de proteção e de recuperação das dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica e com as argilas industrializadas apresentaram comportamento diferenciado. Observou-se que as propriedades reológicas e de filtração são fortemente dependentes da interação bentonita/polímero e que

esta, por sua vez, é dependente do grau de viscosidade e tamanho da cadeia do polímero: em geral, polímeros de cadeia longa conduzem as dispersões a um estado de maior floculação, comprometendo a proteção e a recuperação das viscosidades aparente e plástica e do volume de filtrado de dispersões aditivadas com os cátions divalentes, enquanto que, polímeros de cadeia curta, aparentemente, desenvolvem uma máxima adsorção nas superfícies das partículas de argila e evitam os fenômenos que causam a floculação. Além disso, as características do PAC (maiores DS, pureza, uniformidade e carga) lhe conferem uma maior resistência à contaminação.

Dentre as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica, a Bofe foi a que apresentou melhores resultados quando dos tratamentos com os quatro aditivos estudados (CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC), sendo obtidos valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998) para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo quando dos tratamentos com o CMC BV1 e com o PAC.

Para as argilas industrializadas, as quatro amostras (Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA) apresentaram resultados satisfatórios quando tratadas com o CMC BV, contudo apenas a Brasgel PA apresentou valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações supracitadas quando do tratamento de proteção para os teores de 1,16 g e 1,74 g de CMC BV e para o teor de 1,74 g de CMC BV quando do tratamento de recuperação. Também de acordo com as especificações da Petrobras (1998), estão as dispersões das argilas Fungel e Brasgel quando dos tratamentos de proteção com 0,50 g de CMC BV1 e 0,40 g de PAC e quando do tratamento de recuperação com 0,40 g de PAC, respectivamente.

Com base nestes resultados pode-se sugerir modificações nas misturas das argilas utilizadas pelas empresas beneficiadoras de bentonita, através do uso da argila Bofe em maior concentração, de forma a obter um produto com propriedades mais adequadas e mais resistente à contaminação, bem como a fabricação de bentonitas modificadas com polímeros para uso em perfurações com perfis geológicos que possam ser prováveis fontes de contaminação.

A modificação nas misturas/proporções utilizadas pelas empresas beneficiadoras de bentonita se faz também necessário pela atual situação das jazidas de Boa Vista, PB, que após décadas de exploração, tem suas variedades de argila de melhor qualidade praticamente esgotadas. A falta de planejamento da utilização dessas argilas poderá ocasionar a redução na vida útil das jazidas, com isso, medidas como a busca de composições que utilizem o mínimo das variedades de melhor qualidade e resultem em fluidos com propriedades reológicas adequadas, podem ajudar a minimizar as consequências deste problema a médio e a longo prazo.

Uma análise conjunta dos resultados mostra ainda que não é possível fazer generalizações sobre qual tipo de polímero deverá ser utilizado como aditivo protetor ou de recuperação de fluidos hidroargilosos contaminados, uma vez que o fator determinante é o tipo de argila bentonítica utilizada no preparo do fluido de perfuração.

Finalmente, os diferentes comportamentos obtidos para as dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo na forma sódica e industrializadas e aditivadas com os diferentes CMCs podem ser de grande utilidade para otimizar suas aplicações em fluidos de perfuração dependendo das condições de campo, ou seja, tipo de formação geológica a ser perfurada e tipo de contaminante proveniente das águas utilizadas no preparo do fluido ou das formações geológicas.

Tabela 10.13: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivção	-----	11,8	4,3	20,5	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	10,3	3,0	24,5	9,3
	0,58 g	9,3	5,5	14,0	9,4
	1,16 g	11,3	7,0	12,0	9,4
CMC BV	1,74 g	13,0	8,5	11,0	9,4
	0,58 g	11,5	6,3	12,8	9,0
	1,16 g	12,8	7,0	11,0	9,0
Proteção (CMC BV + aditivo de degradação)	1,74 g	14,1	8,0	10,0	9,0
	0,58 g	8,0	5,0	13,1	9,0
	1,16 g	9,8	6,8	11,5	9,0
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV)	1,74 g	12,0	8,5	10,6	9,0
	Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) ≥ 15,0 ≥ 4,0 ≤ 18,0 ≤ 10,0				

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.14: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivção	-----	11,8	4,3	20,5	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	10,3	3,0	24,5	9,3
	0,30 g	17,8	6,5	17,3	9,2
	0,40 g	20,0	6,5	18,0	9,2
CMC BV1	0,50 g	25,0	8,5	16,0	9,2
	0,30 g	24,5	3,5	18,8	8,7
	0,40 g	28,3	3,0	18,5	8,7
Proteção (CMC BV1 + aditivo de degradação)	0,50 g	30,8	2,5	18,5	8,6
	0,30 g	18,5	5,0	20,0	8,8
	0,40 g	22,5	4,5	20,0	8,8
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV1)	0,50 g	25,0	5,5	19,0	8,9
	Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) ≥ 15,0 ≥ 4,0 ≤ 18,0 ≤ 10,0				

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.15: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivção	-----	11,8	4,3	20,5	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	10,3	3,0	24,5	9,3
CMC AV	0,2 g	17,3	6,0	19,5	9,7
	0,3 g	19,5	7,0	17,0	9,5
	0,4 g	26,0	7,5	17,3	9,5
Proteção (CMC AV + aditivo de degradação)	0,2 g	27,5	2,5	21,0	8,5
	0,3 g	29,8	2,5	19,0	8,8
	0,4 g	33,8	1,0	19,0	8,7
Recuperação (aditivo de degradação + CMC AV)	0,2 g	18,0	4,5	23,0	9,0
	0,3 g	21,8	5,0	21,0	9,0
	0,4 g	26,8	5,5	19,5	8,9
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.16: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivção	-----	11,8	4,3	20,5	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	10,3	3,0	24,5	9,3
PAC	0,2 g	20,0	4,5	14,3	9,4
	0,3 g	17,5	5,5	12,8	9,6
	0,4 g	18,8	6,0	12,5	9,5
Proteção (PAC + aditivo de degradação)	0,2 g	48,5	5,5	17,5	9,1
	0,3 g	57,3	4,5	13,0	9,1
	0,4 g	44,5	4,5	12,5	9,1
Recuperação (aditivo de degradação + PAC)	0,2 g	37,0	3,5	16,3	8,8
	0,3 g	32,8	6,5	14,0	8,9
	0,4 g	25,5	5,0	12,5	8,8
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

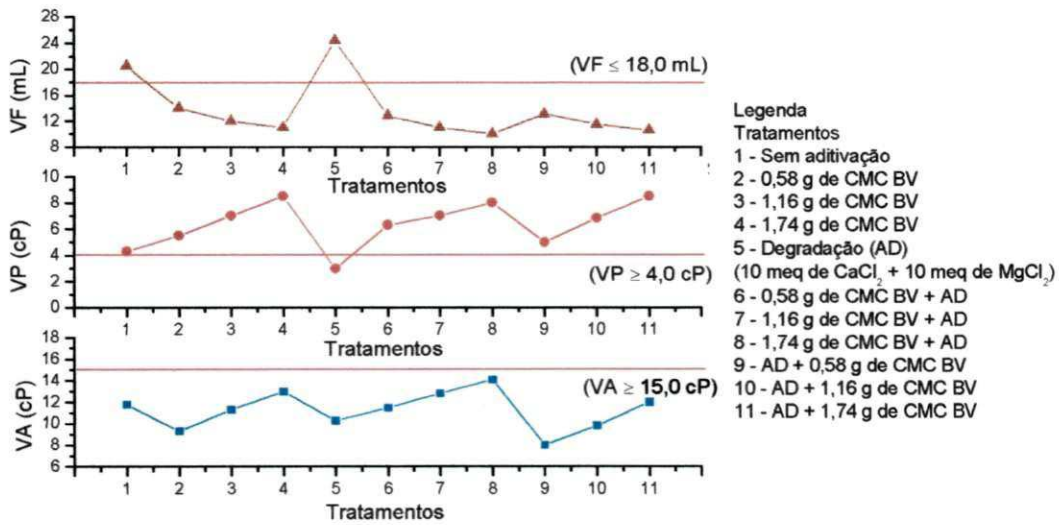


Figura 10.13: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

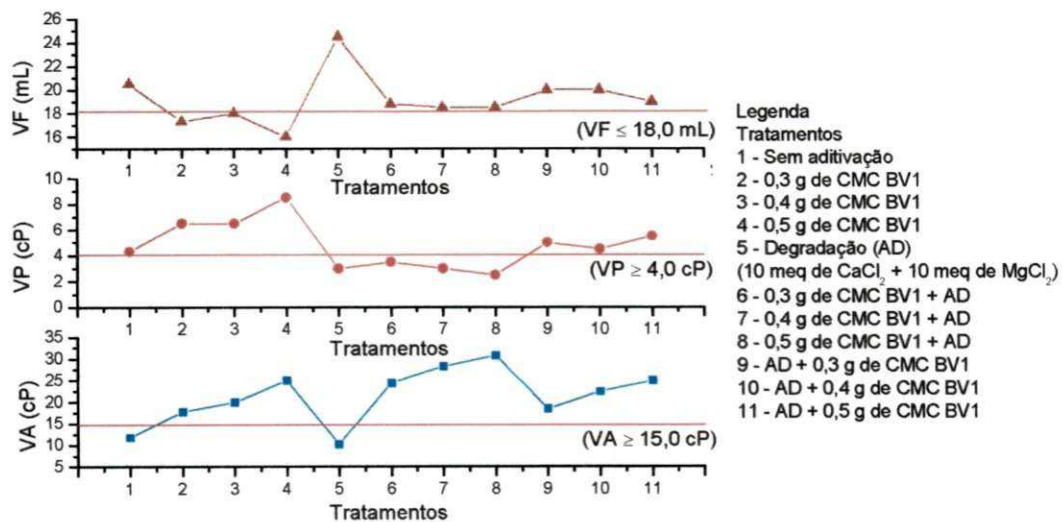


Figura 10.14: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

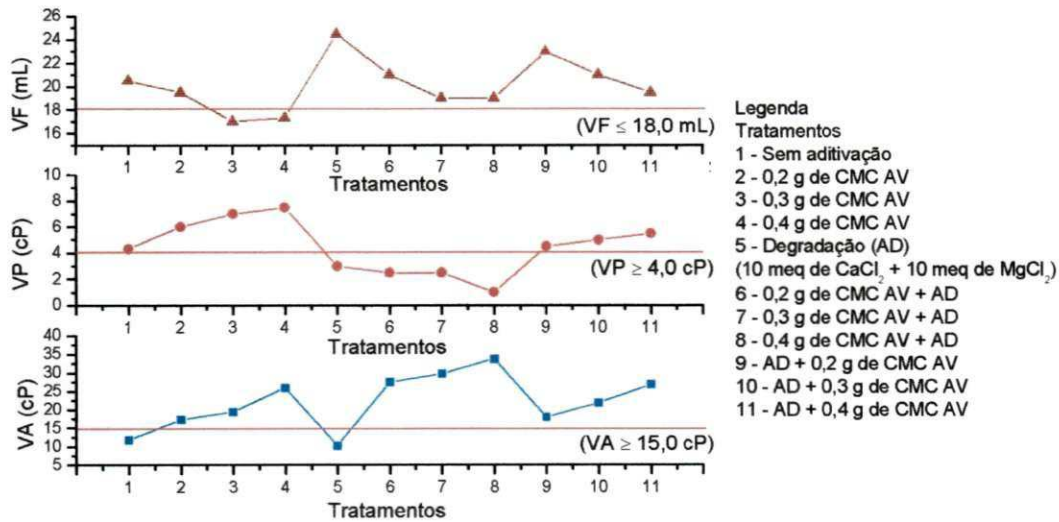


Figura 10.15: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

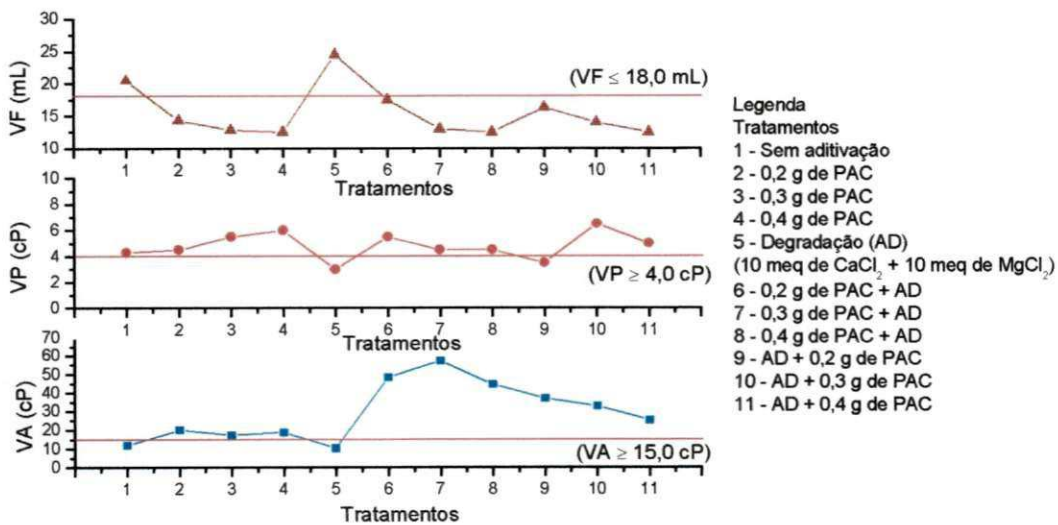


Figura 10.16: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Dolomil antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tabela 10.17: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivção	-----	6,6	4,3	18,3	9,4
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	4,8	3,0	25,5	9,0
CMC BV	0,58 g	6,3	4,5	14,8	9,2
	1,16 g	8,0	6,0	12,3	9,1
	1,74 g	9,5	7,5	11,5	9,0
Proteção (CMC BV + aditivo de degradação)	0,58 g	7,5	5,0	12,4	8,9
	1,16 g	9,0	6,5	13,4	8,8
	1,74 g	9,6	7,0	11,7	8,8
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV)	0,58 g	5,4	5,5	14,4	9,0
	1,16 g	6,4	5,0	12,3	8,3
	1,74 g	7,6	6,3	11,3	8,5
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.18: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivção	-----	6,6	4,3	18,3	9,4
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	4,8	3,0	25,5	9,0
CMC BV1	0,30 g	11,3	6,5	18,0	9,0
	0,40 g	13,0	7,0	16,8	8,9
	0,50 g	16,0	8,0	17,5	9,2
Proteção (CMC BV1 + aditivo de degradação)	0,30 g	14,3	5,5	18,5	8,5
	0,40 g	14,3	5,5	17,0	8,6
	0,50 g	17,3	6,5	18,0	8,5
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV1)	0,30 g	10,5	5,5	20,8	8,6
	0,40 g	13,3	5,5	19,3	8,6
	0,50 g	16,0	7,0	19,5	8,5
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.19: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivação	-----	6,6	4,3	18,3	9,4
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	4,8	3,0	25,5	9,0
CMC AV	0,2 g	9,8	5,5	18,7	9,1
	0,3 g	13,8	7,5	18,5	9,1
	0,4 g	17,8	9,0	17,5	9,0
Proteção (CMC AV + aditivo de degradação)	0,2 g	13,8	5,0	22,0	8,7
	0,3 g	17,3	5,0	20,0	8,7
	0,4 g	20,5	6,0	19,5	8,7
Recuperação (aditivo de degradação + CMC AV)	0,2 g	10,0	4,5	23,5	8,8
	0,3 g	13,0	6,0	20,0	8,8
	0,4 g	16,0	6,5	19,5	8,8

Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) $\geq 15,0$ $\geq 4,0$ $\leq 18,0$ $\leq 10,0$

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.20: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivação	-----	6,6	4,3	18,3	9,4
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	4,8	3,0	25,5	9,0
PAC	0,2 g	9,5	5,5	15,7	9,1
	0,3 g	10,8	6,5	14,8	9,1
	0,4 g	12,0	7,5	13,5	9,1
Proteção (PAC + aditivo de degradação)	0,2 g	15,5	5,5	14,5	8,7
	0,3 g	14,0	5,0	12,7	8,7
	0,4 g	15,8	6,0	11,7	8,7
Recuperação (aditivo de degradação + PAC)	0,2 g	9,0	5,0	16,0	8,7
	0,3 g	10,5	5,5	14,5	8,7
	0,4 g	12,0	6,0	13,5	8,7

Especificação N-2604 (Petrobras, 1998) $\geq 15,0$ $\geq 4,0$ $\leq 18,0$ $\leq 10,0$

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

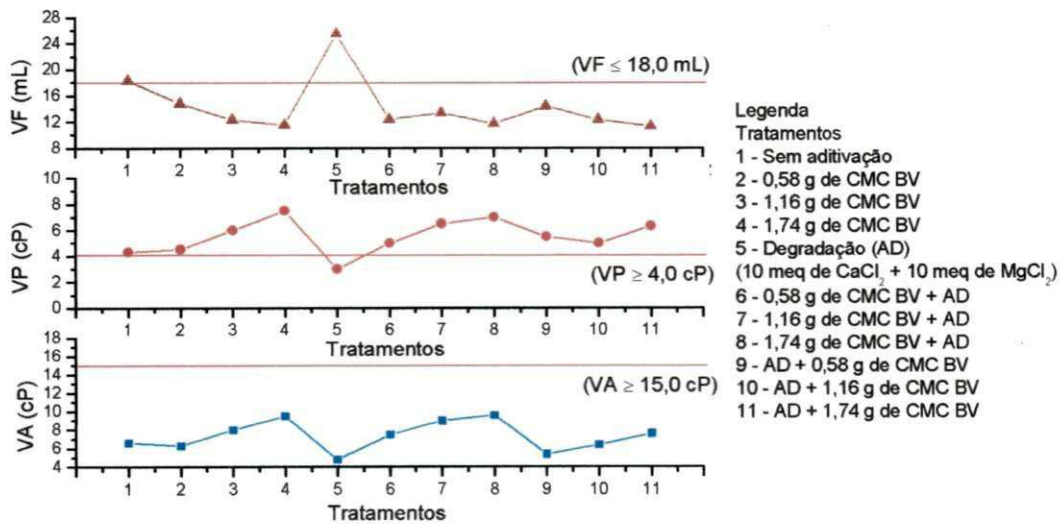


Figura 10.17: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

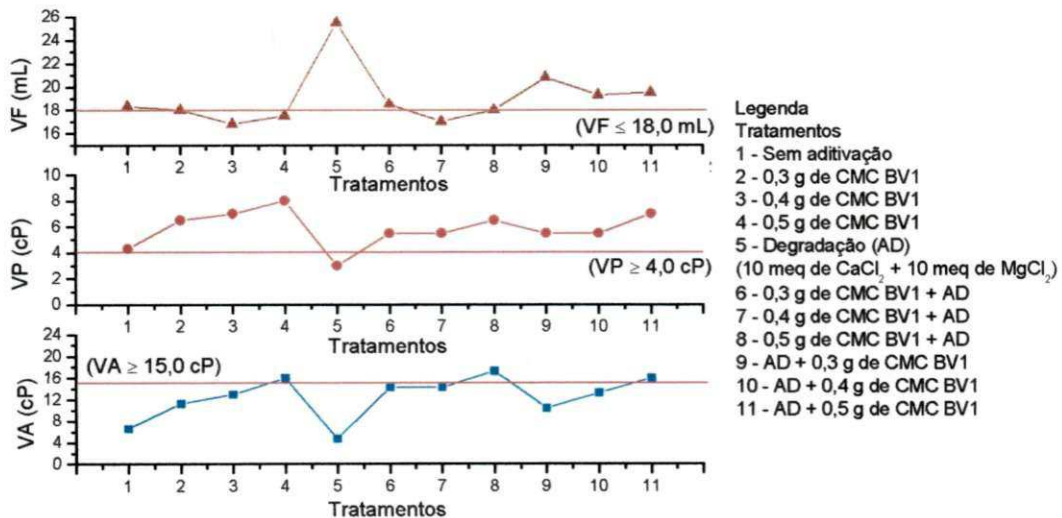


Figura 10.18: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

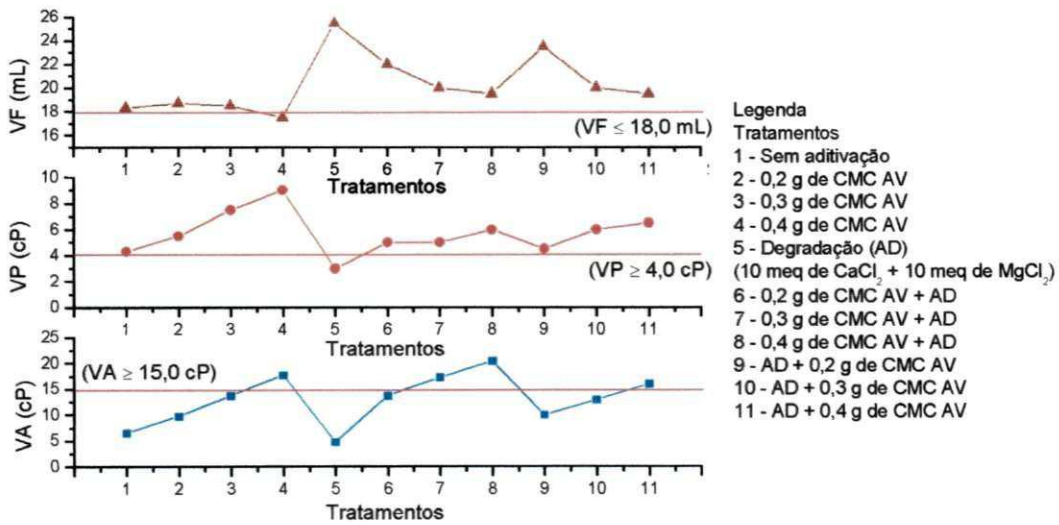


Figura 10.19: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

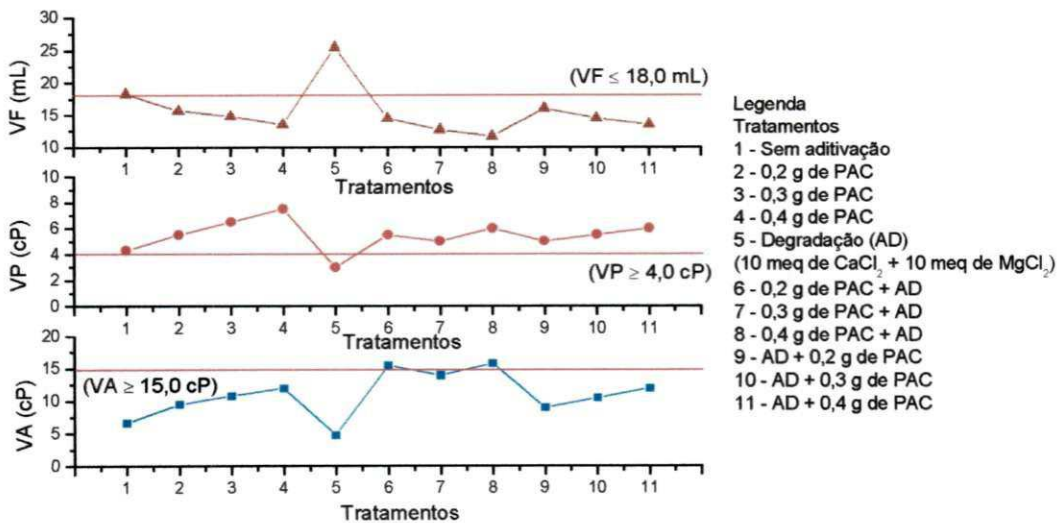


Figura 10.20: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Fungel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tabela 10.21: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivação	-----	8,3	5,0	20,5	9,8
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	7,3	4,0	25,8	9,3
CMC BV	0,58 g	8,0	6,0	14,5	9,5
	1,16 g	9,8	7,0	12,0	9,5
	1,74 g	11,3	8,0	11,0	9,4
Proteção (CMC BV + aditivo de degradação)	0,58 g	8,8	6,0	13,0	9,1
	1,16 g	10,5	8,0	12,5	9,0
	1,74 g	12,0	8,0	10,0	9,0
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV)	0,58 g	7,3	5,0	14,0	9,1
	1,16 g	8,8	6,0	13,5	9,1
	1,74 g	10,0	7,5	10,5	9,2
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.22: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivação	-----	8,3	5,0	20,5	9,8
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	7,3	4,0	25,8	9,3
CMC BV1	0,30 g	15,8	8,0	17,8	9,5
	0,40 g	19,8	9,0	17,0	9,2
	0,50 g	24,0	9,0	18,0	9,1
Proteção (CMC BV1 + aditivo de degradação)	0,30 g	25,0	5,0	20,5	9,6
	0,40 g	30,3	4,5	19,5	8,5
	0,50 g	33,3	4,5	19,0	8,5
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV1)	0,30 g	18,3	5,5	22,0	9,0
	0,40 g	23,8	6,0	20,3	8,6
	0,50 g	28,0	5,5	20,5	8,5
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.23: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivção	-----	8,3	5,0	20,5	9,8
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	7,3	4,0	25,8	9,3
CMC AV	0,2 g	14,3	8,0	19,5	9,6
	0,3 g	20,3	9,0	19,0	9,6
	0,4 g	25,0	10,0	17,5	9,5
Proteção (CMC AV + aditivo de degradação)	0,2 g	27,3	4,0	21,5	9,0
	0,3 g	30,5	3,5	19,5	9,0
	0,4 g	34,5	3,0	19,3	8,8
Recuperação (aditivo de degradação + CMC AV)	0,2 g	17,8	6,0	22,0	9,2
	0,3 g	22,3	6,0	20,5	9,2
	0,4 g	23,0	5,0	19,5	9,0
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.24: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivção	-----	8,3	5,0	20,5	9,8
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	7,3	4,0	25,8	9,3
PAC	0,2 g	12,3	6,0	15,3	9,6
	0,3 g	13,8	5,5	14,5	9,5
	0,4 g	16,0	8,5	14,0	9,5
Proteção (PAC + aditivo de degradação)	0,2 g	51,0	6,5	16,2	9,0
	0,3 g	42,3	7,0	13,5	9,1
	0,4 g	29,8	6,5	12,5	9,0
Recuperação (aditivo de degradação + PAC)	0,2 g	28,8	7,0	17,0	9,1
	0,3 g	20,3	7,0	14,5	9,0
	0,4 g	18,8	6,5	13,3	9,0
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

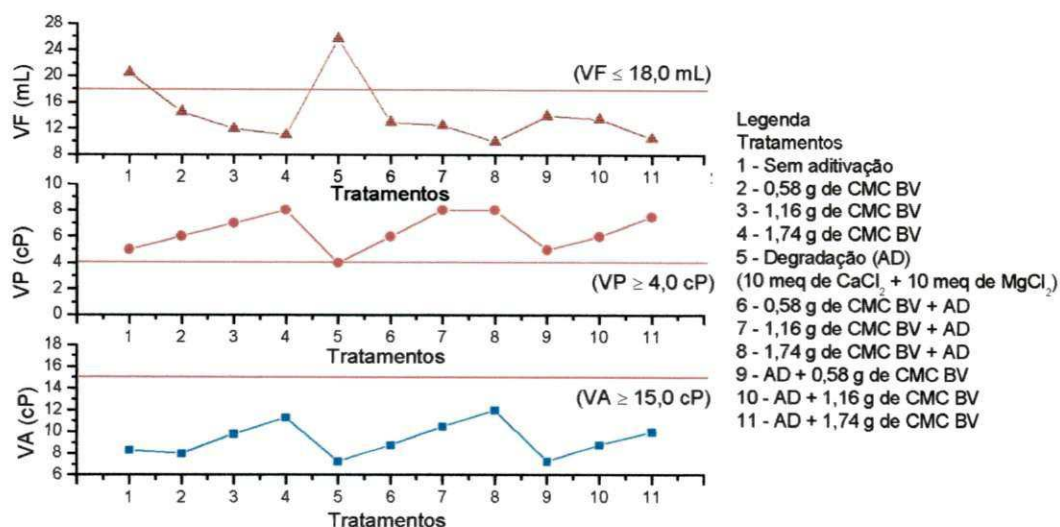


Figura 10.21: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

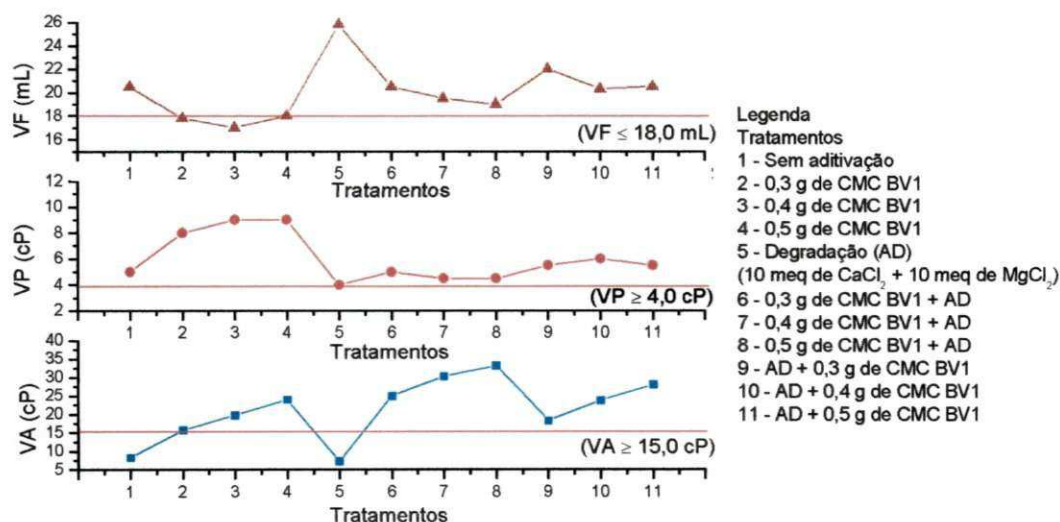


Figura 10.22: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

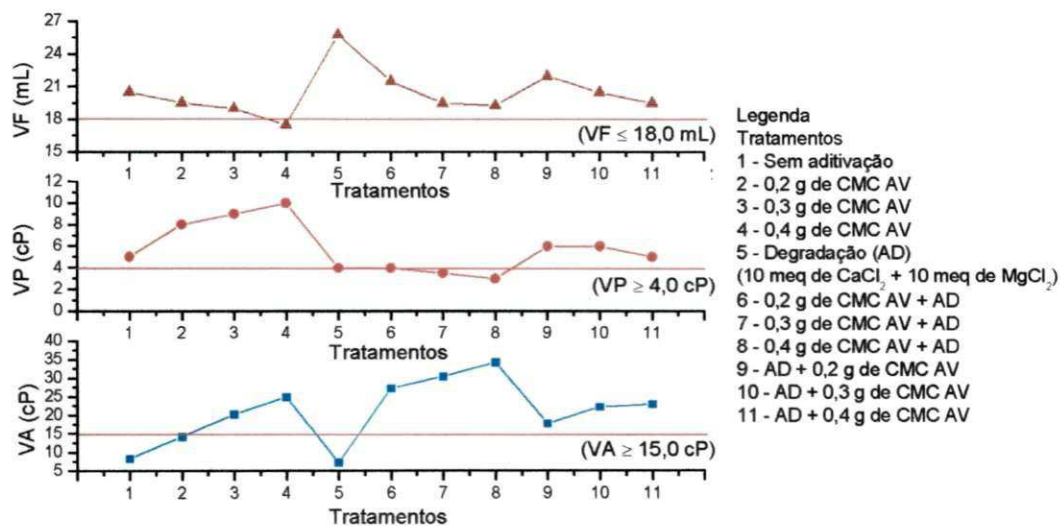


Figura 10.23: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

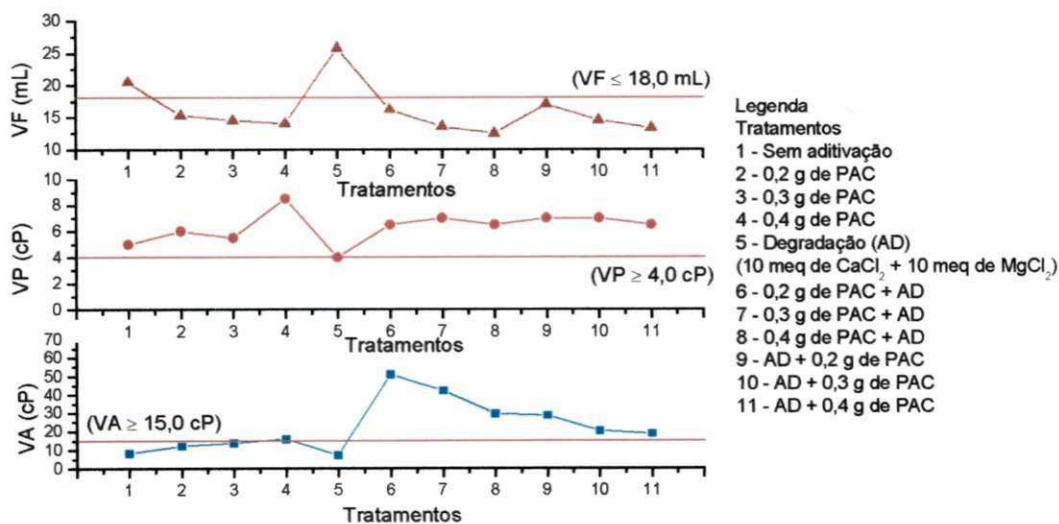


Figura 10.24: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tabela 10.25: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivação	-----	16,1	4,0	16,3	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	16,8	3,5	19,8	9,3
CMC BV	0,58 g	12,0	6,0	11,8	9,2
	1,16 g	14,3	8,0	10,8	9,4
	1,74 g	16,0	9,0	9,4	9,2
Proteção (CMC BV + aditivo de degradação)	0,58 g	14,0	4,5	11,5	9,0
	1,16 g	15,0	7,0	10,0	8,9
	1,74 g	16,8	8,5	8,5	8,9
Recuperação (Aditivo de Degradação + CMC BV)	0,58 g	10,8	5,0	12,3	8,9
	1,16 g	12,5	6,5	10,3	8,9
	1,74 g	14,8	8,5	9,5	8,9
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.26: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivação	-----	16,1	4,0	16,3	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	16,8	3,5	19,8	9,3
CMC BV1	0,30 g	20,8	7,0	14,8	9,3
	0,40 g	25,5	6,5	15,0	9,1
	0,50 g	27,8	6,5	13,5	9,0
Proteção (CMC BV1 + aditivo de degradação)	0,30 g	36,3	3,5	17,5	8,8
	0,40 g	43,5	4,5	17,0	8,2
	0,50 g	46,8	3,0	15,5	8,4
Recuperação (aditivo de degradação + CMC BV1)	0,30 g	29,5	5,0	18,0	8,6
	0,40 g	32,5	3,0	16,0	8,5
	0,50 g	35,8	3,5	15,5	8,5
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.27: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivação	-----	16,1	4,0	16,3	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	16,8	3,5	19,8	9,3
CMC AV	0,2 g	21,3	6,0	15,0	9,4
	0,3 g	25,3	6,5	15,5	9,5
	0,4 g	27,8	7,0	15,0	9,4
Proteção (CMC AV + Aditivo de Degradação)	0,2 g	43,5	3,0	18,3	9,0
	0,3 g	48,0	2,5	17,0	8,8
	0,4 g	55,5	3,0	16,2	8,7
Recuperação (Aditivo de Degradação + CMC AV)	0,2 g	26,8	3,5	18,7	8,9
	0,3 g	29,5	4,0	18,5	8,8
	0,4 g	35,3	3,0	16,5	8,8
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

Tabela 10.28: Propriedades reológicas, VA e VP, VF e pH das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

Tratamentos		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
Sem aditivação	-----	16,1	4,0	16,3	9,9
Degradação (CaCl ₂ + MgCl ₂)	10 + 10 meq/24,3 g de argila seca	16,8	3,5	19,8	9,3
PAC	0,2 g	24,8	3,5	13,2	9,5
	0,3 g	24,0	5,0	11,5	9,5
	0,4 g	24,8	5,5	10,8	9,5
Proteção (PAC + aditivo de degradação)	0,2 g	85,5	11,5	14,0	9,0
	0,3 g	104,5	15,0	11,5	9,0
	0,4 g	95,5	7,5	10,2	9,0
Recuperação (aditivo de degradação + PAC)	0,2 g	60,5	9,5	15,0	8,9
	0,3 g	72,5	14,0	12,0	8,9
	0,4 g	53,0	5,5	11,0	8,9
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA – viscosidade aparente, VP – viscosidade plástica e VF – volume de filtrado.

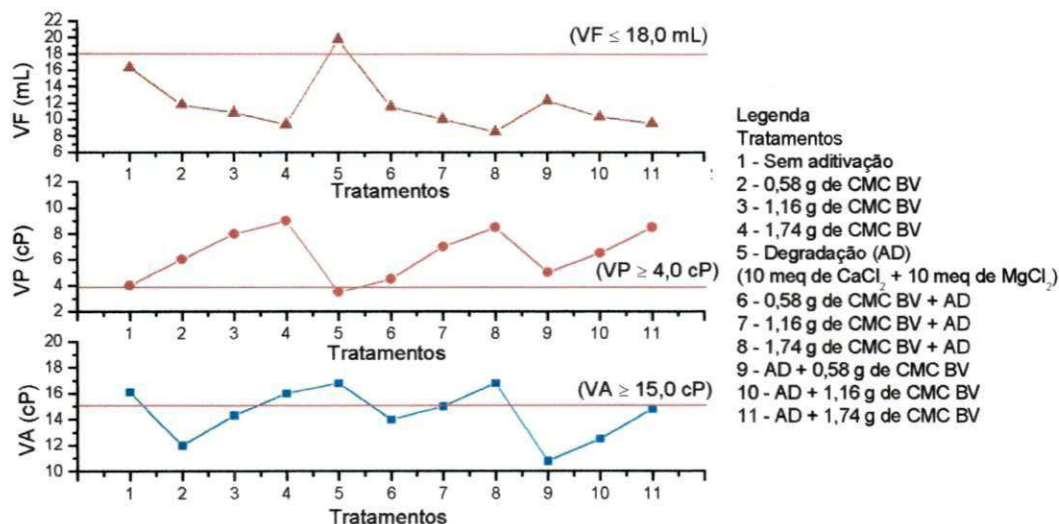


Figura 10.25: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV.

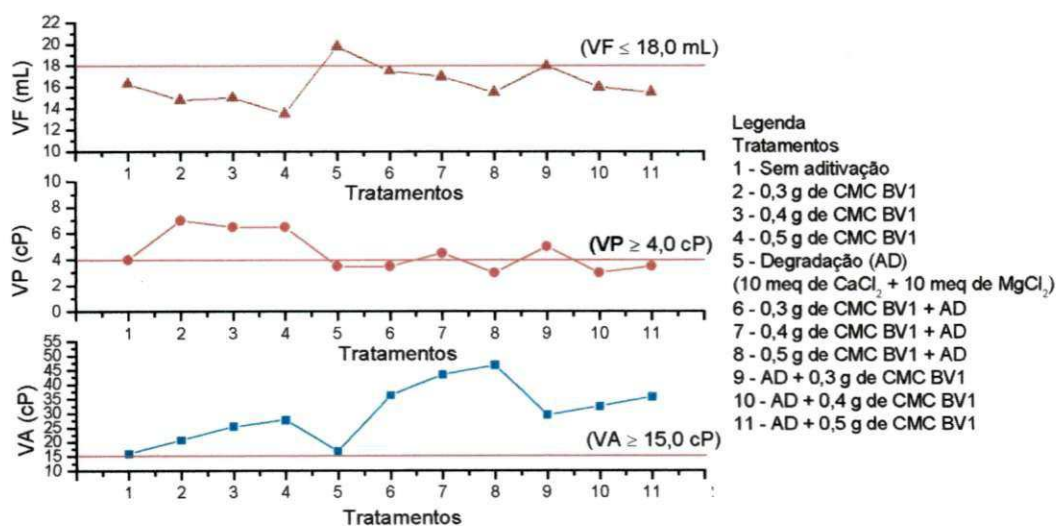


Figura 10.26: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC BV1.

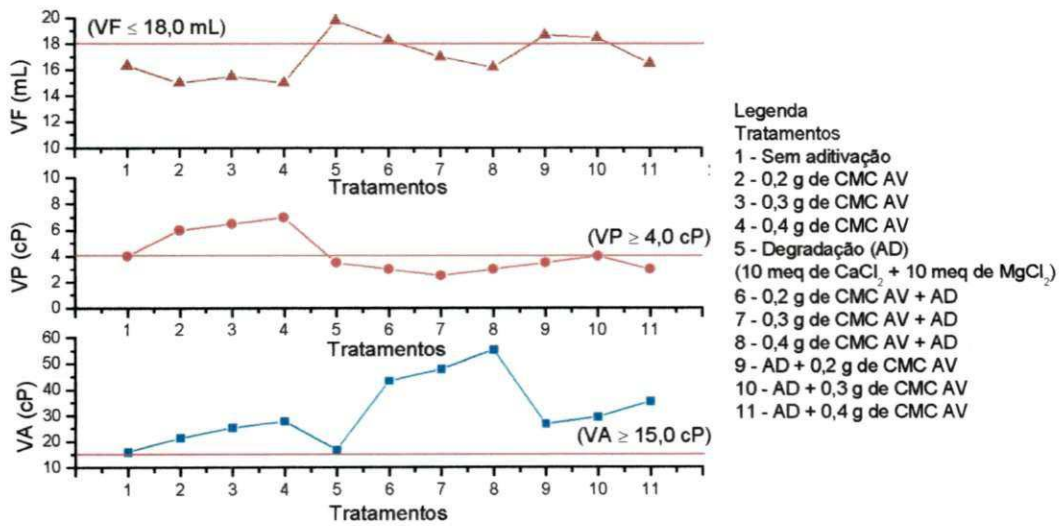


Figura 10.27: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o CMC AV.

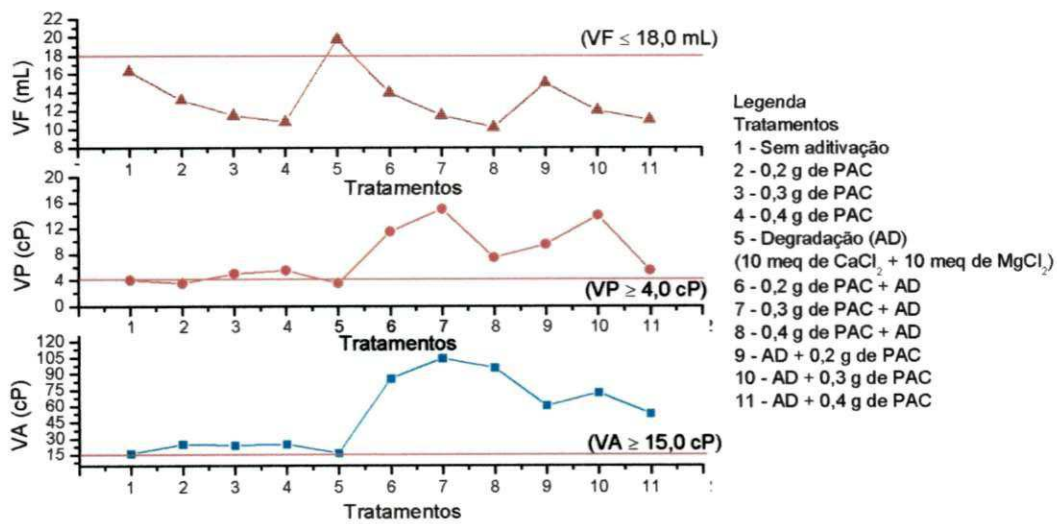


Figura 10.28: Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da argila Brasgel PA antes e após os tratamentos de proteção e recuperação com o PAC.

10.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos através da incorporação dos aditivos poliméricos e dos tratamentos de proteção e recuperação das dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica e das argilas industrializadas e concluiu-se que:

- i) a incorporação dos aditivos poliméricos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC às dispersões da argila Bofe melhorou o seu comportamento reológico, sendo obtidos valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998) quando da aditivação com os CMC BV1 e CMC AV nas concentrações estudadas e para 0,40 g de PAC;
- ii) para a argila Chocolate, a aditivação polimérica conduziu as dispersões ao estado floculado, enquanto que para a argila Verde-lodo, observou-se uma transição do estado floculado-gel para o estado parcialmente defloculado após a adição do CMC BV e para o estado floculado após a adição dos CMC BV1, CMC AV e PAC;
- iii) as interações elétricas e de massa presentes nas dispersões da argila Verde-lodo na forma sódica são apenas vencidas através da aditivação com o CMC BV (CMC de cadeia curta);
- iv) para as argilas industrializadas Dolomil, Fungel e Brasgel, o tratamento com os aditivos poliméricos as tornam adequadas para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo;
- v) para a argila industrializada Brasgel PA, a aditivação com CMC BV1, CMC AV e PAC conduziu o sistema ao estado floculado, enquanto que a aditivação com 1,74 g de CMC BV melhorou o seu comportamento reológico, sendo obtidos valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998);
- vi) o VF é sensível ao tipo de polímero utilizado, sendo para as dispersões das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica os menores valores obtidos com os polímeros CMC BV e PAC e para as dispersões das argilas industrializadas com o CMC BV;
- vii) para a argila Bofe, os aditivos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC preservaram as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} , sendo obtidos valores que satisfazem as

especificações da Petrobras (1998) quando da aditivação com 0,40 g e 0,50 g de CMC BV1, 0,40 g de CMC AV e 0,20 g, 0,30 g e 0,40 g de PAC;

viii) para a argila Chocolate, quanto maior o grau de viscosidade do aditivo polimérico utilizado no tratamento de proteção maior o grau de floculação alcançado;

ix) para a argila Verde-Iodo, a proteção foi apenas conseguida com o CMC BV, sendo vencidas as interações elétricas e de massa e obtidos valores que satisfazem as especificações da Petrobras (1998) quando da aditivação com 1,74 g de CMC BV;

x) para as argilas Dolomil e Brasgel, o aditivo CMC BV preservou as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} , contudo, não foram atingidos os limites especificados pela Petrobras (1998);

xi) para a argila Fungel, os aditivos CMC BV, CMC BV1 e PAC mostraram-se eficientes na proteção de VA, VP e VF, sendo atingidos os valores especificados pela Petrobras (1998) quando do tratamento com 0,50 g de CMC BV1 e 0,20 g e 0,40 g de PAC;

xii) para a argila Brasgel PA, o aditivo CMC BV preservou as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões da ação floculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} , sendo atingidos os valores especificados pela Petrobras (1998) nas concentrações de 1,16 g e 1,74 g;

xiii) para a argila Bofe, os aditivos CMC BV, CMC BV1, CMC AV e PAC recuperam as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões degradadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, sendo obtidos valores que satisfazem as especificações da Petrobras (1998) quando da aditivação com o CMC BV1 e com o PAC;

xiv) para a argila Chocolate, os aditivos poliméricos não recuperam VA, VP e VF, conduzindo as dispersões ao estado floculado e floculado-gel quando tratadas com o CMC BV e com o CMC BV1, CMC AV e PAC, respectivamente;

xv) para a argila Verde-Iodo, o CMC BV recupera as propriedades reológicas e de filtração, contudo os valores de VA, VP e VF obtidos não satisfazem as especificações da Petrobras (1998);

xvi) para as argilas Dolomil e Brasgel PA, apenas o aditivo CMC BV recuperou as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões degradadas com

$\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, contudo, não são atingidos os limites especificados pela Petrobras (1998);

xvii) para a argila Fungel, os aditivos CMC BV e PAC mostraram-se eficientes na recuperação das propriedades reológicas, VA e VP, e VF, contudo, não são atingidos valores de acordo com a especificação da Petrobras (1998);

xviii) para a argila Brasgel, os aditivos CMC BV e o PAC recuperaram as propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões degradadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, contudo, apenas quando do tratamento com o PAC são atingidos valores de acordo com a especificação da Petrobras (1998);

xix) o CMC AV preserva VA e VP da ação flocculante do Ca^{2+} e do Mg^{2+} , contudo é pouco eficiente no controle do filtrado das dispersões estudadas;

xx) a ordem de adição do polímero e do sal ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$) não apresentou influências significativas nas propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões preparadas com as argilas naturais na forma sódica. O mesmo não foi observado para as argilas industrializadas, com as quais os melhores resultados foram obtidos quando do tratamento de proteção, com exceção das argilas Dolomil, Brasgel e Brasgel PA tratadas com PAC;

xxi) o CMC BV, o CMC BV1, o CMC AV e o PAC além de desempenharem suas funções (agente viscosificante e redutor de filtrado), podem ser utilizados como agentes protetores e de reabilitação em dispersões preparadas com a argila Bofe na forma sódica contaminadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ e

xxii) as propriedades reológicas e de filtração das dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB são fortemente dependentes da interação bentonita/polímero e esta, por sua vez, é dependente do grau de viscosidade e tamanho da cadeia do polímero. Em geral, polímeros de cadeias longas conduzem as dispersões a um estado de maior floculação, comprometendo a proteção e a recuperação de VA, VP e VF, enquanto que polímeros de cadeias curtas evitam os fenômenos de floculação e agem de forma eficiente na proteção e recuperação de dispersões contaminadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$.

Em resumo, concluiu-se que não é possível fazer generalizações sobre qual tipo de polímero deverá ser utilizado como aditivo protetor ou de recuperação de dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB

contaminadas, uma vez que o fator determinante é o tipo de argila utilizada no preparo do fluido de perfuração.

A partir do estudo realizado são sugeridas modificações nas misturas das argilas utilizadas pelas empresas beneficiadoras de bentonita, através do uso da argila Bofe em maior concentração, de forma a se obter um produto com propriedades mais adequadas, bem como a fabricação de bentonitas modificadas com polímeros para uso em perfurações com perfis geológicos que possam ser prováveis fontes de contaminação.

Capítulo 11

Conclusões

11.1 Introdução

Neste capítulo, são apresentadas as conclusões parciais referentes à caracterização mineralógica das amostras estudadas, ao comportamento reológico das dispersões, ao tratamento térmico, à diálise, à eletrodiálise, ao tratamento de degradação e aos tratamentos de proteção e recuperação. No final, são apresentadas as conclusões finais, nas quais são confrontados os objetivos desta pesquisa com os resultados alcançados.

11.2 Conclusões Parciais

11.2.1 Caracterização Mineralógica

As argilas Bofe, Chocolate, Verde-Iodo, Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA são amostras de argilas bentoníticas com argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente, montmoriloníticos ou membros da série nontronita-beidelita, e com presença do mineral quartzo. A amostra Verde-Iodo apresenta ainda caulinita, enquanto que a Fungel apresenta ainda caulinita e illita.

11.2.2 Comportamento Reológico

As argilas naturais após tratamento com solução concentrada de Na_2CO_3 transformam-se parcialmente em sódicas com propriedades reológicas que não satisfazem as especificações da Petrobras (1998) para uso em fluidos de perfuração à base de água e, dependendo do tipo de argila, obtêm-se sistemas com diferentes graus de floculação.

Dentre as argilas industrializadas, apenas a Brasgel PA apresenta propriedades reológicas de acordo com as especificações da Petrobras (1998), podendo ser utilizada com agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração à base de água.

11.2.3 Tratamento Térmico

O tratamento térmico, à temperatura de ebulição, conferiu às dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA mudanças do estado de floculação/defloculação, contudo com valores que não satisfazem as especificações da Petrobras (1998).

11.2.4 Diálise

O processo de diálise não melhorou o comportamento reológico das dispersões das argilas naturais na forma sódica e da argila industrializada Brasgel PA, provavelmente, em virtude dos novos tipos de papel celofane atualmente comercializados.

11.2.5 Eletrodiálise

O processo de eletrodiálise remove os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} em proporções de, aproximadamente, 36,0 % de Ca^{2+} e 48,0 % de Mg^{2+} da argila Bofe e 23,0 % de Ca^{2+} e 22,0 % de Mg^{2+} da argila Verde-lodo e estes cátions eliminados parcialmente não interferem no seu comportamento reológico.

11.2.6 Tratamento de Degradação

As propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões preparadas com as argilas bentoníticas de Boa Vista, PB são negativamente influenciadas pela adição de $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, podendo esta contaminação conduzir a problemas como má limpeza dos poços, aprisionamento da broca e/ou coluna

de perfuração e perdas parciais ou totais de circulação durante as operações de perfuração de poços de petróleo.

11.2.7 Tratamentos de Proteção e Recuperação

As propriedades reológicas e de filtração das dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB são fortemente dependentes da interação bentonita/polímero e esta, por sua vez, é dependente do grau de viscosidade e tamanho da cadeia do polímero.

Os diferentes comportamentos obtidos para as dispersões preparadas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo na forma sódica e industrializadas após aditivação com os diferentes CMCs podem ser de grande utilidade para otimizar os fluidos de perfuração dependendo das condições de campo, ou seja, tipo de formação geológica a ser perfurada e tipo de contaminante proveniente das águas utilizadas no preparo do fluido e/ou das formações geológicas. De forma específica, o CMC BV, o CMC BV1, o CMC AV e o PAC além de desempenharem suas funções (viscosificante e redutor de filtrado), podem ser utilizados como agentes protetores e de reabilitação em dispersões preparadas com a argila Bofe na forma sódica contaminadas com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$.

Não é possível fazer generalizações sobre qual tipo de polímero deverá ser utilizado como aditivo protetor ou de recuperação de dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB contaminadas, uma vez que o fator determinante é o tipo de argila utilizada no preparo do fluido de perfuração, bem como são sugeridas modificações nas misturas das argilas utilizadas pelas empresas beneficiadoras de bentonita, através do uso da argila Bofe em maior concentração, de forma a se obter um produto com propriedades mais adequadas, bem como a fabricação de bentonitas modificadas com polímeros para uso em perfurações com perfis geológicos que possam ser prováveis fontes de contaminação.

11.3 Conclusões Finais

Este trabalho teve como objetivo melhorar o comportamento reológico e obter fluidos à base de água e argilas bentoníticas de Boa Vista, PB resistentes a contaminações. Através dos resultados, conclui-se que:

- i) a eletrodialise de dispersões de argilas bentoníticas se constitui em uma valiosa ferramenta no estudo dos fatores que determinam o seu comportamento reológico, podendo ser considerada como uma nova aplicação no controle de fluxo de íons;
- ii) não são possíveis comparações entre os métodos tradicionais de tratamento térmico e diálise com a eletrodialise, processo com o qual são possíveis eliminações específicas de íons;
- iii) as propriedades reológicas e de filtração das dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB são fortemente dependentes da interação bentonita/polímero e esta, por sua vez, é dependente do grau de viscosidade e tamanho da cadeia do polímero;
- iv) a escolha do tipo de polímero à base de celulose a ser utilizado como agente de proteção e de recuperação depende do tipo de argila bentonítica utilizado no preparo do fluido de perfuração e
- v) há a necessidade de modificações nas misturas das argilas utilizadas pelas empresas beneficiadoras de bentonita, através do uso da argila Bofe em maior concentração, de forma a obter um produto com propriedades mais adequadas e mais resistente a contaminações.

Sugestões para Estudos Futuros

Abaixo, encontram-se relacionadas algumas sugestões de estudos futuros que se propõem como extensão deste trabalho de tese.

1. Estudo da eletrodialise em dispersões de argilas bentoníticas com baixa concentração de sólidos, com o uso de membranas seletivas aos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} e com novos projetos de reatores.
2. Estudo da eletrodialise em dispersões de argilas bentoníticas nas mesmas condições de tensão e tempo de ensaio avaliados neste trabalho, sendo a solução de HNO_3 renovada no tempo de ensaio correspondente ao valor mínimo da condutividade elétrica.
3. Avaliar a ação protetora e de recuperação dos aditivos poliméricos estudados neste trabalho para outras concentrações de cloretos de cálcio e magnésio.
4. Avaliar a ação protetora e de recuperação dos aditivos poliméricos estudados neste trabalho frente a outros agentes de contaminação, a exemplo do cloreto de sódio e dos sulfatos de cálcio e magnésio.
5. Estudar a influência do pH do meio na interação bentonita/polímero.
6. Estudar misturas de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, maximizando o uso das argilas de qualidade inferior, para fluidos de perfuração de poços tubulares e de petróleo.
7. Obtenção de argilas aditivadas com polímeros que possam ser industrializadas e utilizadas em perfurações passíveis de contaminação.

Bibliografia

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

Amui, S., *Reologia*, Divisão de Ensino - DIVEN, 1979.

Alderman, N.J., *The Reological Properties of Water-Based Drilling Fluids*, The Royal Society of Chemical Conference, Proceedings of the 3th International Symposium on Chemical in Oil Industry, p. 33-49, 1988.

Alderman, N.J., Gavignet, A., Guillot, D. & Maitland, G.C., 63rd Annual Technology Conference, Houston, EUA, 187, 1988.

Anônimo, *Classifications of Fluids Systems*, World Oil, June, p. 87 -90, 2000.

Azevedo, M.G., *Membranas de Troca Iônica a Base de Polímeros Termorresistentes para Eletrodialise e Célula à Combustível*, Exame de Qualificação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002. Orientador: Prof. Dr. Cristiano P. Borges.

Applegate, L.E., *Electrodialysis*, Chemical Engineering, v. 91, p. 77-88, 1984.

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

Barros Neto, B., Scarminio, I.S. & Bruns, R.E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2^a Edição, Editora UNICAMP, Campinas, SP, 1996.

- Brantly, J. E., *History of Petroleum Engineering*, Carter, D.V., Ed. Boyd Printing Co. Dallas, 1961.
- Brantly, J. E., *History of Oil Well Drilling*, Gulf Publishing Company, Houston, 1971.
- Brindley, G.W., *Structural Mineralogy of Clays*, Clays and Clays Technology Bulletin 169, 53 (1955).
- Briscoe, B.J., Luckham, P.F. & Ren, S.R., Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A. 348 179, 1994.
- Brown, G., *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, Mineralogy Society, Londres, 1961.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, 1938.
- Bugbee, J.M., *Lost Circulation Can Be Avoided or Minimized*, World Oil, maio, 1953.
- Burke, C.J. & Veil, J.A., *Synthetic-Based Drilling Fluids Have Many Environmental Pluses*, Oil & Gas Journal 27, 59-64 (1995).
- Caenn, R. & Chillingar, G.V., *Drilling Fluids: State of the Art*, Journal of Petroleum Science and Engineering 14, 221-230 (1996).
- Caldosso, A.L.S., *Geologia da Jazida da Boa Vista, PB*, Série Especial nº2, SUDENE, Divisão de Geologia, Recife, 1965.
- Caldosso, A.L.S., *Jazida da Argila de Boa Vista, PB*, Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia 16 (1), 5 (1967).

- Cavazzoni, J.C.Z., Zandonadi, A.R. & Souza Santos, P., *Estudo Cinético de Cátions Trocáveis Totais em Argilas*, Anais do XV Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, fevereiro, 1972.
- Clark, R.K., *Impact of Environmental Regulations on Drilling-fluid Technology*, Journal of Petroleum Technology September, 804-809 (1994).
- Darley, H.C.H. & Gray, G.R., *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.
- Dann, R., Lewis, W.E. & Mulder, M., *Biological Effects of Discharged Oil-Contaminated Drill Cuttings in the North Sea*, Netherlands Institute for Sea Research 1-79, (1990).
- Dann, R., Booij, K., Mulder, M. & Weerlee, E.M.V., *Environmental Effects of a Discharge of Drill Cuttings Contaminated With Ester-Based Drilling Muds in the North Sea*, Environmental Toxicology and Chemistry 15 (10) 1709-1722 (1996).
- Dann, R. & Mulder, M., *Long-Term Effects of OBM Cutting Discharges at a Drilling Site on the Dutch Continental Shelf*, Netherlands Institute for Sea Research 1-27, (1993).
- Dann, R. & Mulder, M., *Long-Term Effects of OBM Cutting Discharges at a Drilling Site in the Sand Erosion Area of the Dutch Continental Shelf*, Netherlands Institute for Sea Research 1-26, (1994).
- Dantas, J.R.A., Freitas, V.P.M., Gopinath, T. & Feitosa, R.N., *Depósitos de Bentonita da Região de Boa Vista, Estado da Paraíba*, Departamento Nacional de Produção Mineral, 1984.

- Durand, C., Lecourtier, J., Rosenberg, E. & Loeber, L., *Relationship Between Composition, Structure and Permeability of Drilling Filter Cakes*, Revue de l'Institut Français du Pétrole 51 (06) 777-788 (1997).
- Eckel, J.R., *Microbit Studies of the Effect of Fluid Properties and Hydraulics on Drilling Rate*, Journal of Petroleum Technology April, (1967).
- Enright, D.P., Dye, W.M. & Smith, F.M., *An Environmentally Safe Water-Based Alternative to Oil Muds*, SPE Drilling Engineering March 15-19, (1992).
- Farias Neto, S.R., *Estudo e Avaliação de Alguns Parâmetros de Dessalinização a Partir de um Reator Eletrodialítico Via Eletrodiálise*, Dissertação de Mestrado, DEQ/UFPB, Campina Grande, PB, 1992. Orientador: Prof. Ph.D. Kepler Borges França.
- Ferraz, A.I., *Manual de Engenharia dos Fluidos de Perfuração*, Divisão Magcozar Grupo Oilfield Products Dresser Industries, Inc. Houston, Texas, 1977.
- Ferreira, H.C., Chen, T., Zandonadi, A.R. & Souza Santos, P., *Correlações Lineares entre Áreas Específicas de Caulins Determinadas por Diversos Métodos - Aplicação a Alguns Caulins do Nordeste Brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte)*, Cerâmica 18 (71) 333 (1972).
- Foster, M.D., *Geochemical Studies of Clay Minerals. (II) Relation Between Ionic Substitution and Swelling in Montmorillonite*, American Minerals 38 994 (1953).
- Foster, M.D., *The Relations Between Composition and Swelling in Clays*, Proceedings of 3rd Nat. Conf. On Clays and Clay Minerals, NAS Publ. 395, p. 205 (1955).
- França, M.I.C., Simões, A.M.B.M. & Silva, I.O.V., *Projeto de Análise Físico-Química de Águas*, DEQ/CCT/UFPB, maio, 2001.

- Grim, R.E. & Nüven, N., *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- Gopinath, T.R., Schuster, H.D. & Schuckmann, W.K., *Modelo de Ocorrência e Gênese da Argila Bentonítica de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba*, Revista Brasileira de Geociências 11 (3) 185-192 (1981).
- Gopinath, T.R., Schuster, H.D. & Schuckmann, W.K., *Clay Mineralogy and Geochemistry of Continental Bentonite and Their Geological Implications*, Boa Vista, Campina Grande, PB, Revista Brasileira de Geociências 18 (3) 345-352 (1988).
- Güngör, N. & Ece, Ö.I., *Effect of the Adsorption of Non-ionic Polymer Poly(vinyl)pyrrolidone on the Rheological Properties of Na-activated Bentonite*, Materials Letters 39 (1999) 1-5.
- Güngör, N. & Karaoğlan, S., *Interaction of Polyacrylamide Polymer with Bentonite in Aqueous Systems*, Materials Letters 48 (2001) 168-175.
- Habert, A.C., Borges, C.P. & Nobrega, R., *Processos de Separação por Membranas*, COPPE/UFRJ, 1997.
- Hauser, E.A., *Modified Gel-Forming Clay and Process of Producing Same*, U.S. Patent N° 2, 531, 427 (Nov. 28) 1950.
- Heinle, S.A., Shah, S., Glass, J.E., *Influence of Water-Soluble Polymers on the Filtration Control of Bentonite Muds*, Advances in Chemistry 11, 183 (1986).
- 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, September, p. 157-163, 1993.

Jordan, J.W., Hook, B.J. & Finlayson, C.M., *Organophilic Bentonites*, II, J. Physical Chemical, vol. 54, 1950.

Järnstrom, L. & Stenius, P., *Adsorption of Polyacrylate and Carboxy Methyl Cellulose on Kaolinite: Sal Effects and Competitive Adsorption*, Colloids and Surface 50, 47-73 (1990).

Kabay, N., Demircioglu, M., Ersöz, E. & Kurucaovali, I., *Removal of Calcium and Magnesium Hardness by Electrodialysis*, Desalination 149 (2002) 343-349.

Kabay, N., Arda, M., Kurucaovali, I., Ersöz, E., Kahveci, H., Can, M., Dal, S., Kopuzlu, S., Haner, M., Demircioglu, M., & Yuksel, M., *Effect of Feed Characteristics on The Separation Performances of Monovalent and Divalent Salts by Electrodialysis*, Desalination 158 (2003) 95-100.

Kiminami, R.H.G.A. & Ferreira, H.C., *Propriedades Reológicas das Argilas Montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista - Campina Grande-PB, Após Tratamento com Carbonato de Sódio e Cura em Câmara Climatizada Visando sua Aplicação em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo*, Cerâmica 26 (131), 307 (1980).

Kiminami, R.H.G.A. & Ferreira, H.C., *Estudos Preliminares, em Câmara Climatizada Visando a Otimização das Propriedades Reológicas das Argilas Montmoriloníticas ou Esmectíticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba*, Cerâmica 27 (133), 21 (1981).

Kiminami, R.H.G.A. & Ferreira, H.C., *Propriedades Reológicas das Argilas Montmoriloníticas ou Esmectíticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, PB, Após Tratamento com Carbonato de Sódio e Cura (até 24h) em Câmara Climatizada, Visando sua Aplicação como Fluidos Tixotrópicos para Perfuração de Poços de Petróleo*, Cerâmica 27 (137), 225 (1981a).

- Kiminami, R.H.G.A., Souza Santos, P. & Ferreira, H.C., *Estudo dos Efeitos de Tratamento de Cura em Argilas Esmectíticas de Boa Vista, Campina Grande - PB, Parte 3 - Efeito da Diálise Antes e Após Tratamento de Cura em Câmara Climatizada*, Cerâmica 31 (133), 165 (1985).
- King, E.G. & Adolphson, C., *Drilling Fluid and Process*, U.S. Patent N° 2, 935, 473 (May 3) 1960.
- Krol, J.J., *Monopolar and Bipolar Ion Exchange Membranes - Mass Transport Limitations*, Ph.D. Thesis, Universiteit of Twente, 1969.
- Lagaly, G. & Ziesmer, S., *Colloid Chemistry of Clay Minerals: The Coagulation of Montmorillonite Dispersions*, Advances in Colloid and Interface Science, 100-102 (2003) 105-128.
- Lecourtier, J. & Degouy, D., *Relations Between Structure and Efficiency of Polymeric Additives for Drilling Fluids*, Revue l'Institut Français du Pétrole 49 (2) 177-186 (1994).
- Lima, H.R., *Perfuração de Poços de Petróleo: Sistema de Circulação*, Curso promovido pela ANP/PRH-25, UFPB, Campina Grande, novembro, 2001.
- Lira, H.L., *Modificações de Propriedades Reológicas de Esmectíticas Sódicas por Tratamento Térmico*, Dissertação de Mestrado – DEQ/UFPB, Campina Grande, PB, 1988. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.
- Lira, H.L., Silva, C.M.M., Carvalho, N.G. & Lira, H.L., *Environmental Management in Systems of Drill Oil Well, Brazil*, Proceedings of the Fifth International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, Ankara, Turkey, May, p. 403-405, 1998.

- Luckham, P.F. & Rossi, S., *The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspension*, *Advances in Colloid and Interface Science* 82, 43-92 (1999).
- Lummus, J.L. & Azar, J.J., *Drilling Fluids Optimization A Practical Field Approach*, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.
- Machado, J.C.V., *Reologia de Fluidos: Aplicação na Engenharia de Petróleo*, Divisão de Ensino, Salvador, BA, 1983.
- Meinhold, A.F., *Environmental Assessment of Drilling Fluids Used Offshore*, *Journal of Petroleum Technology* november, 34-35 (1999).
- Mendioroz, S., Pajares, J.A., Brito, I., Pesquera, C., Gonzalez, F. & Blanco, C., *Texture Evolution of Montmorillonite Under Progressive Acid Treatment: Change from H3 to H2 Type of Hysteresis* *Langmuir*, v. 3, p. 676-681, 1987.
- Miano, F. & Rabaioli, M.R., *Rheological Scaling of Montmorillonite Suspensions: The Effect of Electrolytes and Polyelectrolytes*, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 84 (1994) 229-237.
- Mooney, R.W., Keenan, A.G. & Wood, L.A., *Journal American Chemical Society* 74, 1371 (1952).
- Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, 1990.
- Osada, Y. & Nakagawa, T., *Membrane Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc. 1992.
- Oliveira, I.R., Studart, A.R., Pileggi, R.G. & Pandolfelli, V.C., *Dispersão e Empacotamento de Partículas*. Fazendo Arte Editorial, São Paulo, SP, Cap. 3, 2000.

Pedroso, M.A.S., *Modificações de Propriedades Reológicas de Dispersões de Esmeclíticas Sódicas*, Dissertação de Mestrado – DEQ/UFPB, Campina Grande, PB, 1991. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.

Pereira, E., *Fluido de Perfuração PAC/CMC x Bentonita: Um Confronto Desigual*, Disponível em: www.systemmud.com.br, Acesso em: 08 de julho, 2002.

Pereira, E., *Química dos Polímeros e Aplicações – Parte IV*, Disponível em: www.systemmud.com.br, Acesso em: 08 de julho, 2002a.

Pereira, E., *Química dos Polímeros e Aplicações – Parte III*, Disponível em: www.systemmud.com.br, Acesso em: 08 de julho, 2002b.

Pereira, E., *Contatos Pessoais*, System Mud Indústria e Comércio Ltda., 2003.

Pereira, E., *O Uso de Inibidores de Argilas como Soluções de Problemas em Sondagens*, Disponível em: www.systemmud.com.br, Acesso em: 04 de fevereiro, 2003a.

Pereira, M.L.F., *Avaliação de um Reator Eletrodialítico para o Aproveitamento do Subproduto da Dessalinização de Soluções Salinas*, Dissertação de Mestrado, DEQ/UFPB, Campina Grande, 1998. Orientador: Prof. Ph.D. Kepler Borges França.

Petrobras, *Argila Ativada para Água Doce*, Especificação, EE-78, 1968.

Petrobras, *Argila Ativada para Fluido de Perfuração à Base de Água Doce*, Especificação, N-1398c, 1984.

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

Petrobras, *Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo*, Método, N-2605, 1998a.

Pinto, G.G. & Pimentel, E.C., *Considerações Geoeconômicas sobre os Depósitos Argilosos de Boa Vista, Paraíba*, 4º Distrito Nordeste DNPM/MME, Campina Grande, Paraíba, 1968.

Plank, J.P., Trostberg, S.K.W. & Trostberg, A.G., *Water-Based Muds Using Synthetic Polymers Developed for High Temperature Drilling*, Oil and Gas Journal 2 40-45, March (1992).

Queiroz, M.F.V., *Influência do Tratamento de Cura em Câmara Úmida e Climatizada nas Propriedades Reológicas e nos Teores de Carbonatos e Bicarbonatos das Argilas Esmeclíticas de Boa Vista, Município de Campina Grande-PB*, Dissertação de Mestrado – DEQ/UFPB, Campina Grande, PB, 1985. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.

Ramos, R.R., *Estudo de Algumas Propriedades Reológicas e Teores de Carbonatos e Bicarbonatos Após Cura em Câmara Úmida e Autoclave de Três Argilas Esmeclíticas Tratadas com Carbonato de Sódio da Localidade de Bravo, Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande-PB*, Dissertação de Mestrado, DEQ/UFPB, Campina Grande, PB, 1985. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.

Reed, J.S., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, A Wiley-Interscience Publication, 1988.

Rodrigues, M.A.S., Amado, F.D.R., Gondran, E., Bernardes, A.M., Ferreira, C.A. & Ferreira, J.Z., *Estudo da Perda da Permeseletividade da Membrana Ânion-seletiva em Contato com Complexos de Zinco-Cianeto*, Anais do 4º Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas, julho de 2003, p.489-492.

- Rommetveit, R. & Bjorkevoll, K.S., *Temperature and Pressure Effects on Drilling-Fluid Rheology*, Journal of Petroleum Technology 1212-1213, november (1997).
- Ross, C.S. & Shannon, E.V., *Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties*, Journal of American Ceramic Society 9, 77 (1926).
- Rossi, S., Luckham, P.F., Zhu, S., Briscoe, B.J. & Tadros, T.F., *Influence of Low Molecular Weight Polymers on the Rheology of Bentonite Suspensions*, Revue de l'Institut Français du Pétrole 52 (05) 199-206 (1997).
- Sá, C.H.M., *Contatos Pessoais*, CENPES, Petrobras, 2001.
- Schaffer, L.H. & Mintz, M.S., *Electrodialysis in Principles of Desalination*, Ed. Spiegle, New York, 1966.
- Schoeman, J.J. & Thompson, M.A., *Water Treatment Membrane Processes, Chapter 12 Electrodialysis*, McGraw-Hill, 1996.
- Silva, F.L.H., *Modelagem, Simulação e Controle de Fermentação Alcoólica Contínua Extrativa*, Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- Siverstein, R.M., Bassler, G.C. & Merrill, T.C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, RJ, p. 299, 1989.
- Somasundaran, P., Healy, T.W. & Fuerstenau, D.W., *The Aggregation of Colloidal Alumina Dispersion by Adsorbed Surfactant Ions*, Journal of Colloid and Interface Science 22 (6), 599-605 (1966).
- Souza Santos, P., *Estudo Tecnológico de Argilas Montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba*, Tese para Amorim, L.V. Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo

- Concurso à Cátedra de Química Industrial, DEQ, EPUSP, São Paulo, 1968.
- Souza Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1989.
- Souza Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 2, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1992.
- Souza Santos, P., *Contatos Pessoais*, USP, 2004.
- Stefan, P., *Métodos de Ensaio de Argilas e Bentonitas para Fluidos de Perfuração*, *Cerâmica* 12 (47/48), 266 (1966).
- Strathmann, H., *Electrodialysis and Related Processes*, In Proceedings of the CEE - Workshop on Membrane Separation Processes, Rio de Janeiro, RJ, p. 334-437, 1992.
- Sueyoshi, K.H., *Propriedades Coloidais e Reológicas de Suspensões de Bentonita Aditivadas com Poliacrilamida e Cloreto de Sódio*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1994. Orientador: Prof. Dr. César Costapinto Santana.
- Terpstra, R.A., Pex, P.P.A.C. & Vries, A.H., *Ceramic Processing*, Chapman & Hall, London, England, Cap. 3, 1995.
- Thaemlitz, C.J., Patel, A.D., Coffin, G. & Conn, L., *New Environmental Safe High-Temperature Water-Based Drilling-Fluid System*, *SPE Drilling & Completion* 14 (3), 185-189 (1999).
- Trindade, M.H.A., *Bentonita*, Disponível em: www.dnpm.org.br, Acesso em: 20 de setembro, 2001.

- Valenzuela Díaz, F.R., *Estudos, em Escala de Laboratório, Visando Corrigir a Viscosidade Plástica Dilatante de Esmeclita de Cor Verde-Iodo, de Lages, Distrito de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba*, Dissertação de Mestrado, DEQ, EPUSP, São Paulo, 1983. Orientador: Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos.
- Valenzuela Díaz, F.R., *Zeólitas e Argilas na Indústria do Petróleo*, Curso promovido pela Pós-graduação em Engenharia Química/CCT/UFMG, Campina Grande, março, 2003.
- Valenzuela Díaz, F.R., Souza Santos, P. & Ferreira, H.C., *Estudos, em Escala de Laboratório, Visando Corrigir a Viscosidade Plástica Dilatante de Esmeclita de Cor Verde-Iodo, de Lages, Boa Vista, Campina Grande, Paraíba*, *Cerâmica* 32 (203), 319 (1986).
- Valenzuela Díaz, F.R., Abreu, L.D.V. & Souza Santos, P., *Variação da Viscosidade de Misturas Argila-Água com a Concentração*, *Cerâmica* 37 (248), 37 (1991).
- Valenzuela Díaz, F.R., Abreu, L.D.V. & Souza Santos, P., *Variação da Viscosidade de Misturas Argila-Água com a Concentração, Parte II*, Anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambú, MG, v. 1, p. 148-155, 1992.
- Valenzuela Díaz, F.R., Abreu, L.D.V. & Souza Santos, P., *Aumento Após Aquecimento, das Viscosidades de Dispersões Aquosas de Bentonita Sódica de Campina Grande, PB*, Anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambú, MG, v. 1, p. 89-94, 1992a.
- Valenzuela Díaz, F.R., Abreu, L.D.V., Milaré, M.E. & Souza Santos, P., *Aumento Após Aquecimento, das Viscosidades de Dispersões Aquosas de Bentonita Sódica de Campina Grande, PB, Parte II*, Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, v. 1, p. 199-206, 1993.

- Valenzuela Díaz, F.R., Abreu, L.D.V. & Souza Santos, P., *Efeito de Envelhecimento em Dispersões Aquosas de Esmectitas de Lages, PB*, Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, v. 1, p. 224-231, 1993a.
- Valenzuela Díaz, F.R. & Souza Santos, P., *Varição da Viscosidade de Misturas Bentonita Sódica-Sacarose-Água*, Resumo em Cerâmica 42 (274), 61 (1996). Trabalho apresentado no 40º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Criciúma, SC, 1996.
- Valenzuela Díaz, F.R., Souza Santos, P. & Coelho, A.C.V., *Estudos Reológicos de Dispersões Contendo Matérias Primas Cerâmicas. Parte 9. Sistema Bentonita Sódica-Água-Metanol*, Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, SP, v. 2, p. 733-736, 1997.
- Valenzuela Díaz, F.R., *Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário de Amônio "ARQUAD 2HT-75"*, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, p. 43201, 1999.
- Van Olphen, H., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Second Edition, Interscience, New York, 1977.
- Vilar, E.O., *Avaliação de um Reator Eletrodialítico para Dessalinização de Águas Salobras*, Dissertação de Mestrado, DEQ/UFPB, Campina Grande, PB, 1989. Orientador: Prof. Ph.D. Kepler Borges França.
- Zandonadi, A.R., *Estudos Tecnológicos de Argilas Montmoriloníticas Brasileiras*, Tese de Doutorado, IQ, USP, São Paulo, 1972. Orientador: Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos.
- White, R.J., *Lost Circulation Materials and Their Evaluations*, American Petroleum Institute, Pacific Coast Division, maio, 1956.

Anexo

Planejamento Experimental

Segundo Barros Neto et al. (1996), planejamento experimental consiste em estudar o efeito de um ou mais fatores experimentais (variáveis de entrada) sobre as respostas (variáveis de saída) de um sistema, utilizando os princípios estatísticos, de forma a obter-se o máximo de informações realizando o menor número possível de experimentos. As variáveis de entrada ou fatores são aquelas variáveis que influenciam nas informações que se deseja obter, enquanto que as variáveis de resposta ou variáveis de saída são as informações que se deseja extrair dos experimentos. Além dessas variáveis, há ainda as variáveis não-controladas, ou seja, as variáveis inseridas no sistema e que não são incluídas no estudo do planejamento experimental. A Figura 1 ilustra um sistema com seus fatores e suas respostas.

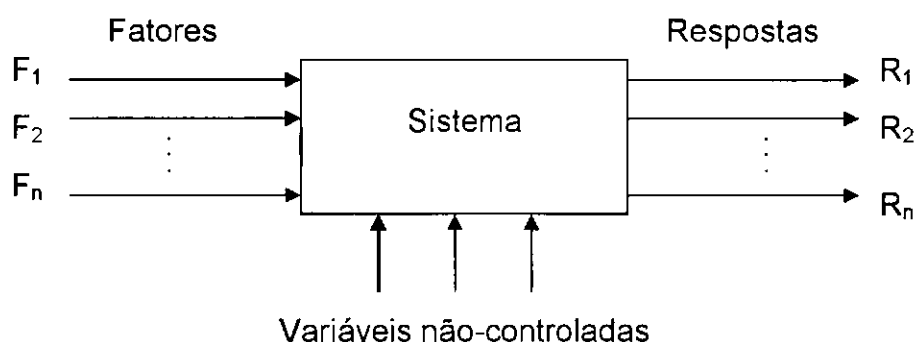


Figura 1: Sistema ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).

Fonte: Barros Neto et al. (1996).

Ainda segundo Barros Neto et al. (1996), um dos problemas mais comuns em um planejamento experimental é a determinação da influência de uma ou mais variáveis de entrada sobre uma outra variável de interesse. Para tanto, é necessário primeiramente conhecer quais são as variáveis de entrada e as informações (respostas) que se deseja obter. A seguir, é preciso definir claramente o objetivo que se pretende alcançar com os experimentos, uma vez que estes determinam o tipo de planejamento experimental que será utilizado.

Entre os métodos de planejamento experimental mais conhecidos destaca-se o planejamento fatorial, que consiste em especificar os níveis em que cada fator será estudado, ou seja, os valores reais dos fatores que serão empregados no planejamento.

Para o planejamento fatorial, inicialmente, é selecionado o número de níveis para cada uma das variáveis de entrada e, em seguida, os experimentos são realizados em todas as possíveis combinações. Como os objetivos do planejamento experimental são minimizar o número de ensaios e conhecer os fatores que apresentem influência significativa ou não sobre a resposta, elaboram-se um planejamento fatorial com dois níveis, nível +1 e nível -1, para cada fator, sendo este o mais simples planejamento, o 2^k . Se k fatores estão contidos no estudo, o planejamento fatorial necessitará da realização de 2^k ensaios diferentes, cobrindo assim todas as combinações possíveis (Silva, 1998).

É importante ressaltar que os fatores ou variáveis de entrada ou mesmo variáveis controladas podem ser qualitativas ou quantitativas, e dependendo do sistema as variáveis de saída ou respostas podem também ser qualitativas.