

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

**Paulo de Melo Bastos**

**Otimização e Modelagem de Composições de Argilas Esmectitas do**  
**Estado da Paraíba para Uso em Fluidos de Perfuração de Poços de**  
**Petróleo**

**Campina Grande – PB**  
**2017.**

**Otimização e Modelagem de Composições de Argilas Esmectitas do Estado da Paraíba para Uso em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo**

**Paulo de Melo Bastos**

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

**Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves**

**Co-orientadora: Profa. Dra. Lizabetha Fernanda Araújo Campos**

**Campina Grande – PB**

**2017.**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- B327o Bastos, Paulo de Melo.  
Otimização e modelagem de composições de argilas esmectitas do estado da Paraíba para uso em fluídos de perfuração de poços de petróleo / Paulo de Melo Bastos. – Campina Grande, 2017.  
161f. : il. color.
- Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.  
"Orientação: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, Profª. Drª. Lizandra F. A. Campos".
1. Argilas Esmectíticas. 2. Planejamento Experimental. 3. Aditivos. 4. Fluidos de Perfuração. I. Neves, Gelmires de Araújo. II. Campos, Lizandra F. A. III. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (PB). VI. Título.

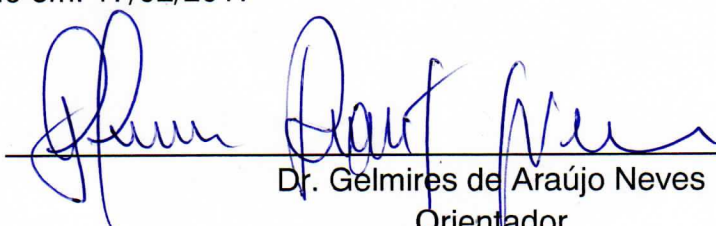
CDU 691.4(813.3)(043)

PAULO DE MELO BASTOS

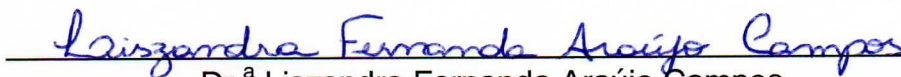
OTIMIZAÇÃO E MODELAGEM DE COMPOSIÇÕES DE ARGILAS ESMECTÍTICAS  
DO ESTADO DA PARAÍBA PARA USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE  
POÇOS DE PETRÓLEO

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


Aprovado em: 17/02/2017



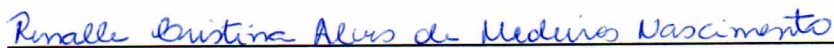
Dr. Gelmires de Araújo Neves  
Orientador  
PPG-CEMat/UFCG



Dr.ª Lizabetha Fernanda Araújo Campos  
Orientadora Externa  
CT/DEMAT/UFPB



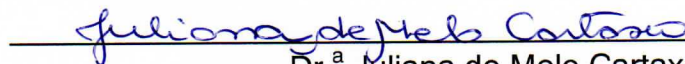
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.ª Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento  
Examinadora Externa  
CCT/UAEP/UFCG



Dr. Francisco Kegenaldo Alves de Sousa  
Examinador Externo  
CCT/UAEP-UFCG



Dr.ª Juliana de Melo Cartaxo  
Examinadora Externa  
CCT/UAEMa/UFCG

Aos meus pais Benedito (em memória) e Darci.  
As minhas filhas Paula, Loise, Raise e Laura .  
Ao meu filho Paulo.  
Aos meus netos Gabriel e Davi  
As minhas netas Cloe e Amelie que está chegando.  
Dedico.

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram proporcionadas.

Aos meus pais, Benedito e Darci, pelo amor, pela educação e os ensinamentos em todos os momentos da minha vida.

As minhas filhas, Paula, Loise, Raise e Laura ao meu filho Paulo, aos meus netos Gabriel e Davi e a minha neta Cloe e Amelie que está chegando, agradeço pela alegria e felicidade que trazem para minha vida.

Ao Prof. Gelmires, orientador, a nossa gratidão pela confiança depositada, pela oportunidade que me ofereceu, pelos ensinamentos e a dedicada orientação da tese.

A Profa. Lizabetha, co-orientadora, agradeço pelos ensinamentos e a presteza com que sempre respondeu nossas dúvidas, pelas ideias e sugestões.

A Juliana sou grato pelo incentivo e pela colaboração em todas as etapas de realização da tese.

Ao meu amigo Manoel Alves de Sousa (Huck), a minha gratidão é pelo estímulo, incentivo e encorajamento para iniciar o doutorado.

Ao meu amigo Alexandre Gama, minha gratidão pela amizade, pela solidariedade, pelos ensinamentos e presteza naqueles momentos mais difíceis desta etapa de minha vida acadêmica.

A Bruna, Gessica e Paulo, sou grato pela colaboração nos trabalhos experimentais da tese.

A Davi e Airon agradeço pela colaboração na formatação da tese.

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

A Empresa Bentonit União Nordeste S/A, agradeço pelo fornecimento das amostras de argilas Chocolate e Bofe do município de Boa Vista.

## Artigos publicados

CARTAXO, J.M.; BASTOS, P. de M.; SANTANA, L.N.L.; MENEZES, R.R; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. Estudo de novas ocorrências de argilas plásticas (*ball clays*) do nordeste do Brasil para uso em cerâmicas refratárias. **Cerâmica**, v. 62, p. 338-344, 2016.

BASTOS, P.de M.; BRITO, B.M.A.; GAMA, A.J.A.; CARTAXO, J.M.; NEVES, G.A.; CAMPOS, L.F.A. Modelagem de propriedades reológicas de argilas esmectitas do estado da Paraíba para uso em fluídos de perfuração de poços de petróleo. Artigo aceito para publicação na revista **Cerâmica**, em 24/09/2016.

## Resumo

### **Otimização e Modelagem de Composições de Argilas Esmectitas do Estado da Paraíba para Uso em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo**

O Estado da Paraíba possui grandes depósitos de argilas esmectíticas e as principais ocorrências são encontradas no Município de Boa Vista, PB. Recentemente foram descobertos novos depósitos nos Municípios de Cubatí, Pedra Lavrada e Sossego, sendo o mais recente no Município de Olivedos. Estudos preliminares evidenciaram que essas argilas apresentam em sua composição elevados teores de minerais acessórios como caulinita, quartzo e mica, comprometendo em muito seu uso industrial. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar a otimização e modelagem de composições das argilas esmectíticas do Município de Olivedos para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo. As argilas inicialmente foram submetidas a caracterizações físicas, químicas e mineralógicas por meio das seguintes técnicas: análise granulométrica por difração a laser, capacidade de troca de cátions, área específica, análise química por fluorescência de raios x, difração de raios x e análises térmicas. As composições das argilas foram formuladas empregando a metodologia de modelagem de misturas do planejamento experimental. A partir das análises estatísticas, validação experimental de modelos matemáticos encontrados, das superfícies de respostas e otimização gráfica, estudou-se as propriedades de viscosidades aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e o volume de filtrado (VF) das dispersões formuladas. Os resultados evidenciaram que as argilas dos novos depósitos do Município de Olivedos, PB, apresentaram em sua composição mineralógica o argilomineral do grupo da esmectita com elevado teores de minerais acessórios caulinita, quartzo livre e mica. Em relação as propriedades reológicas e de filtração conclui-se que as argilas de Olivedos apresentaram os melhores resultados para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo quando as amostras foram aditivadas com Carboximetilcelulose (CMC), em seguida quando misturadas com as argilas de Boa Vista. Os resultados das viscosidades aparente e plástica destas amostras aditivadas com  $MgO + CaCl_2$  indicam uma melhora destes parâmetros quando comparado com os resultados da argila *in natura*, em relação ao volume de filtrado, contudo, não se observa qualquer redução de VF.

Palavras chaves: Planejamento experimental, argilas esmectíticas, aditivos, fluidos de perfuração.



## Abstract

### Optimization and Modeling of Smectite Clay Compositions from the State of Paraíba for Use in Oil Well Drilling Fluids

The State of Paraíba has large deposits of smectite clays and the main occurrences are found in the Municipality of Boa Vista, PB. Recently, new deposits were discovered in the municipalities of Cubatí, Pedra Lavrada and Sossego, being the most recent in the Municipality of Olivedos. Preliminary studies have shown that these clays have high levels of accessory minerals such as kaolinite, quartz and mica, compromising in many their industrial use. This work was developed with the objective of studying the optimization and modeling of compositions of the smectite clays of the Municipality of Olivedos for use in drilling fluids of oil wells. The clays were initially submitted to physical, chemical and mineralogical characterization by means of the following techniques: granulometric analysis by laser diffraction, cation exchange capacity, specific area, chemical analysis by x - ray fluorescence, x - ray diffraction and thermal analysis. The compositions of the clays were formulated using the modeling methodology of experimental planning mixtures. From the statistical analyzes, experimental validation of mathematical models, response surfaces and graphic optimization, the properties of apparent viscosities (VA), plastic viscosity (VP) and filtrate volume (VF) of formulated dispersions were studied. The results showed that the clays of the new deposits of the Municipality of Olivedos, PB, presented in their mineralogical composition the clayey mineral of the group of the smectite with high contents of minerals accessory kaolinite, free quartz and mica. Regarding the rheological and filtration properties, it is concluded that Olivedos clays presented the best results for use in oil well drilling fluids when the samples were added with Carboxymethylcellulose (CMC), then when mixed with the clays of Boa View. The results of the apparent and plastic viscosities of these samples added with MgO + CaCl<sub>2</sub> indicate an improvement of these parameters when compared to the results of the in natura clay, in relation to the volume of filtrate, however, no reduction of VF is observed.

Key words: Experimental planning, smectite clays, additives, drilling fluids.

## SUMÁRIO

1.0 Introdução .....	22
2.0 Revisão Bibliográfica.....	24
2.1 – Fluidos de Perfuração .....	24
2.2 – Bentonita.....	25
2.3 – Propriedades da Bentonita.....	27
2.4 – Estado da arte.....	29
2.4.1 – Estudos sobre as argilas bentoníticas para uso em fluido de Perfuração .....	29
2.4.2 – As argilas de ocorrências mais recentes da Paraíba.....	33
2.5 – Planejamento experimental.....	36
3.0 Materiais e Métodos .....	41
3.1 – Materiais .....	41
3.2 – Métodos .....	42
3.2.1 – Preparação das amostras .....	43
3.2.2 – Caracterização das amostras.....	43
3.2.2.1 – Análise Granulométrica por difração a laser (AG) .....	44
3.2.2.2 – Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE).....	45
3.2.2.3 – Análise química por fluorescência de raios X (EDX) .....	46
3.2.2.4 – Análise por difração de raios X (DRX).....	46
3.2.2.5 – Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG).....	46
3.2.3 – Preparação das dispersões.....	47
3.2.4 – Mistura das argilas .....	48
3.2.5 – Determinação dos parâmetros reológicos e de filtração .....	53
4.0 Resultados e Discussão.....	55
4.1 – Caracterização física, química, mineralógica e térmica.....	55
4.2 – Propriedades dos fluidos preparados com as amostras de Olivedos e Boa Vista.....	62
4.3 – Propriedades dos fluidos preparados com as amostras de Olivedos aditivada com CMC.....	79

4.3.1 – Propriedades dos fluidos preparados com a amostra de Olivedos (100%M1) aditivadas com CMC.....	80
4.3.2 – Propriedades dos fluidos preparados com a amostra de Olivedos (100%M2) aditivadas com CMC.....	90
4.3.3 – Propriedades dos fluidos preparados com a amostra de Olivedos (50%M1 + 50%M2) aditivadas com CMC.....	100
4.4 – Propriedades dos fluidos preparados com as amostras de Olivedos aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	111
4.4.1 – Propriedades dos fluidos preparados com a amostra de Olivedos (100%M1) aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	111
4.4.2 – Propriedades dos fluidos preparados com a amostra de Olivedos (100%M2) aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	123
4.4.3 – Propriedades dos fluidos preparados com a amostra de Olivedos (50%M1+50%M2) aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	132
5.0 – Conclusão .....	143
6.0 – Sugestões para trabalhos futuros.....	145
7.0 – Referências .....	146

## Símbolos e Abreviaturas

### Lista de Símbolos

- i – número de elementos
- m – parâmetros de espaçamento
- M1 – misturas de argilas de olivedos (50% argila branca I e 50% argila mista)
- M2 – misturas de argilas de Olivedos (25% argila branca I, 25% argila branca II, 25% argila mista e 25% argila vermelha)
- M3 – argila Chocolate de Boa Vista
- M4 – argila Bofe de Boa Vista
- q – número de componentes
- x – variáveis independentes
- N – velocidade de rotação do viscosímetro
- $\theta$  – deflexão do viscosímetro medido a velocidade de rotação do equipamento
- $\alpha$  – Nível de significância

### Lista de Abreviatura

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AE – Área específica
- AG – Análise granulométrica
- API – American Petroleum Institute
- CID – Concentração ideal de defloculante
- CMC – Carboximetilcelulose
- CMC LW – Carboximetilcelulose de baixo peso molecular
- CMC HW – Carboximetilcelulose de alto peso molecular
- CN – Campo Novo
- CST – Temporizador de sucção capilar
- CTC – Capacidade de troca de cátions
- DOE – Análise estatística experimental
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral
- DRX – Difração de raios X
- DTA – Análise térmica diferencial
- EDX – Análise por fluorescência de raios X
- LE – Limite de escoamento
- LSM – Medidor de escoamento linear
- PAM – Poliacrilamida
- pH – Potencial hidrogeniônico
- PL – Pedra Lavrada
- RSM – Metodologia de superfície resposta
- TG – Termogravimetria
- VA – Viscosidade aparente
- VF – Volume de filtrado
- VP – Viscosidade plástica

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 3.1</b>	Composições das argilas utilizadas neste trabalho .....	43
<b>Tabela 3.2</b>	Representação das designações genéricas para as amostras de Olivedos quando aditivadas com CMC e MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	50
<b>Tabela 3.3</b>	Proporções dos componentes de composições obtidas através do planejamento em rede simplex-lattice centroide {3,2} aumentado com pontos interiores, para as amostras de Olivedos com CMC .....	51
<b>Tabela 3.4</b>	Proporções dos componentes de composições obtidas através do planejamento em rede simplex-lattice centroide {3,2} aumentado com pontos interiores, para as amostras de Olivedos com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	52
<b>Tabela 3.5</b>	Proporções dos componentes de composições obtidas através do planejamento em rede simplex centroide {4,2}, para as amostras de Olivedos com e de Boa Vista.....	53
<b>Tabela 4.1</b>	Distribuição de tamanho de partículas de amostras das argilas estudadas .....	56
<b>Tabela 4.2</b>	Capacidade de troca de cátions de amostras das argilas estudadas .....	58
<b>Tabela 4.3</b>	Composição química de amostras das argilas estudadas .....	59
<b>Tabela 4.4</b>	Parâmetros reológicos e de filtração de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e de M3 e M4 de Boa Vista .....	62
<b>Tabela 4.5</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativo ao modelo, de composições das amostras de Olivedos e Boa Vista.....	63
<b>Tabela 4.6</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativo à falta de ajuste, de composições das amostras de Olivedos e Boa Vista.....	64
<b>Tabela 4.7</b>	Equações matemáticas de correlação de composições para as amostras de Olivedos e Boa Vista.....	67
<b>Tabela 4.8</b>	Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros reológicos e de filtração de composições das amostras de Olivedos e Boa Vista.....	76

<b>Tabela 4.9</b>	Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com CMC.....	80
<b>Tabela 4.10</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com CMC .....	81
<b>Tabela 4.11</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos à falta de ajuste, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com CMC.....	82
<b>Tabela 4.12</b>	Equações matemáticas de correlação de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com CMC.....	83
<b>Tabela 4.13</b>	Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com CMC. ....	88
<b>Tabela 4.14</b>	Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivada com CMC.....	91
<b>Tabela 4.15</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivada com CMC. ....	92
<b>Tabela 4.16</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos à falta de ajuste, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivada com CMC.....	92
<b>Tabela 4.17</b>	Equações matemáticas de correlação de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivada com CMC.....	94
<b>Tabela 4.18</b>	Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivada com CMC. ....	98
<b>Tabela 4.19</b>	Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivada com CMC.....	101
<b>Tabela 4.20</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições da amostra 50% M1+ 50% M2 de Olivedos, aditivada com CMC. ....	102
<b>Tabela 4.21</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos à falta de ajuste, de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivada com CMC.....	103

<b>Tabela 4.22</b>	Equações matemáticas de correlação de composições da amostra 50% M1+ 50% M2 de Olivedos, aditivada com CMC.....	104
<b>Tabela 4.23</b>	Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivada com CMC. ....	108
<b>Tabela 4.24</b>	Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	112
<b>Tabela 4.25</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	113
<b>Tabela 4.26</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos à falta de ajuste, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> . ....	114
<b>Tabela 4.27</b>	Equações matemáticas de correlação da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	115
<b>Tabela 4.28</b>	Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 100% M1, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> . ....	120
<b>Tabela 4.29</b>	Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	123
<b>Tabela 4.30</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	124
<b>Tabela 4.31</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos à falta de ajuste, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	125
<b>Tabela 4.32</b>	Equações matemáticas de correlação de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	126
<b>Tabela 4.33</b>	Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> . ....	130
<b>Tabela 4.34</b>	Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	133

<b>Tabela 4.35</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	134
<b>Tabela 4.36</b>	Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos à falta de ajuste, de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	134
<b>Tabela 4.37</b>	Equações matemáticas de correlação de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	135
<b>Tabela 4.38</b>	Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	140



## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1</b>	Representação esquemática da estrutura das lamelas de uma esmectita dioctaédrica.....	26
<b>Figura 2.2</b>	Representação esquemática da estrutura das lamelas de uma esmectita dioctaédrica aditiva com cálcio e sódio .....	27
<b>Figura 2.3</b>	Espaço experimental para processo com três variáveis independentes.....	38
<b>Figura 2.4</b>	Superfície de resposta para todas as possíveis formulações dos componentes 1, 2 e 3. ....	39
<b>Figura 3.1 a</b>	Fluxograma das atividades executadas no projeto, 1 <sup>a</sup> etapa.....	43
<b>Figura 3.1 b</b>	Fluxograma das atividades executadas no projeto, 2 <sup>a</sup> etapa.....	44
<b>Figura 3.1 c</b>	Fluxograma das atividades executadas no projeto, 3 <sup>a</sup> etapa.....	47
<b>Figura 3.1 d</b>	Fluxograma das atividades executadas no projeto, 4 <sup>a</sup> etapa.....	49
<b>Figura 3.2</b>	Modelo do sistema ternário, mostrando o triangulo de matérias-primas genéricas A, B e C,o ponto centroide e pontos interiores .....	49
<b>Figura 4.1</b>	Distribuição granulométrica das amostras de argilas estudadas .....	55
<b>Figura 4.2</b>	DRX das amostras de argilas estudadas.....	59
<b>Figura 4.3</b>	ATG das amostras de argilas estudadas.....	60
<b>Figura 4.4</b>	ATD das amostras de argilas estudadas.....	61
<b>Figura 4.5 a</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VA, calculada a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M3 de Boa Vista .....	67
<b>Figura 4.5 b</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VA, calculada a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M4 de Boa Vista. ....	68
<b>Figura 4.5 c</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VA, calculada a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M1 de Olivedos e M3 e M4 de Boa Vista. ....	68
<b>Figura 4.5 d</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VA, calculada a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M2 de Olivedos e M3 e M4 de Boa Vista .....	69

<b>Figura 4.6 a</b>	Projeção da superfície resposta 3 D de VP, calculada a partir do modelo quadrático, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M3 de Boa Vista .....	70
<b>Figura 4.6 b</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VP, calculada a partir do modelo quadrático, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M4 de Boa Vista .....	70
<b>Figura 4.6 c</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VP, calculada a partir do modelo quadrático, de composições das amostras M1 de Olivedos e M3 e M4 de Boa Vista .....	71
<b>Figura 4.6 d</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VP, calculada a partir do modelo quadrático, de composições das amostras M2 de Olivedos e M3 e M4 de Boa Vista .....	71
<b>Figura 4.7 a</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VF, calculada a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M3 de Boa Vista .....	72
<b>Figura 4.7 b</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VF, calculada a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M4 de Boa Vista .....	73
<b>Figura 4.7 c</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VF, calculada a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M1 de Olivedos e M3 e M4 de Boa Vista .....	73
<b>Figura 4.7 d</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VF, calculada a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M2 de Olivedos e M3 e M4 de Boa Vista .....	74
<b>Figura 4.8 a</b>	Sobreposição das curvas de níveis de VA, VP e VF de composições das amostras M1 de Olivedos e M3 e M4 Boa Vista .....	75
<b>Figura 4.8 b</b>	Sobreposição das curvas de níveis de VA, VP e VF de composições das amostras M2 de Olivedos e M3 e M4 Boa Vista .....	75
<b>Figura 4.9 a</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VA da amostra M1e M2 de Olivedos, proporções (0,15) e (0,05), respectivamente e M3 e M4 de Boa Vista, proporções (0,40) e (0,40), respectivamente.....	77

<b>Figura 4.9 b</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VP da amostra M1e M2 de Olivedos, proporções (0,15) e (0,05), respectivamente e M3 e M4 de Boa Vista, proporções (0,40) e (0,40), respectivamente.....	78
<b>Figura 4.9 c</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VF da amostra M1e M2 de Olivedos, proporções (0,15) e (0,05), respectivamente e M3 e M4 de Boa Vista, proporções (0,40) e (0,40), respectivamente.....	78
<b>Figura 4.10 a</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VA, calculada a partir do modelo linear, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com CMC.....	85
<b>Figura 4.10 b</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VP, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com CMC.....	86
<b>Figura 4.10 c</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VF, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com CMC.....	86
<b>Figura 4.11</b>	Sobreposição das curvas de níveis de VA, VP e VF de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com CMC. ....	87
<b>Figura 4.12 a</b>	Gráfico transversal à superfície resposta de VA da amostra 100% M1 de Olivedos, proporção (0,9908), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporção (0,0069) e (0,0023), respectivamente.....	89
<b>Figura 4.12 b</b>	Gráfico transversal à superfície resposta de VP da amostra 100% M1de Olivedos, proporção (0,9908), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporção (0,0069) e (0,0023), respectivamente.....	89
<b>Figura 4.12 c</b>	Gráfico transversal à superfície resposta de VF da amostra 100% M1de Olivedos, proporção (0,9908), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporção (0,0069) e (0,0023), respectivamente.....	90

<b>Figura 4.13 a</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VA, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.....	95
<b>Figura 4.13 b</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VP, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.....	96
<b>Figura 4.13 c</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VF, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.....	96
<b>Figura 4.14</b>	Sobreposição das curvas de níveis de VA, VP e VF de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivada com CMC.....	97
<b>Figura 4.15 a</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VA, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporção (0,9832), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporções (0,0019) e (0,0149) respectivamente.....	99
<b>Figura 4.15 b</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VP, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporção (0,9832), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporções (0,0019) e (0,0149) respectivamente.....	99
<b>Figura 4.15 c</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VF, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporção (0,9832), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporções (0,0019) e (0,0149) respectivamente.....	100
<b>Figura 4.16 a</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VA, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.....	105
<b>Figura 4.16 b</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VP, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.....	106
<b>Figura 4.16 c</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VF, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.....	106

<b>Figura 4.17</b>	Sobreposição das curvas de níveis de VA, VP e VF de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC. ....	107
<b>Figura 4.18 a</b>	Gráfico transversal à superfície resposta de VA, da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, proporção (0,9806), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporção (0,0035) e (0,0159), respectivamente. ....	109
<b>Figura 4.18 b</b>	Gráfico transversal à superfície resposta de VP, da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, proporção (0,9806), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporção (0,0035) e (0,0159), respectivamente. ....	109
<b>Figura 4.18 c</b>	Gráfico transversal à superfície resposta de VF, da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, proporção (0,9806), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporção (0,0035) e (0,0159), respectivamente. ....	110
<b>Figura 4.19 a</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VA, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	117
<b>Figura 4.19 b</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VP, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	117
<b>Figura 4.19 c</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VF, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	118
<b>Figura 4.20</b>	Sobreposição das curvas de níveis de VA, VP e VF de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	119
<b>Figura 4.21 a</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VA, da amostra 100% M1 de Olivedos, proporção (0,9974), aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> , proporções (0,0079) e (0,0147), respectivamente.....	121
<b>Figura 4.21 b</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VP, da amostra 100% M1 de Olivedos, proporção (0,9974), aditivadas com	

	MgO e CaCl <sub>2</sub> , proporções (0,0079) e (0,0147), respectivamente.....	121
<b>Figura 4.21 c</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VF, da amostra 100% M1 de Olivedos, proporção (0,9974), aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> (0,0147), proporções (0,0079) e (0,0147), respectivamente.....	122
<b>Figura 4.22 a</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VA, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	127
<b>Figura 4.22 b</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VP, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	128
<b>Figura 4.22 c</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VF, calculada a partir do modelo quadrático, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	128
<b>Figura 4.23</b>	Sobreposição das curvas de níveis de VA, VP e VF de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	129
<b>Figura 4.24 a</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VA, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporção (0,9774), aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> , proporções (0,0194) e (0,0032), respectivamente.....	131
<b>Figura 4.24 b</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VP, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporção (0,9774), aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> , proporções (0,0194) e (0,0032), respectivamente.....	131
<b>Figura 4.24 c</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VF, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporção (0,9774), aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> , proporções (0,0194) e (0,0032), respectivamente.....	132
<b>Figura 4.25 a</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VA, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	137

<b>Figura 4.25 b</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VP, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	137
<b>Figura 4.25 c</b>	Projeção da superfície de resposta 3 D de VF, calculada a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	138
<b>Figura 4.26</b>	Sobreposição das curvas de níveis de VA, VP e VF de composições da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub> .....	139
<b>Figura 4.27 a</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VA, da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, proporção (0,9912), aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> , proporções (0,0036) e (0,0052), respectivamente.....	141
<b>Figura 4.27 b</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VP, da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, proporção (0,9912), aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> , proporções (0,0036) e (0,0052), respectivamente.....	141
<b>Figura 4.27 c</b>	Gráfico transversal à superfície de resposta de VF, da amostra 50% M1+50% M2 de Olivedos, proporção (0,9912), aditivada com MgO e CaCl <sub>2</sub> , proporções (0,0036) e (0,0052), respectivamente.....	142

# Capítulo 1

---

## Introdução

No Brasil existem vários jazimentos de argilas bentoníticas com destaque para os estados de São Paulo, Bahia, Paraná e Paraíba. Em 2014, o Município de Boa Vista, Paraíba (PB), foi o responsável pelo fornecimento de 79,3% de toda argila bruta e beneficiada do Brasil (Lima e Neves, 2014).

No entanto, após cinquenta anos de sua descoberta e com o processo de industrialização acelera a exploração das jazidas de argilas de Boa Vista, PB, houve uma exaustão das variedades de argilas de melhor qualidade. Para tentar sanar esse problema, estão sendo estudadas as novas ocorrências de argilas bentoníticas no Estado da Paraíba, com destaque para os depósitos encontrados nos municípios de Cubatí, Olivedos, Pedra Lavrada e Sossego. As pesquisas desses novos jazimentos se encontram em fase preliminar, merecendo destaque os trabalhos de caracterização mineralógica e tecnológica realizados na UFCG (Pereira *et al.*, 2015 e Silva *et al.*, 2015).

Uma solução para o problema relativo à qualidade do insumo mineral é o estudo de misturas adequadas entre os novos jazimentos acima mencionados, que são de qualidade inferior, e as argilas dos jazimentos de Boa Vista, PB (Menezes *et al.*, 2008, 2009). Essas misturas buscam maximizar o uso das argilas das novas ocorrências e minimizar o uso dos jazimentos de Boa Vista, PB, como forma de prolongar a vida útil das argilas de melhor qualidade que, como já foi mencionado, está em fase de exaustão.

Por outro lado, existem diversos tipos de fluidos de perfuração, podendo-se destacar os fluidos base água. Nestes fluidos, as argilas bentoníticas têm papel muito importante, pois agem como viscosificante e agente tixotrópico, propriedades necessárias para que desempenhem, as funções que lhes são requeridas, como a limpeza e a estabilidade do poço (Campos, 2007).

Para uso como componente dos fluidos de perfuração de poços de petróleo, as bentonitas devem ser preferencialmente sódicas, por serem argilas com um alto grau de inchamento. No Brasil, no entanto, a grande maioria das argilas bentoníticas é



policatiônica, sendo argilas de menor qualidade para esse fim. As recentes ocorrências de argilas da Paraíba são também policatiônicas, o que vem emanando estudos para melhorar seu potencial de utilização em fluidos de perfuração de petróleo.

Neste sentido, as propriedades reológicas dos fluidos de perfuração são determinadas dentre outros fatores, em função da mistura das matérias primas utilizadas. Essas misturas permitem alterações planejadas nas propriedades dos fluidos de perfuração, devendo destacar que essas misturas de matérias-primas podem ser otimizadas pela técnica do delineamento estatístico de misturas, através de experimentos planejados de forma a adequar as propriedades físicas, químicas e reológicas às especificações da PETROBRAS.

O delineamento de misturas possibilita a obtenção de superfícies de resposta. A partir de modelos estatisticamente significativos é possível, com as superfícies obtidas, prever os valores das propriedades para qualquer mistura do intervalo considerado, com base nas proporções dos seus componentes (Özgen *et al.*, 2009 e Correia *et al.*, 2004a). Esta metodologia tem encontrado aplicações importantes em várias áreas tecnológicas, tal como na tecnologia de argilas (Correia *et al.*, 2004b, Yamaguchi *et al.*, 2007, Campos, 2007, Menezes *et al.*, 2010, Medeiros *et al.*, 2010 e Silva *et al.*, 2012). Em todos os casos essa metodologia levou a uma maior eficiência e confiança nos resultados obtidos e, simultaneamente possibilitou a otimização dos sistemas com um mínimo de experimentos.

Deste modo este trabalho tem como objetivo geral estudar a otimização e modelagem de composições das misturas de argilas esmectíticas do município de Olivedos, PB, para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Para tanto, tem-se como objetivos específicos:

- i) formulou-se composições de misturas de argilas de Olivedos e Boa Vista utilizando o delineamento de mistura;
- ii) avaliou-se a influência da aditivação do CMC e do MgO e CaCl<sub>2</sub>, sobre as argilas de Olivedos;
- iii) identificou-se as composições dos fluidos de perfuração que atendam as especificações PETROBRAS, EP-1EP-00011-A, 2011;
- iv) avaliou-se diferentes parâmetros de aditivação (tipo e proporção de aditivo) e selecionou-se as composições cujo parâmetros potencializam o uso das argilas de Olivedos.

## Capítulo 2

---

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 – Fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração, também chamados de lamas, são indispensáveis à indústria de perfuração de poços de petróleo. Seu uso remonta à antiguidade, quando eram utilizados como material para auxiliar as ferramentas de corte na perfuração de poços com outras finalidades (Amorim *et al.*, 2007).

Segundo Lummus e Azar (1986), são cinco as funções que os fluidos de perfuração devem desempenhar: resfriar e lubrificar a broca, limpar o fundo do poço dos detritos de perfuração, transportar os detritos de perfuração para a superfície, estabilizar o poço e permitir uma adequada avaliação da formação.

Nas atividades petrolíferas, os fluidos de perfuração têm importância fundamental, são eles que devem permitir o resfriamento da broca, a retirada dos cascalhos gerados na perfuração e a manutenção da estabilidade do poço, esses fluidos, devem também, se transformar numa espécie de gel para conter os cascalhos, quando da parada de uma coluna de perfuração, para alguma operação intermediária, e ter a capacidade de quebrar esse gel no instante da volta do movimento da coluna (Guimarães e Rossi, 2007).

Segundo Caenn e Chillingar (1995), as principais propriedades que devem ser estudadas para classificar um fluido são: peso, viscosidade, reatividade e controle de perda de fluido e dentro de cada item deve se estudar as características específicas, tais como: densidade, no caso do peso; força gel e parâmetros reológicos, no caso da viscosidade; parâmetros de filtração, no caso de controle de perda de fluidos e teor de sólidos, pH, sólidos ativos e lubrificidade, no caso da reatividade.

Os fluidos de perfuração, do ponto de vista químico, podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes, por outro lado, do ponto de vista físico, assumem comportamentos de fluidos não newtonianos, ou seja, a relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação não é constante (Machado, 2002).

Um fluido de perfuração deve ser quimicamente estável, ser inerte, não reagir com as rochas produtoras, facilitar a separação dos cascalhos na superfície, ser capaz de aceitar tratamento físico e/ou químico, ser passível de bombeamento, e ainda deve apresentar baixo grau de corrosão e abrasão em relação à coluna de perfuração e não deve ser agressivo ao meio ambiente (Thomas, 2001).

Os fluidos de perfuração são comumente classificados de acordo com o componente principal que constitui a fase contínua. Desta forma os fluidos podem ser: à base de gás, à base de água e à base de óleo. Os fluidos à base de gás são constituídos de ar ou gás natural os quais são injetados no poço a alta velocidade. Os fluidos à base de água são aqueles em que a fase contínua é constituída por água, enquanto que nos fluidos à base de óleo, a fase contínua é constituída por óleo (Darley e Gray, 1988 e Lummus e Azar, 1986).

A formulação de um fluido é importante uma vez que diversos problemas podem ser causados quando o fluido de perfuração não está de acordo com o sistema a ser perfurado. Nos fluidos a base de água, objetivando a formulação ideal, são adicionados vários aditivos à fase contínua, dentre estes aditivos podemos destacar a bentonita, que atua como agente viscosificante e tixotrópico, nos fluidos de perfuração.

## **2.2 – Bentonita**

As argilas são definidas como sendo um material natural, terroso, de granulação fina, que quando umedecidas com água apresentam plasticidade; quimicamente, são formadas por silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados denominados argilominerais (Santos, 1992).

As argilas bentoníticas foram assim denominadas porque o primeiro depósito, explorado comercialmente, ficava em Fort Benton no Estado do Wyoming nos Estados Unidos da América (Darley e Gray, 1988), como eram formadas pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas, durante muito tempo o conceito dessas argilas levava em consideração a sua formação geológica, contudo, como foram encontrados depósitos de bentonita que não tiveram a sua origem proveniente da ação vulcânica, atualmente, o termo bentonita é usado de forma genérica para designar as argilas formadas por partículas muito finas, constituídas

predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, que pertence ao grupo das esmectitas (Silva *et al.*, 2010).

O Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM (SILVA, 2013), utiliza o termo bentonita de forma genérica, para designar as argilas com teor de argilominerais esmectita variando de 55 a 70%, independente de sua origem ou ocorrência.

A montmorilonita é constituída por camadas compostas de duas folhas tetraédricas de sílica, intercaladas por uma folha octaédrica de alumina. Entre as camadas estão presentes cátions hidratados trocáveis, tipicamente,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Na}^+$ , que balanceiam o desequilíbrio de cargas elétricas do retículo cristalino (Silva *et al.*, 2010).

A denominação da argila é estabelecida em função do cátion predominante, assim, quando o cátion predominante é o  $\text{Ca}^{+2}$ , a argila é chamada bentonita cálcica, se a predominância for o  $\text{Na}^+$ , ela será denominada bentonita sódica e, quando estão presentes dois ou mais cátions são denominadas de bentonita policatiônicas. No Brasil as argilas bentoníticas encontradas são policatiônicas (Amorim *et al.*, 2006). A Figura 2.1, a seguir, ilustra a representação esquemática da estrutura das lamelas de uma esmectita dioctaédrica (Martins, 2009).

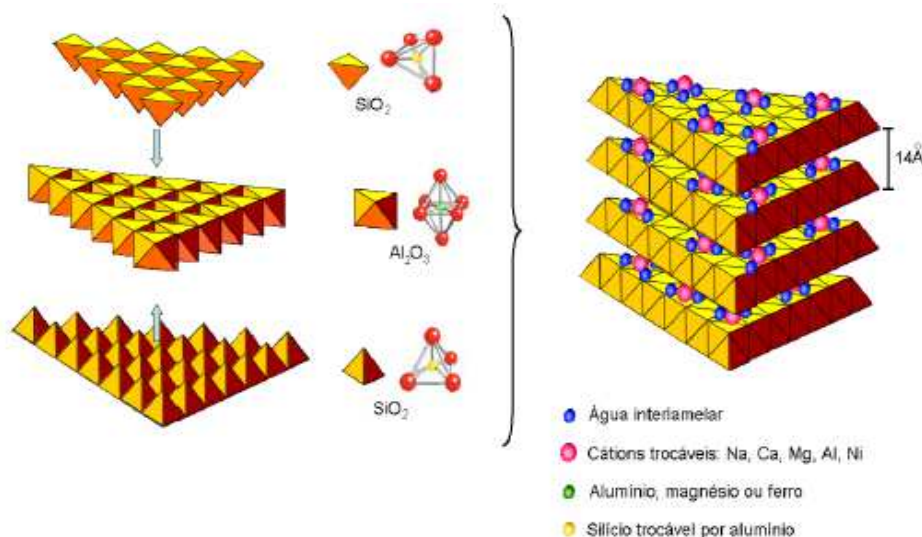


Figura 2.1: Representação esquemática da estrutura das lamelas de uma esmectita dioctaédrica (Martins, 2009).

Neste tipo de estrutura, as folhas tetraédricas e folhas octaédricas diferentes encontram-se adjacentes, enquanto os átomos de oxigênio localizam-se em

posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas. Além disso, existe forte potencial repulsivo na superfície das camadas, resultante do desbalanceamento elétrico (Murray, 2000).

Substituições isomórficas em nível da folha tetraédrica (em que o  $\text{Si}^{4+}$  pode ser substituído por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) e no nível de folha octaédrica (em que o  $\text{Al}^{3+}$  pode ser trocado por cátions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) deixam como resultado um desbalanceamento elétrico que é compensado por cátions, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , que se posicionam entre as camadas e são intercambiáveis, dando origem às denominações sódica e cálcica das bentonitas. Esses dois fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água (Souza Santos, 1989; Murray, 2000; Souza *et al.*, 2011). No entanto, o íon  $\text{Na}^+$  tem maior facilidade de hidratação que o  $\text{Ca}^{2+}$ , assim, quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, ficam mais afastadas devido a menor energia de interação, de modo a permitir a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas (Baltazar *et al.*, 2003). Essa diferença está representada na Figura 2.2. abaixo.

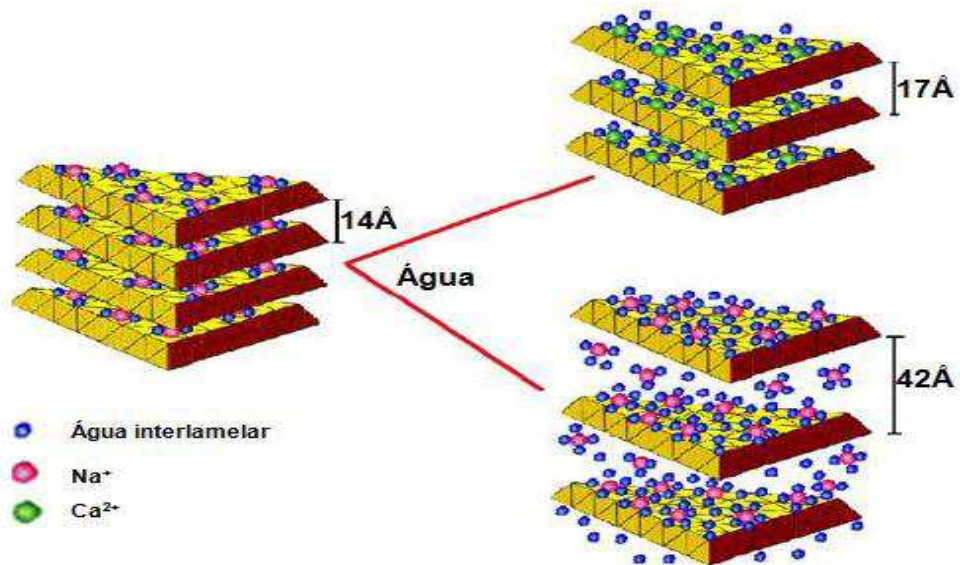


Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura das lamelas de uma esmectita dioctaédrica, aditivada com cálcio e sódio (Martins, 2009).

### 2.3 – Propriedades da bentonita

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral bentonitas são argilas que possuem como características principais, além da tixotropia, um poder de inchamento de até 20 vezes de seu volume inicial, espaços interplanares de até 100

Å, área específica de até 800 m<sup>2</sup>/g e capacidade de troca de cátions entre 60 e 70 meq/100g de argila (Silva, 2013).

A heterogeneidade mineralógica das esmectitas dioctaédrica é descrita como sendo função de suas cargas nas camadas, distribuição octaédrica, quantidade de ferro e distribuição das cargas nas camadas (Emmerich *et al.*, 2009).

As características químicas, mineralógica e morfológica das esmectitas, associadas com os parâmetros dos processos, tais como pH, força iônica do meio ou temperatura e pressão, determinam seu comportamento (Bergaya *et al.*, 2006).

A estrutura e a morfologia determinam as propriedades das esmectitas, desse modo, os sítios mais externos tem um papel fundamental na reatividade e comportamento coloidal das esmectitas. Apesar da superfície externa representar apenas de 1 a 3% da superfície total sua contribuição, para capacidade de troca de cátions, é superior a 10% (Delavernhe *et al.*, 2015).

Em fluido de perfuração de petróleo, as propriedades mais importantes da bentonita são a viscosidade e a tixotropia. Enquanto a viscosidade, bem controlada, de um fluido de perfuração permite uma maior eficiência no transporte de fragmentos de rochas para a superfície, a tixotropia permite a fluidez da suspensão quando em movimento, mas possibilita, também, que assuma uma estrutura gelatinosa quando em repouso, impedindo o retorno dos fragmentos de rocha ao fundo do poço (Tonnesen *et al.*, 2012).

Os materiais tixotrópicos e antitixotrópicos apresentam propriedades dependentes do tempo. O modelo tixotrópico envolve a existência de dois tipos diferentes de comportamento reológico dependente do tempo, mudança estrutural e viscoelasticidade (Azikri e Duppm, 2013).

O comportamento de materiais tixotrópicos estáveis e em ciclos de cisalhamento, com aumento e diminuição na taxa de cisalhamento é explicado em termos da quebra e construção da estrutura (Azikri e Duppm, 2013).

O uso de bentonita nos fluidos de perfuração também está relacionado à formação de uma camada de baixa permeabilidade nas paredes do poço. Os fluidos desempenham uma série de funções essenciais dependentes diretamente das suas propriedades físicas e químicas, ou seja, densidade, viscosidade, consistência do gel, controle de filtrado e reboco (Barbosa *et al.*, 2007a).

A perfuração de poços é uma operação que está continuamente em desenvolvimento, dando lugar para que novos materiais e tecnologias sejam

propostos para controlar as inúmeras condições heterogêneas (Calçada *et al.*, 2015).

## **2.4 – Estado da arte**

### **2.4.1 Estudos sobre as argilas bentoníticas para uso em fluidos de perfuração**

Campos *et al.* (2006 e 2007), utilizaram o planejamento experimental, aplicado ao estudo de misturas, para avaliar o efeito da composição de misturas binárias e ternárias de bentonitas, respectivamente, na reologia de fluidos de perfuração de poços de petróleo. Por meio do planejamento experimental foram determinadas as proporções dos componentes nas misturas binárias das argilas e então ajustados modelos de regressão relacionando viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e volume de filtrado (VF) com a proporção de cada argila. A aplicação desta ferramenta permitiu delimitar uma faixa de composições que favorece a melhoria das propriedades reológicas e de filtração das dispersões estudadas, apresentando apenas uma limitação para casos em que as dispersões apresentaram-se no estado floculado-gel, em misturas binárias.

Amorim *et al.* (2008b), realizaram estudos em que se avaliou o desenvolvimento de compostos bentonita/polímeros para uso em fluidos de perfuração a base de água, utilizando uma argila bentonítica sódica industrializada da Paraíba, duas amostras de carboximetilcelulose (CMC) e uma amostra de poliácridamida (PAM), no qual estes elementos foram dimensionados por meio do planejamento experimental. Foi observado que a aditivação da bentonita com o composto polimérico permitiu obter uma mistura com melhores propriedades reológicas e de filtração.

Menezes *et al.* (2009), avaliaram o comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubati, PB, para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água. Os resultados evidenciaram que cada amostra apresenta um teor ótimo de carbonato de sódio e que as dispersões argila-água possuem um comportamento pseudoplástico e tixotrópico, com potencial para utilização como agente viscosificante para fluidos de perfuração.

Anderson *et al.* (2010), fizeram uma revisão sobre o mecanismo de inchamento das argilas, bem como sobre o desenvolvimento de inibidor de inchamento das argilas com melhor desempenho técnico e ambiental. Concluíram que os fluidos de perfuração base água, para exploração de petróleo e gás, são ambientalmente mais aceitáveis que os fluidos sintéticos a base de óleo, porém apresentam um inconveniente, a sua utilização facilita a hidratação e o inchamento da argila em formação de rochas sedimentares, impactando de forma adversa tanto nas operações de perfuração quanto no custo de construção dos poços de petróleo.

Karagugel *et al.* (2010), estudaram a possibilidade de utilização da bentonita (Na,Ca) em lama de perfuração, como alternativa a utilização da bentonita sódica. No estudo foi utilizado duas amostras de bentonita (Na,Ca), estas foram ativadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , MgO e uma mistura destes dois aditivos. Os resultados indicaram que as duas amostras de bentonitas não atenderam os requisitos estabelecidos pelas normas para utilização da lama em perfuração de poços. No entanto, a adição de 1,5-3% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e 0,5% de MgO conferiu à amostra os padrões exigidos. Concluíram também que as amostras podem ser utilizadas para atuar como espessante ou modificador de viscosidade na indústria de tintas, devido a sua viscosidade e as características de inchamento.

Menezes *et al.* (2010), avaliaram a influência do carboximetilcelulose (CMC) sobre as propriedades reológicas de dispersões de bentonita para uso em fluidos de perfuração à base de água, usando o delineamento estatístico de experimentos com mistura. Para tanto, foram preparadas formulações de acordo com as especificações da PETROBRAS utilizando bentonitas, CMCs de alta e baixa massa molar. Foram calculados modelos de regressão, fazendo uma relação das propriedades com as composições. Os resultados mostraram que através do delineamento estatístico pode se obter um melhor entendimento a respeito da influência de aditivos sobre as propriedades dos fluidos de perfuração de base aquosa, assim como é possível otimizar as propriedades presentes nos fluidos de perfuração considerando a adição de CMC.

Nascimento *et al.* (2010), estudaram o desenvolvimento de fluidos aquosos, com baixo teor de sólidos e propriedades reológicas, de filtração e lubricidade adequadas à perfuração de poços de petróleo *onshore*. No estudo foi utilizada uma argila bentonítica sódica industrializada da Paraíba em várias concentrações. Para adequar as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos foram utilizados dois



aditivos primários e quatro tipos de lubrificantes. Os fluidos preparados foram analisados através das curvas de fluxo, força gel inicial, força gel, viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE), coeficiente de lubricidade, volume de filtrado e espessura do reboco. Através dos resultados obtidos, concluíram que os fluidos hidroargilosos apresentaram comportamento de fluidos Binghamianos e, quando aditivados com polímeros e lubrificantes, comportamento pseudoplástico. Concluíram ainda que os aditivos poliméricos e lubrificantes utilizados no desenvolvimento dos fluidos de perfuração desempenharam com êxito suas funções de modificadores reológicos, redutores de filtrado e agente lubrificante.

Tonnesen (2010) desenvolveu um estudo a partir da caracterização química e mineralógica de novos depósitos de bentonita, no município de Cubati na Paraíba e o seu beneficiamento para uso como viscosificante mineral nos fluidos de perfuração de poços de petróleo. As bentonitas estudadas, clara e cinza, apresentaram picos característicos da montmorilonita. Os testes de viscosidade realizados com a bentonita cinza foram satisfatórios e atingiram o requisito mínimo exigido pela norma da PETROBRAS, ao contrário da bentonita clara, devido ao alto teor de quartzo nessa amostra.

Macedo *et al.* (2012), estudaram a purificação de argila Bentonita para remoção de carbonato e óxido de ferro, com o objetivo de aumentar a capacidade de troca de cátions. Os resultados evidenciaram uma redução na concentração de 25% em relação à argila natural. Os valores foram identificados por meio de análises termogravimétricas e análises térmicas diferenciais.

Estudos realizados por Aghamelu e Okogbue (2015), avaliaram as propriedades das argilas de três unidades geológicas na Nigéria, a saber, Asu River Group (Albian), Eze Aku Group (Turonian) e Imo Shale Formation (Paleocene). As análises indicam que elas são predominantemente esmectitas e são típicas de argilas de camada mistas, mas possuem propriedades reológicas que não satisfazem os requisitos de materiais para lama de perfuração. Em virtude do beneficiamento, com 4% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , houve um aumento na capacidade de inchamento e os parâmetros reológicos, tais como limite de liquidez, índice de plasticidade, índice de dilatação livre e viscosidade foram melhorados. No entanto, a melhoria, especialmente na capacidade de inchamento ainda é consideravelmente

baixo quando comparado com os dados de inchamento de bentonitas naturalmente ativas de Wyoming e do Texas, e argilas ativadas de Manitoba e da Índia.

Os estudos realizados por Balaban *et al.* (2015), avaliaram o comportamento sinérgico que ocorre quando três inibidores catiônicos diferentes para inchamento de argila são associados com salmoura contendo NaCl e KCl. Os inibidores comerciais utilizados foram o cloreto quaternário catiônico de poliamina, o cloreto de poli(acrilamida) catiônica com o grupo de amônio quaternário e o sal quaternário de cloreto de amônio. Os testes de capilaridade no CST (*Capillary Suction Timer*) e de inchamento no LSM (*Linear Swell Meter*) foram realizados com uma bentonita comercial, e também foi empregada uma análise estatística experimental (DOE), por metodologia de superfície resposta (RSM) para uma melhor interpretação dos resultados. Os resultados mostraram vários graus de eficiência, ou seja, os inibidores misturados com salmouras foram mais eficazes do que os inibidores isoladamente, e os melhores resultados foram obtidos com cloreto de poli(acrilamida) catiônica com o grupo de amônio quaternário.

Boussen *et al.* (2015), investigaram as características físicas, mineralógicas, químicas e reológicas de argilas da formação Aleg (Tunísia), afim de avaliar seu uso em lama de perfuração. A análise de difração de raios-X revelou uma predominância de esmectitas ( $\geq 90\%$ ), com menor quantidade de caulinita e illita. As amostras ativadas com uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mostraram um comportamento reológico adequado para a preparação de lamas de perfuração, onde os parâmetros ótimos para a ativação foram concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 3%, o tempo de ativação de 60 min, 75 °C de temperatura de aquecimento e de concentração de argila de 75 g/l. Sob estas condições, as propriedades reológicas e físicas, incluindo a viscosidade aparente, área superficial e índice de inchamento apresentaram um valor máximo.

Choo e Bai (2015), realizaram estudos para observar as influências da concentração de bentonita e pH da solução sobre as propriedades reológicas e estabilidades a longo prazo de suspensões de bentonita. As propriedades reológicas foram medidas em concentrações da bentonita de 5, 7 e 9% em massa e verificou-se que a viscosidade e tensão de cisalhamento crescem com o aumento da concentração e tempo de armazenamento da bentonita. Dessa forma, a tensão de cisalhamento inicial da suspensão de bentonita a 9% em massa, cresceu mais com o aumento do tempo de armazenamento do que o valor limite de elasticidade obtido a partir de modelo de Herschel-Bulkley. As propriedades reológicas e potenciais zeta

foram medidos utilizando várias quantidades de uma solução 1 M de HCl adicionado a uma suspensão de bentonita de 5%. Foi possível concluir que o valor absoluto do potencial zeta diminuiu à medida que a quantidade adicionada da solução de HCl era aumentada.

Lucena *et al.* (2015), elaboram uma revisão bibliográfica sobre formações reativas para um melhor entendimento do fenômeno de hidratação que ocorre nesse tipo de formação e as interações das mesmas com o fluido de perfuração, e concluíram que o conhecimento das formações reativas se apresenta como indispensável para que seja possível atenuar e solucionar os problemas advindos dos fenômenos de hidratação e expansão deste tipo de formação, evitando a necessidade de intervenções em poços para operações de manobra e perdas de brocas bem como aprisionamento de colunas de perfuração.

#### **2.4.2 – As argilas de ocorrências mais recentes da Paraíba.**

Os jazimentos localizados nos municípios de Cubati, Olivedos, Pedra Lavrada e Sossego, constituem-se nas mais recentes ocorrências de argilas esmectitas do estado da Paraíba. Pesquisadores fizeram estudos relativos a estas argilas, merecendo destaque os trabalhos elencados a seguir, em ordem cronológica.

Menezes *et al.* (2009), caracterizaram amostras de argilas bentoníticas policatiônicas do município de Cubati, PB e estudaram o comportamento reológico das dispersões argila-água de modo a avaliar seu desempenho em fluido de perfuração de poços de petróleo base água. Pelos resultados obtidos concluíram que as argilas estudadas apresentam pequena capacidade de troca de cátions, as dispersões argila-água apresentam comportamento pseudo-plástico e tixotrópico; e duas das amostras estudadas apresentaram um grande potencial para serem utilizadas como agente viscosificante em fluidos de perfuração.

Costa *et al.* (2012), realizaram a caracterização de amostra de argila do município de Cubati, PB. Os resultados indicaram que a amostra é constituída por argilomineral do grupo esmectitas, caulinita e o mineral acessório quartzo.

Tonnesen *et al.* (2012), estudaram três amostras de argilas esmectitas das novas ocorrências do estado da Paraíba, sendo duas do depósito Campos Novos (CN), em Cubati e a outra do depósito Campinhos, em Pedra Lavrada (PL). Através dos resultados obtidos concluíram que os três tipos de amostras estudadas – cinza

PL, cinza CN e clara CN – possuem picos característicos de montmorilonita (esmectita), caulinita e quartzo, com a amostra cinza PL apresentando ainda um pico correspondente a illita. Os testes de viscosidade realizados foram satisfatórios apenas quando se utilizou a bentonita cinza CN e nenhuma amostra atingiu as especificações de filtrado API e pH da norma PETROBRAS EP-1EP-0011-A, entretanto os resultados obtidos com a bentonita cinza CN mostraram-se bastante promissores. Ressaltam por fim que os resultados obtidos no estudo realizado não podem ser generalizados para todo o depósito das fazendas Campos Novos e Campinhos. Para isso seria necessário um mapeamento geológico da região para que pudesse analisar as variações que ocorrem nas camadas ao longo do perfil geológico.

Silva *et al.* (2012b), realizaram a caracterização de amostras de argilas dos jazimentos de Cubati, PB, os resultados das análises permitiram concluir que as amostras estudadas indicaram a presença de quartzo, caulinita e argilomineral esmectítico.

Silva *et al.* (2013), estudando as ocorrências de argilas bentoníticas de Pedra Lavrada, concluíram que as amostras apresentaram na sua composição mineralógica, os argilominerais montmorilonita, caulinita e quartzo. Em relação às propriedades reológicas, visando sua utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo base de água, verificaram que as amostras estudadas atendem parcialmente aos requisitos estabelecidos pelas normas da PETROBRAS e a argila denominada bentonita escura foi a que se mostrou mais promissora para esta finalidade.

Cavalcanti *et al.* (2014), utilizaram argilas proveniente do município de Cubati – PB, denominadas de cinza e verde, como carga em nanocompósitos com matriz de Polipropileno, após purificação e organofilização com tensoativos não iônico. Neste estudo foi feita a caracterização destas argilas e os resultados das análises químicas por fluorescência de raios X (EDX) possibilitaram concluir que as composições químicas são típicas de argilas bentoníticas e os resultados das difrações de raios X (DRX) indicaram que as amostras possuem argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo.

Oliveira *et al.* (2014), utilizaram amostras de argilas denominadas de cinza superior, verde superior e verde inferior, provenientes de depósitos localizados no município de Cubati-PB, para estudar a influência da pressão do hidrociclone na

purificação destas argilas. A partir dos resultados obtidos concluíram que, o sistema de purificação com hidrociclone mostrou-se eficiente para a remoção das frações mais grosseiras. Foi observado ainda que a pressão têm uma influência significativa, visto que o aumento da pressão de 3 para 3,5 bar foi obtido maior fração de argila, e de acordo com a DRX, houve uma redução nos picos de quartzo.

Pereira *et al.* (2014a), estudando amostras de argilas do município de Sossego, PB, mais nova ocorrência de argilas esmectíticas da Paraíba, através dos resultados de caracterização mineralógica, concluíram que em sua composição está presente a esmectita, caulinita, feldspato e quartzo e pelos resultados dos parâmetros reológicos, concluíram ainda que algumas amostras demonstram ser promissoras para uso em fluidos de perfuração.

Pereira *et al.* (2014b), realizaram estudos referente à caracterização física e mineralógica em amostras de argilas de depósitos localizados no município de Sossego/PB, denominadas de verde, clara, vermelha e cinza. Concluíram que as amostras estudadas apresentaram as fases minerais esmectitas, caulinita, quartzo, carbonatos, feldspato e mica. Concluíram ainda que, de um modo geral, as argilas verde e vermelha possuem característica típica de bentonita, enquanto que as argilas clara e cinza possuem característica típica da calcita.

Timoteo *et al.* (2014), realizaram a caracterização física, química, mineralógica e tecnológica de amostras de argilas de um depósito de Cubati – PB. Os resultados dos ensaios granulométricos indicaram que as amostras apresentaram um elevado percentual de areia. As análises químicas indicaram que as amostras podem ser classificadas como esmectitas cálcicas e magnesianas. Os resultados dos estudos mineralógicos possibilitaram concluir que as amostras apresentam alta concentração de esmectitas, além de caulinita e quartzo, concluíram por fim que, após aditivação as amostras não atingiram os valores máximos e mínimos especificados para VA, VP e VF estabelecidos pelas normas da PETROBRAS.

Figueiredo *et al.* (2015), purificaram e caracterizaram novas ocorrências de argilas de depósitos encontrados no município de Cubati e Perda Lavrada, PB. Com base nos resultados destas análises concluíram que as amostras são constituídas por argilominerais do grupo das esmectitas, caulinita e quartzo, podendo, portanto, serem caracterizadas como bentonita.

Silva et al.(2015), estudaram as argilas do Município de Sossego, PB, através de caracterização física, química, térmica e mineralógica. Após análises dos resultados concluíram que as argilas são constituídas de esmectíticas, caulinita, mica, quartzo, feldspato e carbonatos.

Sousa et al. (2015), analisaram as propriedades físicas, química, térmicas e mineralógicas de argilas do Município de Olivedos, PB, e concluíram que as argilas são constituídas por esmectíticas e grandes quantidades de minerais acessórios como caulinita, mica, quartzo, feldspato e carbonatos.

## **2.5 – Planejamento experimental.**

Em praticamente todas as áreas do conhecimento, o uso da estatística e em especial das técnicas de planejamento de experimentos são imprescindíveis para as tomadas de decisão visando à avaliação de novos procedimentos ou a otimização de processos e produtos.

Um experimento planejado é um teste, ou série de testes, no qual são feitas mudanças propositalmente nas variáveis de entrada de um processo, de modo a podermos observar e identificar mudanças correspondentes nas variáveis respostas ou de saída.

O planejamento de experimentos é importante por que possibilita otimização de produtos e processos, minimiza tempo e custos, maximiza rendimento, produtividade e qualidade de produtos. Este planejamento deve ser robusto o suficiente a fim de que se possa determinar e mesmo quantificar a influência das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes, possibilitando a obtenção de resultados confiáveis e que também, possam ser realizadas análises estatísticas consistentes. Em síntese um planejamento experimental bem elaborado, reduz o número de experiências ou repetições e melhora a qualidade da informação através dos resultados obtidos.

Existem várias técnicas que se utiliza para o planejamento de experimentos, dentre estas se destaca o delineamento de misturas, que vem despertando interesse, no meio científico, na engenharia e particularmente na indústria.

Gomes *et. al.* (2005), no intuito de reduzir o número de experimentos, utilizaram o delineamento de mistura para modelar matematicamente a concentração ideal de defloculante (CID) de composições cerâmicas triaxiais, ou

seja, utilizaram este tipo de delineamento para obter um modelo que correlacionasse a CID com as proporções das matérias-primas nas misturas de composições cerâmicas.

Campos *et al.* (2006), utilizaram o planejamento experimental, aplicado ao estudo de misturas, em três amostras de argilas bentoníticas policatiônicas, extraídas da mina Bravo, localizada em Boa Vista, PB, para avaliar o efeito da composição de misturas binárias de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração de poços de petróleo. Através dos dados obtidos, concluíram que o delineamento de misturas, mostrou-se adequado para dispersões sendo possível a obtenção de modelos matemáticos, estatisticamente significativos, que relacionam VA, VP e VF com as proporções das argilas na mistura, permitindo delimitar uma faixa de composição que favorece a melhoria das propriedades reológicas das dispersões de argilas bentoníticas.

Campos (2007), desenvolveu em escala de laboratório estudos de composições de argilas disponíveis nos jazimentos de Boa Vista visando potencializar a utilização das argilas de qualidade inferior em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Os resultados obtidos permitiram concluir que em composições de misturas utilizando-se argilas bentoníticas de Boa Vista com qualidade inferior, é possível se obter fluidos com comportamento reológico satisfatório, de acordo com as especificações atualmente vigentes para uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos à base de água para perfuração de poços de petróleo.

Barbosa *et al.* (2007b), avaliaram o desempenho de uma argila bentonítica aditivada com um composto polimérico visando sua aplicação em fluidos base água para perfuração de poços de Petróleo. O composto polimérico foi constituído pela mistura de polímeros. As composições dos compostos foram definidas através de delineamento de misturas utilizando o planejamento simplex {3,2}, aumentado com ponto interior.

O delineamento de misturas consiste no planejamento e na execução de um experimento de processamento de misturas e ajusta modelos empíricos, aos resultados obtidos, através de modelos matemáticos e ferramentas estatísticas.

De acordo com Cornell (1990), em experimentos com mistura, a resposta medida depende apenas da proporção de cada ingrediente presente na mistura e não do total da mistura.

Esta proporção é expressa na forma de fração da mistura e a soma deve ser igual a um. Como as proporções dos diversos componentes de uma composição não são independentes, para uma mistura com  $i$  componentes tem-se:

$$\sum_{i \geq 2} x_i = 1$$

Assim, para um sistema com três variáveis independentes, a equação acima tornar-se-ia:  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ . Essa equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo, conforme Figura 2.3 representada a seguir:

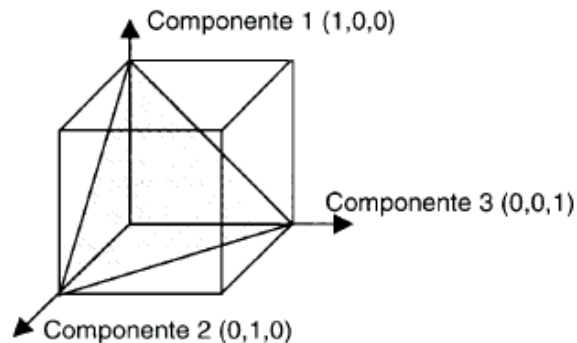


Figura 2.3: Espaço experimental para processos com três variáveis independentes (Montgomery, 1997; Rodrigues e Lemma, 2014).

As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às composições binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis composições de três componentes (Montgomery, 1997; Rodrigues e Lemma, 2014).

O número e a localização das composições selecionadas no espaço fatorial em que se representam as composições, normalmente são definidos por uma rede de pontos uniformemente espaçados, conhecido como arranjo simplex  $\{q,m\}$ , onde  $q$  é o número de componentes e  $m$  é o parâmetro de espaçamento no arranjo (Rodrigues e Lemma, 2014).

A variável resposta de uma composição pode ser avaliada normalmente, através da superfície de resposta acima do triângulo, como mostrado na Figura 2.4. representada a seguir:



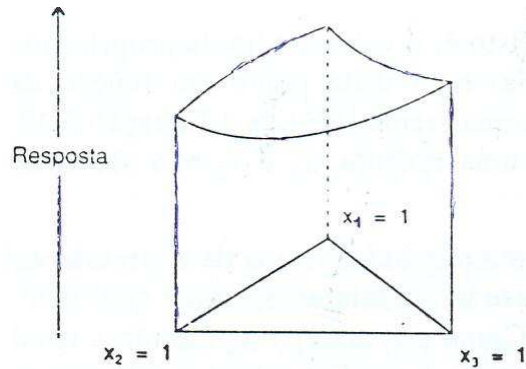


Figura 2.4 - Superfície de resposta para todas as possíveis formulações dos componentes 1, 2 e 3 (Montgomery, 1997; Rodrigues e Lemma, 2014).

Um planejamento simplex  $\{q, m\}$  consiste de pontos que são definidos pelo conjunto de coordenadas, onde as proporções de cada componente são tomadas a  $m+1$  valores igualmente espaçados de 0 a 1. Para um sistema com  $q = 3$  componentes, o fator de espaço disponível é um triângulo equilátero e as proporções de cada componente serão 0,  $\frac{1}{2}$ , 1 quando  $m = 2$  (Montgomery, 1997).

Um planejamento simplex centroide  $\{3,2\}$ , aumentado com pontos interiores, perfaz um total de dez pontos, representados desta forma  $(1,0,0)$ ,  $(0,1,0)$ ,  $(0,0,1)$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ ,  $(\frac{3}{5}, \frac{1}{5}, \frac{1}{5})$ ,  $(\frac{1}{5}, \frac{3}{5}, \frac{1}{5})$ ,  $(\frac{1}{5}, \frac{1}{5}, \frac{3}{5})$ .

Os três pontos  $(1,0,0)$ ,  $(0,1,0)$ ,  $(0,0,1)$ , representam argilas puras e estão localizados nos vértices do triângulo equilátero. Os pontos  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , representam misturas binárias e estão localizados no ponto central dos lados do triângulo. O ponto  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$  representa a mistura ternária equitativa e está localizado no centro do triângulo. Os pontos  $(\frac{3}{5}, \frac{1}{5}, \frac{1}{5})$ ,  $(\frac{1}{5}, \frac{3}{5}, \frac{1}{5})$ ,  $(\frac{1}{5}, \frac{1}{5}, \frac{3}{5})$ , também estão localizados no interior do triângulo e representam a mistura ternária não equitativa.

Um planejamento simplex centroide  $\{4,2\}$ , perfaz um total de 15 pontos, assim representados  $(1,0,0,0)$ ,  $(0,1,0,0)$ ,  $(0,0,1,0)$ ,  $(0,0,0,1)$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ ,  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0, \frac{1}{3})$ ,  $(\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ ,  $(0, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

Os parâmetros considerados para realização da análise estatística foram o Teste F, a relação entre F calculado e o F tabelado, valor obtido na Tabela de distribuição de Fischer-Snedecor, ao nível de 5%, o valor-p e o coeficiente de correlação  $R^2$ . Estes parâmetros foram calculados através da análise de variância (ANOVA), usando como ferramenta o programa Statistica 7.

O teste F é o teste de Fisher, esse teste é adequado para pequenas amostras e é utilizado para comparar todos os pares de médias e controla a taxa de erro ao nível de significância  $\alpha$  para cada comparação dois a dois.

O valor-p é a probabilidade de significância ou nível descritivo do teste, esse parâmetro indica a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extrema que aquela observada em uma amostra sob hipótese nula ( $H_0$ ), ou seja, o valor-p é o menor nível de significância  $\alpha$  com que se rejeitaria  $H_0$ , assim, o valor-p representa a probabilidade do efeito observado entre os tratamentos ser devido ao acaso. Neste trabalho o nível de significância  $\alpha$  adotado foi de 0,05 (5%).

Coeficiente de correlação  $R^2$  é uma medida de ajustamento de um determinado modelo estatístico em relação aos valores observados, deste modo quanto maior o valor de  $R^2$  mais explicativo é o modelo, ou seja, quanto maior for o valor de  $R^2$  mais ajustado está o modelo.

## Capítulo 3

---

### Materiais e Métodos

A seguir serão apresentados os materiais selecionados e a metodologia dos ensaios que foram utilizados para o desenvolvimento da pesquisa.

#### 3.1 – Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizadas amostras de argilas bentoníticas naturais extraídas dos depósitos dos Municípios de Olivedos e Boa Vista no Estado da Paraíba.

As argilas provenientes das ocorrências de Olivedos, PB, foram coletadas de quatro localidades distintas e, em função de suas aparências, receberam as denominações de argila branca I, argila branca II, argila vermelha e argila mista.

As argilas do Município de Boa Vista, PB, denominadas Chocolate e Bofe, foram utilizadas nesta pesquisa com o objetivo de melhorar as propriedades reológicas das argilas dos novos depósitos do Município de Olivedos, PB.

As argilas provenientes de cada um dos municípios foram aditivadas, individualmente, com o carbonato de sódio visando à transformação de bentonita policatiônica em sódica, adotando-se para tanto, quatro proporções distintas de carbonato, a saber: 75meq/100g, 100meq/100g, 125meq/100g e 150meq/100g de argila seca. A proporção na qual se obteve os melhores resultados de VA, VP e VF (125meq/100g), foi adotada para aditar individualmente as argilas de cada ocorrência e posteriormente misturadas. A mistura das argilas (*blend*) foi obtida utilizando-se a técnica de modelagem experimental por delineamento de misturas, sendo utilizada aquela composição que apresentou as melhores propriedades reológicas e de filtração. Estas composições foram denominadas de M1 e M2 para as amostras de Olivedos, as argilas do Município de Boa Vista receberam a denominação de M3 e M4 para as variedades Chocolate e Bofe, respectivamente, conforme descrito a seguir:

- I) Argila M1 e M2 – Composições de misturas de argilas bentoníticas extraídas de diferentes pontos das jazidas localizadas no Município de Olivedos – PB.
- II) Argila M3 – Argila bentonita denominada Chocolate, cedida pela Bentonit União Nordeste S.A, situada no Município de Boa Vista – PB.
- III) Argila M4 – Argila bentonita denominada Bofe, cedida pela Bentonit União Nordeste S.A, situada no Município de Boa Vista – PB.

Na Tabela 3.1 estão contidas as proporções de cada componente, utilizadas nas formulações das composições de argilas do Município de Olivedos e as variedades das argilas de Boa Vista, PB, utilizadas neste trabalho. Adotou-se estas proporções tendo em vista que nos ensaios preliminares foram as que apresentaram os melhores resultados referentes aos parâmetros reológicos e fe filtração.

Tabela 3.1: Composição das argilas utilizadas neste trabalho.

Amostra	Procedência	Proporção dos componentes
M1	Olivedos	50% de argila branca I + 50% de argila mista
M2	Olivedos	25% de argila branca I + 25% de argila branca II + 25% de argila vermelha + 25% de argila mista
M3	Boa Vista	100% de argila chocolate
M4	Boa Vista	100% de argila bofe

Os aditivos utilizados neste trabalho foram:

- Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) anidro PA, fabricado pela Vetec.
- Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), com pureza de 99,0%, fabricado pela Casa da Química Ind. Comércio LTDA.
- Óxido de Magnésio ( $\text{MgO}$ ), com pureza de 99,0%, fabricado pela Casa da Química Ind. Comércio LTDA.
- Carboximetilcelulose (CMC) de alta e baixa densidade, fabricado pela Jand Química Indústria e Comércio de Produtos Químico LTDA.

### 3.2 – Métodos

As etapas desenvolvidas neste projeto foram executadas obedecendo ao fluxograma representado na Figura 3.1 (a), (b), (c) e (d).

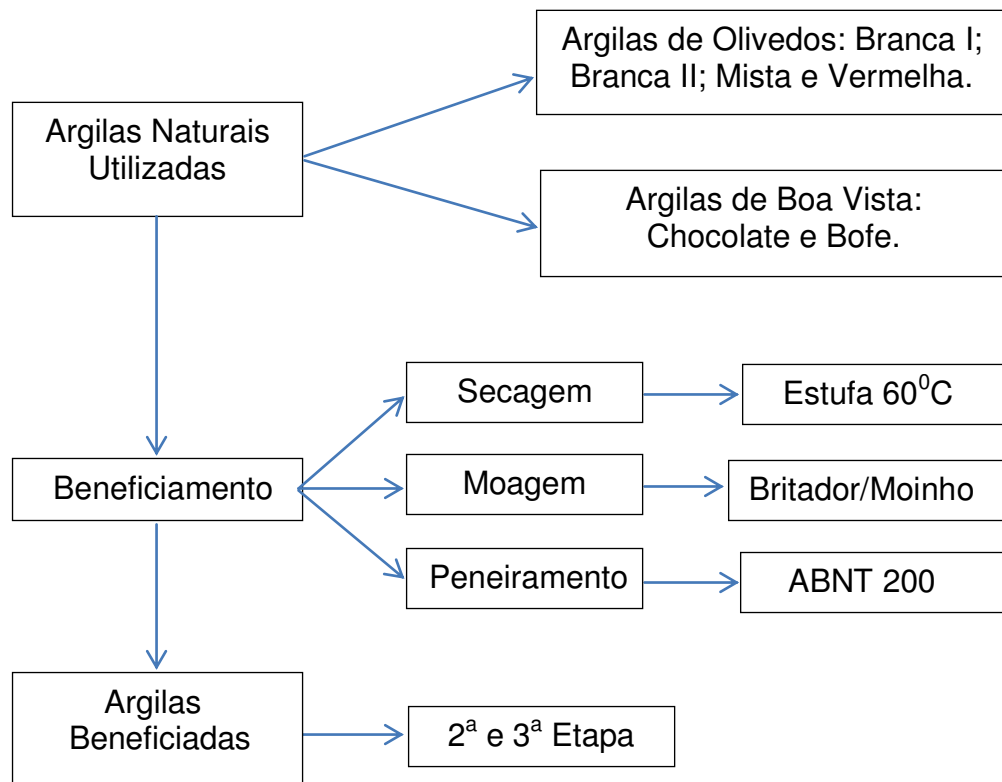


Figura 3.1(a) - Fluxograma das atividades executadas no projeto, 1ª etapa.

### 3.2.1 – Preparação das amostras

As amostras naturais foram secas em estufa na temperatura de aproximadamente 60°C e em seguida beneficiadas. O beneficiamento consistiu em triturar as amostras em um britador de mandíbula da marca Marconi e posteriormente cominuída em moinho de disco da marca Marconi, após moagem, foram submetidas a peneiração em peneira ABNT N°200 (0,074mm).

### 3.2.2– Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas quanto à granulometria das partículas, capacidade de troca de cátions, área específica, análise química por fluorescência de raios X, difração de raios X e análises térmicas.

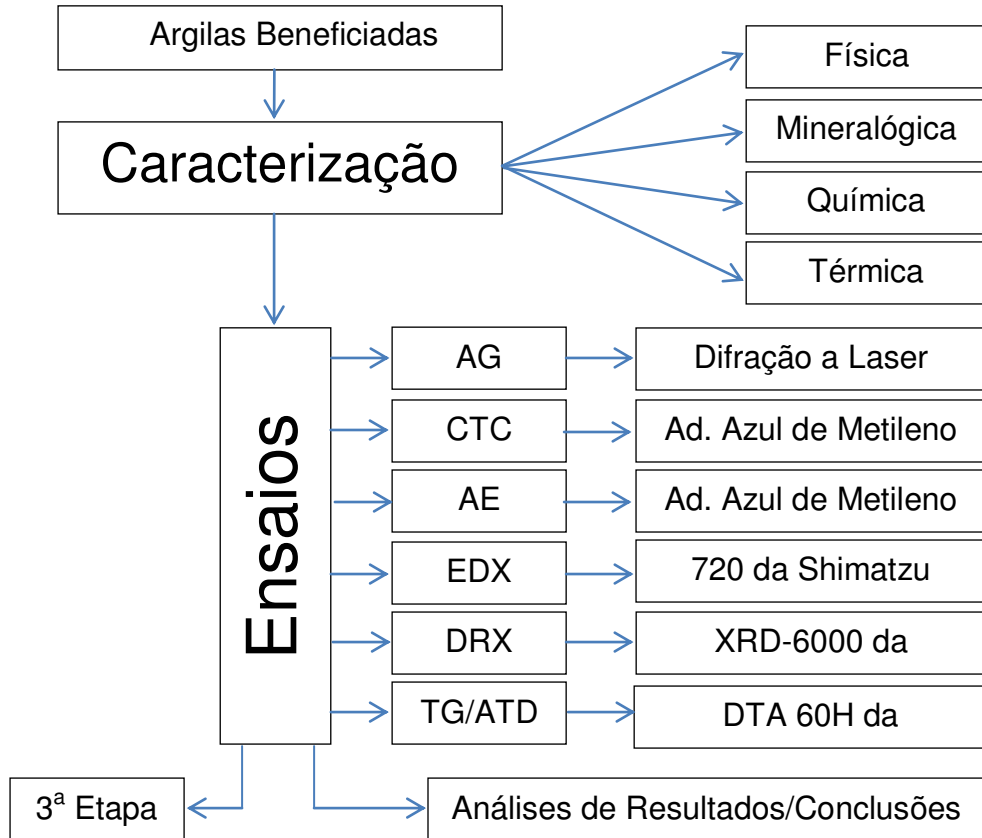


Figura 3.1(b) - Fluxograma das atividades executadas no projeto, 2ª etapa.

### 3.2.2.1 Análise granulométrica por difração a laser (AG)

A análise granulométrica foi realizada por difração a laser, técnica utilizada pelo Laboratório de Tecnologia de Materiais. A difração a laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptico através de difração a laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e o tamanho de partículas. Para realização desta caracterização, as argilas bentoníticas naturais foram dispersas com hexametáfosfato de sódio e agitadas por 20 min. em agitador Hamilton Beach N5000 na velocidade de 17.000 rpm, em seguida ficou em repouso por 24 h. Após o repouso as argilas foram novamente agitadas por cerca de 5 min. sob a mesma velocidade, e foi realizada a medida em modo úmido, até atingirem a concentração ideal que é de 170 unidades de difração/área de incidência.

### 3.2.2.2 Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE)

As CTC e AE das amostras foram determinadas através do método de adsorção do azul de metileno, descrito em Ferreira *et al.* (1972). As etapas desse método são relatadas a seguir:

Inicialmente, pesa-se 0,5g de argila esmectita com granulometria inferior à malha da peneira nº 325 (0,044 mm), coloca-se em um becker de 500 mL e mistura-se com 300mL de água destilada.

Agita-se a suspensão e adiciona-se, gota a gota, a solução 1N de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> até o pH da suspensão atingir o valor de aproximadamente 9,0, a agitação deve continuar por 5min para homogeneizar a mistura. Após a homogeneização, adiciona-se solução de HCl 1N, para reduzir o pH da suspensão até 3,5. Nesta condição de pH, supõe-se que todo azul de metileno esteja na forma mononuclear e apresente os melhores resultados.

Em seguida, titula-se a suspensão de argila com a solução padrão de azul de metileno da seguinte maneira: o titulante, solução de azul de metileno, é adicionada de 2 em 2mL e, após cada adição, a suspensão da argila é agitada continuamente de 5 a 10min, em seguida, objetivando averiguar se o ponto de viragem foi alcançado, com uma baqueta de vidro, pinga-se uma gota da suspensão em papel de filtro Whatman nº 50. Esta operação é executada até que apareça uma coloração azulada ao redor do círculo formado pelas partículas de argila. Quando o anel azulado aparece, agita-se a suspensão por mais 15 min. e pinga-se nova gota no papel de filtro, se o anel azulado persistir, terá alcançado o ponto de viragem, se desaparecer, repete-se o procedimento descrito, agora adicionando apenas 0,5 mL, por vez, até que o anel azulado não mais desapareça.

Para calcular a CTC e AE das argilas determinadas pelo método de adsorção do azul de metileno, deve-se utilizar a seguinte fórmula:

$$CTC = \frac{V * C * 100}{\text{massa da amostra seca}} \quad (1)$$

$$AE = CTC * 7,8043 \quad (2)$$

onde: V = volume total (mL) e C = concentração (N) de azul de metileno.

Os resultados de CTC são apresentados em meq/100g de argila seca e os de AE em m<sup>2</sup>/g.

### **3.2.2.3 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)**

A análise química por fluorescência de raios X determina semi quantitativamente os elementos presentes na amostra. O método baseia-se na medição das intensidades dos raios X característico emitidos por estes elementos. Nesta pesquisa esta análise foi realizada no espectrômetro de fluorescência de raios X da marca EDX 720 da Shimadzu. Sobre a superfície da amostra, fração de argila com granulometria inferior a malha da peneira ABNT N° 200 (0,074mm), foi aplicado o feixe de raios X, posteriormente foi analisado os fluorescentes emitidos em equipamento.

### **3.2.2.4 Análise por difração de raios X (DRX)**

A análise por difração de raios X é utilizada para caracterização microestrutural de materiais cristalinos, através dela determina-se a estrutura atômica e molecular de um cristal. Nesta pesquisa a análise por difração de raios X foi realizada, utilizando-se equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A amostra, fração de argila com granulometria inferior a malha da peneira ABNT N° 200 (0,074mm), foi acondicionadas em porta amostra de Al, utilizou-se a radiação K $\alpha$  do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°; na faixa de 2° a 60°.

### **3.2.2.5 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG)**

As análises termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (DTA) são úteis para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e em quais temperaturas ocorrem às transformações endotérmicas e exotérmicas. As curvas térmicas foram obtidas através de um sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3000 da BP Engenharia Indústria e Comércio, com razão de aquecimento 12,5°C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na DTA foi o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) calcinado.



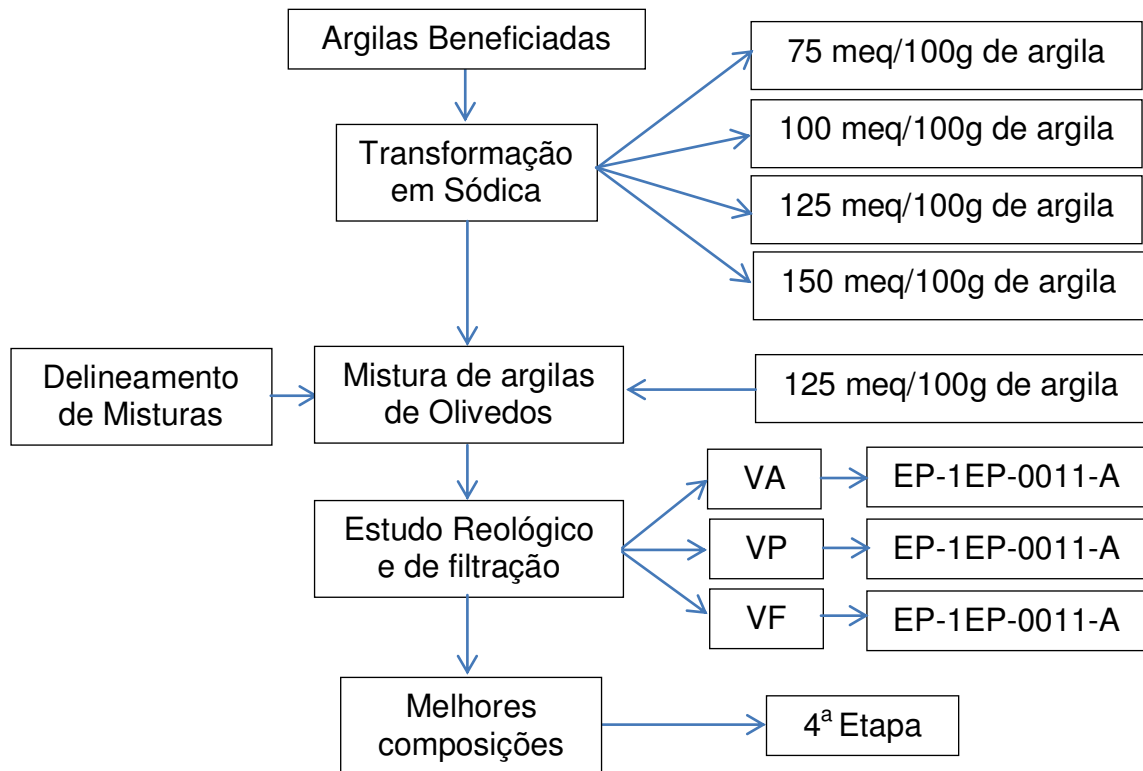


Figura 3.1(c) - Fluxograma das atividades executadas no projeto, 3ª etapa.

### 3.2.3 – Preparação das dispersões

Com o objetivo de transformar as argilas policatiônicas em sódicas utilizou-se o carbonato de sódio. A preparação das dispersões teve início com a aditivação das argilas naturais, com soluções concentrada de carbonato de sódio nas seguintes proporções: 75 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /100 g de argila seca; 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. Após aditivação as amostras ficaram em repouso durante 5 dias para, em seguida, serem preparadas as dispersões.

No preparo da dispersão foi adicionado 24,3g de argila em 500 mL de água destilada e misturado em agitador mecânico, da marca Hamilton Beach modelo N5000, durante 20 min em velocidade na faixa de 17.000 rpm. As dispersões ficaram em repouso por 24 h antes de efetuar as determinações dos parâmetros reológicos e de filtração.

Estes estudos preliminares indicaram que os melhores resultados para os parâmetros reológicos e de filtração das argilas utilizadas nesta pesquisa, foram àqueles referentes à proporção de 125 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /100g de argila seca.

A partir desta constatação e utilizando-se o delineamento de misturas foram estudadas varias composições de argilas extraídas de diferentes pontos de cada jazida. Os resultados dos parâmetros reológicos e de filtração foram utilizados para selecionar as melhores composições das argilas naturais, ou seja, aquelas que conferiram as dispersões os melhores resultados relativos aos parâmetros reológicos e de filtração foram denominadas M1 e M2.

A fim de melhorar os parâmetros reológicos e de filtração das amostras de Olivedos de modo a atingir os índices, estabelecidos pelas normas da PETROBRAS, estas amostras foram misturadas com as argilas de Boa Vista (Chocolate e Bofe), adotando-se o delineamento de mistura. As dispersões foram preparadas utilizando-se a mesma metodologia descrita anteriormente.

Para atender o mesmo propósito, ou seja, melhorar as propriedades reológicas e de filtração, as amostras de Olivedos foram aditivadas com o carboximetilcelulose (CMC) de alta e baixa viscosidade e foram aditivadas também com o óxido de magnésio e o cloreto de cálcio.

Após a aditivação com o CMC, as amostras permaneceram em repouso por 24 horas antes dos ensaios de VA, VP e VF e após a aditivação com óxido de magnésio e o cloreto de cálcio, o tempo de repouso foi de 7 dias antes destas determinações.

#### **3.2.4 – Misturas das argilas**

As misturas das argilas naturais foram formuladas empregando a modelagem experimental por delineamento de misturas (Rodrigues e Lemma, 2014). Para definir as composições foram utilizados o planejamento em rede simplex-lattice {4,2} totalizando quinze corridas experimentais e o planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado com pontos interiores, totalizando dez corridas experimentais. Estes experimentos foram executados de forma aleatória e com uma réplica, para cada tipo de planejamento.

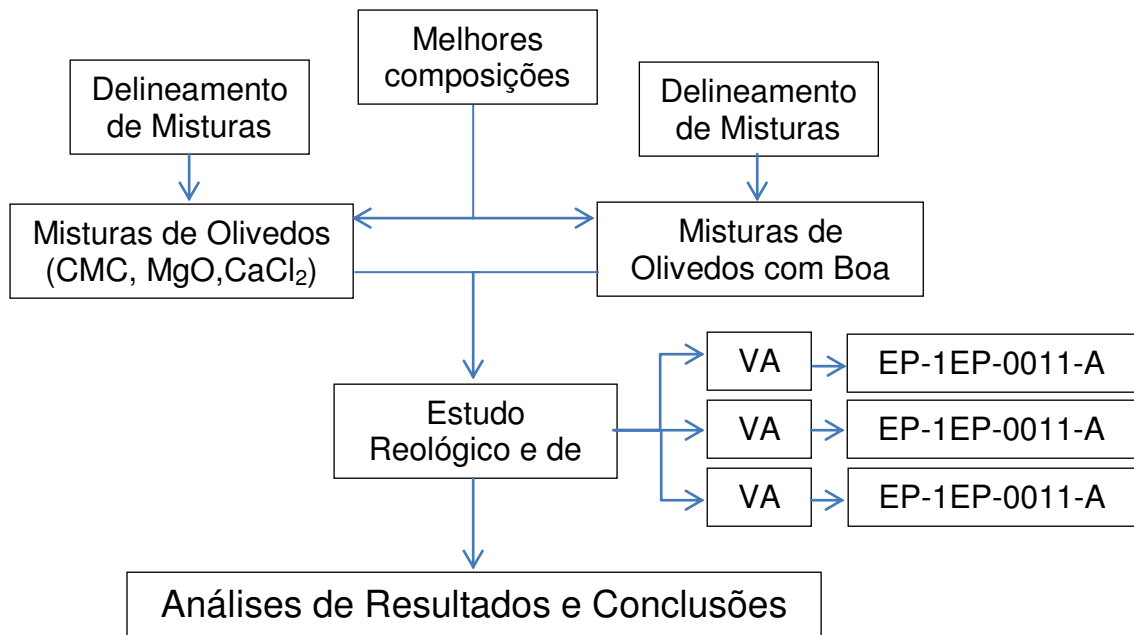


Figura 3.1(d) - Fluxograma das atividades executadas no projeto, 4ª etapa.

A Figura 3.2 ilustra o modelo referente ao planejamento simplex-lattice centroide  $\{3,2\}$  aumentado com pontos interiores. Como se trata de modelo, as amostras e os aditivos estão sendo designadas genericamente por A, B e C. Neste trabalho, este tipo de planejamento foi utilizado para definir as misturas da amostra de Olivedos com os aditivos CMC LW, CMC HW, MgO e  $\text{CaCl}_2$ .

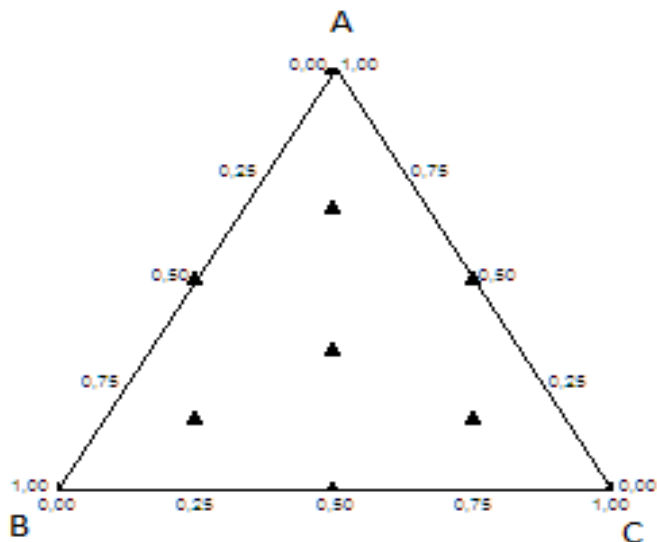


Figura 3.2 – Modelo do sistema ternário, mostrando o triângulo de matérias-primas genéricas A, B e C, o ponto centroide e os pontos interiores (Rodrigues e Lemma, 2014).

As designações A, B e C indicadas no modelo do triângulo das matérias-primas do sistema ternário, representado na Figura 3.2, serão substituídas conforme descrito na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Representação das designações genéricas para amostras de Olivedos quando aditivadas com CMC, MgO e CaCl<sub>2</sub>, respectivamente.

Designação Genérica	Olivedos aditivadas com CMC	Olivedos aditivadas com MgO e CaCl <sub>2</sub>
A	M	M
B	CMC LW	MgO
C	CMC HW	CaCl <sub>2</sub>

Legenda: M representará as amostras de Olivedos (100% M1), ou (100% M2), ou (50% M1 + 50% M2).

Na Tabela 3.3 estão indicadas as proporções das possíveis composições obtidas através do planejamento em rede simplex-lattice centróide {3,2} aumentado com pontos interiores, para as amostras de Olivedos aditivadas com CMC de alto e baixo peso molecular.

Tabela 3.3: Proporções dos componentes de composições obtidas através do planejamento em rede simplex-lattice centróide {3,2} aumentado com pontos interiores, para as amostras de Olivedos aditivadas com CMC de alto e de baixo peso molecular.

Composições	Proporções dos componentes %		
	M	CMC LW	CMC HW
1	100,00	0,00	0,00
2	98,00	2,00	0,00
3	98,00	0,00	2,00
4	99,00	1,00	0,00
5	99,00	0,00	1,00
6	98,00	1,00	1,00
7	99,34	0,33	0,33
8	98,34	1,33	0,33
9	98,34	0,33	1,33
10	98,66	0,67	0,67

Na Tabela 3.4 estão representadas as proporções das possíveis composições obtidas através do planejamento em rede simplex-lattice centróide {3,2} aumentado com pontos interiores, para as amostras de Olivedos aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>, respectivamente.

Tabela 3.4: Proporções dos componentes de composições obtidas através do planejamento em rede simplex-lattice centróide {3,2} aumentado com pontos interiores, para as amostras de Olivedos aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Composições	Proporções dos componentes %		
	M	MgO	CaCl <sub>2</sub>
11	100,00	0,00	0,00
12	97,50	2,50	0,00
13	97,50	0,00	2,50
14	98,75	1,25	0,00
15	98,75	0,00	1,25
16	97,50	1,25	1,25
17	99,16	0,42	0,42
18	97,91	1,67	0,42
19	97,91	0,42	1,67
20	98,34	0,83	0,83

Na Tabela 3.5 estão representadas as proporções de composições obtidas através do modelo de planejamento simplex centroide {4,2}, para as amostras de Olivedos misturadas com as argilas de Boa Vista. As melhores composições de Olivedos foram denominadas M1 e M2 e as amostras de Boa Vista foram designadas como M3 e M4 para as argilas chocolate e bofe, respectivamente.

Tabela 3.5: Proporções dos componentes de composições obtidas através do planejamento em rede simplex centróide {4,2} para as amostras de Olivedos e Boa Vista.

Composições	Proporção dos componentes %			
	M1	M2	M3	M4
21	100,00	0,00	0,00	0,00
22	0,00	100,00	0,00	0,00
23	0,00	0,00	100,00	0,00
24	0,00	0,00	0,00	100,00
25	50,00	50,00	0,00	0,00
26	50,00	0,00	50,00	0,00
27	50,00	0,00	0,00	50,00
28	0,00	50,00	50,00	0,00
29	0,00	50,00	0,00	50,00
30	0,00	0,00	50,00	50,00
31	33,33	33,33	33,33	0,00
32	33,33	33,33	0,00	33,33
33	33,33	0,00	33,33	33,33
34	0,00	33,33	33,33	33,33
35	25,00	25,00	25,00	25,00

### 3.2.5 – Determinação dos parâmetros reológicos e de filtração

As determinações dos parâmetros reológicos e de filtração foram realizadas conforme descrito a seguir:

As dispersões, após o período de repouso, foram agitadas a uma rotação de 17000 rpm, durante 5 min e em seguida o fluido foi colocado no copo do viscosímetro Fann modelo 35 A até o nível indicado. O copo foi posicionado na plataforma móvel e em seguida elevado até que o fluido atingisse a marca localizada na parte superior do rotor. Posteriormente, escolheu-se a rotação desejada e acionou-se o dispositivo para ligar o equipamento, esperou-se o valor da escala indicada no visor estabilizar, para efetuar a leitura da viscosidade. Na primeira medição, a rotação adotada foi a de 600 rpm e a leitura efetuada foi denominada de

$L_{600}$ . O valor de  $L_{600}$  dividido por 2 é a viscosidade aparente em cP. O mesmo procedimento foi adotado para a rotação de 300 rpm e a leitura efetuada foi denominada  $L_{300}$ . O resultado da operação  $L_{600}$  menos  $L_{300}$  é a viscosidade plástica em cP.

As propriedades reológicas de fluidos de perfuração determinadas através do viscosímetro Fann obedecem as seguintes equações gerais:

i) Viscosidade aparente

$$VA = 300 \frac{\theta}{N} (cP)$$

$$VA = 300 (L_{600} / 600) \Rightarrow VA = L_{600} / 2 (cP)$$

Onde  $VA$  é a viscosidade aparente dada em centipoise (cP),  $N$  é a velocidade de rotação do viscosímetro FANN e  $\theta$ , é a deflexão medida no viscosímetro a esta velocidade,  $L_{600}$  é a viscosidade medida a 600 rpm e  $L_{300}$  é a viscosidade medida a 300 rpm.

ii) Viscosidade plástica

$$VP = 300 \left( \frac{\theta_2 - \theta_1}{N_2 - N_1} \right) (cP)$$

$$VP = 300 [(L_{600} - L_{300}) / (600 - 300)] \Rightarrow VP = L_{600} - L_{300} (cP)$$

Onde  $VP$  é a viscosidade plástica dada em centipoise (cP)

Na determinação do volume de filtrado as dispersões foram agitadas a uma rotação de 17.000 rpm, durante 1 min e em seguida transferidas para o filtro prensa da marca FANN, onde permaneceram por 30 min a uma pressão de 100 psi. O líquido foi recolhido em um becker e em seguida utilizando-se uma proveta (+/- 0,2 mL) foi feita a medição do líquido recolhido. A quantidade de líquido recolhido representa o volume de filtrado em mL.



## Capítulo 4

### Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos dos ensaios de caracterização física, química, mineralógica e térmica realizados Nas argilas naturais, bem como as propriedades dos fluidos preparados a partir de argilas e/ou aditivos utilizados para o desenvolvimento desse trabalho de tese.

#### 4.1 Caracterização física, química, mineralógica e térmica

A Figura 4.1 ilustra as curvas da distribuição do tamanho de partículas das composições de argilas.

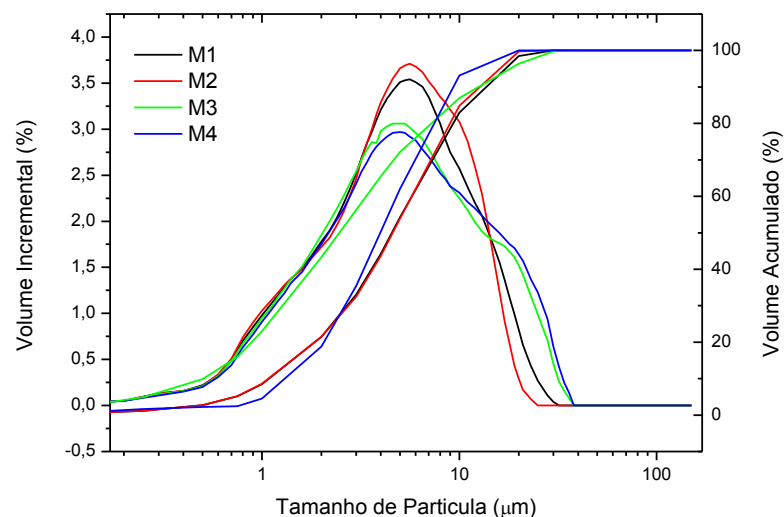


Figura 4.1: Distribuição granulométrica das amostras de argilas estudadas.

As curvas representadas na Figura 4.1 indicaram que as amostras M1 e M2 apresentaram comportamento unimodal e as amostras M3 e M4 apresentaram comportamento bimodal. Observou-se ainda que M3 é a que possui a maior fração de partículas com dimensões inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Constatou-se também que as amostras

M1, M2 e M3 apresentaram uma concentração maior de partículas com diâmetro entre 2 e 5 $\mu$ m e a amostra M4 maior concentração de partículas na faixa de 2 $\mu$ m a 20 $\mu$ m consistindo, em consequência, numa menor concentração de partículas na fração argila. Para massa acumulada de 50% as amostras apresentam diâmetro de partícula variando de 2,47 $\mu$ m (M3) a 4,86 $\mu$ m (M2).

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores da distribuição granulométrica das composições estudadas.

Tabela 4.1: Distribuição de tamanho de partículas das amostras de argilas estudadas.

<i>Amostra</i>	$x < 2\mu\text{m}$ (%)	$2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$ (%)	$x > 20\mu\text{m}$ (%)	<i>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</i> (%)
M1	21,39	73,22	5,39	6,75
M2	20,45	72,77	6,78	7,22
M3	43,30	53,06	3,64	4,63
M4	18,80	81,20	0,00	4,71

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 4.1, constatou-se que as amostras estudadas apresentaram fração argila, correspondente ao diâmetro abaixo de 2 $\mu$ m, entre 18-43% e diâmetro médio de partícula entre 4,63 - 7,22 $\mu$ m. Observou-se também que as composições M1 e M2, ambas de Olivedos apresentaram os maiores tamanhos de partículas com diâmetro médio de 6,75 $\mu$ m e 7,22 $\mu$ m, respectivamente, fato que, possivelmente, contribuiu para comprometer os parâmetros reológicos e de filtração das suspensões elaboradas com essas amostras.

Amostras de argilas com diâmetro médio maiores irão formar rebocos mais porosos, conseqüente o volume de filtrado será elevado, por outro lado, diâmetros médios maiores, possivelmente significa também, que estas amostras possuem quantidades de fração argila menores, fato que comprometerá a viscosidade aparente e a viscosidade plástica das dispersões. Esses resultados foram similares aos estudos de caracterização realizado por Pereira *et al.*, (2015) com as argilas bentoníticas do Município de Sossego, PB.

Na Tabela 4.2 estão apresentados os resultados da capacidade de troca de cátions, determinadas através do método de adsorção do azul de metileno, descrito em Ferreira, 1972, das amostras estudadas.

Tabela 4.2: Capacidade de troca de cátions das amostras de argilas estudadas.

	<b>CTC (meq/100g argila seca)</b>	<b>AE (m<sup>2</sup>/g)</b>
M1	68	530,69
M2	72	561,91
M3	88	686,78
M4	56	437,04

Legenda: CTC – Capacidade de troca de cátions e AE – Área específica.

Verificou-se, a partir dos valores apresentados na Tabela 4.2, que as amostras de Olivedos (M1 e M2) e a argila Bofe de Boa Vista (M4) apresentaram valores de CTC inferiores à faixa dos argilominerais do grupo das esmectitas 80 a 150meq/100g (Santos, 1992). A amostra Chocolate do Município de Boa Vista (M3), cuja CTC foi igual a 88meq/100g de argila seca, dentre as amostras estudadas, foi à única que apresentou capacidade de troca de cátions dentro da faixa estabelecida para o argilomineral esmectita. Esses resultados estão de acordo com a distribuição de tamanho de partículas da Tabela 4.1. A baixa capacidade de troca de cátions das amostras M1, M2 e M4 poderá estar associada à baixa quantidade de argilomineral esmectítico (Souza Santos, 1992; Pereira *et al.*,2015).

Em relação aos valores correspondentes à área específica constatou-se que as amostras de Olivedos (M1 e M2) e a argila Bofe de Boa Vista (M4) foram as que apresentaram os menores valores de AE, em relação à amostra Chocolate (M3) de Boa Vista, estes valores foram respectivamente iguais a 530,69; 561,91 e 437,04 m<sup>2</sup>/g. A capacidade de troca de cátions é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que a natureza dos cátions trocáveis influencia nas propriedades físicas, químicas e tecnológicas das argilas.

A baixa área específica das amostras de Olivedos em relação à amostra M3 de Boa Vista, poderá estar associada a grande quantidade de impurezas destas amostras e, provavelmente afetarão as propriedades reológicas e de filtração das dispersões utilizadas como fluidos de perfuração de poços de petróleo. As argilas bentoníticas são hidrofílicas, as folhas da montmorilonita adsorvendo água e essa adsorção é mais pronunciada nas bentonitas sódicas. A diminuição da CTC reduzirá a capacidade de inchamento da argila, haverá, portanto, uma maior disponibilidade de água livre e em consequência uma redução na viscosidade da dispersão. Os resultados de CTC e AE das amostras M1, M2 e M4 foram similares aos determinados por SILVA *et al.* (2015), em argilas do município de Sossego, PB.

Na Tabela 4.3, estão contidas as composições químicas das amostras de argilas estudadas: M1, M2, M3, M4.

Tabela 4.3: Composição química das amostras de argilas estudadas.

Amostra \ Óxidos	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Outros	PR
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	Óxidos (%)	(%)
M1	51,12	22,26	3,30	4,61	3,77	0,65	0,92	13,36
M2	50,71	21,72	3,36	4,58	3,81	0,62	1,03	14,00
M3	55,42	18,11	3,24	8,69	2,38	1,00	2,19	8,97
M4	67,54	14,07	2,14	6,76	0,33	0,53	0,47	8,16

PR – Perda ao Rubro.

Os resultados apresentados na Tabela 4.3 indicaram que os teores de óxido de silício das amostras variaram entre 50,71% (M1) e 67,54% (M4). Estes teores são originários do silício presente na camada tetraédrica do argilominerais, como também dos minerais acessórios, sílica livre, mica e feldspato. Em relação aos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os valores variaram entre 14,07% para amostra M4 e 22,26% para a amostra M1, estes teores são provenientes da camada octaédrica do argilomineral e dos minerais acessórios como mica e feldspato.

Os teores de MgO variaram entre 2,14% (M4) a 3,36% (M2), provavelmente da camada octaédrica da esmectita ou da dolomita ou do carbonato de cálcio.

Os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras variaram de 4,58% (M2) a 8,69% (M3). Os teores elevados nas amostras são oriundos da camada octaédrica do argilomineral montmorilonita e possíveis minerais acessórios como a hematita, goetita e ilmenita. Estes teores são similares a valores obtidos em estudos de argilas bentoníticas do Estado da Paraíba (Pereira *et al.*, 2015; Silva, 2015).

Para os teores de CaO os valores variaram entre 0,33% (M4) a 3,81% (M2), provavelmente relacionado a presença do mineral acessório calcita ou dolomita.

A perda ao rubro corresponde ao somatório da perda dos seguintes componentes: água livre e adsorvida, água coordenadas, intercalada entre as camadas e hidroxilas presente nos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos existentes na argila. Através dos resultados apresentados na Tabela 4.3 concluiu-se que os teores deste parâmetro variaram entre 8,16% (M4) a 14,00% (M2).

Os resultados encontrados nesta pesquisa foram similares aos valores encontrados por Menezes *et al.*, (2009); Pereira *et al.*, (2015) e Silva *et al.*, (2015), nos estudos preliminares sobre as argilas do Município de Cubati, PB e Sossego, PB.

A Figura 4.2 ilustra as curvas de DRX das amostras de argilas estudadas na forma natural e aditivada com etilenoglicol.

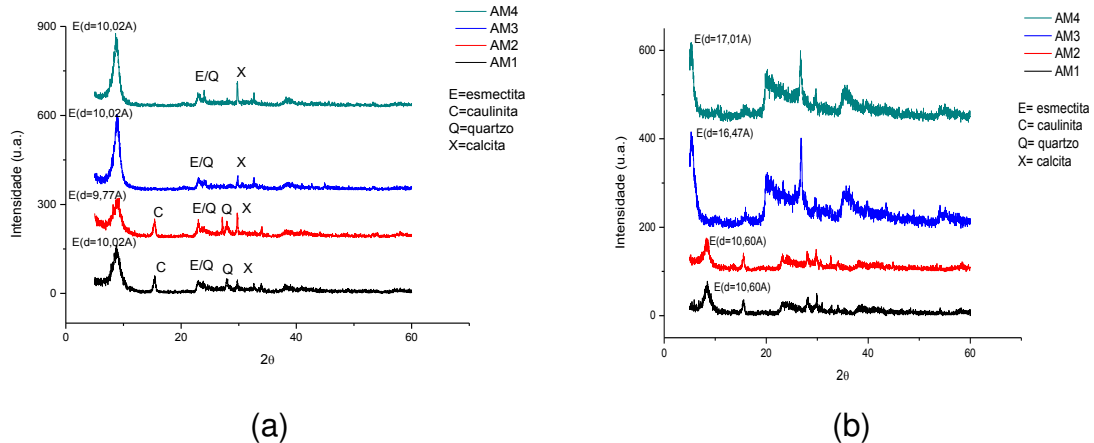


Figura 4.2: DRX das amostras de argilas estudadas, (a) sem e (b) com etilenoglicol.

A análise das curvas de DRX, Figura 4.2, permitiu concluir que todas as amostras estudadas indicaram à presença do argilomineral esmectítico (JCPDS 29-1497), caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 10,11Å, 10,51Å, 5,73Å e 3,87Å; a presença do argilomineral caulínítico (JCPDS 14-0164), caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 5,73Å, 3,85Å e 3,19Å; a presença de minerais acessórios como o quartzo (JCPDS 46-1045), caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 3,0Å, 2,99Å e 3,71Å; e a presença da calcita (JCPDS 05-0586), caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 2,98Å.

A expansão das camadas interplanares basais, após adição do etilenoglicol (Figura 4.2(b)), demonstraram que as argilas estudadas pertencem ao grupo das esmectitas. A expansão das camadas interplanares basais ocorreu porque o etilenoglicol penetra nas camadas interplanares do argilomineral montmorilonita. A partir da análise das curvas de DRX, constatou-se ainda que as amostras estudadas são semelhantes as amostras de Cubati (Menezes *et al.*, 2009), aos estudos de Souza Santos (1992) realizado com argilas esmectíticas da região de Boa Vista, bem como aos estudos realizados com amostras de municípios circunvizinhos a

exemplo de Pedra Lavrada, Cubatí e Sossego (Silva *et al.*, 2015), e Sossego (Pereira *et al.*, 2014).

As Figuras 4.3 e 4.4 ilustram as curvas de análises termogravimétricas (ATG) e térmicas diferenciais (ATD) das amostras de argilas estudadas.

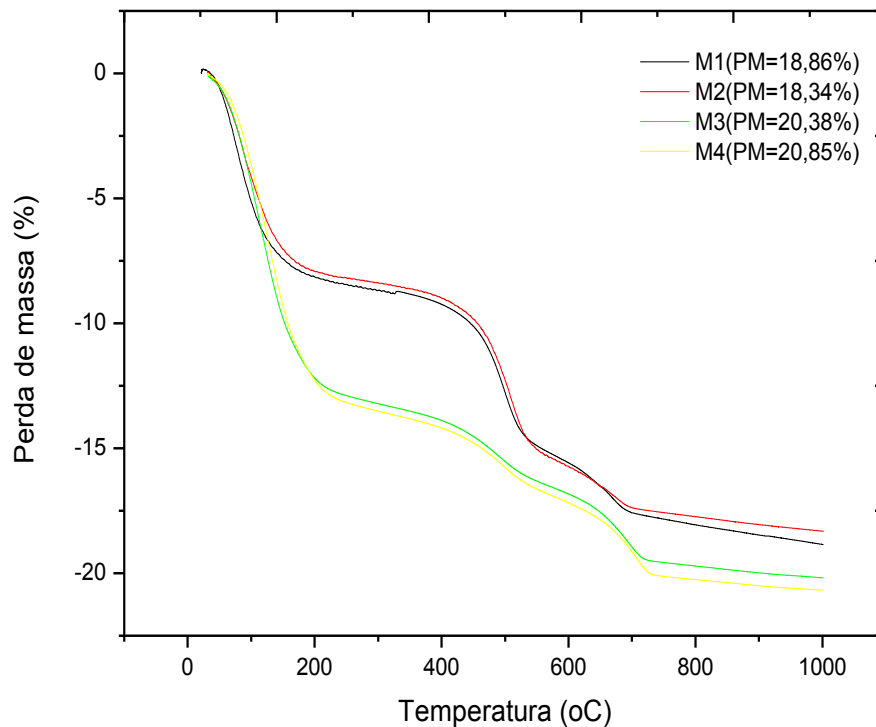


Figura 4.3: ATG das amostras de argilas estudadas.

Legenda: M1 e M2 amostras de Olivedos, M3 argila Chocolate e M4 argila Bofe, ambas de Boa Vista.

As curvas termogravimétricas das amostras em estudo (Figura 4.3) indicaram perda total de massa, variando entre 17-21%, correspondente às perdas de água, de matéria orgânica, hidroxilas e carbonatos. A primeira perda ocorreu a aproximadamente a temperatura de 140<sup>o</sup>C, correspondente a água livre e adsorvida, a segunda a aproximadamente 570<sup>o</sup>C, correspondente a perda da matéria orgânica e a terceira a aproximadamente 780<sup>o</sup>C, correspondente a perda do carbonato. Observou-se também que as amostras de Olivedos tiveram uma perda de massa inferior aquelas das ocorrências de Boa Vista. Constatou-se ainda que esses termogramas são similares aos determinados por Souza Santos (1992); Silva *et al.*, (2015) e Pereira *et al.*, (2015).

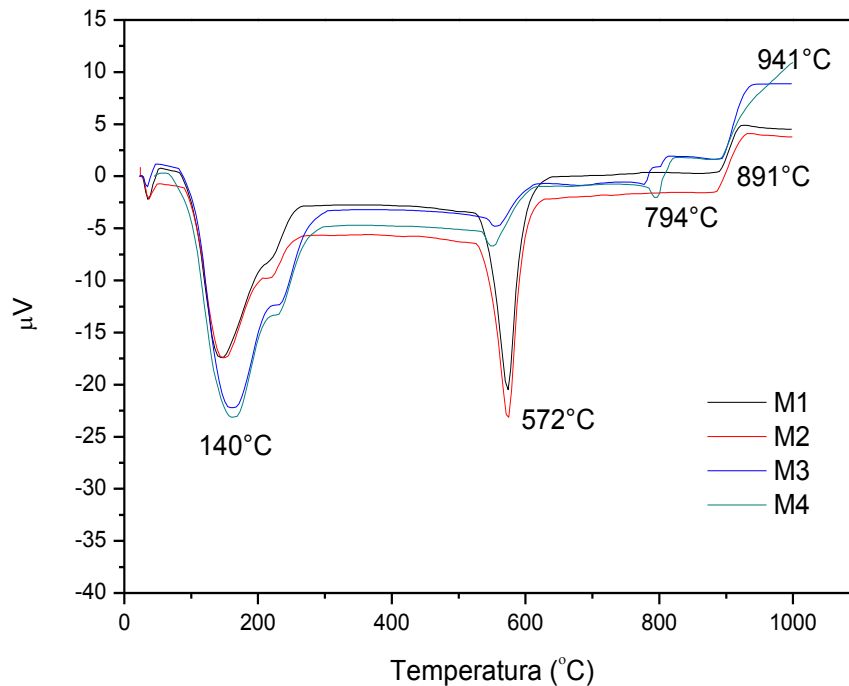


Figura 4.4: ATD das amostras de argilas estudadas.

Legenda: M1 e M2 amostras de Olivedos, M3 argila Chocolate e M4 argila Bofe, ambas de Boa Vista.

As curvas dos termogramas das amostras estudadas (Figura 4.4) apresentaram as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico a aproximadamente 140°C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida; um deslocamento a aproximadamente 160°C, característico da presença de água intercalada entre as camadas; pico endotérmico em torno de 572°C caracterizando a desidroxilação da folha octaédrica da esmectita e caulinita. Para as amostras das argilas M1 e M2 observou-se também um pico endotérmico em aproximadamente 794°C possivelmente relacionado à presença do carbonato de magnésio. Verificou-se ainda uma mudança de linha entre 891°C e 941°C característica da presença de quartzo na argila.

A análise das curvas de ATD permitiu concluir que os resultados estão de acordo com a composição química das amostras apresentados na Tabela 4.3. Comparando os resultados dos termogramas com os valores encontrados por SILVA *et al.* (2013), para as argilas de Pedra Lavrada, PB, por Menezes *et al.* (2009), para argilas de Cubatí, PB, e por Pereira *et al.* (2014) e (2015), para as argilas de Sossego, PB, observou-se que são similares, evidenciando um comportamento típico das argilas bentoníticas.

## 4.2. Propriedades dos fluidos preparados com as amostras de Olivedos e Boa Vista

Neste item são apresentados, analisados e discutidos os resultados dos ensaios relativos aos parâmetros reológicos [viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP) ] e de filtração [volume de filtrado (VF)], referentes as dispersões preparadas com as composições das argilas de Olivedos e Boa Vista. Os resultados serão analisados utilizando análise estatística, superfícies de respostas 3 D, sobreposição das curvas de níveis e gráficos transversais à superfície de resposta.

Na Tabela 4.4 estão indicados os parâmetros reológicos e de filtração das dispersões preparadas com as diferentes proporções dos componentes M1, M2, M3 e M4 estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {4,2}.

Tabela 4.4: Parâmetros reológicos e de filtração de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M3 e M4 de Boa Vista.

Composição	Proporção dos Componentes (%)				Parâmetros Reológicos e de Filtração					
	M1	M2	M3	M4	Ensaio			Repetições		
					VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	100,00	0,00	0,00	0,00	19,75	1,00	30,00	17,00	2,00	30,00
2	0,00	100,00	0,00	0,00	13,00	3,00	28,00	16,50	2,00	27,50
3	0,00	0,00	100,00	0,00	62,25	3,00	18,00	57,00	3,00	18,00
4	0,00	0,00	0,00	100,00	5,00	3,00	18,00	5,50	3,00	18,00
5	50,00	50,00	0,00	0,00	15,75	2,50	27,00	16,00	1,00	25,00
6	50,00	0,00	50,00	0,00	43,50	2,50	25,00	37,00	1,50	24,50
7	50,00	0,00	0,00	50,00	9,00	4,00	24,00	10,00	3,00	23,00
8	0,00	50,00	50,00	0,00	36,00	3,00	25,00	36,50	3,00	25,00
9	0,00	50,00	0,00	50,00	8,00	3,50	23,00	9,00	4,00	23,00
10	0,00	0,00	50,00	50,00	16,50	5,00	18,00	20,00	5,00	18,00
11	33,33	33,33	33,33	0,00	28,00	3,50	27,00	29,00	2,00	27,00
12	33,33	33,33	0,00	33,33	9,75	3,00	26,00	9,00	3,00	26,00
13	33,33	0,00	33,33	33,33	14,50	4,00	18,00	15,50	4,00	18,00
14	0,00	33,33	33,33	33,33	14,00	3,50	18,00	14,50	4,00	18,00
15	25,00	25,00	25,00	25,00	14,00	2,00	24,00	15,40	2,50	25,50
Especificações EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011)					VA ≥ 15cP		VP ≥ 4cP		VF ≤ 18 mL	



Os dados apresentados na Tabela 4.4 demonstraram que os parâmetros reológicos e de filtração das amostras de Olivedos, tanto M1 como M2, melhoraram quando misturadas com a argila M3 (composição 6 e 8), notadamente a viscosidade aparente. Algumas composições, inclusive, atingiram os índices de VA, VP e VF, estabelecidos pela norma EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011). O aumento das propriedades reológicas e a redução do volume de filtrado pode ser atribuído ao percentual da fração argila ( $x < 2\mu\text{m}$ ), Tabela 4.1, e a maior área específica (Tabela 4.2) da amostra M3.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores dos principais parâmetros estatísticos para o modelo linear, quadrático e cúbico especial, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF (Tabela 4.4), referente às composições das argilas de Olivedos e Boa Vista. Como os valores de VA, VP e VF destas amostras, foram obtidos em duplicatas, assim foi possível avaliar a adequação dos modelos fazendo os testes para falta de ajuste, adotando-se os modelos abaixo relacionados. Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 4.6.

A análise concomitante das Tabelas (4.5 e 4.6) permitiu que se escolhesse o modelo estatístico mais adequado para cada um dos parâmetros.

Tabela 4.5: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições das amostras das argilas de Olivedos e Boa Vista.

Variáveis	Modelo	Teste $F_{\text{cal}}$	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$	Valor-p	$R^2$
VA	Linear	62,641	21,020	0,000	0,878
VA	Quadrático	98,992	41,420	0,000	0,978
<b>VA</b>	<b>Cúbico especial</b>	<b>133,829</b>	<b>55,762</b>	<b>0,000</b>	<b>0,991</b>
VP	Linear	7,408	2,486	0,001	0,461
<b>VP</b>	<b>Quadrático</b>	<b>5,655</b>	<b>2,366</b>	<b>0,001</b>	<b>0,718</b>
VP	Cúbico especial	4,393	1,830	0,003	0,781
VF	Linear	30,230	10,144	0,000	0,815
VF	Quadrático	13,241	5,540	0,000	0,856
<b>VF</b>	<b>Cúbico especial</b>	<b>36,748</b>	<b>15,312</b>	<b>0,000</b>	<b>0,968</b>

Legenda:  $F_{\text{cal}}$  é o teste F (teste de Fisher) calculado,  $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$  é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado, valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância e  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

A análise dos resultados indicados nas Tabelas 4.5 e 4.6, por intermédio do valor-p, do coeficiente de correlação  $R^2$  e da relação  $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$ , indicou que o modelo estatístico que melhor se ajusta para os parâmetros VA e VF é o cúbico especial e para VP é o quadrático. Assim, estes modelos foram utilizados para obtenção das

equações matemática de correlação, das superfícies de resposta 3 D, das curvas de níveis, dos gráficos transversais à superfície de resposta e dos parâmetros estatísticos.

Tabela 4.6: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativo à falta de ajuste, de composições das amostras das argilas de Olivedos e Boa Vista.

Variáveis	Modelo	Teste $F_{cal}$ para falta de ajuste	$F_{cal}/F_{tab}$	Valor-p
VA	Linear	17,141	6,829	0,000
VA	Quadrático	4,354	1,501	0,012
<b>VA</b>	<b>Cúbico especial</b>	<b>0,262</b>	<b>0,058</b>	<b>0,616</b>
VP	Linear	3,205	1,277	0,019
<b>VP</b>	<b>Quadrático</b>	<b>2,259</b>	<b>0,779</b>	<b>0,102</b>
VP	Cúbico especial	5,402	1,190	0,035
VF	Linear	30,161	12,016	0,000
VF	Quadrático	50,933	17,563	0,000
<b>VF</b>	<b>Cúbico especial</b>	<b>45,809</b>	<b>10,090</b>	<b>0,000</b>

Legenda:  $F_{cal}$  é o teste F (teste Fisher) calculado,  $F_{cal}/F_{tab}$  é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado e o valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância.

Os valores de  $R^2$  para o modelo escolhido como o mais adequado, demonstraram que esses estão muito bem ajustados para os parâmetros VA e VF, tendo em vista que os valores do coeficiente de correlação são respectivamente iguais a 0,991 e 0,968.

A análise do valor-p na Tabela 4.5, para o modelo escolhido, demonstrou que são estatisticamente significativos ao nível estipulado (valor  $p \leq$  nível de significância) para todos os parâmetros reológicos VA e VP e de filtração VF.

A significância do modelo também pode ser avaliada comparando-se os valores do teste F. Se F calculado for maior que o F tabelado na distribuição de Fischer-Snedecor, o modelo é significativo. Uma regressão na qual o valor da razão entre o F calculado e o F tabelado for, no mínimo, cinco vezes maior que o valor do F tabelado, o modelo não é apenas estatisticamente significativo, mas também preditivo. Para o modelo adotado, a Tabela 4.5 indica que, para os parâmetros VA e VF o modelo é estatisticamente significativo e preditivo.

Da análise do valor-p na Tabela 4.6, constatou-se que, para os parâmetros VA e VP a falta de ajuste não é estatisticamente significativa ao nível estipulado (valor  $p \geq$  nível de significância), indicando que para estas amostras não houve uma

variabilidade significativa entre os valores dos parâmetros obtidos nos ensaios e nas suas réplicas.

Fato semelhante não ocorre em relação à VF, para este parâmetro o valor-p indica que o modelo é estatisticamente significativo para falta de ajuste, comportamento próprio de algumas dispersões que apresentam grande variação dos parâmetros reológicos e de filtração no estado floculado-gel.

Os valores do Teste  $F_{cal}$  e a relação  $F_{cal}/F_{tab}$ , também, revelam que o modelo não é estatisticamente significativo para a falta de ajuste, apenas para os parâmetros VA e VP.

A partir dos resultados obtidos com réplicas foi possível gerar equações de regressão, correlacionando as proporções mássicas das argilas com os parâmetros VA, VP e VF.

Nas equações de regressão em que os componentes e/ou as composições apresentaram coeficientes maiores que zero, indicou que estes interagiram sinergicamente com aquele parâmetro e contribuíram, portanto, para elevar estes valores, aqueles em que os coeficientes foram menores que zero indicou que interagiram antagonicamente e contribuíram para diminuir os valores deste parâmetro.

Os modelos matemáticos correlacionando os valores de VA, VP e VF com as proporções das amostras de argilas de Olivedos (M1, M2) e de Boa Vista (M3 e M4), estão apresentados na Tabela 4.7.

Os termos da equação de VA demonstraram que as amostras individuais M1\*, M2\*, M3\* e M4\*, bem como as composições M3M4\*, M1M3M4\* e M2M3M4\*, foram estatisticamente significativas. Os coeficientes evidenciaram que as amostras individuais interagiram sinergicamente com a viscosidade aparente e a amostra M3 foi a que mais contribuiu para aumentar este parâmetro. As partículas coloidais (fração argila) são as principais responsáveis pelas propriedades de filtração e viscosidade das argilas. Assim sendo, o aumento da viscosidade aparente provocado pela amostra M3, provavelmente, está associado a maior quantidade da fração argila (Tabela 4.1) desta amostra. As composições M3M4\*, M1M3M4\* e M2M3M4\* interagiram antagonicamente, indicando que a associação das amostras M1, M2 e M4 com a amostra M3 tem um efeito deletério sobre este parâmetro, isso por que a quantidade de M3 diminui.

Tabela 4.7: Equações matemáticas de correlação de composições das amostras de Olivedos e Boa Vista.

Parâmetros	Equações
VA	$VA = 18,05 M1^* + 13,97 M2^* + 59,86 M3^* + 4,11 M4^* - 55,30 M3M4^* - 159,70 M1M3M4^* - 143,20 M2M3M4^*.$
VP	$VP = 1,35 M1^* + 2,48 M2^* + 3,01 M3^* + 3,13 M4^* + 4,30 M1M4^* + 6,79 M3M4^*.$
VF	$VF = 29,93 M1^* + 27,78 M2^* + 18,24 M3^* + 17,74 M4^* - 12,37 M1M2^* + 7,05 M2M3^* + 81,96 M1M2M3^* + 80,46 M1M2M4^* - 84,05 M1M3M4^* - 85,77 M2M3M4^*.$

Legenda: nestas equações M1 e M2 representam as amostras de argilas de Olivedos e M3 e M4 as amostras das argilas de Boa Vista. Os termos representados são estatisticamente significativos ao nível de 95,0 % de confiança.

A análise dos termos representados na equação de VP permitiu concluir que as amostras individuais M1\*, M2\*, M3\* e M4\*, bem como as composições M1M4\* e M3M4\* são estatisticamente significativas e todas interagem sinergicamente. Os coeficientes da equação demonstraram também que, individualmente, quem mais contribuiu para aumentar a viscosidade plástica foi a amostra M4, porém, quando esta amostra em associação com a amostra M3 à ação sinérgica sobre este parâmetro foi mais acentuada.

Os termos da equação de VF indicaram que foram estatisticamente significativas as amostras individuais M1\*, M2\*, M3\* e M4\*, bem como as composições M1M2\*, M2M3\*, M1M2M3\*, M1M2M4\*, M1M3M4\* e M2M3M4\*. Os coeficientes nela representados demonstraram que as amostras individuais e as combinações M2M3\*, M1M2M3\*, M1M2M4\*, interagiram sinergicamente e as combinações M1M2\*, M1M3M4\* e M2M3M4\*, interagiram antagonicamente. Estes coeficientes evidenciaram também que as composições M1M3M4\* e M2M3M4\* foram as que atuaram de forma mais efetiva para reduzir o volume de filtrado. A permeabilidade do reboco depende da distribuição do tamanho e das condições eletroquímicas das partículas da dispersão, geralmente, quanto menor o tamanho das partículas menor a permeabilidade e maior a redução do filtrado. As amostras de M1 e M2 de Olivedos, por possuírem um alto teor de impureza (Tabela 4.3),

provavelmente contribuíram para aumentar VF, visto que estes materiais acessório interferem no empacotamento das partículas na formação do bolo de filtrado.

Nas Figuras 4.5 (a), (b), (c) estão representadas, respectivamente, as superfícies de resposta 3 D, relativas à VA, para as amostras M1 e M2 (Olivedos) e M3 e M4 (Boa Vista).

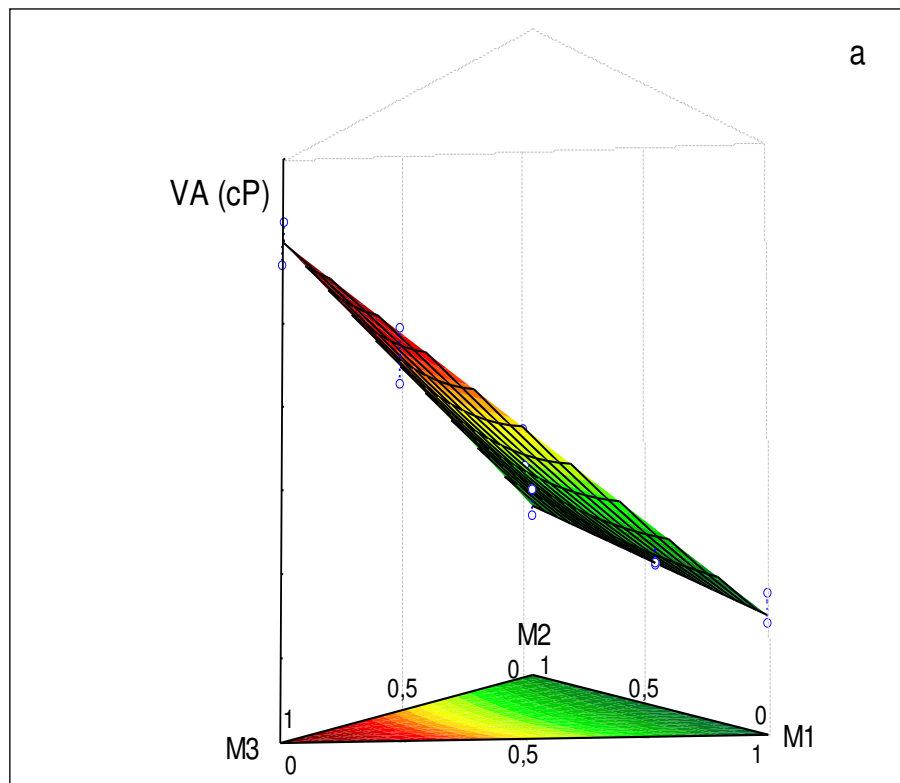


Figura 4.5 (a): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VA, calculadas a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M3 de Boa Vista.

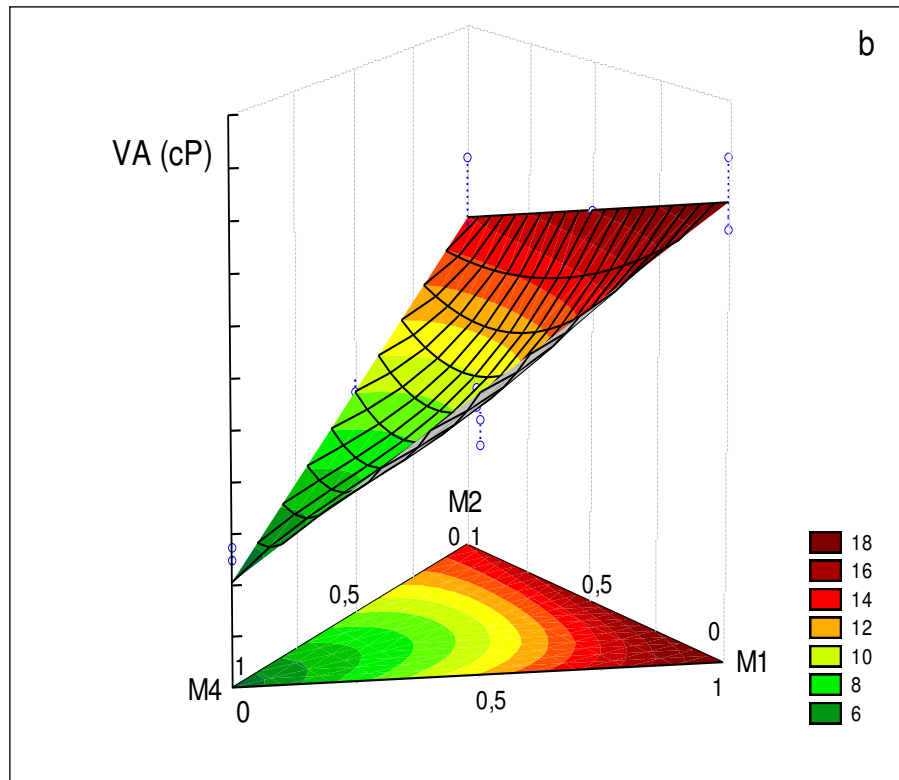


Figura 4.5 (b): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VA, calculadas a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M4 de Boa Vista.

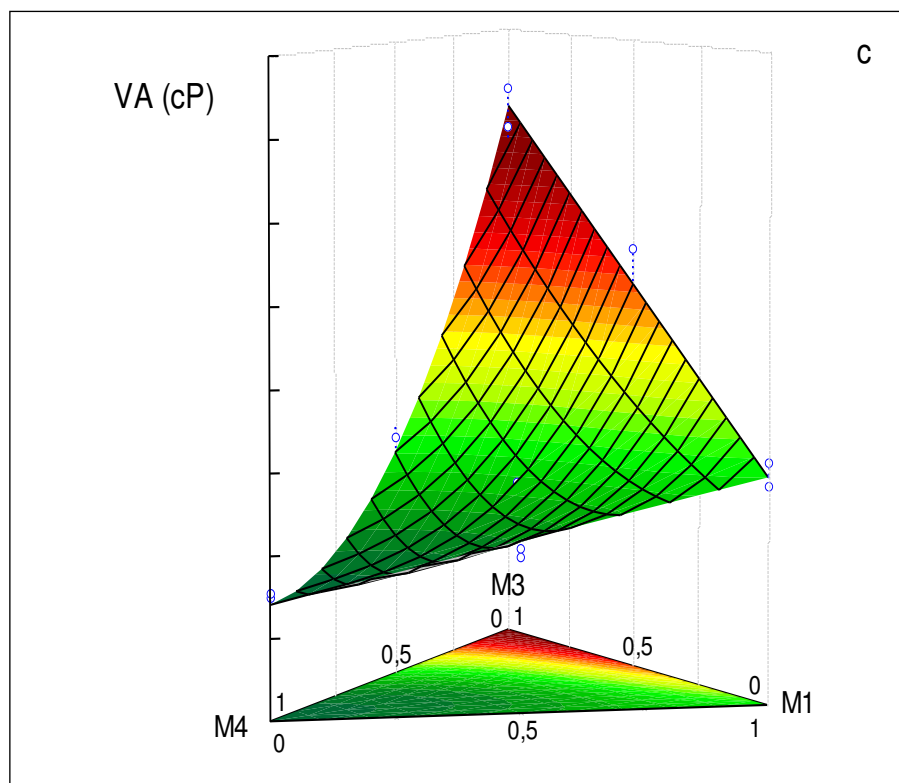


Figura 4.5 (c): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VA, calculadas a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M1 de Olivedos e M3 e M4 de Boa Vista.

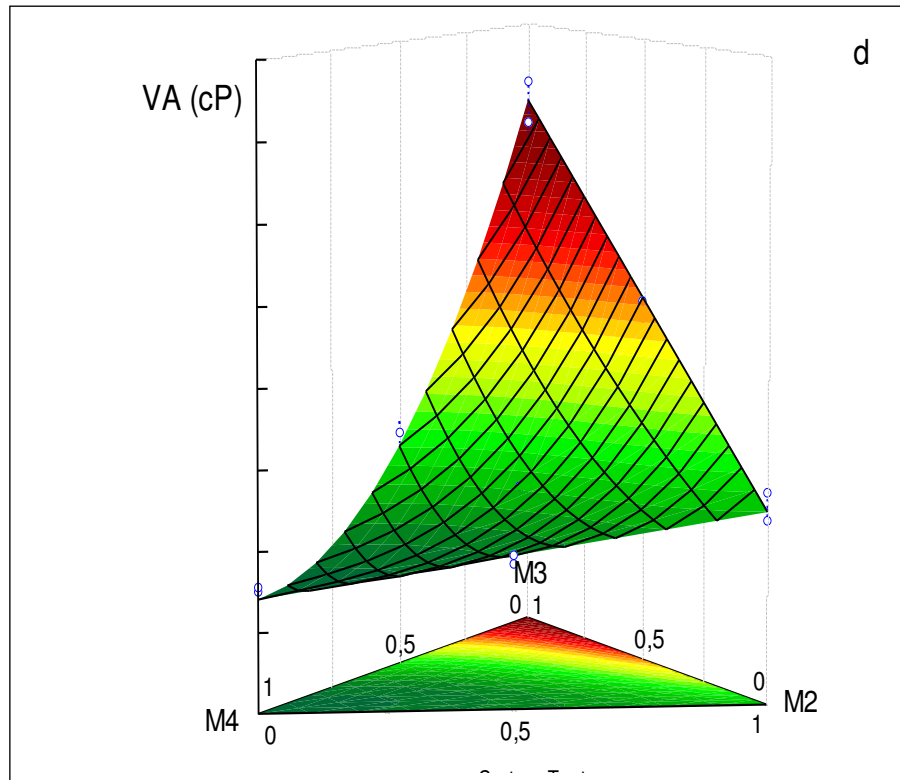


Figura 4.5 (d): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VA, calculadas a partir do modelo cúbico especial, de composições das amostras M2 de Olivedos e M3 e M4 de Boa Vista.

A análise das Figuras 4.5 (a), (b), (c) e (d), permitiu concluir que VA aumenta com a quantidade da amostra M3, enquanto que a amostra M4 contribuiu para diminuição deste parâmetro. Quando a quantidade de M3 é considerada igual à zero (Figura 4.5 b), o aumento deste parâmetro é determinado pelas amostras M1 e M2, contudo o valor foi inferior aquele obtido com a amostra M3.

As Figuras 4.6 (a), (b), (c) e (d) estão representadas, respectivamente, as superfícies de resposta 3 D, relativas à VP, para as amostras M1 e M2 (Olivedos) e M3 e M4 (Boa Vista).

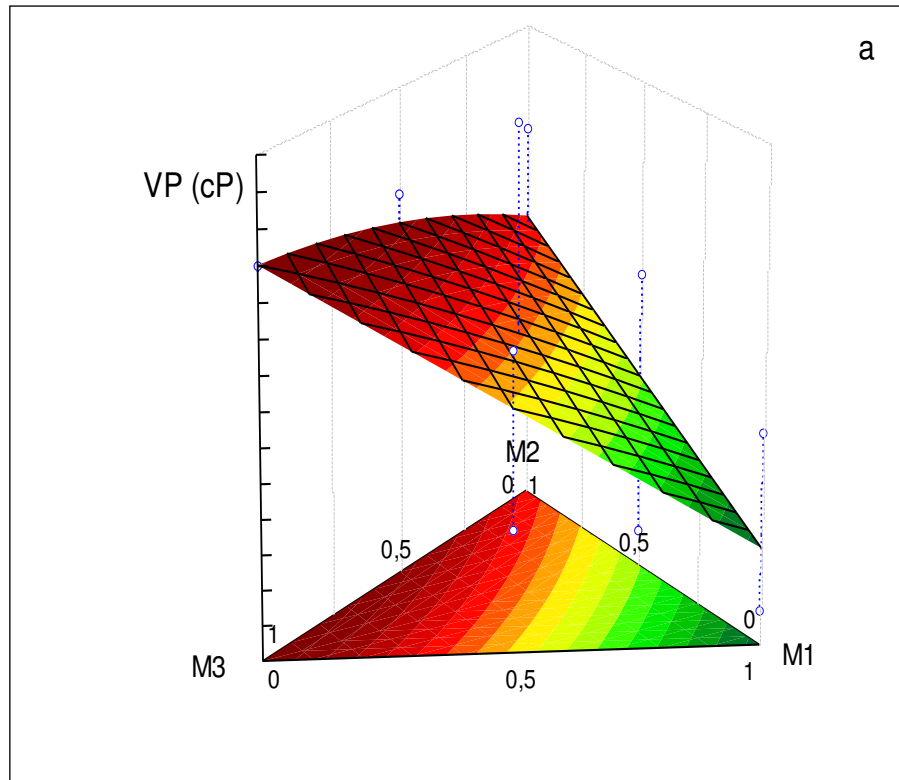


Figura 4.6 (a): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VP, calculadas a partir do modelo quadrático, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M3 e de Boa Vista.

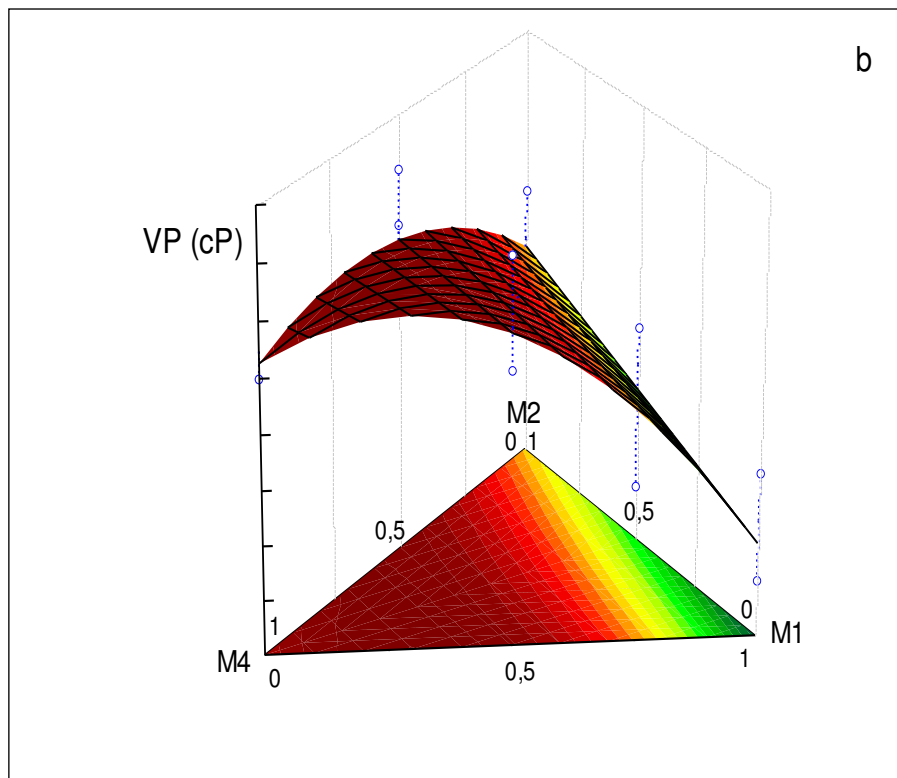


Figura 4.6 (b): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VP, calculadas a partir do modelo quadrático, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M4 e de Boa Vista.



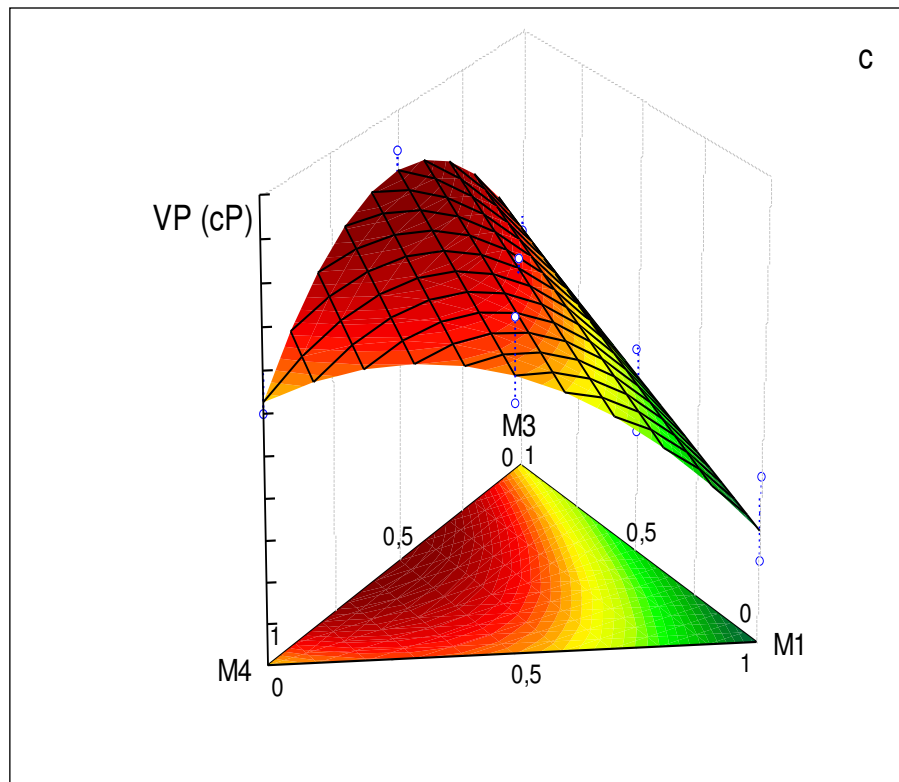


Figura 4.6 (c): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VP, calculadas a partir do modelo quadrático, de composições das amostras M1 de Olivedos M3 e M4 e de Boa Vista.

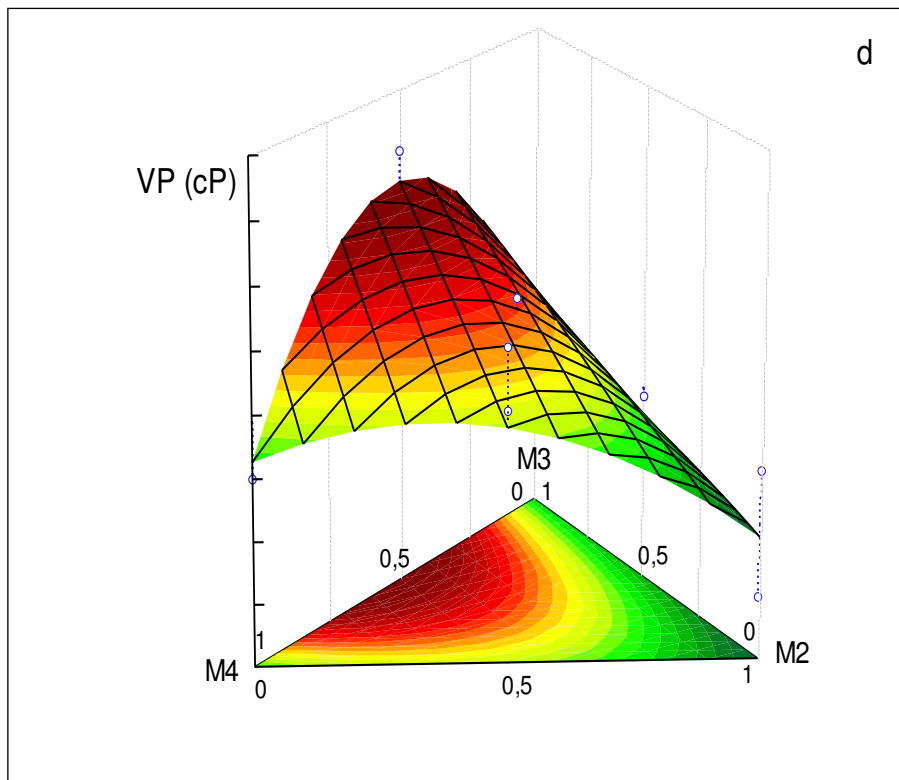


Figura 4.6 (d): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VP, calculadas a partir do modelo quadrático, de composições das amostras M2 de Olivedos M3 e M4 e de Boa Vista.

A análise das Figuras 4.6 (a), (b), (c) e (d) evidenciou que as amostras M1 e M2 contribuíram para reduzir VP. A presença simultânea das duas amostras, Figura 4.6 (a) e (b), não se observou valores de VP dentro dos parâmetros estabelecidos pelas normas da PETROBRAS (EP-1EP-0011-A). As amostras M3 e principalmente M4 aumenta os valores deste parâmetro. Valores superiores àqueles estabelecidos pelas normas da PETROBRAS foram obtidos quando a quantidade de um dos componentes M1 ou M2 foi considerada igual à zero, Figura 4.6 (c) e (d).

Nas Figuras 4.7 (a), (b), (c) e (d) estão representadas, respectivamente, as superfícies de resposta 3 D, relativas à VF, para as amostras M1 e M2 (Olivedos) e M3 e M4 (Boa Vista).

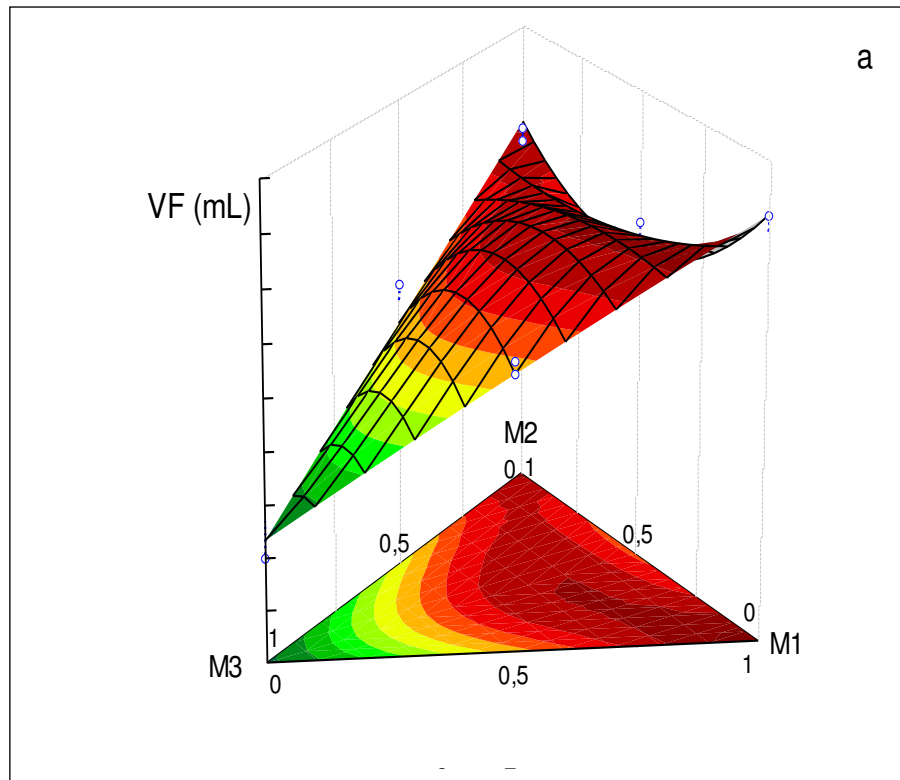


Figura 4.7 (a): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VF, calculadas a partir do cúbico especial, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M3 de Boa Vista.

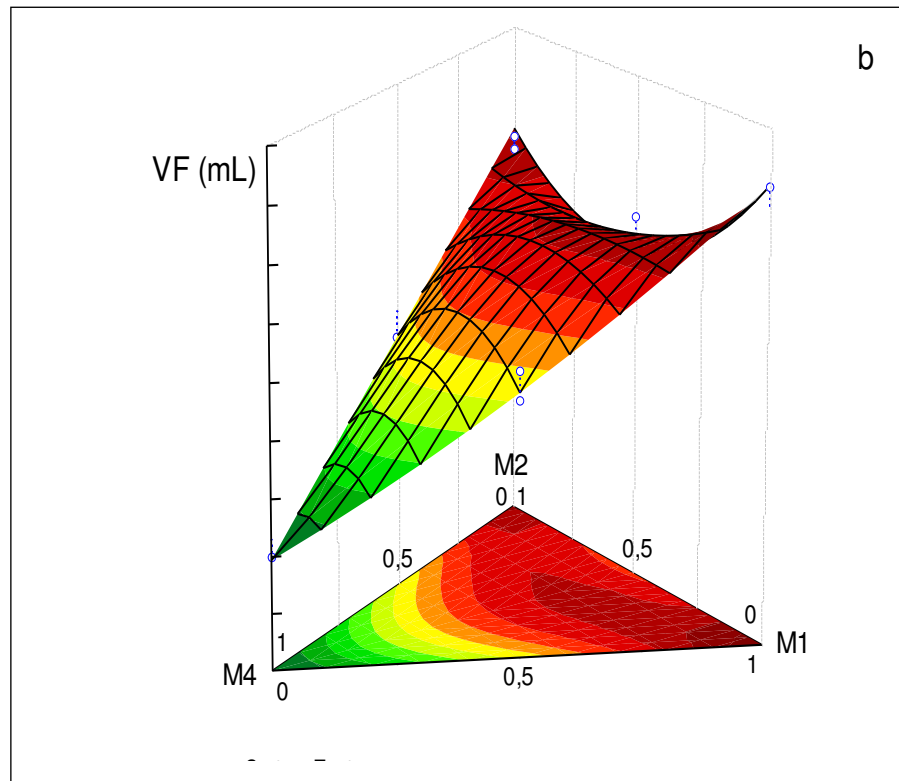


Figura 4.7 (b): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VF, calculadas a partir do cúbico especial, de composições das amostras M1 e M2 de Olivedos e M4 de Boa Vista.

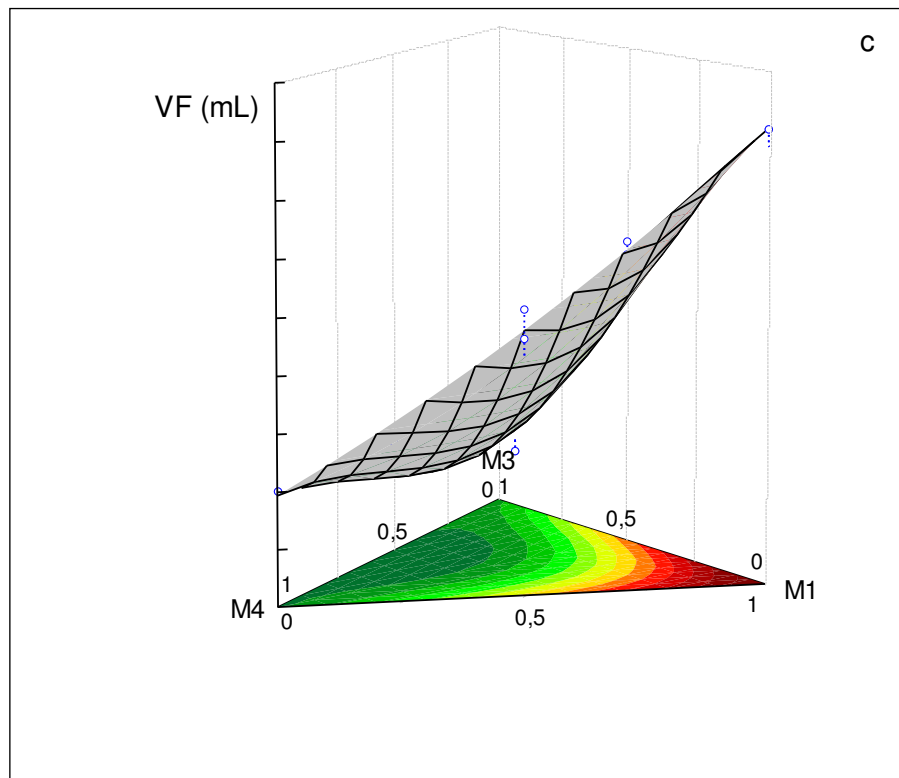


Figura 4.7 (c): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VF, calculadas a partir do cúbico especial, de composições das amostras M1 de Olivedos e M3 e M4 de Boa Vista.

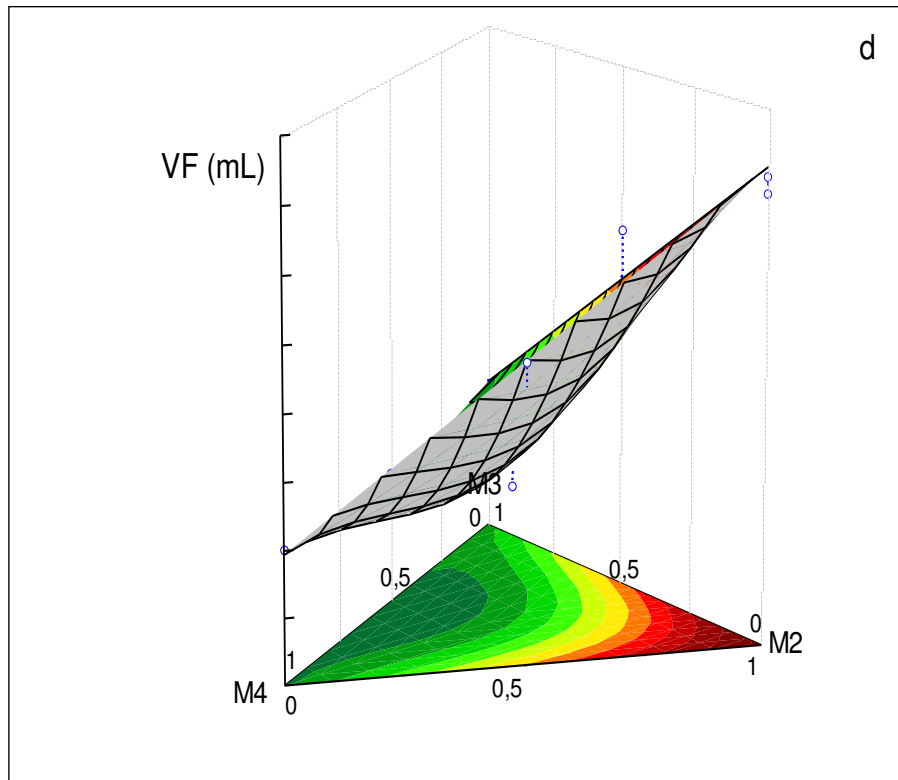


Figura 4.7 (d): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VF, calculadas a partir do cúbico especial, de composições das amostras M2 de Olivedos e M3 e M4 de Boa Vista.

As Figuras 4.7 (a), (b), (c) e (d) indicaram que tanto M1 como M2 concorreram para aumentar o volume de filtrado possivelmente devido à quantidade de impurezas existente nestas amostras (Tabela 4.3). As amostras M3 e M4, ao contrário, contribuíram para diminuir VF, valores compatíveis com o estabelecido pela norma da PETROBRAS, estão presentes na região em que M3 e M4 estão misturados proporcionalmente.

Na Figura 4.8 (a) e (b) está representada a sobreposição das curvas de níveis dos parâmetros VA, VP e VF, para as amostras de Olivedos e Boa Vista. Na área onde ocorre a interseção dos três parâmetros (área rachurada), pode-se obter composições cujos parâmetros reológicos e de filtração estão de acordo com os requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

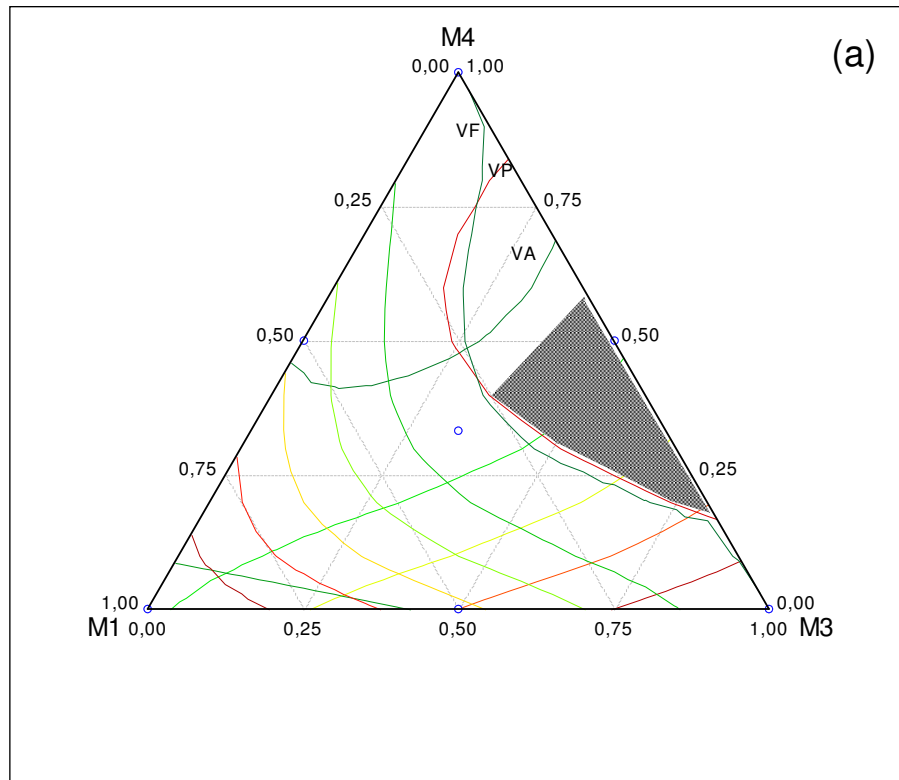


Figura 4.8(a). Sobreposição das curvas de níveis de VA, VP e VF de composições das amostras M1 de Olivados e M3 e M4 Boa Vista.

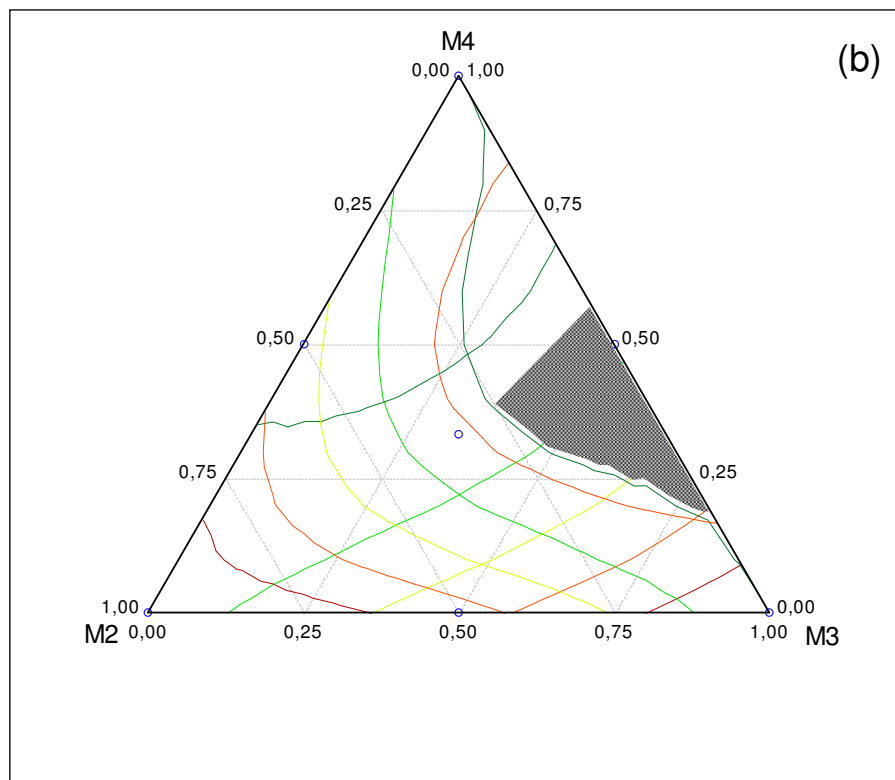


Figura 4.8(b). Sobreposição das curvas de níveis de VA, VP e VF de composições das amostras M2 de Olivados e M3 e M4 Boa Vista.

Para validar o modelo, arbitraram-se valores para composição de cada um dos componentes e utilizando as equações matemáticas correspondentes, foram calculados os valores preditos para os parâmetros reológicos e de filtração, em seguida, utilizando a metodologia como descrito em materiais e métodos, determinou-se os valores destes parâmetros experimentalmente. Na Tabela 4.8. estão indicadas as composições escolhidas aleatoriamente, bem como os respectivos valores dos parâmetros reológicos e de filtração preditos e determinados experimentalmente.

Tabela 4.8: Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros reológicos e de filtração de composições das amostras das argilas de Olivedos e Boa Vista.

Composição	Proporções das Composições (%)				Parâmetros Reológicos e de Filtração					
					Valores Preditos			Valores Medidos		
	M1	M2	M3	M4	VA(cP)	VP(cP)	VF(mL)	VA(cP)	VP(cP)	VF(mL)
1	5	20	40	35	15,85	4,08	18,49	15,50	4,00	18,00
2	10	10	40	40	14,74	4,19	18,12	16,00	4,00	18,00
3	5	15	40	40	14,77	4,22	18,01	15,50	3,00	17,50
<b>4</b>	<b>15</b>	<b>5</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>14,89</b>	<b>4,16</b>	<b>17,97</b>	<b>15,00</b>	<b>4,00</b>	<b>17,30</b>
5	-	20	40	40	14,98	4,27	17,62	15,50	4,50	17,90

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 4.8, pode-se constatar que, os valores de VA, VP e VF calculados através das equações matemáticas e medidos experimentalmente foram muito próximos, podendo-se concluir que o modelo estatístico está validado experimentalmente.

Outro modo de visualizar os efeitos que as mudanças nas proporções das composições impõem sobre uma determinada propriedade é fazendo uso dos gráficos traçados a partir do corte ao longo da superfície de resposta ou gráfico transversal à superfície resposta (*response trace plots*). Estes gráficos estimam como os valores das propriedades modificam, quando a composição afasta-se de um ponto de referência ao longo de uma linha que vai através de um dos ápices do triângulo, mantendo-se a proporção dos outros componentes fixa, ou seja, é uma secção vertical através do prisma propriedade em que a fração de um dos componentes é alterada enquanto que a proporção entre os outros dois se mantem constantes (Menezes *et al.*, 2010).

A composição usada nos gráficos traçados a partir de cortes ao longo da superfície resposta, Figuras 4.9 (a), (b) e (c), foi a composição 4 da Tabela 4.8, aquela na qual os valores preditos e medidos experimentalmente estão mais próximos e está associada com a área onde ocorre a interseção dos três parâmetros, Figura 4.5 (área rachurada). Nesta região, podem-se obter composições cujos parâmetros reológicos e de filtração satisfazem aos requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

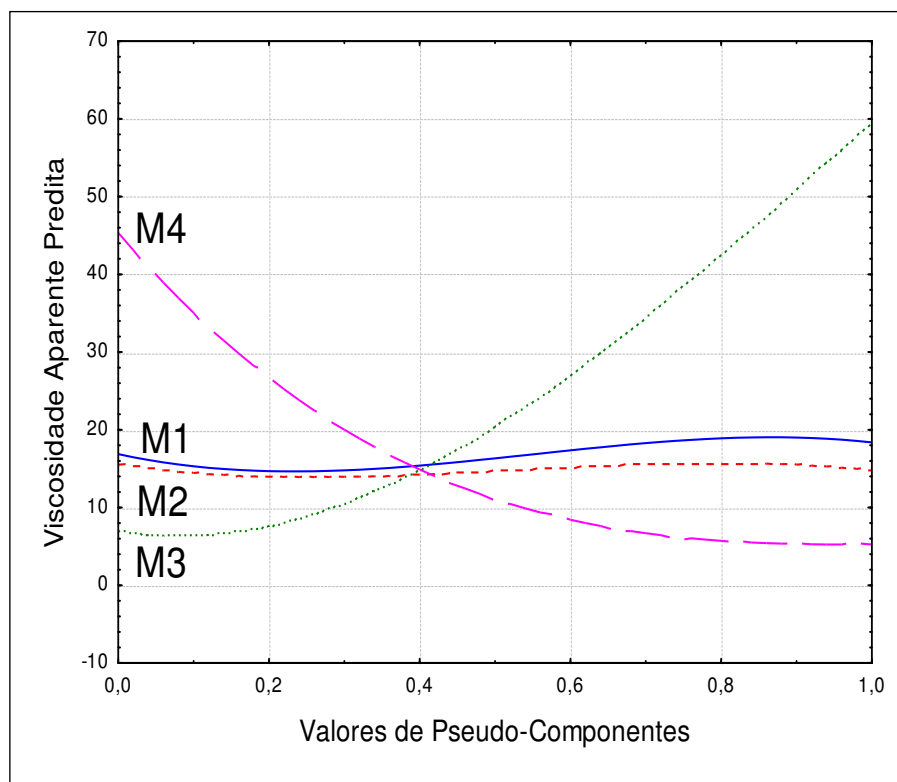


Figura 4.9 (a). Gráfico transversal à superfície de resposta de VA da amostra M1 e M2 de Olivedos, proporções (0,15) e (0,05), respectivamente e M3 e M4 de Boa Vista, proporções (0,40) e (0,40), respectivamente.

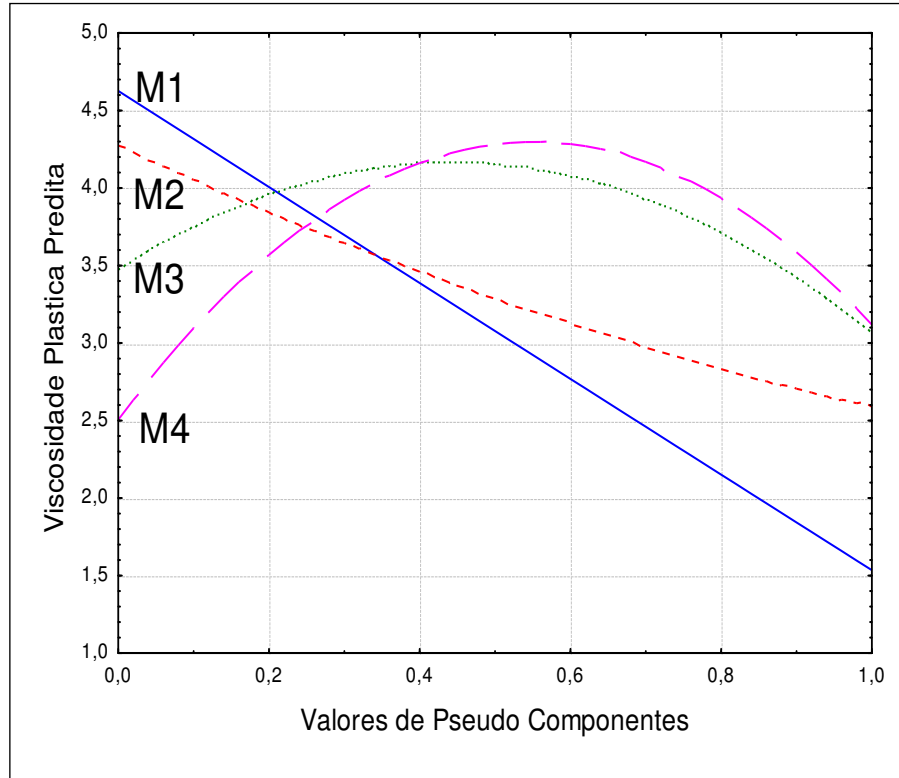


Figura 4.9 (b): Gráfico transversal à superfície de resposta de VP da amostra M1 e M2 de Olivados, proporções (0,15) e (0,05), respectivamente e M3 e M4 de Boa Vista, proporções (0,40) e (0,40), respectivamente.

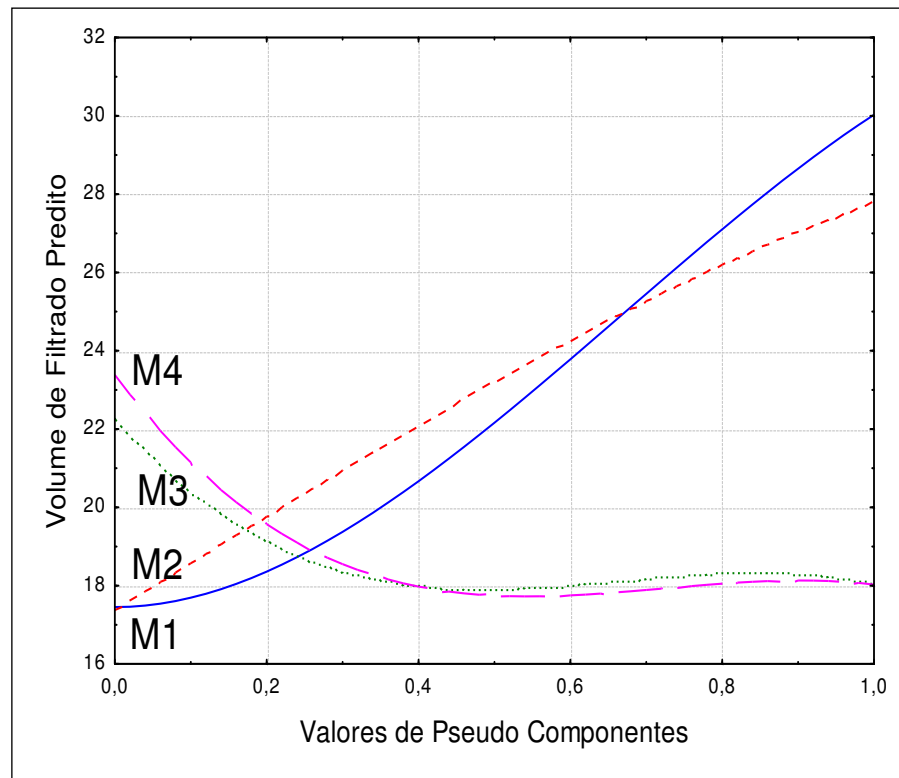


Figura 4.9 (c). Gráfico transversal à superfície de resposta de VF da amostra M1 e M2 de Olivados, proporções (0,15) e (0,05), respectivamente e M3 e M4 de Boa Vista, proporções (0,40) e (0,40), respectivamente.



A Figura 4.9 (a) indicou que a amostra M3 aumentou a viscosidade aparente, enquanto que a amostra M4 reduz este parâmetro das dispersões. As amostras M3 e M4 exerceram influencia similar sobre a viscosidade plástica (Figura 4.9 (b)), ambas, até determinada proporção, aumentam VP das dispersões. Estas amostras (M3 e M4), também atuam de forma semelhante sobre o volume de filtrado (Figura 4.9 (c)), porém agem no sentido de reduzir VF.

Estas amostras influenciaram de forma sinérgica sobre a viscosidade e forma antagonista sobre o volume de filtrado, em virtude de possuírem maior proporção de fração argila e diâmetro médio das partículas de argila inferior ao das amostras de M1 e M2 (Tabela 4.1).

### **4.3 Propriedades dos fluidos preparados com as amostras de Olivedos aditivadas com CMC**

Neste item são apresentados, analisados e discutidos os resultados dos ensaios relativos aos parâmetros reológicos [viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP) ] e de filtração [volume de filtrado (VF)], análise estatística, superfícies de respostas 3 D, sobreposição das curvas de níveis e gráfico transversal à superfície de resposta referentes as dispersões preparadas com amostra de argilas de Olivedos aditivada com carboximetilcelulose (CMC) de alto peso molecular ( $2,5 \times 10^{-5}$  g/mol) e de baixo peso molecular ( $9,0 \times 10^{-4}$  g/mol).

O aditivo carboximetilcelulose (CMC), normalmente age aumentando a viscosidade e reduzindo o filtrado. Essa característica o torna capaz de absorver grande quantidade de água, sendo usado como controlador de perda de filtrado em todos os tipos de sistemas de fluido (Caernn e Chillingar, 1996).

O CMC de alta massa molecular aumenta a viscosidade nos fluidos contendo argila, devido às interações físicas formadas pelas ligações fracas (forças de dispersão), causada pelos ânions carboxilatos presentes na molécula de CMC e as cargas presentes na argila, favorecida pela hidratação da cadeia polimérica e da argila em meio aquoso. O uso do CMC de baixa massa molecular reduz as perdas por filtração e produz rebocos muito finos, capazes de impedir o escoamento do fluido através das formações geológicas que estão sendo perfuradas (Amorim *et al.*, 2008).

Os parâmetros considerados para realização da análise estatística foram o Teste F, a relação entre F calculado e o F tabelado, o valor-p e o coeficiente de correlação  $R^2$ . Estes parâmetros foram calculados através da análise de variância (ANOVA), usando como ferramenta o programa Statistica 7.

#### 4.3.1 Propriedades dos fluidos preparados com a amostra de Olivedos (100% M1) aditivadas com CMC

Na Tabela 4.9 estão indicados os parâmetros reológicos e de filtração das dispersões preparadas com a amostra de Olivedos (100% M1) aditivada com carboximetilcelulose (CMC) de alto e de baixo peso molecular, estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2} aumentado com pontos interiores.

Tabela 4.9: Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com CMC.

Composições	Proporção dos componentes (%)			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
				Ensaio			Repetições		
	M	LW CMC	HW CMC	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	100,00	0,00	0,00	19,75	1,00	30,00	17,00	2,00	30,00
2	98,00	2,00	0,00	15,00	10,00	17,00	16,00	10,00	17,00
3	98,00	0,00	2,00	21,50	13,00	17,00	23,50	11,00	17,00
4	99,00	1,00	0,00	15,40	8,80	20,00	15,40	8,80	18,00
5	99,00	0,00	1,00	20,00	12,00	21,00	20,00	11,00	23,00
6	98,00	1,00	1,00	18,00	10,00	16,00	18,50	10,00	16,00
7	99,34	0,33	0,33	17,00	9,00	18,00	17,50	10,00	16,00
8	98,34	1,33	0,33	15,00	8,00	24,00	14,50	9,00	21,00
9	98,34	0,33	1,33	22,00	13,00	17,00	18,50	11,00	20,00
10	98,66	0,67	0,67	18,50	9,00	17,00	19,50	10,00	18,00
Especificações EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011)				VA ≥ 15cP	VP ≥ 4cP	VF ≤ 18mL			

Os valores da Tabela 4.9 demonstraram que os parâmetros reológicos e de filtração das amostras de Olivedos (100% M1), melhoraram quando aditivada com o CMC de baixo e de alto peso molecular, algumas composições aumentaram VP de

1cP para 13 cP e em relação a VF houve redução de 30mL para 16mL. A melhoria de VA não foi tão pronunciada quando comparada com os dois outros parâmetros, VP e VF.

Na Tabela 4.10 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para o modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, referentes às composições da argila de Olivedos (100% M1) aditivadas com CMC de alto e baixo peso molecular.

Tabela 4.10: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com CMC.

Variáveis	Modelo	Teste $F_{cal}$	$F_{cal}/F_{tab}$	Valor-p	$R^2$
<b>VA</b>	<b>Linear</b>	<b>33,926</b>	<b>9,450</b>	<b>0,00000</b>	<b>0,800</b>
VA	Quadrático	13,841	4,676	0,00005	0,832
VA	Cúbico especial	11,196	3,834	0,00017	0,838
VA	Cúbico completo	8,152	2,763	0,00111	0,856
VP	Linear	12,751	3,552	0,00041	0,600
VP	Quadrático	23,114	7,809	0,00001	0,892
VP	Cúbico especial	14,659	5,020	0,00001	0,901
<b>VP</b>	<b>Cúbico Completo</b>	<b>29,603</b>	<b>10,035</b>	<b>0,00000</b>	<b>0,956</b>
VF	Linear	7,828	2,180	0,00389	0,479
VF	Quadrático	4,297	1,452	0,01407	0,605
VF	Cúbico especial	3,329	1,140	0,03274	0,606
<b>VF</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>26,100</b>	<b>8,848</b>	<b>0,00000</b>	<b>0,950</b>

Legenda:  $F_{cal}$  é o teste F (teste de Fisher) calculado,  $F_{cal}/F_{tab}$  é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado, valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância e  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

Na Tabela 4.11 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para falta de ajuste, referente ao modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, de composições das argilas de Olivedos (100% M1) aditivadas com CMC de alto e baixo peso molecular.

Tabela 4.11: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos à falta de ajuste, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com CMC.

Variáveis	Modelo	Teste $F_{cal}$ para falta de ajuste	$F_{cal}/F_{tab}$	Valor-p
<b>VA</b>	<b>Linear</b>	<b>1,206</b>	<b>0,384</b>	<b>0,38061</b>
VA	Quadrático	1,372	0,394	0,31692
VA	Cúbico especial	1,642	0,443	0,24156
VA	Cúbico completo	3,286	0,662	0,09997
VP	Linear	13,595	4,330	0,00022
VP	Quadrático	4,602	1,323	0,02291
VP	Cúbico especial	5,367	1,447	0,01842
<b>VP</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>1,670</b>	<b>0,338</b>	<b>0,23531</b>
VF	Linear	14,815	4,718	0,00015
VF	Quadrático	19,045	5,473	0,00011
VF	Cúbico especial	25,372	6,839	0,00005
<b>VF</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>0,931</b>	<b>0,188</b>	<b>0,35742</b>

Legenda:  $F_{cal}$  é o teste F (teste de Fisher) calculado,  $F_{cal}/F_{tab}$  é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado e o valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância.

Os valores apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.11, considerando o valor-p, o coeficiente de correlação  $R^2$ , o teste F e a relação  $F_{cal}/F_{tab}$ , indicaram que, para o parâmetro VA, o valor de  $R^2$  do modelo estatístico linear é inferior ao do modelo cúbico completo, contudo, adotou-se o linear em detrimento ao cúbico completo, tendo em vista que o valor de  $F_{cal}$  e a relação de  $F_{cal}/F_{tab}$  do primeiro modelo foram maiores que deste último. Foi possível concluir ainda que, para os parâmetros VP e VF o modelo estatístico mais adequado é o cúbico completo, assim sendo foram estes os modelos adotados para obtenção das equações matemática de correlação, as superfícies de resposta 3 D, as curvas de níveis, os gráficos transversais à superfície de resposta e os parâmetros estatísticos.

Os valores de  $R^2$  na Tabela 4.10, para o modelo escolhido como o mais adequado, para os parâmetros VA, VP e VF, respectivamente iguais a 0,800, 0,956 e 0,950, indicaram que os modelos foram bem ajustados. O valor-p demonstrou que os modelos foram estatisticamente significativos ao nível estipulado (valor  $p \leq$  nível de significância) para VA, VP e VF. A relação entre os valores de F calculado e F tabelado, evidenciaram que os modelos foram significativos e preditivos para todos os parâmetros, visto que, nesse caso, o valor do F tabelado foi cinco vezes maior que o valor do F calculado.

A análise dos valor-p na Tabela 4.11, indicaram que, para os parâmetros VA, VP e VF, a falta de ajuste não é estatisticamente significativo ao nível estipulado (valor  $p \geq$  nível de significância), indicando que para estas amostras não houve uma variabilidade significativa entre os valores dos parâmetros obtidos nos ensaios e nas suas réplicas. Os valores do Teste  $F_{cal}$  e a relação  $F_{cal}/F_{tab}$ , também, revelaram que o modelo não foi estatisticamente significativo para a falta de ajuste, para estes parâmetros.

Tomando por base os resultados obtidos com réplicas foram geradas equações de regressão, correlacionando as proporções mássicas das argilas e do aditivo CMC de baixo e alto peso molecular, com os parâmetros VA, VP e VF. Estes modelos matemáticos estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Equações matemática de correlação de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivada com CMC.

Parâmetros	Equações
VA	$VA = 17,67 M^* + 14,34LW^* + 22,37 HW^*$ .
VP	$VP = 1,64 M^* + 9,57 LW^* + 11,59HW^* + 10,74 MLW^* + 17,54 MHW^* + 32,70 MLW(M-LW)^*$ .
VF	$VF = 30,06 M^* + 17,06 LW^* + 17,06 HW^* - 17,75 MLW^* - 100,70 MLW (M-LW)^*$ .

Legenda: nas equações M representa a amostra de argila de Olivedos (100% M1) e LW, HW representam, respectivamente, o CMC de baixo e alto peso molecular. Os termos indicados são estatisticamente significativos ao nível de 95,0 % de confiança.

Os termos da equação de VA indicaram que a amostra de argila  $M^*$  e o CMC de baixo peso molecular  $LW^*$  e de alto peso molecular  $HW^*$  foram estatisticamente significativas, e todos interagiram sinergicamente; por intermédio de seus coeficientes, pode-se concluir que o carboximetilcelulose de alto peso molecular foi o componente que mais contribuiu para aumentar este parâmetro. O CMC LW por ser um polímero de cadeia curta possui como principal função reduzir a taxa de filtração, o CMC HW por possuir cadeia mais longa, provavelmente conduziu as suspensões a um maior estado de floculação aumentando a viscosidade aparente.

Por meio dos termos da equação de VP observou-se que a amostra de argila M\*, o CMC de baixo peso molecular LW\*, o de alto peso molecular HW\*, bem como as composições MLW\*, MHW\*, e MLW(M-LW)\* são estatisticamente significativas. Os coeficientes da equação apontaram que todos interagiram sinergicamente e individualmente foi o carboximetilcelulose de alto peso molecular o componente que mais contribuiu para aumentar a viscosidade plástica, a composição MLW(M-LW), porém, foi a que apresentou o maior coeficiente sendo, portanto, a que atua de forma mais efetiva para aumentar este parâmetro. O CMC possui o grupo carboximetil (-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COONa) que em solução aquosa libera o íon Na<sup>+</sup>, tornando-se, portanto, aniônico e passível de ser hidratado. Na hidratação, as moléculas adsorvidas confere ao polímero uma configuração alongada, elevando a viscosidade do sistema (AMORIM, 2013). Segundo NASCIMENTO (2013), esse fenômeno é mais pronunciado com a presença da bentonita na suspensão. Neste caso o polímero interage com a argila devido à formação da camada de solvatação entre as cargas negativas do polímero e as cargas positivas presentes nas arestas das partículas de argila.

A análise dos termos da equação de VF evidencia que a amostra de argila M\*, o CMC de baixo peso molecular (LW\*), o de alto peso molecular HW\*, bem como as composições MLW\* e MLW(M-LW)\* foram estatisticamente significativas. Os coeficientes indicaram ainda que M\*, LW\* e HW\* interagiu sinergicamente e as composições MLW\* e MLW(M-LW)\* antagonicamente, ou seja, foi o carboximetilcelulose de baixo peso molecular o componente que agiu de forma positiva na redução do volume de filtrado. O CMC LW, por ser um polímero de cadeia curta, reduz a taxa de filtração. Os polímeros de cadeia curta agem geralmente como defloculantes, pois proporcionam neutralização de parte das cargas positivas das partículas de argila, uma a uma, recobrando-as nas extremidades e aumentando a distância entre elas (BARBOSA, *et al.* 2007a). Segundo NOBREGA (2015), a redução do volume de filtrado ocorre por que a utilização do CMC em fluido base água forma um filme de baixa permeabilidade. As partículas de argila adsorvem o polímero e ajudam a dar consistência ao reboco formado, tornando-o menos permeável.

As Figuras 4.10 (a), (b), (c) ilustram as superfícies de resposta 3 D, relativas à VA, VP e VF, respectivamente, para a amostra de Olivedos (100% M1) aditivada com CMC de alto e baixo peso molecular.

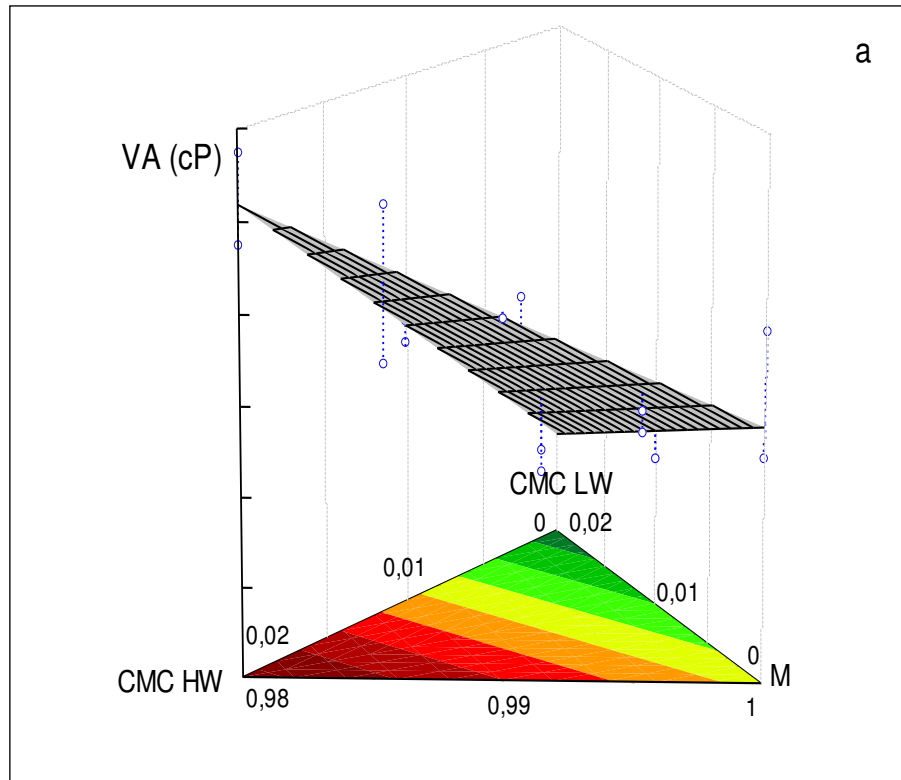


Figura 4.10 (a): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VA, calculadas a partir do modelo linear, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com CMC.

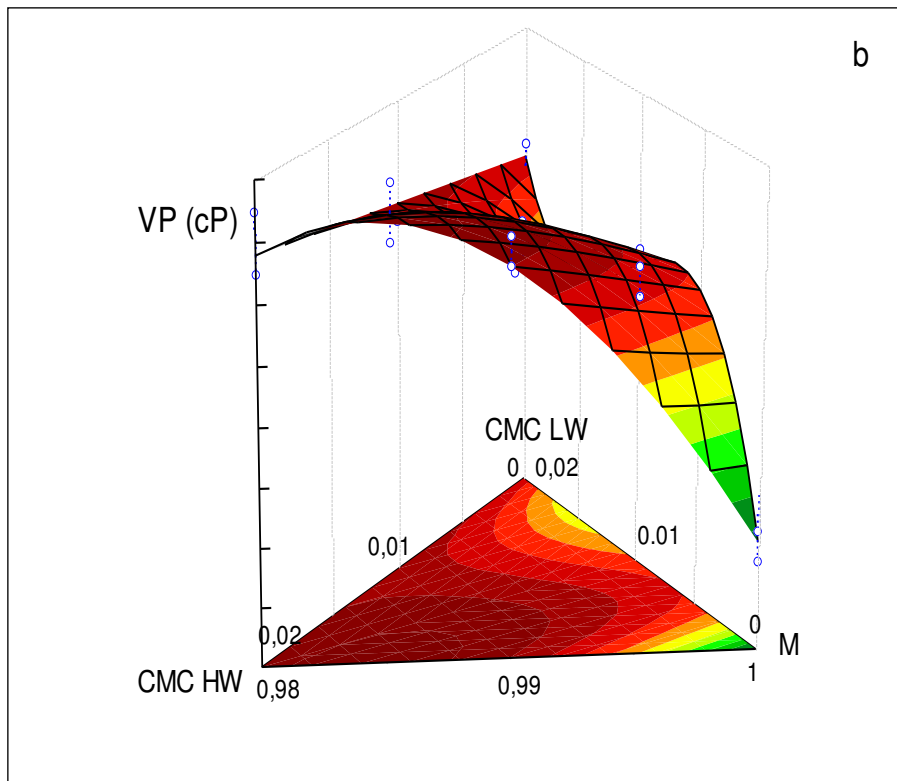


Figura 4.10 (b): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VP, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com CMC.

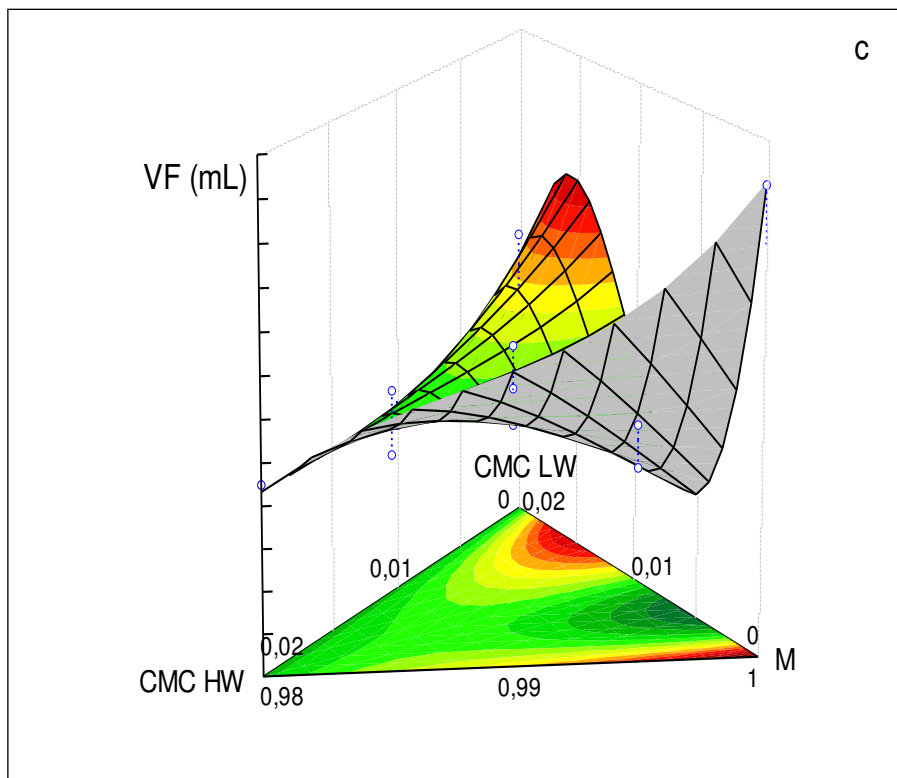


Figura 4.10 (c): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VF, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com CMC.



A Figura 4.10 (a) indicou que o aditivo CMC HW é o componente que mais influenciou para aumentar VA, eleva também VP. O aditivo CMC LW para teores próximos a 2% contribuiu para reduzir VA (Figura 4.10 (a)) e, em teores menores, favoreceu para o aumento de VP (Figura 4.10 (b)) e para redução de VF (Figura 4.10 (c)). Estas tendências podem ser mais bem observadas através dos gráficos transversais à superfície de resposta.

Na Figura 4.11 está representada a sobreposição das curvas de níveis relativos aos parâmetros VA, VP e VF, para a amostra de Olivedos (100% M1) aditivada com CMC. Na área onde ocorre a interseção dos três parâmetros (área rachurada) pode-se obter composições cujos parâmetros reológicos e de filtração satisfazem aos requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

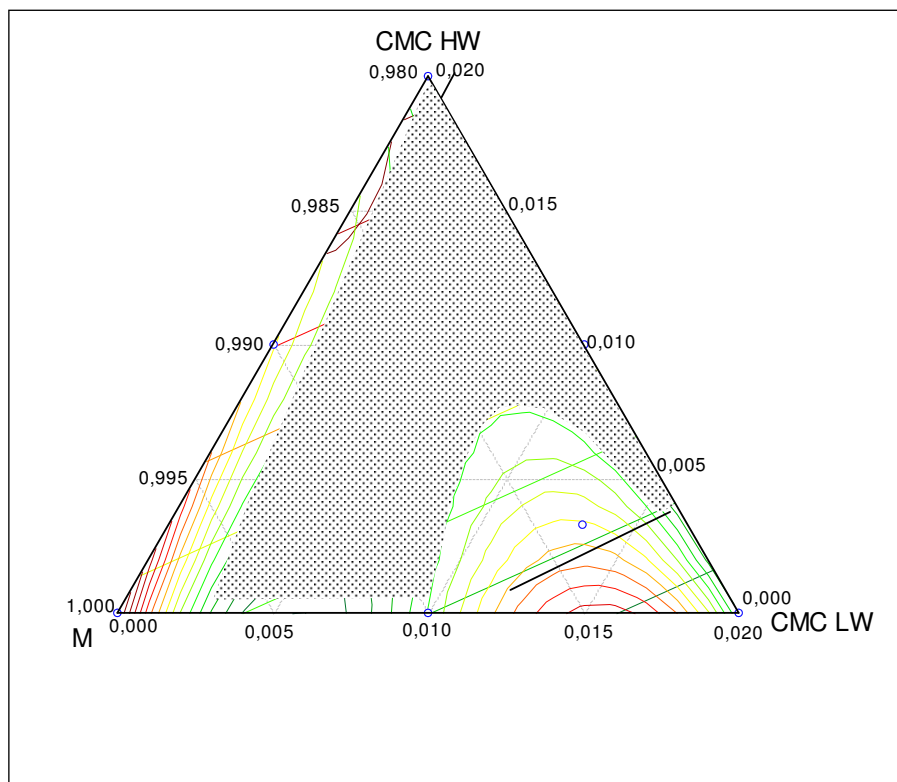


Figura 4.11: Sobreposição das curvas de níveis dos parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com CMC.

A fim de validar o modelo, arbitrou-se valores para composição de cada um dos componentes, dentro da área em que os parâmetros reológicos e de filtração atenderam aos índices mínimos estabelecidos pela norma da PETROBRAS, e, utilizando as equações matemáticas correspondente, foi calculado os valores

preditos para cada um destes parâmetros e em seguida, utilizando a metodologia como descrito em materiais e métodos, determinou-se os valores destes parâmetros experimentalmente, esses valores estão representados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com CMC.

Composição	Proporção dos Componentes			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
				Valores preditos			Ensaio		
	%			VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	98,65	0,49	0,86	18,88	10,73	17,87	15,00	11,00	18,40
2	<b>99,08</b>	<b>0,69</b>	<b>0,23</b>	<b>17,06</b>	<b>9,54</b>	<b>16,11</b>	<b>16,00</b>	<b>9,00</b>	<b>16,90</b>
3	98,58	0,21	1,21	20,17	12,13	18,92	19,50	10,00	17,20
4	98,26	0,07	1,67	21,48	12,77	18,71	20,00	11,00	16,90

Os valores apresentados na Tabela 4.13 indicaram que os parâmetros VA, VP e VF, calculados através das equações matemáticas e medidos nos ensaios de laboratório, são semelhantes permitindo que se conclua que os modelos foram validados experimentalmente.

Nas Figuras 4.12 (a), (b) e (c) estão representados os gráficos traçados a partir de corte ao longo da superfície resposta ou gráfico transversal à superfície resposta (*trace response plots*), que constituiu em outro modo de se visualizar os efeitos que as mudanças nas proporções das composições impõem sobre as propriedades. A composição usada para projetar estes gráficos, foi à composição 2 da Tabela 4.13, por ser aquela em que os valores preditos e medidos experimentalmente estão mais próximos, além do que nesta área, os parâmetros VA, VP e VF satisfazem aos requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

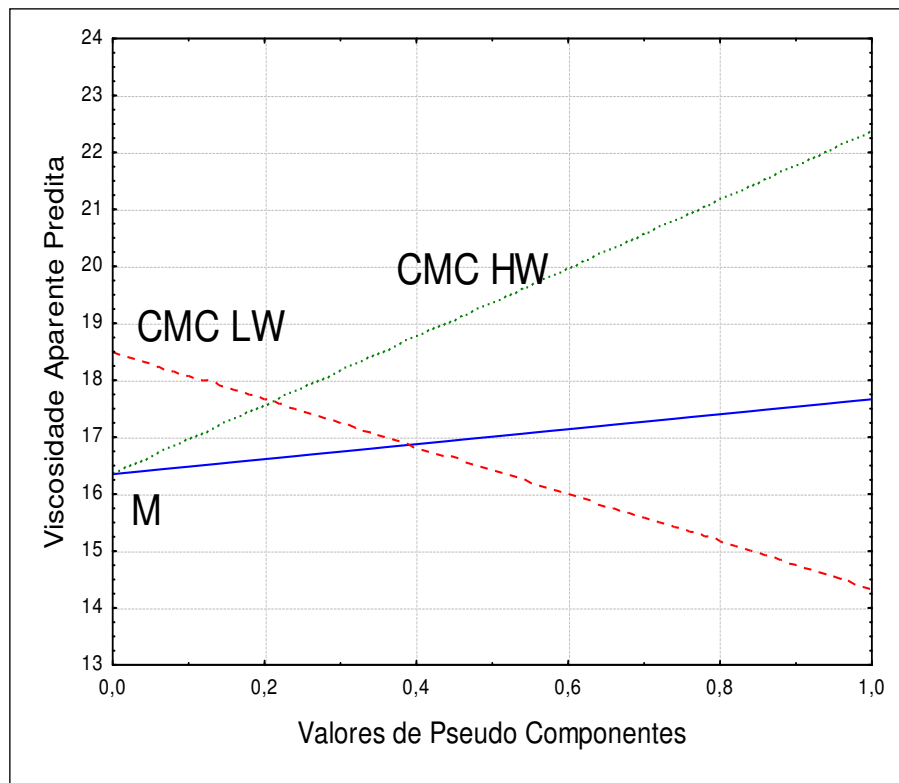


Figura 4.12 (a): Gráfico transversal à superfície resposta de VA da amostra 100% M1 de Olivedos, proporção (0,9908), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporções (0,0069) e (0,0023), respectivamente.

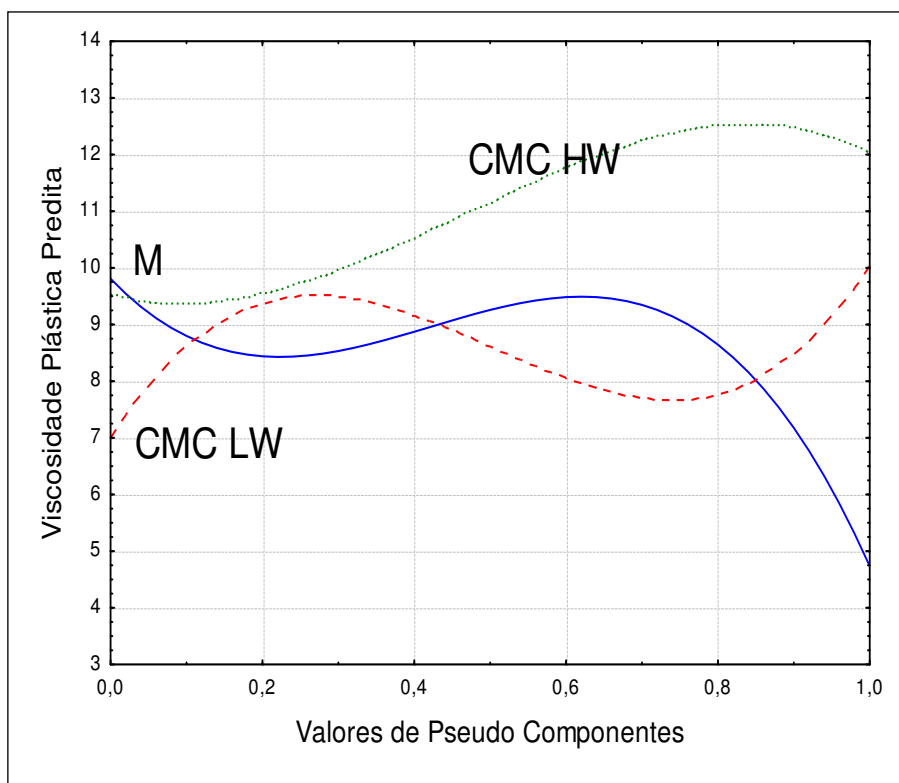


Figura 4.12 (b): Gráfico transversal à superfície resposta de VP da amostra 100% M1 de Olivedos, proporção (0,9908), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporções (0,0069) e (0,0023), respectivamente.

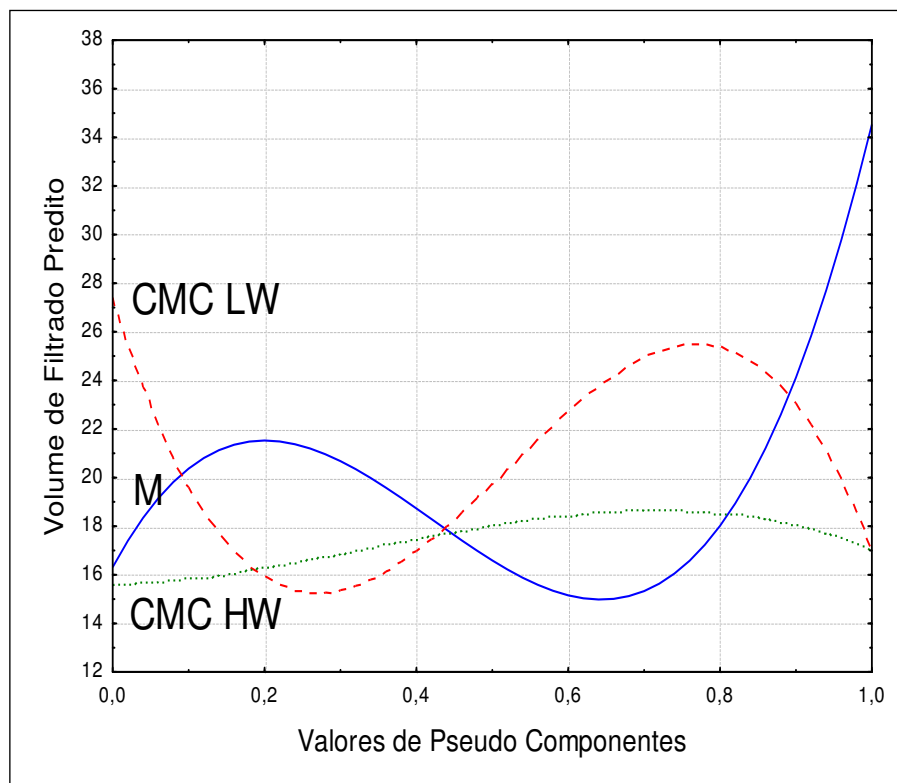


Figura 4.12 (c): Gráfico transversal à superfície resposta de VF da amostra 100% M1 de Olivedos, proporção (0,9908), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporções (0,0069) e (0,0023), respectivamente.

A análise das Figuras 4.12 (a) e (b) evidenciou que o aumento na quantidade do CMC HW, exerceu uma influência positiva sobre os parâmetros reológicos à medida que o acréscimo do aditivo aumentou a viscosidade aparente e a viscosidade plástica. Em relação ao parâmetro de filtração (Figura 4.12 (c)), contudo, exerceu uma influência negativa vista que este acréscimo proporcionou também um aumento no volume de filtrado. O aumento da quantidade do CMC LW reduz a viscosidade aparente e em quantidades inferiores a 0,6% e superiores a 1,6% elevou a viscosidade plástica e reduziu o volume de filtrado.

#### 4.3.2 Propriedades dos fluidos preparados com a amostra de Olivedos (100% M2) aditivadas com CMC

Na Tabela 4.14 estão indicados os parâmetros reológicos e de filtração das dispersões preparadas com a amostra de Olivedos (100% M2) e aditivadas com

carboximetilcelulose (CMC) de alto e de baixo peso molecular, estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2} aumentado com pontos interiores.

Tabela 4.14: Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

Composições	Proporção dos Componentes			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
	%			Ensaio			Repetições		
	M	LW CMC	HW CMC	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	100,000	0,000	0,000	13,00	6,00	35,00	14,00	8,00	30,00
2	98,000	2,000	0,000	13,50	6,00	18,00	14,50	8,00	17,00
3	98,000	0,000	2,000	16,50	9,00	17,00	17,00	9,00	18,00
4	99,000	1,000	0,000	10,00	6,00	21,50	9,50	6,00	20,00
5	99,000	0,000	1,000	14,50	6,50	23,00	15,00	7,00	23,00
6	98,000	1,000	1,000	15,50	8,50	17,00	15,50	7,00	25,00
7	99,340	0,330	0,330	15,50	7,50	20,00	15,50	7,00	18,00
8	98,340	1,330	0,330	10,50	6,00	21,00	10,00	5,00	25,00
9	98,340	0,330	1,330	15,00	10,00	17,00	16,50	9,00	18,00
10	98,667	0,667	0,667	16,00	7,00	18,00	15,50	8,50	18,00
Especificações EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011)				VA ≥ 15cP	VP ≥ 4cP	VF ≤ 18 mL			

Os valores apresentados na Tabela 4.14 demonstraram que os parâmetros reológicos e de filtração das amostras de Olivedos (100% M2), melhorou quando aditivada com o CMC de baixo peso molecular e de alto peso molecular, de forma análoga ao que ocorreu com M1, ou seja, a adição dos aditivos aumentou a viscosidade aparente e plástica e reduziu o volume de filtrado.

Na Tabela 4.15 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para o modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, referente às composições da argila de Olivedos (100% M2) aditivadas com CMC de alta e baixa densidade.

Tabela 4.15: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

Variáveis	Modelo	Teste $F_{cal}$	$F_{cal}/F_{tab}$	Valor-p	$R^2$
VA	Linear	6,833	1,903	0,00664	0,446
VA	Quadrático	4,594	1,552	0,01089	0,621
VA	Cúbico especial	4,867	1,667	0,00814	0,691
<b>VA</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>24,648</b>	<b>8,355</b>	<b>0,00001</b>	<b>0,947</b>
VP	Linear	7,066	1,968	0,00584	0,454
VP	Quadrático	2,705	0,914	0,06507	0,491
VP	Cúbico especial	2,634	0,902	0,06756	0,549
<b>VP</b>	<b>Cúbico Completo</b>	<b>4,959</b>	<b>1,681</b>	<b>0,00847</b>	<b>0,783</b>
VF	Linear	6,816	1,899	0,00670	0,445
VF	Quadrático	4,859	1,642	0,00873	0,634
VF	Cúbico especial	4,534	1,553	0,01076	0,677
<b>VF</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>9,396</b>	<b>3,185</b>	<b>0,00059</b>	<b>0,872</b>

Legenda:  $F_{cal}$  é o teste F (teste de Fisher) calculado,  $F_{cal}/F_{tab}$  é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado, o valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância e  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

Na Tabela 4.16 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para falta de ajuste, referente ao modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, de composições da argila de Olivedos (100% M2) aditivadas com CMC de alto e baixo peso molecular.

Tabela 4.16: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos a falta de ajuste, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC .

Variáveis	Modelo	Teste $F_{cal}$ para falta de ajuste	$F_{cal}/F_{tab}$	Valor-p
VA	Linear	36,747	11,703	0,00000
VA	Quadrático	43,137	12,396	0,00000
VA	Cúbico especial	46,168	12,444	0,00000
<b>VA</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>15,471</b>	<b>3,119</b>	<b>0,00281</b>
VP	Linear	2,165	0,844	0,12947
VP	Quadrático	3,358	0,965	0,05474
VP	Cúbico especial	3,596	0,969	0,05388
<b>VP</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,99225</b>
VF	Linear	4,784	1,524	0,01333
VF	Quadrático	4,662	1,340	0,02206
VF	Cúbico especial	5,113	1,378	0,02122
<b>VF</b>	<b>Cúbico Completo</b>	<b>0,003</b>	<b>0,001</b>	<b>0,96000</b>

Legenda:  $F_{cal}$  é o teste F (teste Fisher) calculado,  $F_{cal}/F_{tab}$  é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado e o valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância.

Os valores apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16, por intermédio do valor-p, do coeficiente de correlação  $R^2$ , do teste F e da relação  $F_{cal}/F_{tab}$ , permitiram concluir que o modelo estatístico que melhor se ajusta para os parâmetros VA, VP e VF, foi o cúbico completo. Deste modo, este foi o modelo adotado para obtenção das equações matemática de correlação, as superfícies de resposta 3 D, as curvas de níveis, os gráficos transversais à superfície resposta e os parâmetros estatísticos.

Os valores de  $R^2$  na Tabela 4.15, para o modelo escolhido como o mais adequado, relativo aos parâmetros VA, VP e VF, são respectivamente iguais a 0,947, 0,783 e 0,872, deste modo pode-se concluir que os modelos estão bem ajustados, apenas para os parâmetros VA e VF e medianamente ajustado para VP. Os valores-p, na Tabela mencionada indicam que os modelos são estatisticamente significativos ao nível estipulado (valor  $p \leq$  nível de significância), para VA, VP e VF. Os valores de  $F_{cal}$  e a relação entre os valores de F calculado e F tabelado, indicaram que os modelos são significativos para todos os parâmetros e preditivo apenas para VA.

Por meio do valor-p na Tabela 4.16, observou-se que, para os parâmetros VP e VF o modelo não foi estatisticamente significativo para falta de ajuste ao nível estipulado (valor  $p \geq$  nível de significância), porém para VA, além de ter sido significativo para o modelo foi significativo também para falta de ajuste.

Os resultados obtidos com réplicas foram possíveis gerar equações de regressão, correlacionando às proporções mássicas das argilas e do CMC de baixo e alto peso molecular, com os parâmetros VA, VP e VF. Estes modelos matemáticos são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Equações matemática de correlação de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

Parâmetros	Equações
VA	$VA = 13,41 M^* + 13,91 LW^* + 16,66 HW^* - 16,38 MLW^* + 62,17 MLWHW^* + 49,38 MLW (M-LW)^*$ .
VP	$VP = 7,00 M^* + 7,00 LW^* + 9,00HW^* + 30,72 MLW(M-LW)^* - 24,27MHW(M-HW)^*$ .
VF	$VF = 31,49 M^* + 17,49 LW^* + 17,49 HW^* - 93,42 MLW (M-LW)^*$ .

Legenda: nas equações M representa a amostra de argila de Olivedos M (100% M2) e LW, HW representam respectivamente o CMC de baixo e alto peso molecular. Os termos indicados são estatisticamente significativos ao nível de 95,0 % de confiança.

Os termos da equação de VA possibilitou observar que foram estatisticamente significativas a amostra de argila  $M^*$ , o CMC de baixo peso molecular  $LW^*$  e de alto peso molecular  $HW^*$ , bem como as combinações  $MLW^*$ ,  $MLWHW^*$  e  $MLW(M-LW)^*$ , porem,  $M^*$ ,  $LW^*$ ,  $HW^*$ ,  $MLWHW^*$  e  $MLW(M-LW)^*$  interagem sinergicamente e  $MLW^*$  interage antagonicamente. De forma análoga com o que ocorreu com a amostra 100% M1, os coeficientes da equação de VA da amostra 100% M2, indicaram que individualmente o CMC HW foi o componente que mais influenciou para aumentar a viscosidade aparente, foi observado ainda que a maior viscosidade (maior coeficiente 62,17) pode ser obtida quando se associa os três componentes, ou seja, a argila, o CMC LW e CMC HW.

Os termos da equação de VP indicaram que são estatisticamente significativas a amostra de argila  $M^*$ , o CMC de baixo peso molecular  $LW^*$ , de alto peso molecular  $HW^*$ , bem como as composições  $MLW(M-LW)^*$  e  $MHW(M-HW)^*$ . Os coeficientes com os respectivos sinais apontaram também que, interagem sinergicamente  $M^*$ ,  $LW^*$ ,  $HW^*$ , e  $MLW(M-LW)^*$  e interagem antagonicamente  $MHW(M-HW)^*$ . Pode-se concluir ainda que, individualmente o CMC HW é o componente que mais contribui para aumentar a viscosidade plástica, fato observado também com as amostra 100% M1, a associação  $MLW(M-LW)$  contribui de forma mais efetiva para elevar este parâmetro.



A observação dos termos da equação de VF possibilitou concluir que são estatisticamente significativas a amostra de argila  $M^*$ , o CMC de baixo peso molecular  $LW^*$ , alto peso molecular  $HW^*$  e a combinação  $MLW(M-LW)^*$ . Os coeficientes com os respectivos sinais positivos e negativos, apontaram que  $M^*$ ,  $LW^*$  e  $HW^*$  interagem sinergicamente e  $MLW(M-LW)^*$  interage antagonicamente, ou seja, é a associação  $MLW(M-LW)$  quem contribuiu de forma mais efetiva na redução do filtrado.

As Figuras 4.13 (a), (b), (c) ilustram as superfícies de resposta 3 D, relativas à VA, VP e VF, respectivamente, para a amostra de Olivedos (100% M2) aditivada com CMC de alto e baixo peso molecular.

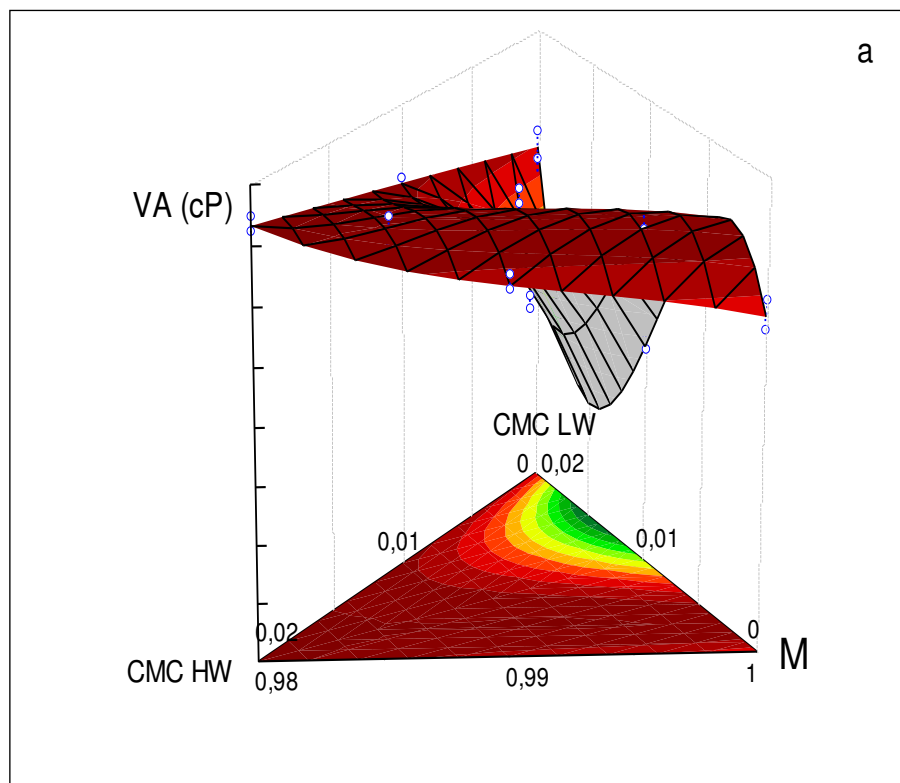


Figura 4.13 (a): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VA, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

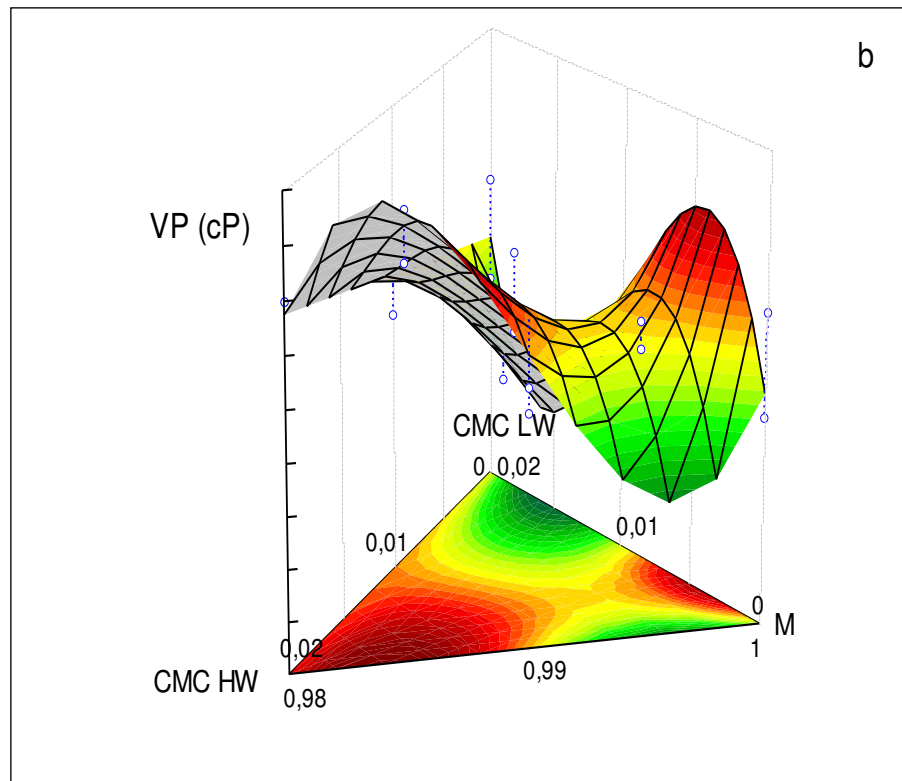


Figura 4.13 (b): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VP, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

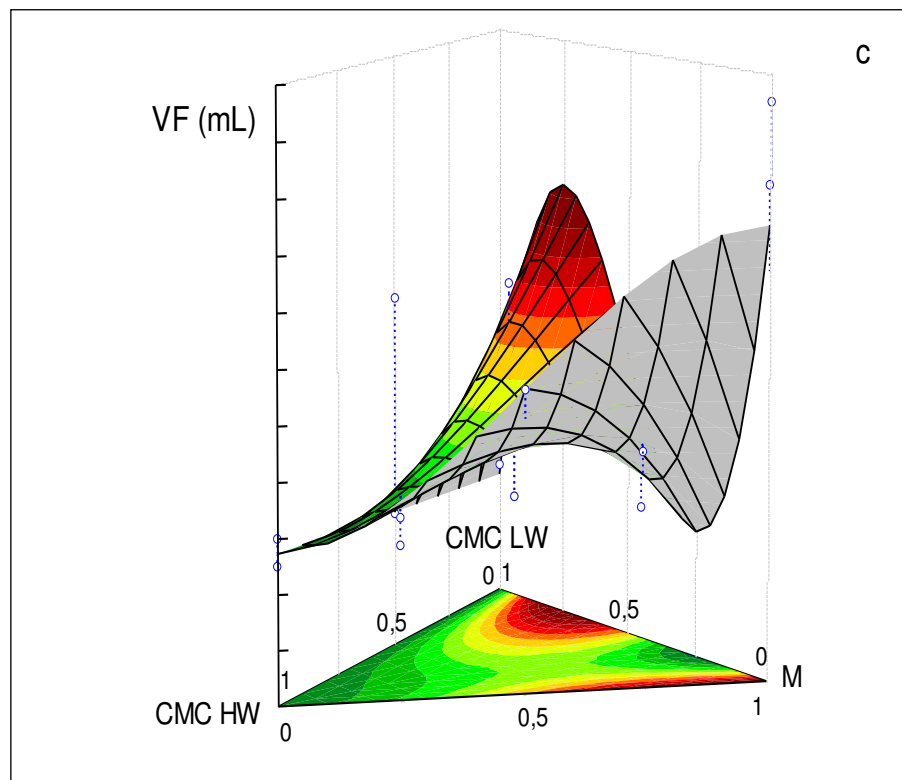


Figura 4.13 (c): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VF, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

As Figuras 4.13 (a), (b) e (c) indicaram que o aditivo CMC HW foi o componente que mais contribuiu para elevar VA e VP e reduzir VF, pequenas quantidades de LW também atuou no sentido de aumentar VA e VP e reduzir VF.

A Figura 4.14 ilustra a sobreposição das curvas de níveis dos parâmetros VA, VP e VF, para a amostra de Olivedos (100% M2) aditivada com CMC. Na área rachurada os parâmetros reológicos VA, VP e de filtração VF satisfazem aos requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

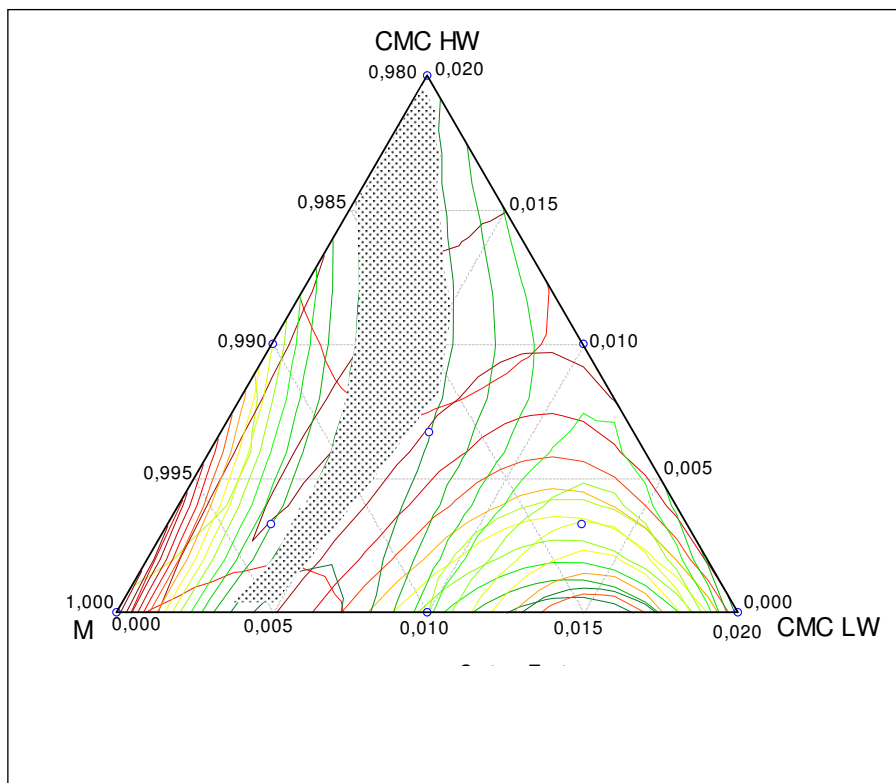


Figura 4.14: Sobreposição das curvas de níveis dos parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

Objetivando validar o modelo, arbitraram-se valores para composição de cada um dos componentes, dentro da área em que os parâmetros reológicos e de filtração atendeu aos índices estabelecidos pela norma da PETROBRAS, e, utilizando as equações matemáticas correspondentes, foram calculados os valores preditos para cada parâmetro reológico e de filtração, em seguida utilizando a metodologia como descrito em materiais e métodos, determinou-se os valores destes parâmetros experimentalmente. Estes valores estão representados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18: Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

Composição	Proporção dos Componentes			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
				Valores preditos			Ensaio		
	%			VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
	M	CMC LW	CMC HW						
1	<b>98,32</b>	<b>0,19</b>	<b>1,49</b>	<b>16,01</b>	<b>9,85</b>	<b>17,36</b>	<b>16,50</b>	<b>9,00</b>	<b>16,30</b>
2	98,69	0,48	0,83	15,81	8,29	17,42	16,00	9,00	17,00
3	99,30	0,48	0,22	15,52	7,79	17,32	15,50	7,00	17,80

A análise dos valores da Tabela 4.18, indicou que VA, VP e VF calculados através das equações matemáticas e medidos experimentalmente foram similares, indicando, portanto, que o modelo estatístico está validado experimentalmente.

Nas Figuras 4.15 (a), (b) e (c) estão representados os gráficos traçados a partir de corte ao longo da superfície resposta ou gráfico transversal à superfície resposta (*response trace plots*), que constitui outro modo de visualizar os efeitos que as mudanças nas proporções das composições impõem sobre as propriedades reológicas e de filtração. A composição usada para projetar estes gráficos, foi a composição 1, extraída da área rachurada da Figura 4.14, visto que, os valores preditos e medidos experimentalmente foram os mais próximos.

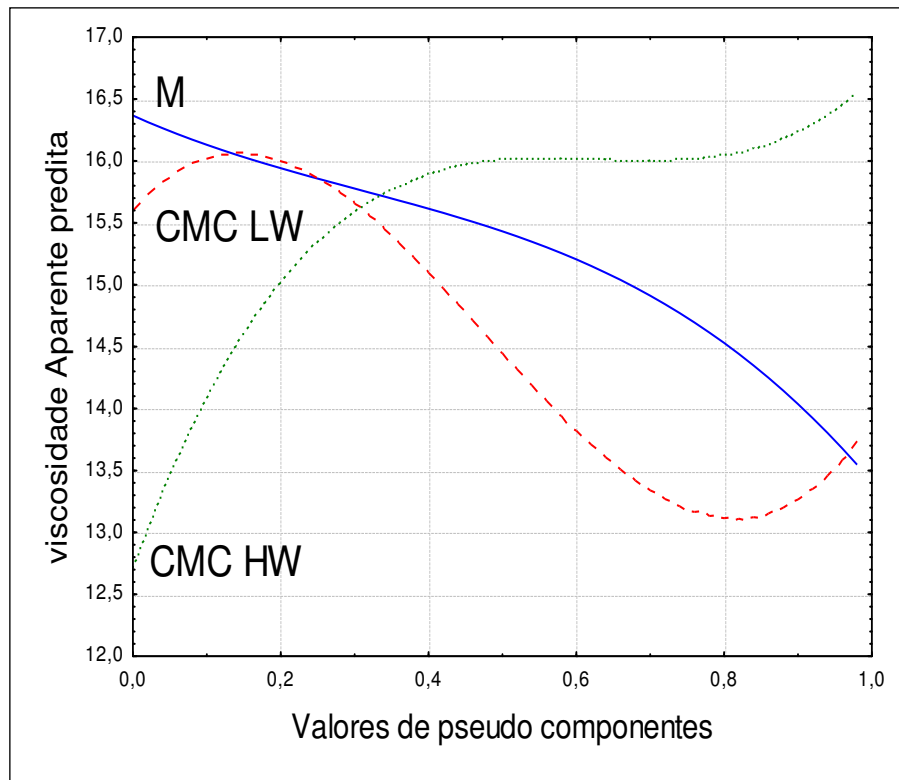


Figura 4.15 (a): Gráfico transversal à superfície de resposta de VA, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporção (0,9832), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporções (0,0019) e (0,0149) respectivamente.

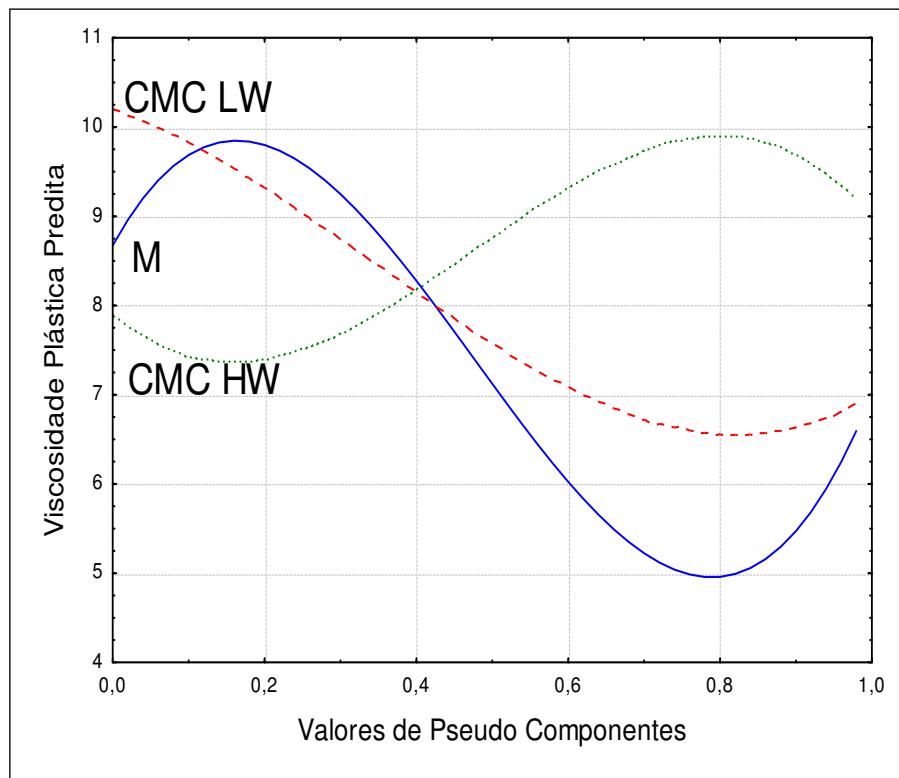


Figura 4.15 (b): Gráfico transversal à superfície de resposta de VP, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporção (0,9832), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporções (0,0019) e (0,0149) respectivamente.

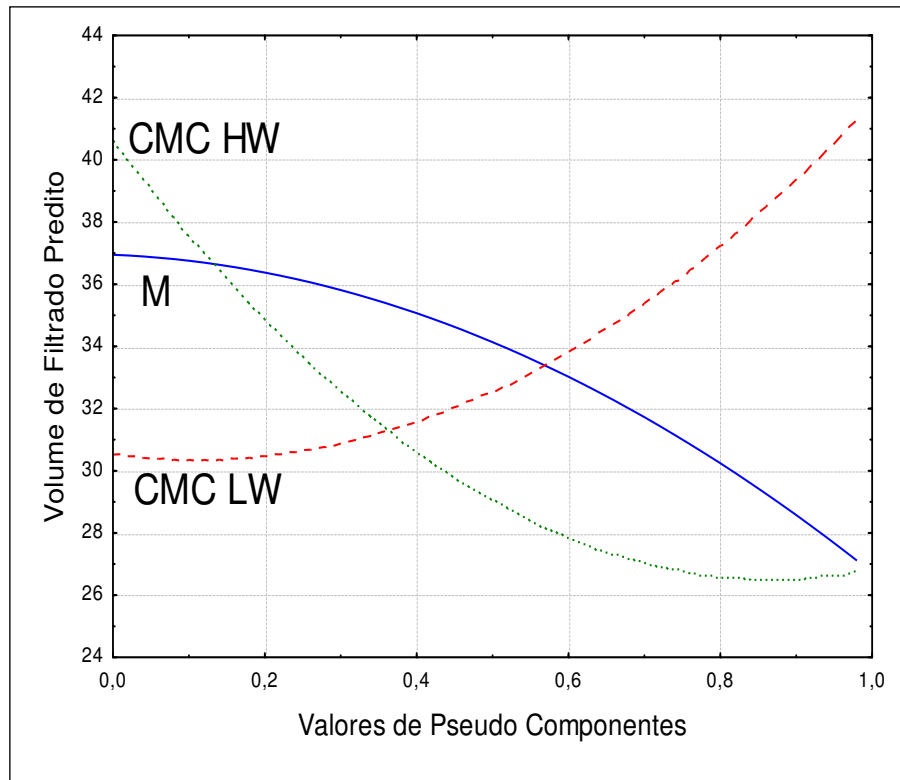


Figura 4.15 (c): Gráfico transversal à superfície de resposta de VF, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporção (0,9832), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporções (0,0019) e (0,0149) respectivamente.

Por meio da observação das Figuras 4.15 (a), (b) e (c) concluiu-se que o aumento do CMC HW eleva também a viscosidade aparente e a viscosidade plástica e reduz o volume do filtrado. O aumento do CMC LW reduz a viscosidade plástica e aumenta o volume de filtrado, em relação á viscosidade aparente o aumento deste aditivo exerce um efeito positivo sobre este parâmetro apenas na faixa de 0 a 0,6% e 1,6 a 2%.

#### 4.3.3 Propriedades dos fluidos preparados com amostra de Olivedos (50% M1 + 50% M2) aditivadas com CMC

Na Tabela 4.19 estão indicados os parâmetros reológicos e de filtração das dispersões preparadas com a amostra de Olivedos (50% M1 + 50% M2) aditivada com carboximetilcelulose (CMC) de alto e baixo peso molecular, estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centróide {3,2} aumentado com pontos interiores.

Tabela 4.19: Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC de alto e baixo peso molecular.

Composição	Proporção dos Componentes			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
	%			Ensaio			Repetições		
	M	LW CMC	HW CMC	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	100,00	0,000	0,000	17,50	6,00	34,00	15,00	5,00	35,00
2	98,00	2,000	0,000	17,00	10,00	16,00	18,00	9,00	15,00
3	98,00	0,000	2,000	22,00	10,00	16,00	23,00	10,00	16,00
4	99,00	1,000	0,000	12,50	7,00	21,50	12,50	6,00	20,00
5	99,00	0,000	1,000	21,00	10,00	20,00	19,50	9,00	22,00
6	98,00	1,000	1,000	20,00	10,00	17,00	18,50	11,00	18,00
7	99,34	0,330	0,330	16,00	7,00	18,00	16,00	8,00	19,00
8	98,34	1,330	0,330	17,00	7,00	26,00	16,00	7,00	26,00
9	98,34	0,330	1,330	17,50	9,00	18,00	19,00	10,00	19,00
10	98,67	0,667	0,667	18,50	9,00	14,50	20,00	10,00	16,00
Especificações EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011)				VA ≥ 15cP	VP ≥ 4cP	VF ≤ 18mL			

Os valores apresentados na Tabela 4.19 indicaram que a adição do aditivo CMC de alto e de baixo peso molecular, melhora os parâmetros reológicos e de filtração das amostras de Olivedos (50% M1 + 50% M2). Neste caso, observa-se um aumento da viscosidade aparente e da viscosidade plástica e uma redução no volume de filtrado, sendo que a variação é mais pronunciada em relação à VP.

Na Tabela 4.20 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para o modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, relativo ao modelo, referente às composições da argila de Olivedos (50% M1 + 50% M2) aditivadas com CMC de alto e baixo peso molecular.

Tabela 4.20: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

Variáveis	Modelo	Teste $F_{cal}$	$F_{cal}/F_{tab}$	Valor-p	$R^2$
VA	Linear	15,661	4,362	0,00014	0,648
VA	Quadrático	12,729	4,300	0,00009	0,820
VA	Cúbico especial	11,371	3,894	0,00016	0,840
<b>VA</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>10,129</b>	<b>3,434</b>	<b>0,00042</b>	<b>0,881</b>
VP	Linear	16,650	4,638	0,00010	0,662
VP	Quadrático	10,904	3,684	0,00020	0,756
VP	Cúbico especial	8,462	2,898	0,00070	0,796
<b>VP</b>	<b>Cúbico Completo</b>	<b>8,784</b>	<b>2,978</b>	<b>0,00080</b>	<b>0,865</b>
VF	Linear	7,073	1,970	0,00582	0,454
VF	Quadrático	4,544	1,535	0,01136	0,619
VF	Cúbico especial	3,874	1,327	0,01937	0,641
<b>VF</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>13,722</b>	<b>4,652</b>	<b>0,00010</b>	<b>0,909</b>

Legenda:  $F_{cal}$  é o teste F (teste de Fisher) calculado,  $F_{cal}/F_{tab}$  é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado, o valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância e  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

Na Tabela 4.21 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para falta de ajuste, referente ao modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, relativo à falta de ajuste, para às composições da argila de Olivedos (50% M1 + 50% M2) aditivadas com CMC de alta e baixa densidade.

A análise das Tabelas 4.20 e 4.21, por meio do valor-p, do coeficiente de correlação  $R^2$ , do teste F e da relação  $F_{cal}/F_{tab}$ , possibilitou concluir que o modelo estatístico que melhor se ajusta para os parâmetros VA, VP e VF, é o cúbico completo. Deste modo, será este o modelo adotado para obtenção das equações matemática de correlação, as superfícies de resposta 3 D, as curvas de níveis, os gráficos transversais à superfície de resposta e os parâmetros estatísticos.



Tabela 4.21: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos a falta de ajuste, de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

Variáveis	Modelo	Teste $F_{cal}$ para falta de ajuste	$F_{cal}/F_{tab}$	Valor-p
VA	Linear	15,661	4,362	0,00014
VA	Quadrático	12,729	4,300	0,00009
VA	Cúbico especial	11,371	3,894	0,00016
<b>VA</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>10,129</b>	<b>3,434</b>	<b>0,00042</b>
VP	Linear	16,650	4,638	0,00010
VP	Quadrático	10,904	3,684	0,00020
VP	Cúbico especial	8,462	2,898	0,00070
<b>VP</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>8,784</b>	<b>2,978</b>	<b>0,00080</b>
VF	Linear	7,073	1,970	0,00582
VF	Quadrático	4,544	1,535	0,01136
VF	Cúbico especial	3,874	1,327	0,01937
<b>VF</b>	<b>Cúbico Completo</b>	<b>13,722</b>	<b>4,652</b>	<b>0,00010</b>

Legenda:  $F_{cal}$  é o teste F (teste de Fisher) calculado,  $F_{cal}/F_{tab}$  é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado, o valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância e  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

Através dos valores de  $R^2$  na Tabela 4.20, para o modelo escolhido como o mais adequado, relativo aos parâmetros VA, VP e VF, respectivamente iguais a 0,881, 0,865 e 0,909, pode-se concluir que os modelos estão bem ajustados, porém o melhor ajuste é para o parâmetro VF. A análise do valor-p demonstrou, também, que os modelos são estatisticamente significativos, ao nível estipulado (valor  $p \leq$  nível de significância), para os parâmetros reológicos VA e VP e de filtração VF. A relação entre os valores de F calculado e F tabelado, indicaram que os modelos foram significativos para os três parâmetros VA, VP e VF.

O valor-p e a relação  $F_{cal}/F_{tab}$ , na Tabela 4.21, indicaram que, apesar do modelo ter sido estatisticamente significativo para os parâmetros VA, VP e VF, foi também estatisticamente significativo para falta de ajuste ao nível estipulado (valor  $p \geq$  nível de significância).

A partir dos resultados obtidos com réplicas foram geradas equações de regressão, correlacionando as proporções mássicas das argilas e do CMC de baixo e alto peso molecular, com os parâmetros VA, VP e VF. Estes modelos matemáticos estão apresentados na Tabela 4.22.

Tabela 4.22. Equações matemática de correlação de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

Parâmetros	Equações
VA	$VA = 16,66 M^* + 17,35 LW^* + 22,19 HW5^* - 14,86 MLW^*$ .
VP	$VP = 5,67 M^* + 9,29 LW^* + 10,14 HW^* + 7,00 MHW^*$ .
VF	$VF = 31,04 M^* + 14,43 LW^* + 14,93 HW5^* - 140,00 MLW (M-LW)^*$ .

Sendo: M amostra de argila de Olivedos e LW, HW o CMC de baixo e alto peso molecular, respectivamente. Os termos indicados são estatisticamente significativos ao nível de 95,0 % de confiança.

Os termos da equação de VA demonstram que são estatisticamente significativas a amostra de argila M\* e o CMC de baixo peso molecular LW\* e de alto peso molecular HW\* além da combinação MLW\*. Os sinais positivos e negativos destes termos demonstraram que os componentes individualmente atuam sinergicamente com este parâmetro e a combinação amostra e CMC LW agem de forma antagonista. Os coeficientes desta equação evidenciaram que o aditivo CMC HW foi o componente que mais contribui para melhorar a viscosidade aparente.

Os termos da equação de VP permitiram concluir que foi estatisticamente significativa à amostra de argila M\* e o CMC de baixo peso molecular LW\* e alto peso molecular HW\* e a combinação MHW\*. Os sinais mais e menos dos termos demonstraram que a amostra, os aditivos e a combinação MHW\* agem de forma sinérgica com este parâmetro. Através dos valores de seus coeficientes, pode-se constatar que o CMC de baixo e de alto peso molecular agiram de forma similar sobre a viscosidade plástica, com uma ligeira predominância de CMC HW.

A análise dos termos da equação de VF possibilitou a conclusão de que à amostra de argila M\*, o CMC de baixo peso molecular LW\*, o de alto peso molecular HW\* e a combinação MLW (M-LW)\* foram estatisticamente significativas. Os sinais positivos e negativos destes termos indicaram que a amostra e os aditivos atuaram sinergicamente e a combinação MLW (M-LW)\* interagiu antagonicamente com este

parâmetro, portanto, foi a combinação que mais contribuiu para reduzir o volume de filtrado.

Os termos das equações acima mencionadas, em síntese, permitiu concluir que a atuação do CMC sobre a amostra 50% M1 + 50% M2 foi semelhante à atuação deste aditivo sobre as amostras M1 e M2, visto que os parâmetros reológicos e de filtração variaram de forma idêntica quando se alterou o quantitativo destes aditivos.

Nas Figuras 4.16 (a), (b), (c) estão representadas, respectivamente, as superfícies resposta 3 D, relativas à VA, VP e VF, respectivamente, para a amostra de Olivedos (50% M1 + 50% M2) aditivadas com CMC de alto e baixo peso molecular.

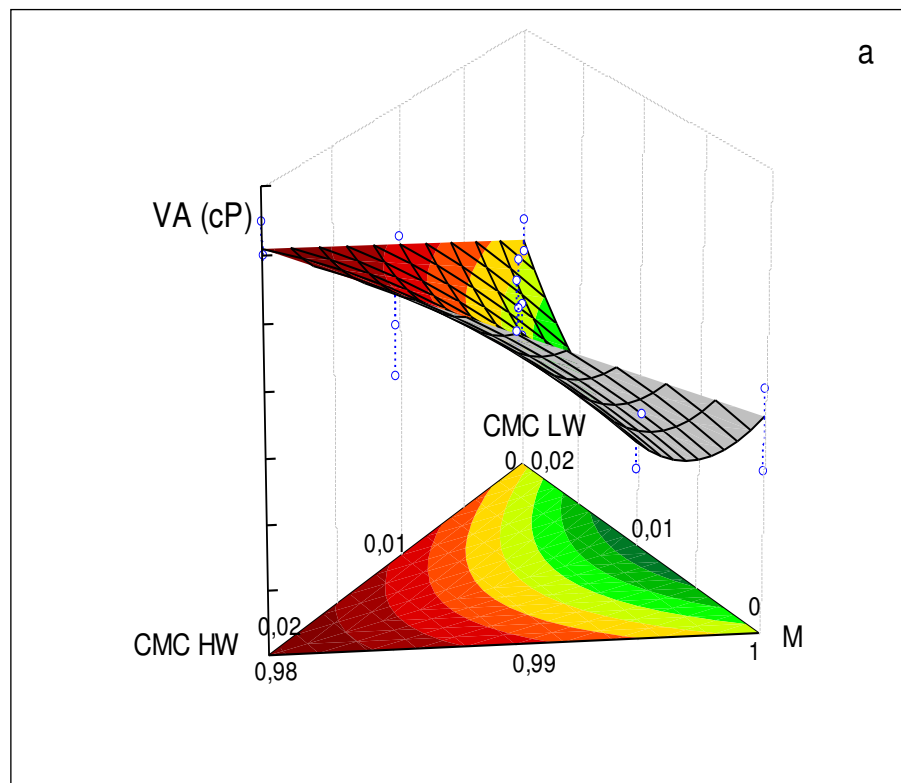


Figura 4.16 (a): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VA, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

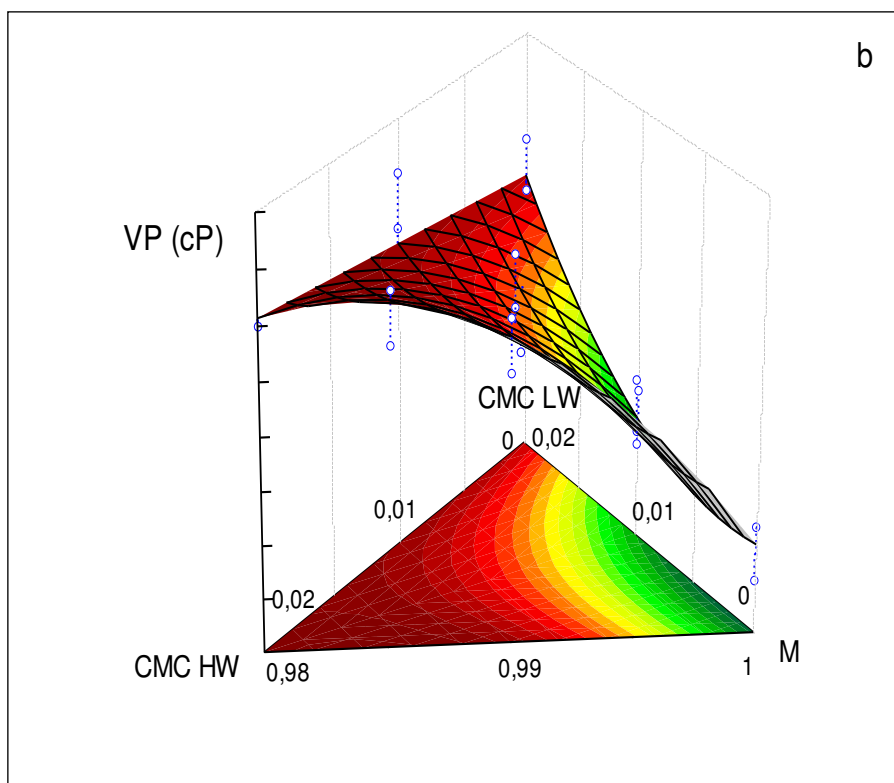


Figura 4.16 (b): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VP, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

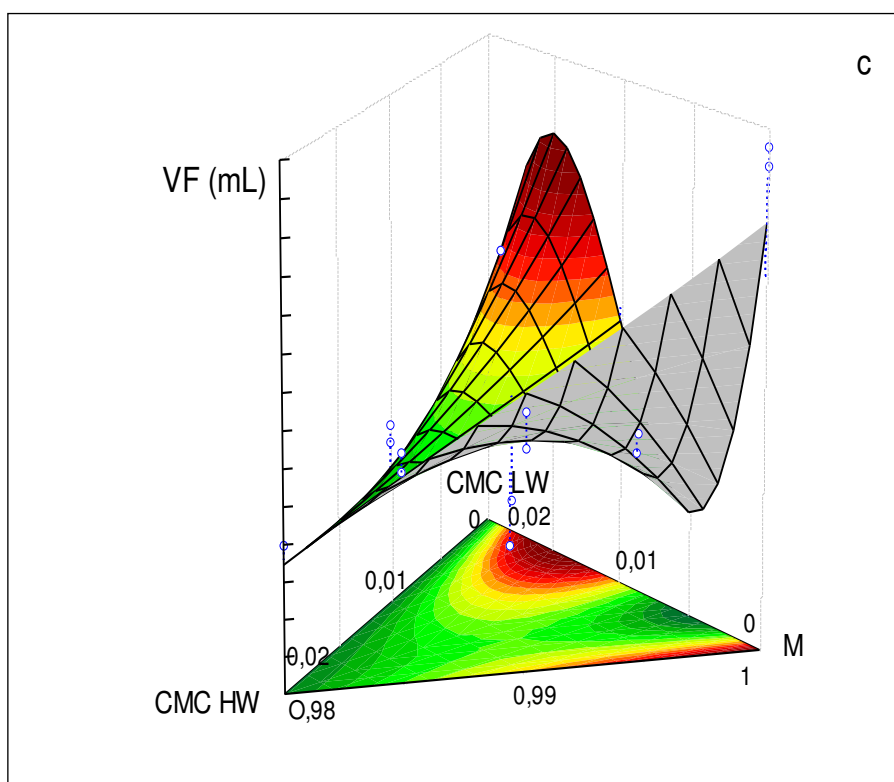


Figura 4.16 (c): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VF, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

As Figuras 4.16 (a), (b) e (c) indicaram que o aditivo CMC HW foi o componente que mais influenciou para aumentar a viscosidade aparente e a viscosidade plástica e para redução do volume de filtrado. O CMC LW em quantidade inferior a 1% reduziu VA e VF, ou seja, agiu negativamente em relação ao primeiro parâmetro e positivamente em relação ao segundo, em quantidade superior a 1% diminuiu VP.

A Figura 4.17 ilustra a sobreposição das curvas de níveis dos parâmetros VA, VP e VF, para a amostra de Olivedos (50% M1 + 50% M2) aditivada com CMC. Na área onde ocorre a interseção dos três parâmetros (área rachurada) pode-se obter composições cujos parâmetros reológicos e de filtração, satisfazem aos requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

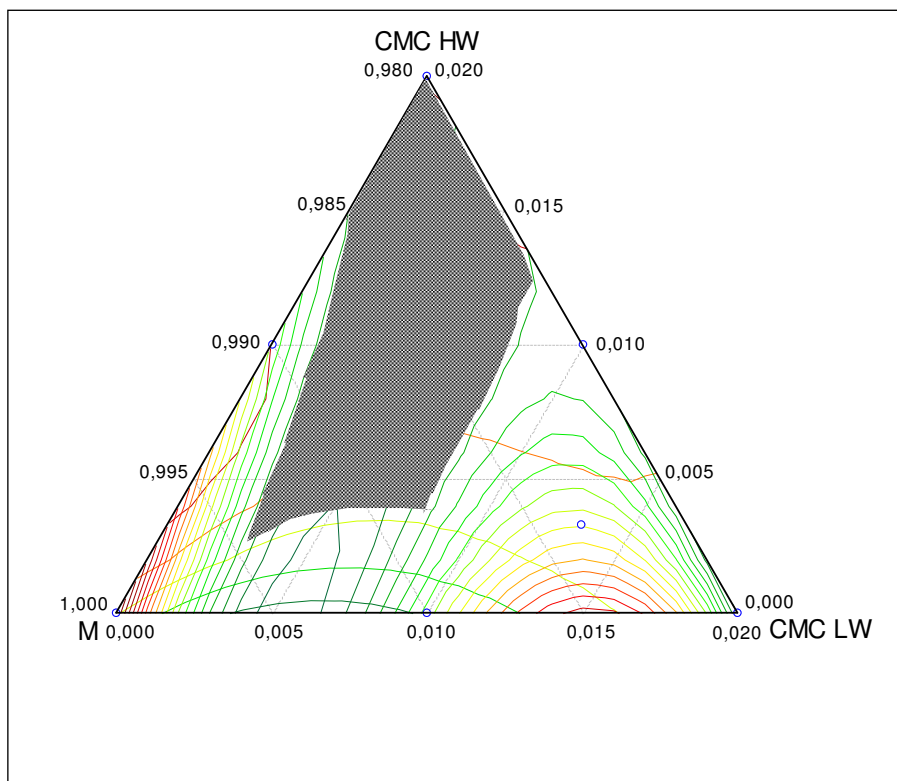


Figura 4.17: Sobreposição das curvas de níveis dos parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

Para validar o modelo, arbitraram-se valores para composição de cada componentes, dentro da área em que os parâmetros reológicos e de filtração atenderam aos índices estabelecidos pela norma da PETROBRAS, área rachurada da

Figura 4.17 e, utilizando as equações matemáticas correspondentes, foram calculados os valores preditos para cada parâmetro reológico e de filtração, em seguida utilizando a metodologia como descrito em materiais e métodos, determinou-se os valores destes parâmetros experimentalmente. Estes valores estão representados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23: Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 50% M1+ 50% M2 de Olivedos, aditivadas com CMC.

Composição	Proporção dos Componentes			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
				Valores preditos			Ensaio		
	M	CMC LW	CMC HW	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	98,98	0,35	0,67	18,49	8,86	15,76	18,50	8,00	17,00
2	<b>98,06</b>	<b>0,35</b>	<b>1,59</b>	<b>20,45</b>	<b>10,20</b>	<b>17,23</b>	<b>21,00</b>	<b>10,00</b>	<b>16,00</b>
3	98,40	0,60	1,00	18,73	5,50	16,73	20,00	6,00	15,00

Os valores da Tabela 4.23, permitiu constatar que, os valores de VA, VP e VF calculados através das equações matemáticas e medidos experimentalmente foram idênticos, desse modo pode-se assegurar que os modelos foram validados experimentalmente.

Nas Figuras 4.18 (a), (b) e (c) estão representados os gráficos traçados a partir de corte ao longo da superfície resposta ou gráfico transversal à superfície resposta (*response trace plots*). A composição escolhida para projetar estes gráficos, foi à composição 2, visto ser àquela na qual os valores preditos e medidos experimentalmente estão mais próximos, além de satisfazerem aos requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

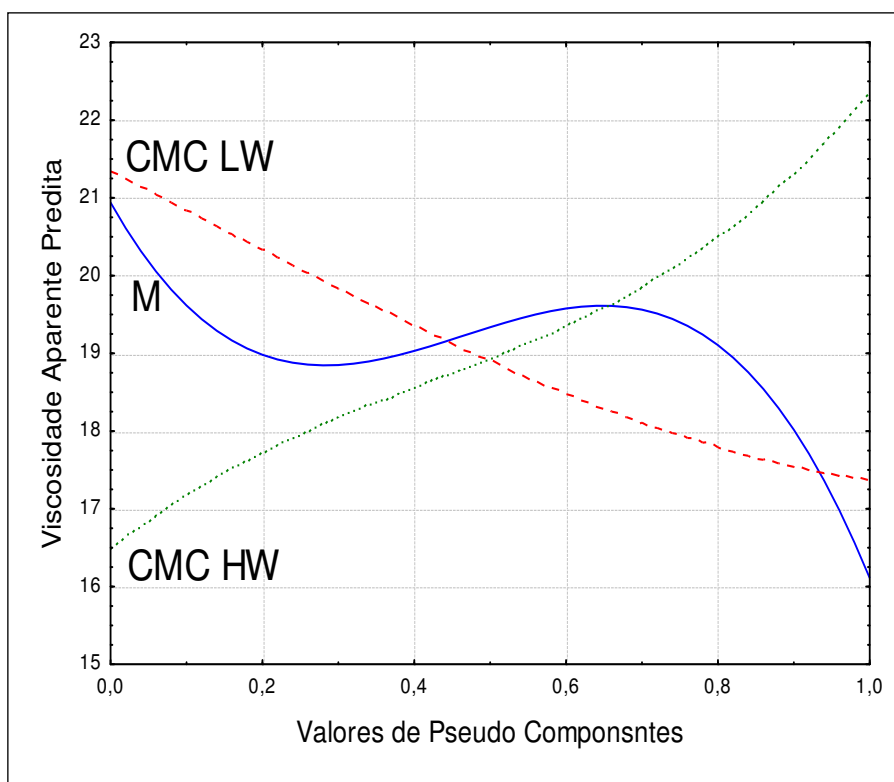


Figura 4.18 (a): Gráfico transversal à superfície resposta de VA, da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, proporção (0,9806), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporção (0,0035) e (0,0159), respectivamente.

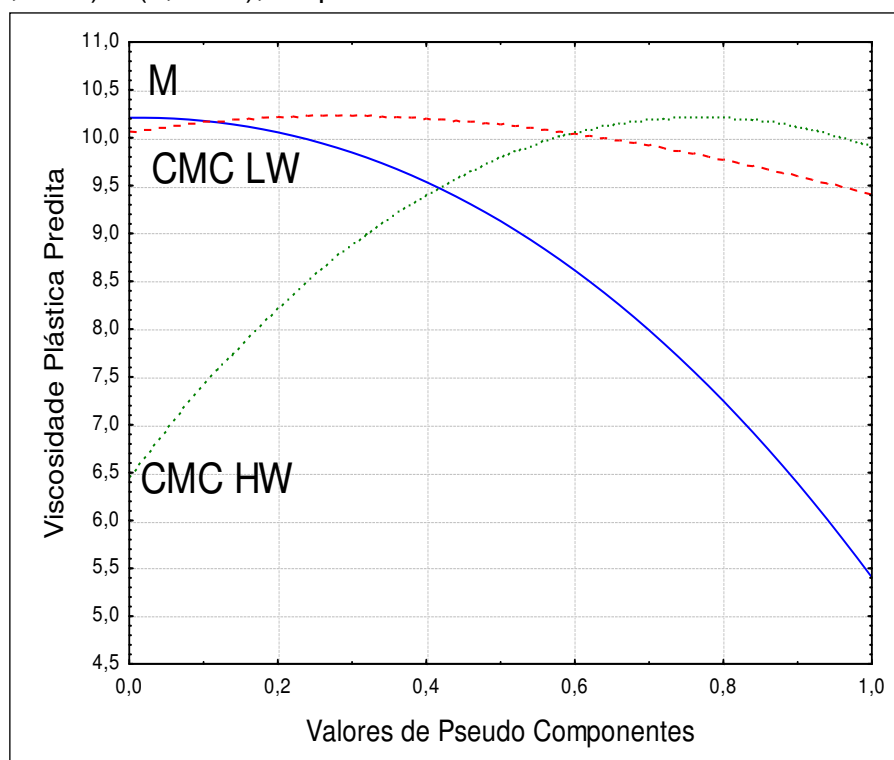


Figura 4.18 (b): Gráfico transversal à superfície resposta de VP, da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, proporção (0,9806), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporção (0,0035) e (0,0159), respectivamente.

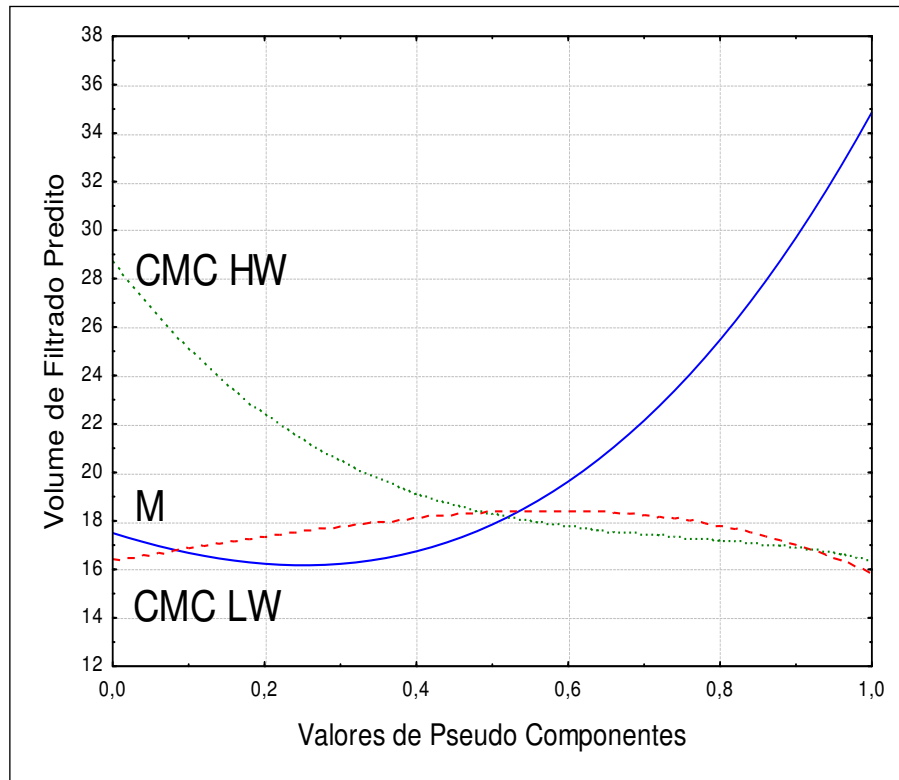


Figura 4.18 (c): Gráfico transversal à superfície resposta de VF, da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivados, proporção (0,9806), aditivada com CMC LW e CMC HW, proporção (0,0035) e (0,0159), respectivamente.

As curvas das Figuras 4.18 (a), (b) e (c) evidenciaram que o aumento na quantidade de CMC HW agiu de forma positiva sobre os parâmetros reológicos e de filtração, maiores quantidades deste aditivo verificou-se maiores valores de VA e VP e menores valores de VF. O aumento na quantidade de CMC LW, por outro lado, reduz a viscosidade aparente e provoca ainda uma redução de VP e um aumento no volume de filtrado.

Através da análise dos resultados de caracterização das argilas, dos parâmetros reológicos (Tabelas 4.9, 4.14 e 4.19), das projeções das superfícies de respostas 3 D (Figuras 4.10, 4.13 e 4.16), das sobreposições de curvas de níveis (Figuras 4.11, 4.14 e 4.17) e dos gráficos transversais (Figuras 4.12, 4.15 e 4.18), resumidamente, pode-se afirmar que foi a amostra M1 a que apresentou os melhores resultados de VA, VP e VF, quando aditivadas com CMC LW e CMC HW.



#### **4.4 Propriedade dos fluidos preparados com as amostras de Olivedos aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>**

Neste item serão apresentados, analisados e discutidos os resultados dos ensaios relativos aos parâmetros reológicos [viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP)] e de filtração [volume de filtrado (VF)], análise estatística, superfícies de respostas 3 D, sobreposição das curvas de níveis e gráfico transversal à superfície resposta referentes as dispersões preparadas com amostras de argilas de Olivedos aditivada com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Os parâmetros considerados para realização da análise estatística foram o Teste F, a relação entre F calculado e o F tabelado, o valor-p e o coeficiente de correlação R<sup>2</sup>. Estes parâmetros foram calculados através da análise de variância (ANOVA), usando como ferramenta o programa Statistica 7.

##### **4.4.1 Propriedades dos fluidos preparados com a amostra de Olivedos (100% M1) aditivada com MgO e CaCl<sub>2</sub>**

Na Tabela 4.24 estão indicados os parâmetros reológicos e de filtração das dispersões preparadas com as amostras de Olivedos (100% M1) aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub> usando o planejamento em rede simplex centróide {3,2} aumentado com pontos interiores.

Tabela 4.24: Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Composição	Proporção dos Componentes			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
				Ensaio			Repetições		
	M	MgO	CaCl <sub>2</sub>	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	100,00	0,00	0,00	19,75	1,00	30,00	17,00	2,00	30,00
2	97,50	2,50	0,00	17,50	7,00	43,00	20,00	6,00	40,00
3	97,50	0,00	2,50	11,00	4,00	30,00	11,50	4,00	30,00
4	98,75	1,25	0,00	19,00	4,00	30,00	18,00	4,00	31,00
5	98,75	0,00	1,25	11,00	3,00	30,00	10,00	4,00	30,00
6	97,50	1,25	1,25	17,50	6,00	30,10	18,00	5,00	30,00
7	99,16	0,42	0,42	20,00	4,00	31,50	20,00	3,00	31,00
8	97,91	1,67	0,42	17,50	3,00	33,50	20,50	5,00	33,00
9	97,91	0,42	1,67	13,00	5,00	30,00	15,50	4,00	30,00
10	98,34	0,83	0,83	20,00	5,00	33,00	20,00	6,00	32,00
Especificações EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011)				VA ≥ 15cP	VP ≥ 4cP	VF ≤ 18mL			

Os valores apresentados na Tabela 4.24 indicaram que a adição do MgO mais CaCl<sub>2</sub>, aumentou de forma significativa a viscosidade plástica e em algumas composições observou-se também o aumento da viscosidade aparente das amostras de Olivedos (100% M1). Em relação ao volume de filtrado, contudo, não se observa qualquer melhora deste parâmetro, algumas composições, ao contrário, elevou VF.

Na Tabela 4.25 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para o modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, referentes às composições da argila de Olivedos (100% M1) aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Tabela 4.25: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Variáveis	Modelo	Teste F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	Valor-p	R <sup>2</sup>
VA	Linear	11,102	3,093	0,00082	0,566
VA	Quadrático	9,980	3,372	0,00031	0,781
VA	Cúbico especial	16,036	5,492	0,00003	0,881
<b>VA</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>101,446</b>	<b>34,381</b>	<b>0,00000</b>	<b>0,987</b>
VP	Linear	13,670	3,808	0,00029	0,617
VP	Quadrático	4,831	1,632	0,00893	0,633
VP	Cúbico especial	3,758	1,287	0,02159	0,634
<b>VP</b>	<b>Cúbico Completo</b>	<b>3,633</b>	<b>1,232</b>	<b>0,02571</b>	<b>0,725</b>
VF	Linear	11,197	3,119	0,00079	0,569
VF	Quadrático	15,655	5,289	0,00003	0,848
VF	Cúbico especial	15,603	5,344	0,00003	0,878
<b>VF</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>11,096</b>	<b>3,761</b>	<b>0,00028</b>	<b>0,890</b>

Legenda: F<sub>cal</sub> é o teste F (teste de Fisher) calculado, F<sub>cal</sub>/F<sub>tab</sub> é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado, o valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância e R<sup>2</sup> é o coeficiente de correlação.

Na Tabela 4.26 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para falta de ajuste, referente ao modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, para às composições da argila de Olivedos (100% M1) aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

A análise de valores apresentados nas Tabelas 4.25 e 4.26, por intermédio do valor-p, do coeficiente de correlação R<sup>2</sup>, do teste F e da relação F<sub>cal</sub>/F<sub>tab</sub>, permitiu concluir que o modelo estatístico que melhor se ajusta para os parâmetros VA, VP e VF é o cúbico completo, assim sendo será este o modelo utilizado para obtenção das equações matemática de correlação, as superfícies de resposta 3 D, as curvas de níveis, os gráficos transversais à superfície resposta e os parâmetros estatísticos.

Tabela 4.26: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos a falta de ajuste, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Variáveis	Modelo	Teste $F_{cal}$ para falta de ajuste	$F_{cal}/F_{tab}$	Valor-p
VA	Linear	7,776	2,476	0,00225
VA	Quadrático	6,550	1,882	0,00743
VA	Cúbico especial	2,580	0,696	0,11186
<b>VA</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>0,037</b>	<b>0,007</b>	<b>0,85103</b>
VP	Linear	2,060	0,656	0,14474
VP	Quadrático	2,715	0,780	0,09123
VP	Cúbico especial	3,356	0,904	0,06351
<b>VP</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>4,397</b>	<b>0,886</b>	<b>0,06240</b>
VF	Linear	19,784	6,301	0,00004
VF	Quadrático	8,108	2,330	0,00351
VF	Cúbico especial	2,008	0,541	0,17680
<b>VF</b>	<b>Cúbico Completo</b>	<b>1,308</b>	<b>0,264</b>	<b>0,31160</b>

Legenda:  $F_{cal}$  é o teste F (teste de Fisher) calculado,  $F_{cal}/F_{tab}$  é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado e o valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância.

Os valores de  $R^2$  na Tabela 4.25, referentes o modelo escolhido como o mais adequado, para os parâmetros VA e VF, respectivamente iguais a 0,987 e 0,890, indicaram que os modelos estão bem ajustados, para VP ( $R^2 = 0,725$ ), contudo, o modelo esta, apenas, adequadamente ajustado. Os valor-p indicaram que os modelos são estatisticamente significativos ao nível estipulado (valor  $p \leq$  nível de significância) para os parâmetros reológicos e de filtração. A relação entre os valores de F calculado e F tabelado, evidenciaram que o modelo foi significativo para VP e VF, para VA, todavia, o modelo além de significativo, foi também, preditivo.

Os valor-p, na Tabela 4.26, indicaram que, para os parâmetros VA, VP e VF, a falta de ajuste não foi estatisticamente significativos ao nível estipulado (valor  $p \geq$  nível de significância). Os valores do Teste  $F_{cal}$  e a relação  $F_{cal}/F_{tab}$ , estão de acordo com o valor-p, ou seja, revelam que o modelo não é estatisticamente significativo para a falta de ajuste para estes parâmetros visto que o valor do  $F_{cal}$  foi menor do que o  $F_{tab}$ .

A partir dos resultados obtidos com réplicas foram geradas equações de regressão, correlacionando as proporções mássicas das argilas e dos aditivos MgO e CaCl<sub>2</sub>, com os parâmetros VA, VP e VF, estes modelos matemáticos são apresentados na Tabela 4.27.

Tabela 4.27. Equações matemática de correlação de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Parâmetros	Equações
VA	$VA = 18,96 M^* + 18,38 Mg^* + 10,99Ca^* - 16,57 MCa^* + 10,95 MgCa^* + 122,72 MMgCa^*$ .
VP	$VP = 1,99 M^* + 6,15 Mg^* + 4,53Ca^*$ .
VF	$VF = 30,22 M^* + 41,22 Mg^* + 29,93Ca^* - 21,08 MMg^* - 23,52 MgCa^* + 88,44 MMgCa^*$ .

Legenda: nas equações M representa a amostra de argila de Olivedos (100%M1), Mg e Ca, representam respectivamente o aditivo MgO e CaCl<sub>2</sub>. Os termos indicados, são estatisticamente significativos ao nível de 95,0 % de confiança.

Por meio dos termos da equação de VA observou-se que a amostra M\* e os aditivos óxido de magnésio e cloreto de cálcio, bem como as composições MCa\*, MgCa\* e MMgCa\* foram estatisticamente significativos. Os sinais positivos e negativos destes termos indicaram também que os componentes individualmente e as composições MgCa\* e MMgCa\* interagem sinergicamente e a composição MCa\* interage antagonicamente. Os valores dos coeficientes apontaram que individualmente o óxido de magnésio foi o componente que mais contribuiu para aumentar a viscosidade aparente, o efeito sobre este parâmetro é mais pronunciado quando se associa a amostra e os dois aditivos, MgO e CaCl<sub>2</sub>, cujo coeficiente é igual a 121,72. O óxido de magnésio foi o componente que individualmente mais contribui para aumentar VA, provavelmente, por que o cátion Mg<sup>2+</sup> age como ponte de ligação aproximando as partículas de argila indicando uma maior tendência à floculação. Este íon mesmo quando hidratado, diminui a espessura da camada de água adsorvida devido a sua maior carga e o pequeno raio iônico (Amorim, *et al*, 2007). Segundo Santos, (1992), a adição de cátions bivalentes diminui o potencial eletrocinético da partícula do argilomineral e, portanto, a repulsão entre estas partículas, como consequência, se formam os aglomerados de partículas, ou seja, provoca o fenômeno da floculação. Bianco & Rabaioli, (1994) asseguram que a presença de cátions polivalente substitui o sódio da superfície das partículas de

argila, reduzindo e revertendo a sua carga superficial, após esta redução e do potencial eletrocinético, as partículas apresentam uma associação natural do tipo face-face e esta interação face-face produz o estado floculado.

Os termos da equação de VP permitiu concluir que apenas a amostra, o óxido de magnésio e o cloreto de cálcio individualmente foram estatisticamente significativos. Os sinais positivos destes termos apontam que todos interagem sinergicamente, os valores dos coeficientes indicaram ainda que, apesar de ambos contribuírem com o aumento da viscosidade plástica, é o óxido de magnésio o componente que age de forma mais efetiva no aumento deste parâmetro. Como descrito acima, o óxido de magnésio induz as interações face-face, obtendo-se o estado floculado que favorece tanto a viscosidade aparente como a viscosidade plástica. No estado floculado-gel é que se tem viscosidade aparente alta e viscosidade plástica baixa.

A análise dos termos da equação de VF indicou que são estatisticamente significativas à amostra de argila M\* e os aditivos óxido de magnésio e o cloreto de cálcio e as combinações MMg\*, MCa\* e MMgCa\*. Os sinais positivos e negativos desta equação apontaram que a amostra, os aditivos e a combinação MMgCa\* interagiram sinergicamente e as combinações MMg\* e MgCa\* interagiram antagonicamente. O cloreto de cálcio é o componente que individualmente mais contribuiu para redução do filtrado, provavelmente, por ser um eletrólito que funciona como inibidor químico capaz de reduzir o fluxo hidráulico para a formação.

Nas Figuras 4.19 (a), (b) e (c) estão representadas, respectivamente, as superfícies de resposta 3 D, relativas à VA, VP e VF, para a amostra de Olivedos (100% M1) aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

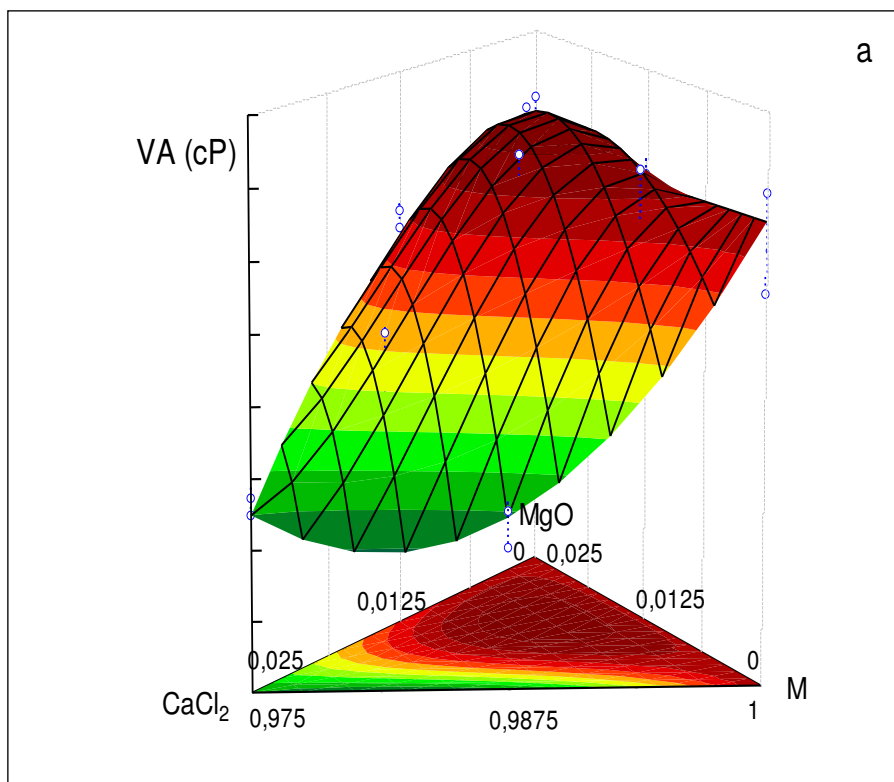


Figura 4.19 (a): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VA, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

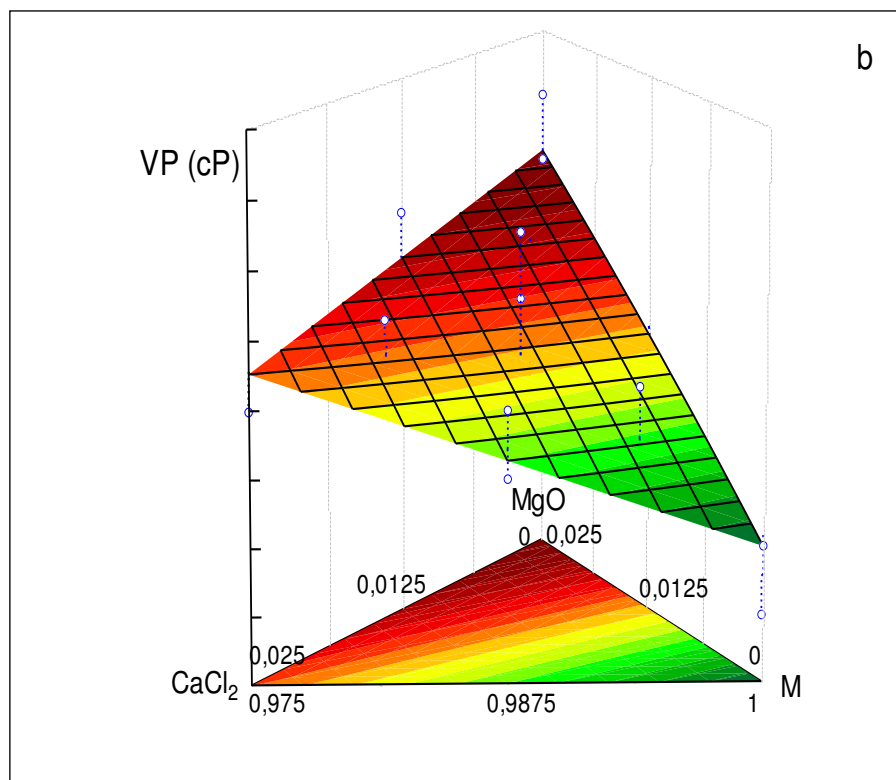


Figura 4.19 (b): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VP, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

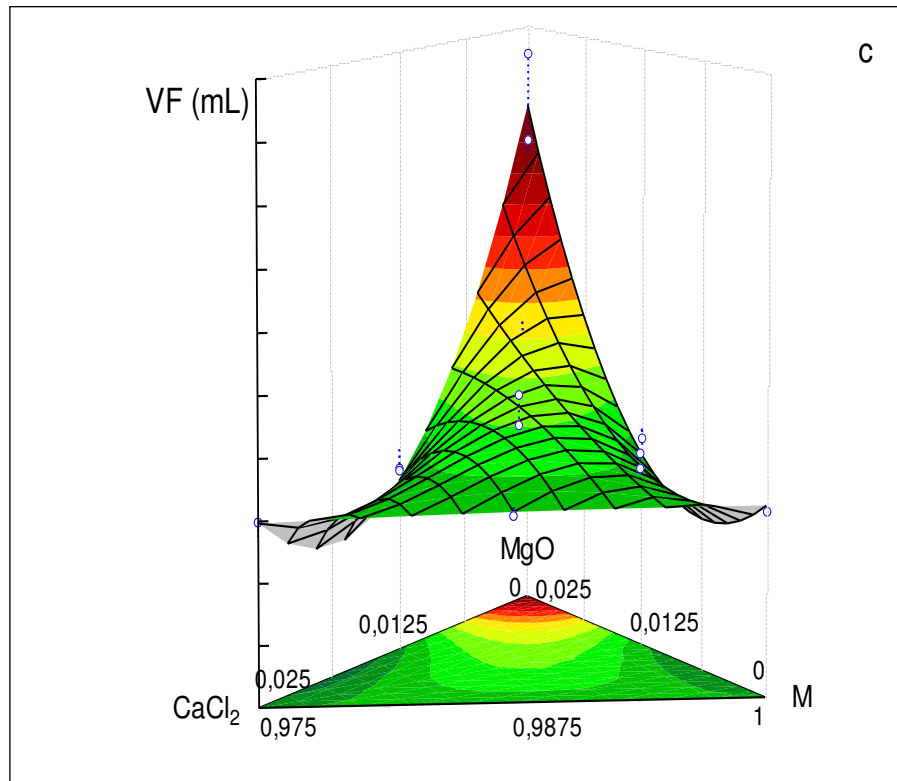


Figura 4.19 (c): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VF, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

As Figuras 4.19 (a), (b) e (c) indicaram que o aditivo MgO foi o componente que individualmente mais contribuiu para aumentar o volume de filtrado, elevou também a viscosidade aparente e plástica. Estas tendências podem ser mais bem observadas através dos gráficos transversais à superfície resposta.

A Figura 4.20 ilustra a sobreposição das curvas de níveis dos parâmetros VA e VP, para a amostra de Olivedos (100% M1) aditivada com MgO e CaCl<sub>2</sub>. Na área onde ocorre a interseção dos três parâmetros (área rachurada) pode-se obter composições cujos parâmetros reológicos VA e VP satisfazem aos requisitos estabelecidos pelas normas da PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.



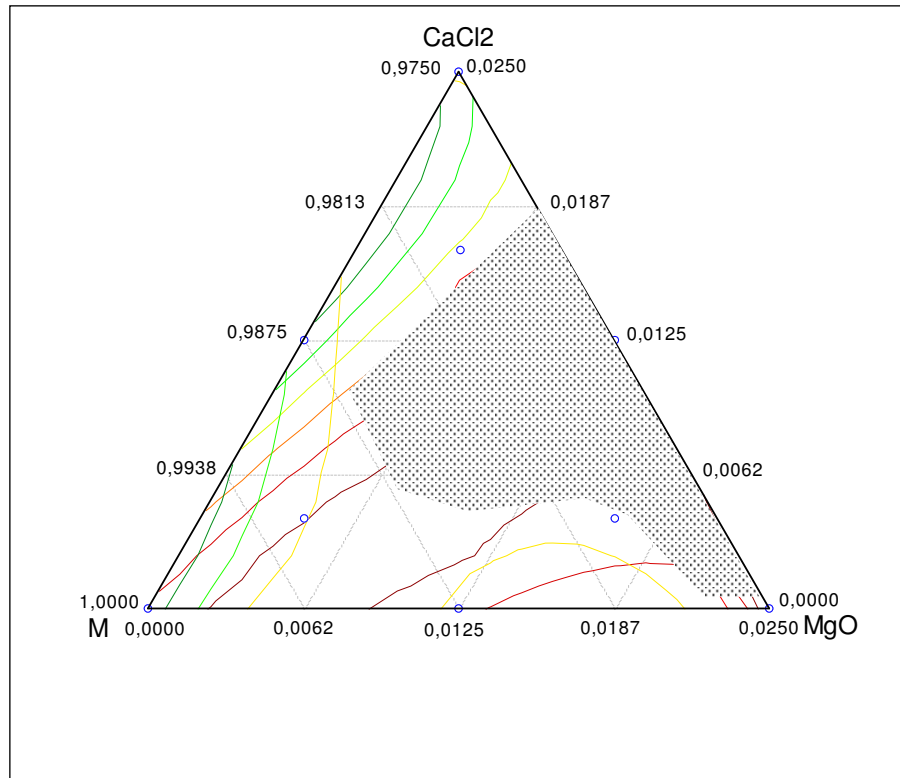


Figura 4.20. Sobreposição das curvas de níveis de VA e VP de composições da amostra 100% M1 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

A fim de validar o modelo, arbitrou-se valores para composição de cada um dos componentes, obtidas da área rachurada da Figura 4.20, e, utilizando as equações matemáticas correspondentes, foram calculados os valores preditos para cada parâmetro reológico e de filtração, em seguida utilizando a metodologia como descrito em materiais e métodos, determinou-se os valores destes parâmetros experimentalmente. Na Tabela 4.28 estão indicadas as composições escolhidas aleatoriamente, bem como os respectivos valores dos parâmetros reológicos e de filtração preditos e determinados experimentalmente.

Os resultados preditos e medidos experimentalmente, Tabela 4.28, possibilitaram concluir que os valores de VA, VP e VF calculados por meio das equações matemáticas e medidos experimentalmente foram similares possibilitando, portanto, afirmar que o modelo estatístico está validado experimentalmente.

Tabela 4.28: Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 100% M1 de Olivados, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Composição	Proporção dos Componentes			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
				Valores preditos			Valores dos Ensaio		
	M	MgO	CaCl <sub>2</sub>	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	97,70	2,10	0,20	18,42	6,07	37,12	19,12	6,35	38,20
<b>2</b>	<b>97,74</b>	<b>0,79</b>	<b>1,47</b>	<b>17,10</b>	<b>4,78</b>	<b>29,77</b>	<b>17,85</b>	<b>4,25</b>	<b>30,16</b>
3	99,52	0,28	0,20	17,72	3,95	34,42	18,83	3,79	33,95
4	98,30	0,95	0,75	20,76	4,82	31,87	19,03	4,58	30,87

Nas Figuras 4.21 (a), (b) e (c) estão ilustrados os gráficos traçados a partir de corte ao longo da superfície resposta ou gráfico transversal à superfície resposta (*response trace plots*). A composição usada para projetar estes gráficos, foi à composição 2 por possuírem os valores preditos e medidos experimentalmente mais próximos e, nesta região, os parâmetros reológicos VA e VP satisfazem aos requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

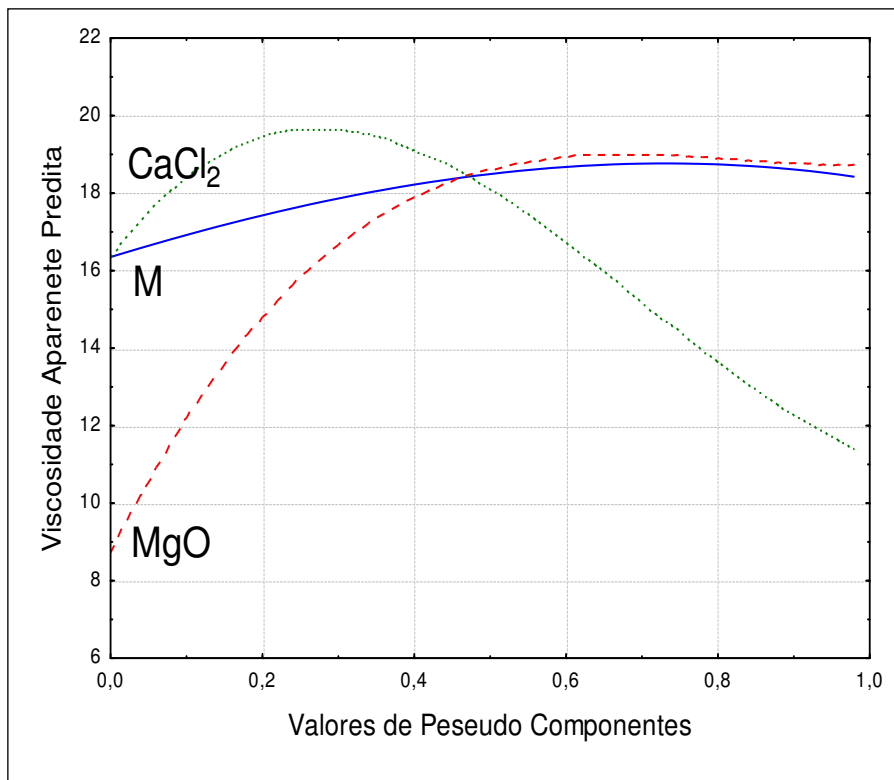


Figura 4.21 (a): Gráfico transversal à superfície de resposta de VA, da amostra 100% M1 de Olivados, proporção (0,9974), aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub> (0,0147), proporções (0,0079) e (0,0147), respectivamente.

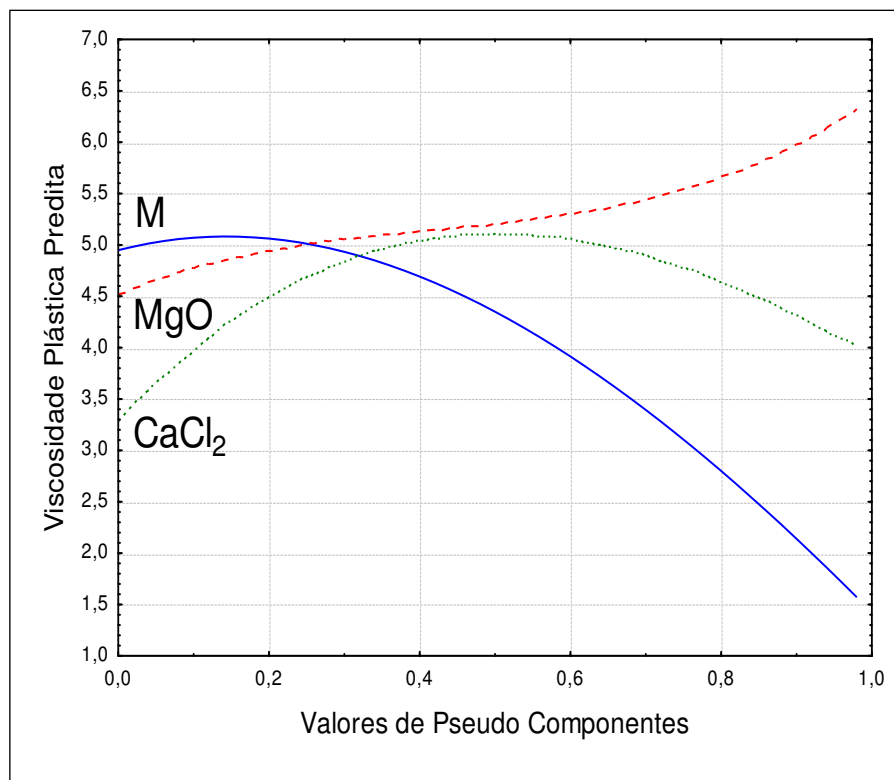


Figura 4.21 (b): Gráfico transversal à superfície de resposta de VP, da amostra 100% M1 de Olivados, proporção (0,9974), aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub> (0,0147), proporções (0,0079) e (0,0147), respectivamente.

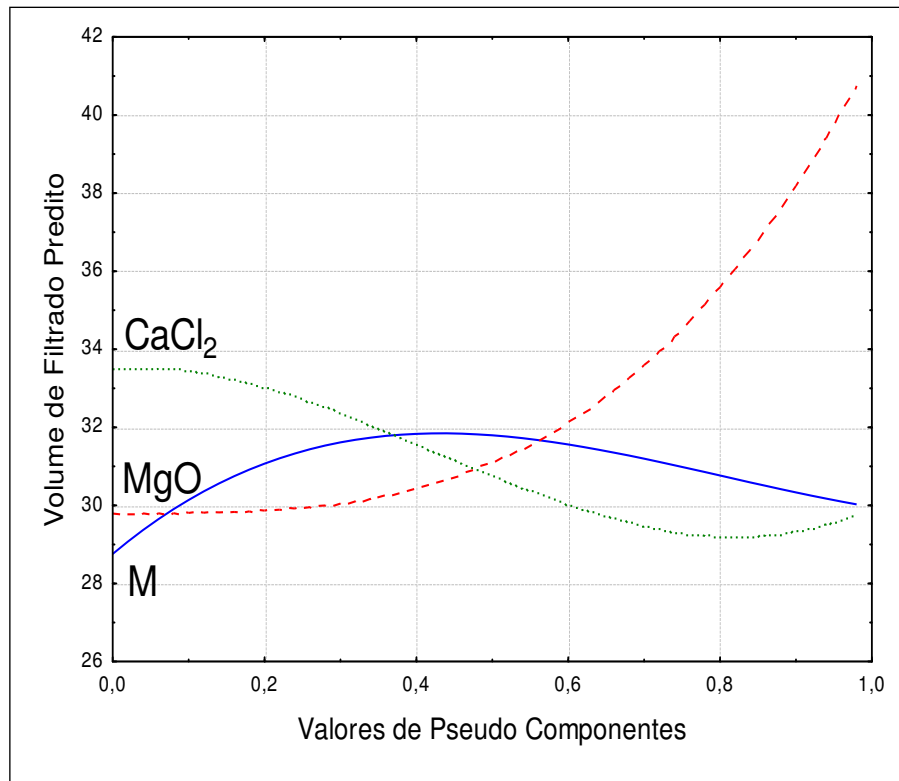


Figura 4.21 (c): Gráfico transversal à superfície de resposta de VF, da amostra 100% M1 de Olivedos, proporção (0,9974), aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub> (0,0147), proporções (0,0079) e (0,0147), respectivamente.

A análise das Figuras 4.21 (a), (b) e (c) permitiu concluir que o aumento na quantidade do aditivo óxido de magnésio elevou a viscosidade aparente, a viscosidade plástica e o volume de filtrado, ou seja, agiu de forma benéfica sobre os parâmetros reológicos, porém de forma maléfica sobre o parâmetro de filtração. O aumento do aditivo cloreto de cálcio provocou redução no volume de filtrado e, em quantidade inferior a 0,6% aumentou a viscosidade aparente e a viscosidade plástica, a partir deste quantitativo o aumento na quantidade deste aditivo tem um efeito deletério sobre VA e VP.

#### 4.4.2 Propriedades dos fluidos preparados com amostra de Olivedos (100% M2) aditivada com MgO e CaCl<sub>2</sub>

Na Tabela 4.29 estão indicados os parâmetros reológicos e de filtração das dispersões preparadas com a amostra de Olivedos (100% de M2) aditivada com MgO e CaCl<sub>2</sub> usando o planejamento em rede simplex centróide {3,2} aumentado com pontos interiores.

Tabela 4.29: Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Composição	Proporção dos Componentes			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
	%			Ensaio			Repetições		
	M	MgO	CaCl <sub>2</sub>	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	100,00	0,00	0,00	13,50	3,00	27,00	12,00	3,00	26,00
2	97,50	2,50	0,00	27,50	6,00	40,00	26,00	7,00	41,00
3	97,50	0,00	2,50	17,00	4,00	27,00	17,00	5,00	27,00
4	98,75	1,25	0,00	24,50	5,00	35,00	22,50	4,00	32,00
5	98,75	0,00	1,25	14,00	3,00	30,00	13,00	3,00	30,00
6	97,50	1,25	1,25	31,50	9,00	27,00	29,50	8,00	27,00
7	99,16	0,42	0,42	22,00	4,00	32,00	24,00	4,00	35,00
8	97,91	1,67	0,42	20,00	5,00	41,00	22,00	4,00	41,00
9	97,91	0,42	1,67	18,00	4,00	30,00	18,50	4,00	30,00
10	98,34	0,83	0,83	26,50	6,00	27,00	24,50	5,00	28,00
Especificações EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011)				VA ≥ 15cP	VP ≥ 4cP	VF ≤ 18mL			

Os valores apresentados na Tabela 4.29 indicaram que a adição do MgO mais CaCl<sub>2</sub>, aumentou de forma significativa a viscosidade plástica e a viscosidade aparente das amostras de Olivedos (100% M2). Em relação ao volume de filtrado, contudo, não foi observado qualquer melhora deste parâmetro, algumas composições, ao contrário, aumentou VF.

Na Tabela 4.30 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para o modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, referente às composições da argila de Olivedos (100% M2) aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Tabela 4.30: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições das amostras 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Variáveis	Modelo	Teste F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	Valor-p	R <sup>2</sup>
VA	Linear	10,035	2,795	0,00133	0,541
VA	Quadrático	7,562	2,555	0,00125	0,730
VA	Cúbico especial	5,857	2,006	0,00378	0,730
<b>VA</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>22,262</b>	<b>7,547</b>	<b>0,00001</b>	<b>0,942</b>
VP	Linear	9,537	2,657	0,00167	0,529
VP	Quadrático	8,157	2,756	0,00087	0,744
VP	Cúbico especial	6,787	2,324	0,00197	0,758
<b>VP</b>	<b>Cúbico Completo</b>	<b>8,663</b>	<b>2,937</b>	<b>0,00085</b>	<b>0,863</b>
VF	Linear	12,173	3,390	0,00052	0,589
<b>VF</b>	<b>Quadrático</b>	<b>7,665</b>	<b>2,589</b>	<b>0,00117</b>	<b>0,732</b>
VF	Cúbico especial	6,034	2,066	0,00332	0,736
VF	Cúbico completo	4,923	1,669	0,00871	0,782

Legenda: F<sub>cal</sub> é o teste F (teste de Fisher) calculado, F<sub>cal</sub>/F<sub>tab</sub> é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado, o valor-p é o nível descritivo ou coeficiente de probabilidade e R<sup>2</sup> é o coeficiente de correlação.

Na Tabela 4.31 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para falta de ajuste, referente ao modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, referente às composições da argila de Olivedos (100% M2) aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Tabela 4.31: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos a falta de ajuste, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Variáveis	Modelo	Teste $F_{cal}$ para falta de ajuste	$F_{cal}/F_{tab}$	Valor-p
VA	Linear	29,898	9,522	0,00001
VA	Quadrático	29,802	8,564	0,00002
VA	Cúbico especial	39,709	10,703	0,00001
<b>VA</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>17,815</b>	<b>3,592</b>	<b>0,00177</b>
VP	Linear	10,510	3,347	0,00066
VP	Quadrático	8,830	2,537	0,00256
VP	Cúbico especial	10,970	2,957	0,00167
<b>VP</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>14,290</b>	<b>2,881</b>	<b>0,00360</b>
VF	Linear	28,810	9,175	0,00001
<b>VF</b>	<b>Quadrático</b>	<b>31,936</b>	<b>9,177</b>	<b>0,00001</b>
VF	Cúbico especial	42,006	11,322	0,00001
VF	Cúbico Completo	102,396	20,644	0,00000

Legenda:  $F_{cal}$  é o teste F (teste de Fisher) calculado,  $F_{cal}/F_{tab}$  é o relação entre teste F calculado e teste F tabelado e o valor-p é o nível descritivo ou coeficiente de probabilidade.

A análise dos valores apresentados nas Tabelas 4.30 e 4.31, por meio do valor-p, do coeficiente de correlação  $R^2$  e da relação  $F_{cal}/F_{tab}$ , permitiu concluir que o modelo estatístico que melhor se ajusta para os parâmetros VA e VP é o cúbico completo e, para o parâmetro VF é o quadrático, assim sendo foram estes os modelos utilizados para obtenção das equações matemática de correlação, as superfícies de resposta 3 D, as curvas de níveis, os gráficos transversais à superfície de resposta e os parâmetros estatísticos.

Os valores de  $R^2$  na Tabela 4.30, para o modelo escolhido como o mais adequado, para os parâmetros VA, VP e VF, respectivamente iguais a 0,942, 0,863 e 0,732 indicaram que os modelos estão bem ajustados para VA e VP, e para VF, contudo, o modelo não está adequadamente ajustado. O valor-p indica que os modelos foram estatisticamente significativo ao nível estipulado (valor  $p \leq$  nível de significância) para VA, VP e VF. A relação entre os valores de F calculado e F tabelado, evidenciaram que o modelo foi significativo para todos os parâmetros e para VA, além de significativos foi também preditivo.

A análise do valor-p, do Teste  $F_{cal}$  e a relação  $F_{cal}/F_{tab}$  na Tabela 4.31, indicou que, a falta de ajuste para os parâmetros reológicos VA e VP e de filtração VF, foi estatisticamente significativa ao nível estipulado (valor  $p \geq$  nível de significância), apesar de ser significativo para o modelo.

Utilizando-se os resultados obtidos com réplicas foram geradas equações de regressão, correlacionando as proporções mássicas das argilas e dos aditivos MgO e CaCl<sub>2</sub>, com os parâmetros VA, VP e VF, estes modelos matemáticos são apresentados na Tabela 4.32.

Tabela 4.32. Equações matemática de correlação de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Parâmetros	Equações
VA	$VA = 12,72 M^* + 26,73 Mg^* + 16,33 Ca^* + 14,92 MMg^* + 33,04 MgCa^* + 111,61 MMg(M-Mg)^*$ .
VP	$VP = 3,33 M^* + 6,15 Mg^* + 4,33 Ca^* + 9,54 MgCa^*$ .
VF	$VF = 28,72 M^* + 42,10 Mg^* + 28,27Ca^* - 22,58 MgCa^*$

Legenda: nas equações M representa a amostra de argila de Olivedos (100% M2), Mg e Ca, representam respectivamente o aditivo MgO e CaCl<sub>2</sub>. Os termos indicados, são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança.

A observação dos termos da equação de VA permitiu concluir que a amostra (M<sup>\*</sup>) e os aditivos óxido de magnésio (Mg<sup>\*</sup>) e cloreto de cálcio (Ca<sup>\*</sup>), bem como as composições MMg<sup>\*</sup>, MgCa<sup>\*</sup> e MMg(M – Mg)<sup>\*</sup>, são estatisticamente significativas. O sinal positivo destes termos possibilitou concluir também que todos interagem sinergicamente. Os valores dos coeficientes indicaram ainda que, individualmente, o óxido de magnésio é o componente que mais contribuiu para aumentar a viscosidade aparente, a composição MMg(M – Mg)<sup>\*</sup>, entretanto, foi quem atuou de forma mais intensa para aumentar este parâmetro.

Os termos da equação de VP permitiu concluir que a amostra (M<sup>\*</sup>) e os aditivos óxido de magnésio (Mg<sup>\*</sup>) e cloreto de cálcio (Ca<sup>\*</sup>) e a combinação MgCa<sup>\*</sup> foram estatisticamente significativas, os sinais destes termos indicaram ainda que todos interagem sinergicamente. Os valores dos coeficientes apontam que foi o óxido de magnésio o componente que individualmente mais aumentou a viscosidade plástica. A combinação MgCa<sup>\*</sup>, contudo, foi o que mais contribuiu para aumentar este parâmetro.



A análise dos termos da equação de VF indicou que à amostra de argila ( $M^*$ ) e os aditivos óxido de magnésio ( $Mg^*$ ) e cloreto de cálcio ( $Ca^*$ ) e a combinação  $MgCa^*$  foram estatisticamente significativas, os sinais destes termos indicaram ainda que a amostra e os aditivos interagem sinergicamente e a combinação  $MgCa^*$  interagem antagonicamente com este parâmetro, assim sendo, foi a combinação dos dois aditivos ( $MgCa^*$ ) quem de forma mais efetiva contribuiu para reduzir o volume de filtrado.

A análise destas equações permitiu concluir que os aditivos, óxido de magnésio e cloreto de cálcio, agem sobre a amostra M2 da mesma forma que atuou sobre a amostra M1.

Nas Figuras 4.22 (a), (b), (c), estão representadas, respectivamente, as superfícies de resposta 3 D, relativas à VA, VP e VF, para a amostra de Olivedos (100% M2), aditivadas com  $MgO$  e  $CaCl_2$ .

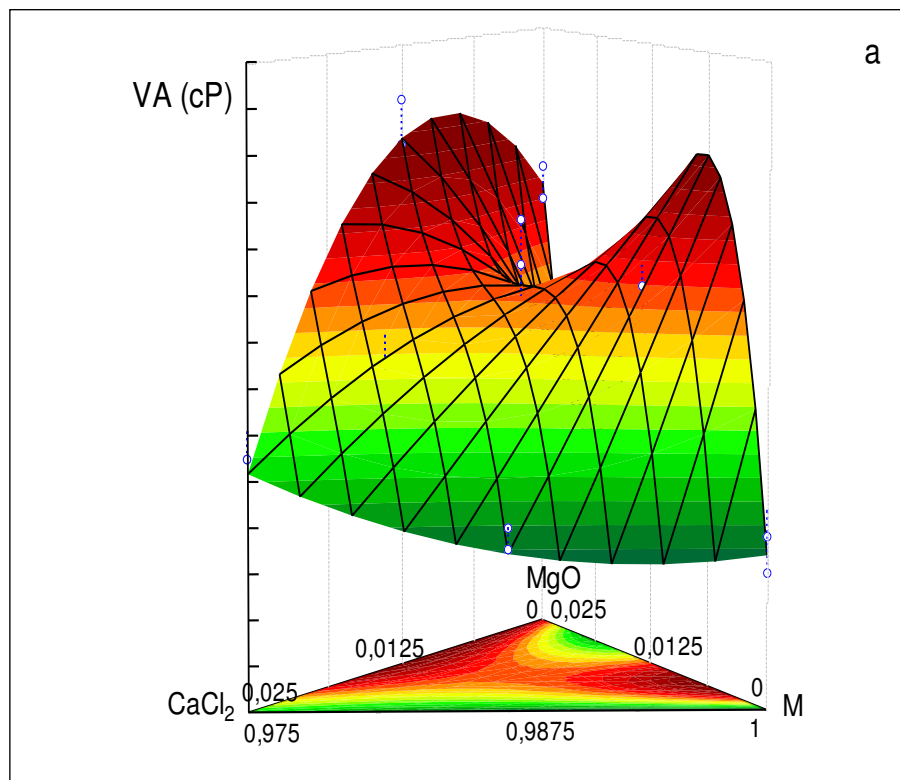


Figura 4.22 (a): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VA, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com  $MgO$  e  $CaCl_2$ .

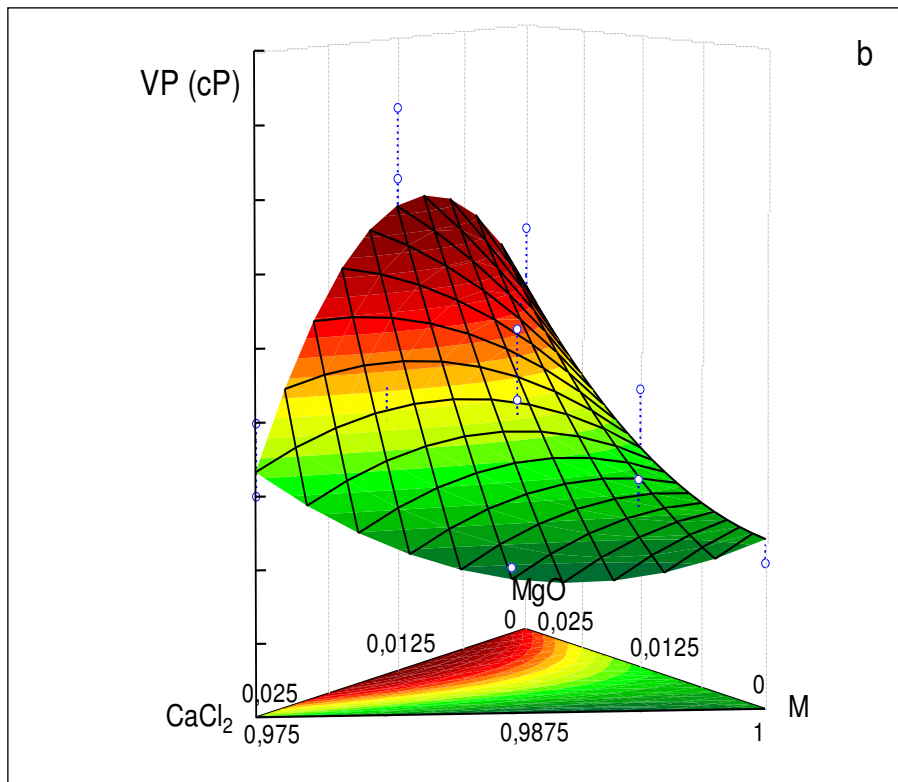


Figura 4.22 (b): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VP, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

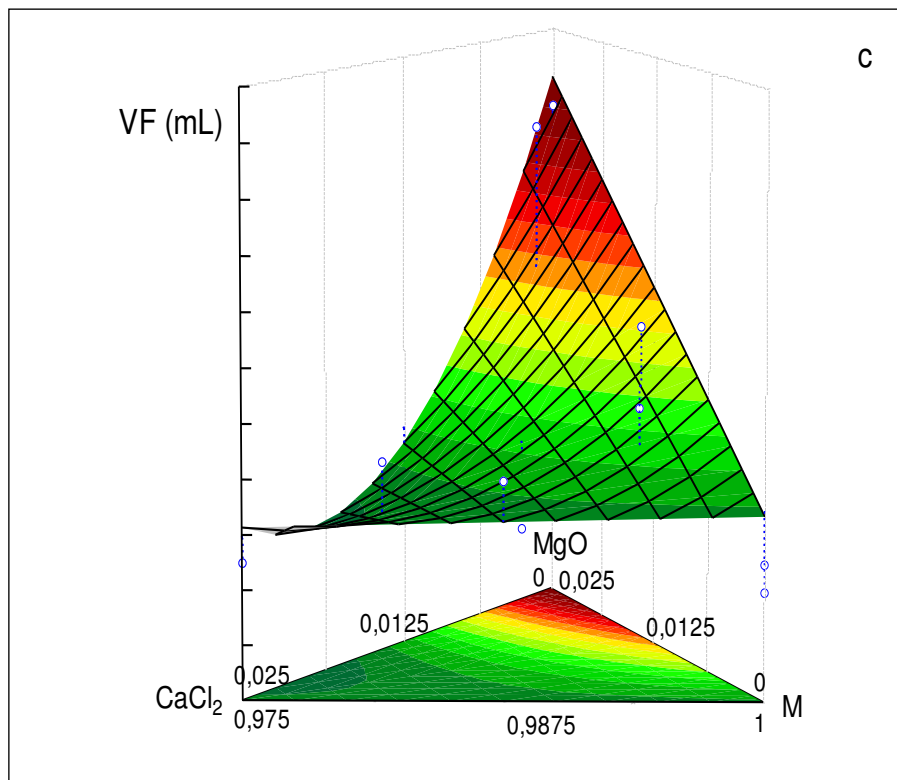


Figura 4.22 (c): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VF, calculadas a partir do modelo quadrático, de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

As Figuras 4.22 (a), (b) e (c) indicaram que o aditivo MgO foi o componente que mais contribuiu para aumentar VF e em quantidades inferiores a 1% aumentou também a viscosidade aparente. O aditivo  $\text{CaCl}_2$  aumentou a viscosidade aparente e a viscosidade plástica e reduziu o volume de filtrado, sem contudo atingir os níveis exigidos pela PETROBRAS.

Na Figura 4.23 está representada a sobreposição das curvas de níveis dos parâmetros VA e VP, para a amostra de Olivedos (100% M2) aditivada com MgO e  $\text{CaCl}_2$ . Na área onde ocorreu a interseção dos três parâmetros (área rachurada) pode-se obter composições cujos parâmetros VA e VP satisfazem aos requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

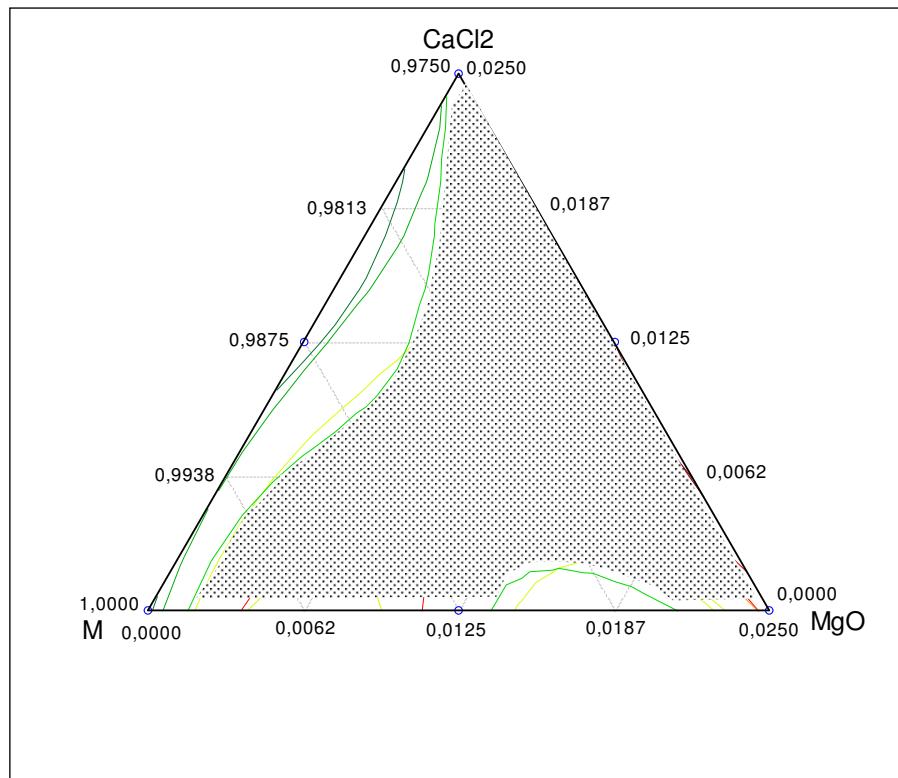


Figura 4.23. Sobreposição das curvas de níveis de VA e VP de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e  $\text{CaCl}_2$ .

No intuito de validar o modelo, arbitrou-se valores para composição de cada um dos componentes e utilizando as equações matemáticas correspondentes, foram calculados os valores preditos para cada parâmetro reológico e de filtração, em seguida utilizando a metodologia como descrito em materiais e métodos,

determinou-se os valores destes parâmetros experimentalmente. Na Tabela 4.33. estão indicadas as composições escolhidas aleatoriamente, bem como os respectivos valores dos parâmetros reológicos e de filtração preditos e determinados experimentalmente.

Tabela 4.33: Valores preditos e medidos experimentalmente para VA, VP e VF de composições da amostra 100% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Composição	Proporção dos Componentes			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
				Valores preditos			Valores dos Ensaio		
	%			VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
M	MgO	CaCl <sub>2</sub>							
1	98,73	0,95	0,32	25,05	4,60	33,27	25,50	5,00	33,00
2	98,14	0,95	0,91	23,51	4,92	31,30	23,50	5,00	35,00
<b>3</b>	<b>97,74</b>	<b>1,94</b>	<b>0,32</b>	<b>23,32</b>	<b>5,64</b>	<b>37,77</b>	<b>22,50</b>	<b>6,00</b>	<b>45,00</b>
4	97,70	0,36	1,94	20,08	5,13	27,47	21,50	5,50	30,00

Por meio da análise dos valores preditos e medidos experimentalmente, Tabela 4.33, constatou-se que os valores de VA, VP e VF calculados através das equações matemáticas e medidos experimentalmente foram semelhantes e, portanto, pode-se considerar que o modelo está validado experimentalmente.

Nas Figuras 4.24 (a), (b) e (c) estão representados os gráficos traçados a partir de corte ao longo da superfície resposta ou gráfico transversal à superfície resposta (*response trace plots*). A composição usada para projetar estes gráficos, foi à composição 3 da Tabela 4.33, por ser àquela em que os valores dos parâmetros preditos e medidos experimentalmente foram mais próximos, além do que nesta região, os parâmetros reológicos VA e VP satisfazem aos requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

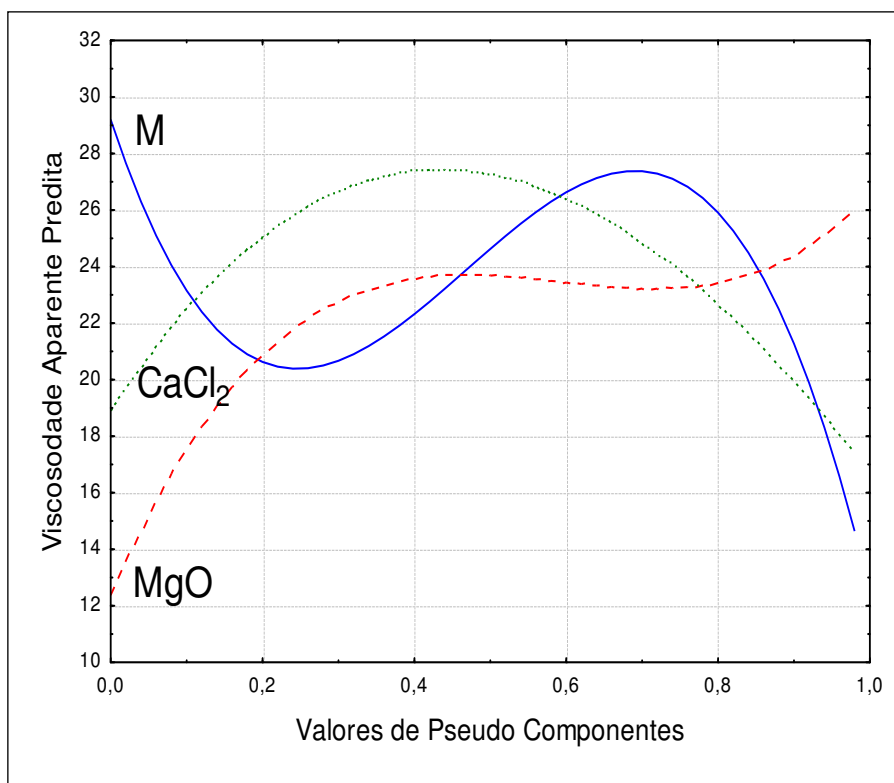


Figura 4.24 (a): Gráfico transversal à superfície de resposta de VA, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporção (0,9774), aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>, proporções (0,0194) e (0,0032), respectivamente.

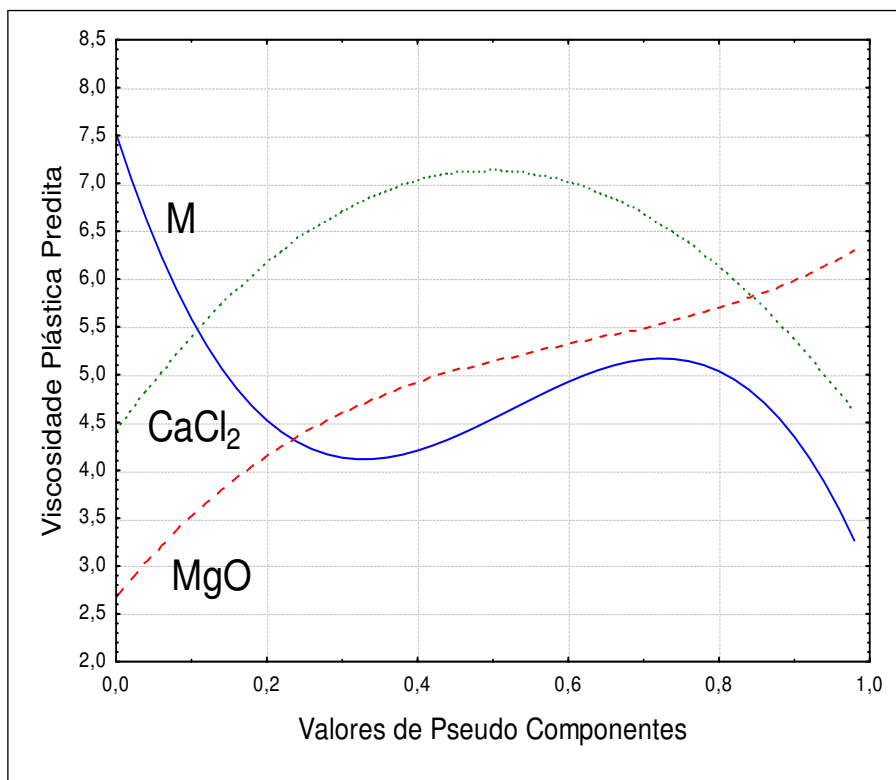


Figura 4.24 (b): Gráfico transversal à superfície de resposta de VP, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporção (0,9774), aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>, proporções (0,0194) e (0,0032), respectivamente.

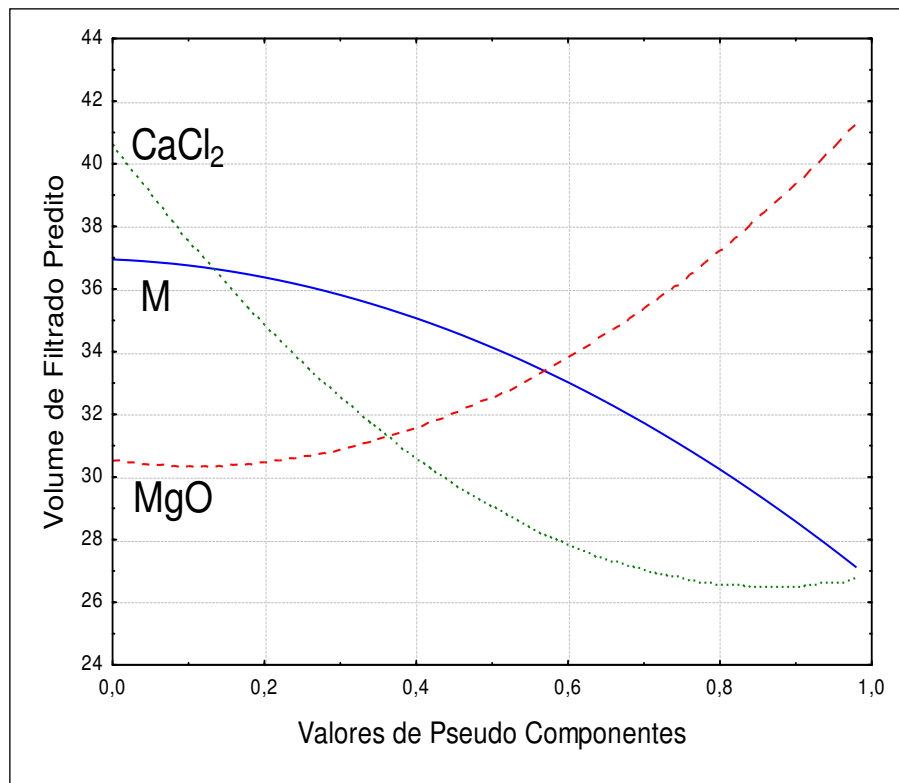


Figura 4.24 (c): Gráfico transversal à superfície de resposta de VF, da amostra 100% M2 de Olivedos, proporcão (0,9774), aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>, proporções (0,0194) e (0,0032), respectivamente.

As Figuras 4.24 (a), (b) e (c) evidenciaram que, aumentando a quantidade do óxido de magnésio elevou-se os parâmetros reológicos e de filtração, ou seja, esse aditivo agiu de forma positiva sobre VA e VP e de forma negativa sobre VF. O aumento na quantidade do cloreto de cálcio reduziu o volume de filtrado e aumentou a viscosidade aparente e a viscosidade plástica até, aproximadamente, 0,8%, a partir desse percentual, aumentando a quantidade desse aditivo, observa-se uma redução em VA e VP.

#### 4.4.3 Propriedades dos fluidos preparados com amostra de Olivedos M (50% M1 + 50% M2) aditivada com MgO e CaCl<sub>2</sub>

Na Tabela 4.34 estão indicados os parâmetros reológicos e de filtração das dispersões preparadas com a amostra de Olivedos (50% M1 + 50% M2) aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub> usando o planejamento em rede simplex centróide {3,2} aumentado com pontos interiores.

Tabela 4.34: Parâmetros reológicos e de filtração de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Composição	Proporção dos Componentes %			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
				Ensaio			Repetições		
	M	MgO	CaCl <sub>2</sub>	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	100,00	0,00	0,00	14,50	4,00	30,00	13,50	4,00	30,00
2	97,50	2,50	0,00	24,00	5,00	50,00	24,00	4,00	49,00
3	97,50	0,00	2,50	14,00	4,00	27,00	15,00	3,00	26,00
4	98,75	1,25	0,00	25,00	4,00	37,00	26,00	5,00	37,00
5	98,75	0,00	1,25	14,50	4,00	28,00	14,50	4,00	29,00
6	97,50	1,25	1,25	21,50	5,00	42,00	21,50	6,00	42,00
7	99,16	0,42	0,42	20,00	4,00	32,00	21,50	5,00	30,00
8	97,91	1,67	0,42	25,50	5,00	50,00	26,00	6,00	48,00
9	97,91	0,42	1,67	19,00	3,00	27,00	18,00	3,00	28,00
10	98,34	0,83	0,83	23,00	3,00	28,00	24,50	4,00	26,00
Especificações EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011)				VA ≥ 15cP	VP ≥ 4cP	VF ≤ 18mL			

Os valores apresentados na Tabela 4.34 indicaram que o aditivo MgO mais CaCl<sub>2</sub> agiram sobre à amostra de Olivedos (50% M1 + 50% M2), da mesma forma que atuaram sobre M1 e M2 individualmente, porém de forma menos intensa, ou seja, a adição do aditivo aumentou a viscosidade aparente, a viscosidade plástica e o volume de filtrado.

Na Tabela 4.35 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para o modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, referente às composições da argila de Olivedos (50% M1 + 50% M2) aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Na Tabela 4.36 estão contidos os valores dos principais parâmetros estatísticos para falta de ajuste, referente ao modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, obtidos a partir dos dados experimentais de VA, VP e VF, para às composições da argila de Olivedos (50% M1 + 50% M2) aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Tabela 4.35: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos ao modelo, de composições da amostra 50% M1+ 50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Variáveis	Modelo	Teste F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	Valor-p	R <sup>2</sup>
VA	Linear	18,932	5,274	0,00005	0,690
VA	Quadrático	84,172	28,436	0,00000	0,968
VA	Cúbico especial	158,884	54,412	0,00000	0,987
<b>VA</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>121,982</b>	<b>41,350</b>	<b>0,00000</b>	<b>0,989</b>
VP	Linear	3,287	0,916	0,06209	0,279
VP	Quadrático	1,779	0,601	0,18175	0,389
VP	Cúbico especial	2,276	0,780	0,10075	0,512
<b>VP</b>	<b>Cúbico Completo</b>	<b>4,174</b>	<b>1,415</b>	<b>0,01594</b>	<b>0,752</b>
VF	Linear	36,576	9,256	0,00000	0,811
VF	Quadrático	15,278	5,161	0,00003	0,845
VF	Cúbico especial	16,486	5,646	0,00002	0,884
<b>VF</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>27,434</b>	<b>9,300</b>	<b>0,00000</b>	<b>0,952</b>

Legenda: F<sub>cal</sub> é o teste F (teste de Fisher) calculado, F<sub>cal</sub>/F<sub>tab</sub> é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado, o valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância e R<sup>2</sup> é o coeficiente de correlação.

Tabela 4.36: Parâmetros estatísticos das análises de variância das variáveis VA, VP e VF, relativos a falta de ajuste, de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Variáveis	Modelo	Teste F <sub>cal</sub> para falta de ajuste	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	Valor-p
VA	Linear	38,307	12,200	0,00000
VA	Quadrático	4,725	1,358	0,02718
VA	Cúbico especial	0,692	0,187	0,57736
<b>VA</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>	<b>0,93934</b>
VP	Linear	3,207	1,021	0,04687
VP	Quadrático	4,379	1,258	0,02653
VP	Cúbico especial	3,981	1,073	0,04184
<b>VP</b>	<b>Cúbico completo</b>	<b>1,152</b>	<b>0,232</b>	<b>0,30843</b>
VF	Linear	48,313	15,386	0,00000
VF	Quadrático	68,999	19,827	0,00000
VF	Cúbico especial	68,163	18,372	0,00000
<b>VF</b>	<b>Cúbico Completo</b>	<b>78,130</b>	<b>15,752</b>	<b>0,00001</b>

Legenda: F<sub>cal</sub> é o teste F calculado (teste de Fisher), F<sub>cal</sub>/F<sub>tab</sub> é a relação entre teste F calculado e teste F tabelado e o valor-p é o nível descritivo ou probabilidade de significância.

A análise das Tabelas 4.35 e 4.36, por meio do valor-p, do coeficiente de correlação R<sup>2</sup>, do teste F e da relação F<sub>cal</sub>/F<sub>tab</sub>, indicou que o modelo estatístico que melhor se ajustou para os parâmetros VA, VP e VF foi o cúbico completo, assim sendo foi este os modelo utilizado para obtenção das equações matemática de correlação, as superfícies de resposta 3 D, as curvas de níveis, os gráficos transversais à superfície de resposta e os parâmetros estatísticos.



Os valores de  $R^2$  na Tabela 4.35, para o modelo escolhido como o mais adequado, para VA, VP e VF, respectivamente iguais a 0,989, 0,752 e 0,952, indicaram que os modelos estão bem ajustados para VA e VF. Para VP ( $R^2 = 0,752$ ), contudo, o modelo não está bem ajustado. O valor-p indica que os modelos são estatisticamente significativos ao nível estipulado (valor  $p \leq$  nível de significância) para os parâmetros reológicos VA e VP e de filtração VF. A relação entre os valores de F calculado e F tabelado, evidenciaram que o modelo foi significativo para VA, VP e VF, para VA e VF, os modelos além de significativos, foram também, preditivos.

A análise dos valor-p, dos valores do Teste  $F_{cal}$  e da relação  $F_{cal}/F_{tab}$ , Tabela 4.36, indicaram que os parâmetros VA, VP não foram estatisticamente significativos ao nível estipulado (valor  $p \geq$  nível de significância), para falta de ajuste. Em relação à VF, o modelo e a falta de ajuste foram significativos.

A partir dos resultados obtidos com réplicas foi gerado equações de regressão, correlacionando as proporções mássicas das argilas e dos aditivos MgO e CaCl<sub>2</sub>, com os parâmetros VA, VP e VF, estes modelos matemáticos estão apresentados na Tabela 4.37.

Tabela 4.37: Equações matemática de correlação de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Parâmetros	Equações
VA	$VA = 14,15 M^* + 23,99 Mg^* + 14,37 Ca^* + 26,28 MMg^* + 8,70 MgCa^* + 61,55 MMgCa^*$ .
VP	$VP = 4,19 M^* + 4,61 Mg^* + 3,61 Ca^* + 5,82 MgCa^* - 26,71 MMgCa^* + 22,40 MCa(M-Ca)^*$ .
VF	$VF = 29,43 M^* + 50,46 Mg^* + 28,66 Ca^* - 149,80 MMgCa^* - 109,24 MMg(M-Mg)^* + 83,13 MCa(M-Ca)^*$ .

Legenda: nas equações, M representa a amostra de argila de Olivedos (50% M1 + 50% M2), Mg e Ca, representam respectivamente o aditivo MgO e CaCl<sub>2</sub>. Os termos indicados são estatisticamente significativos ao nível de 95,0 % de confiança.

Os termos da equação de VA possibilitam observar que a amostra ( $M^*$ ) e os aditivos óxido de magnésio ( $Mg^*$ ), cloreto de cálcio ( $Ca^*$ ), bem como as

composições  $MMg^*$ ,  $MgCa^*$  e  $MMgCa^*$  foram estatisticamente significativas. Os sinais positivos destes termos indicaram que todos interagem sinergicamente e os valores de seus coeficientes indicaram ainda que, individualmente, o óxido de magnésio foi o componente que mais contribuiu para aumentar VA. A composição  $MMgCa^*$ , todavia, foi a que aumentou de forma mais efetiva este parâmetro.

Os termos da equação de VP permitiram concluir que a amostra ( $M^*$ ), os aditivos óxido de magnésio ( $Mg^*$ ), cloreto de cálcio ( $Ca^*$ ), além das combinações  $MgCa^*$ ,  $MMgCa^*$  e  $MCa(M-Ca)^*$  foram estatisticamente significativas. Os sinais mais e menos desta equação indicaram que a amostra os aditivos, as combinações  $MgCa^*$  e  $MCa(M-Ca)^*$  interagem sinergicamente e a combinação  $MMgCa^*$  atuou antagonicamente em relação a este parâmetro. Os valores dos coeficientes apontaram que, individualmente, foi o óxido de magnésio o componente que mais contribuiu para elevar a viscosidade plástica. A combinação  $MCa(M-Ca)^*$ , contudo é a que mais elevou este parâmetro.

A análise dos termos da equação de VF evidenciou que à amostra ( $M^*$ ), os aditivos óxido de magnésio ( $Mg^*$ ), cloreto de cálcio ( $Ca^*$ ) e as combinações  $MMgCa^*$ ,  $MMg(M-Mg)^*$  e  $MCa(M-Ca)^*$  foram estatisticamente significativas. Os sinais destes termos demonstraram ainda que a amostra, os aditivos e a combinação  $MCa(M-Ca)^*$  interagiram sinergicamente e as combinações  $MMgCa^*$  e  $MMg(M-Mg)^*$  antagonicamente com este parâmetro, portanto, essas combinações que atuaram de forma antagônica foram as que mais contribuíram para reduzir o volume de filtrado.

Os termos das equações acima referenciadas de forma resumida, permitiram assegurar que os aditivos  $MgO$  e  $CaCl_2$  agiu sobre a amostra 50% M1 + 50% M2 de forma semelhante como atuaram sobre as amostras M1 e M2 individualmente, ou seja, as alterações dos parâmetros reológicos e de filtração em função das alterações no quantitativo destes aditivos ocorreram de forma semelhante.

Nas Figuras 4.25 (a), (b) e (c) estão representadas, respectivamente, as superfícies de resposta 3 D, relativas à VA, VP e VF, para a amostra de Olivedos (50% M1 + 50% M2) aditivadas com  $MgO$  e  $CaCl_2$ .

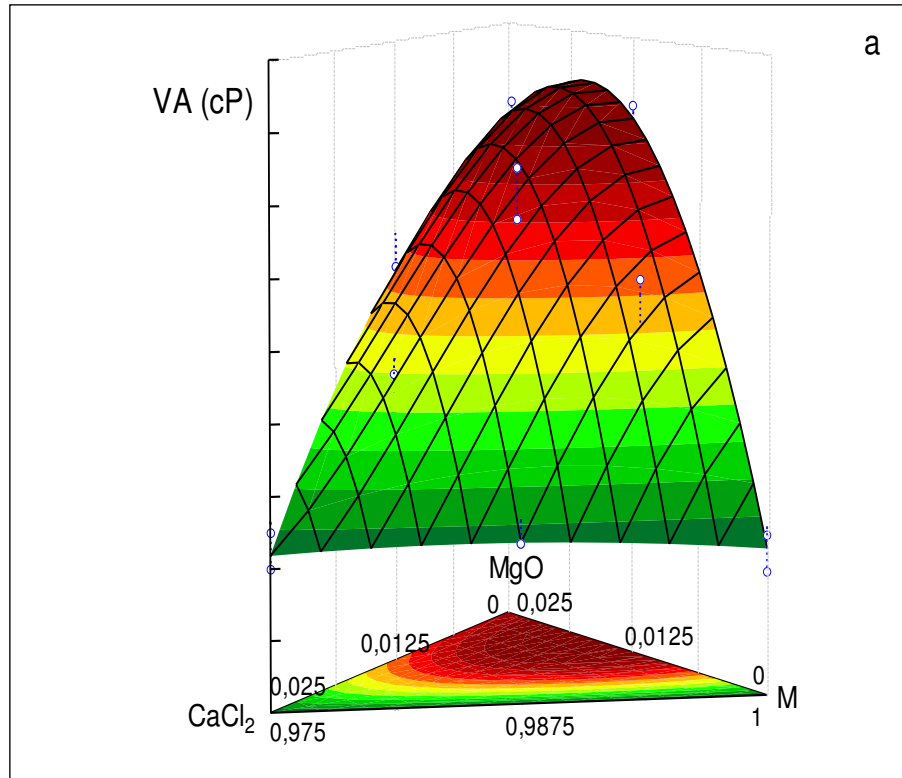


Figura 4.25 (a): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VA, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

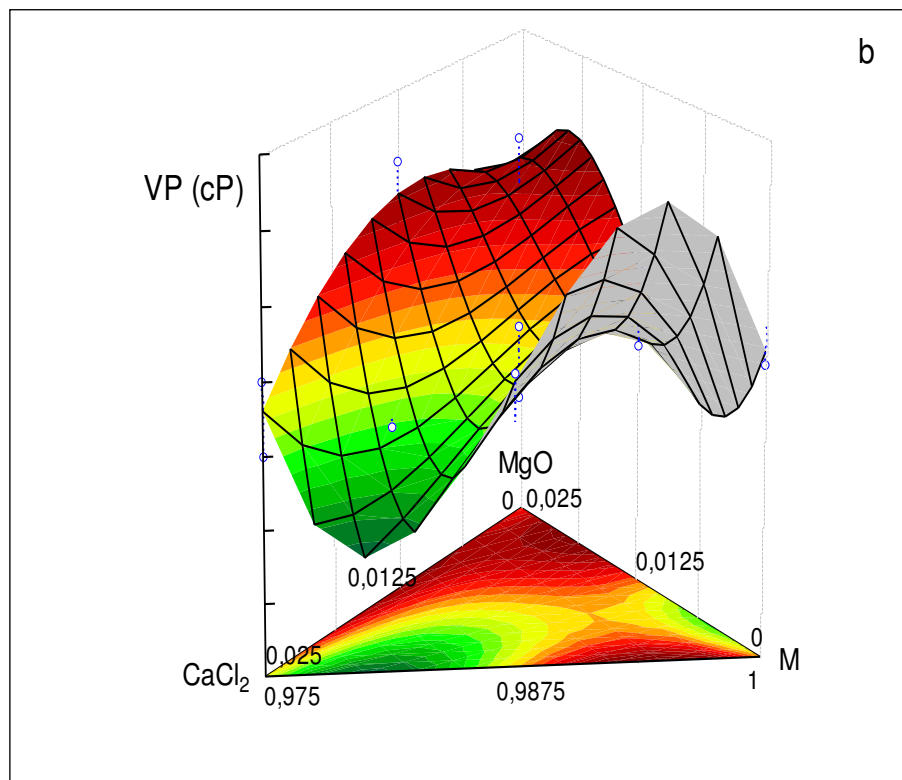


Figura 4.25 (b): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VP, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

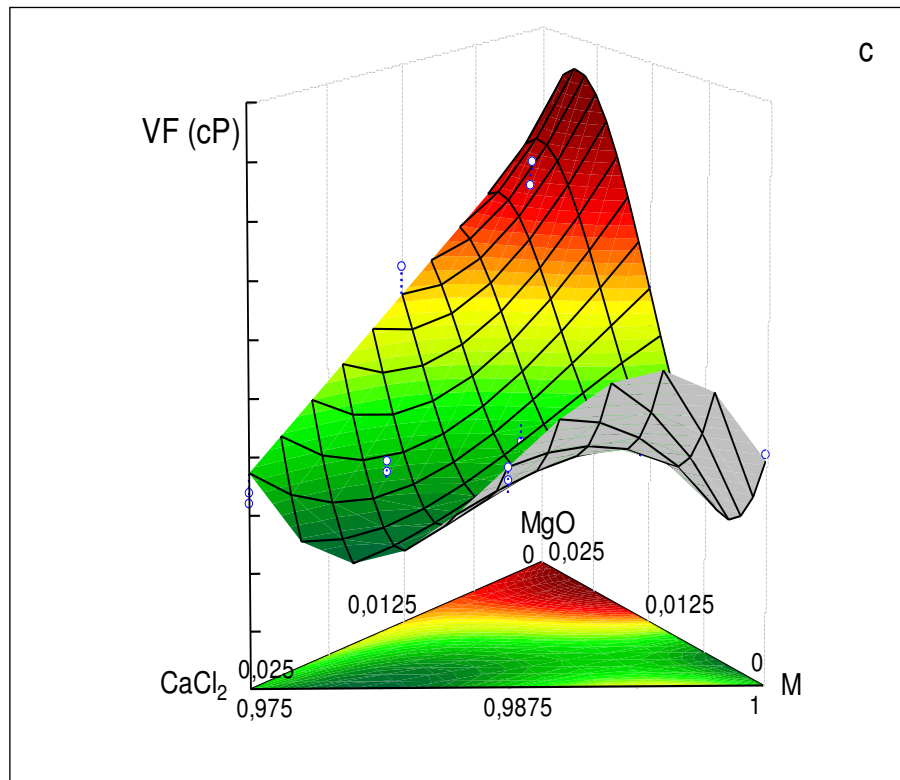


Figura 4.25 (c): Projeções das superfícies de resposta 3 D de VF, calculadas a partir do modelo cúbico completo, de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

As Figuras 4.25 (a), (b) e (c) indicaram que o aditivo MgO foi o componente que mais contribuiu para aumentar VA, VP e VF. O aditivo CaCl<sub>2</sub>, atuou no sentido de reduzir o volume de filtrado, sem contudo, ser suficiente, para atingir os parâmetros estabelecidos pelas PETROBRAS. Estas tendências podem ser mais bem observadas através dos gráficos transversais à superfície de resposta.

Na Figura 4.26 está representada a sobreposição das curvas de níveis dos parâmetros VA e VP, para a amostra de Olivedos (50% M1 + 50% M2) aditivada com MgO e CaCl<sub>2</sub>. Na área onde ocorreu a interseção dos três parâmetros (área rachurada) pode-se obter composições cujos parâmetros reológicos VA e VP satisfazem aos requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

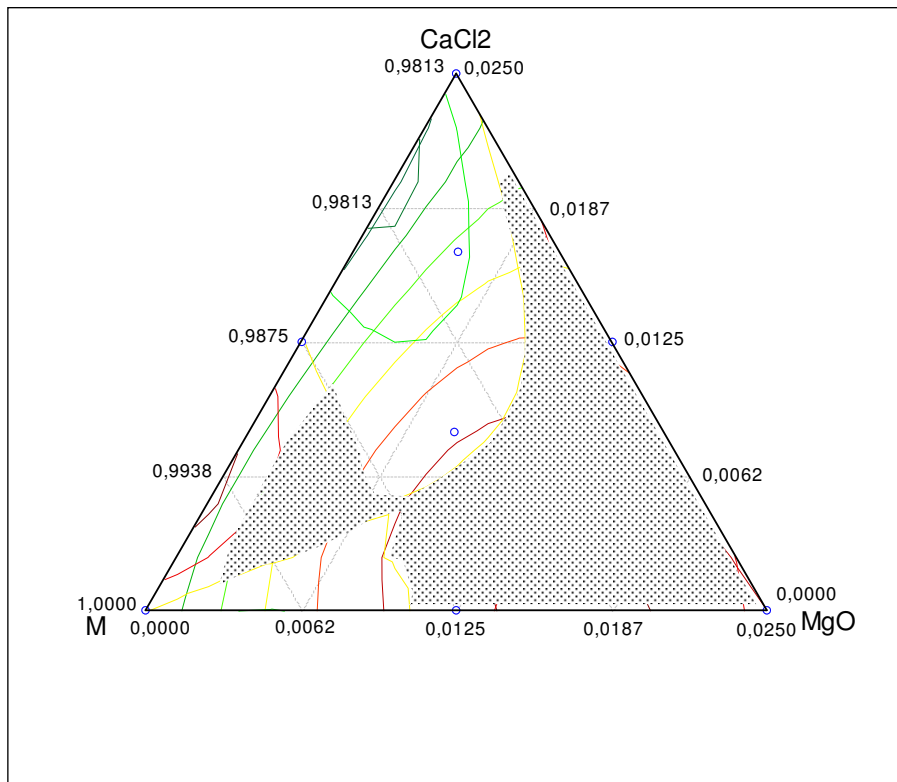


Figura 4.26. Sobreposição das curvas de níveis de VA e VP de composições da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivedos, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Com o propósito de validar o modelo, arbitrou-se valores para composição de cada um dos componentes e utilizando as equações matemáticas correspondentes, foram calculados os valores preditos para cada parâmetro reológico e de filtração, em seguida utilizando a metodologia como descrito em materiais e métodos, determinou-se os valores destes parâmetros experimentalmente. Na Tabela 4.38 estão indicadas as composições escolhidas aleatoriamente, bem como os respectivos valores dos parâmetros reológicos e de filtração preditos e determinados experimentalmente.

A partir da análise dos valores preditos e medidos experimentalmente, Tabela 4.38, pode-se constatar que, os valores de VA, VP e VF calculados através das equações matemáticas e medidos experimentalmente são muito próximos, permitindo assegurar que o modelo estatístico está validado experimentalmente.

Tabela 4.38: Valores preditos e medidos experimentalmente para os parâmetros VA, VP e VF de composições da amostra 50% M1 + 50%M2, aditivadas com MgO e CaCl<sub>2</sub>.

Composição	Proporção dos Componentes			Parâmetros Reológicos e de Filtração					
				Valores preditos			Valores dos Ensaiois		
	M	MgO	CaCl <sub>2</sub>	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
<b>1</b>	<b>99,12</b>	<b>0,36</b>	<b>0,52</b>	<b>20,15</b>	<b>4,48</b>	<b>29,43</b>	<b>21,50</b>	<b>5,00</b>	<b>31,00</b>
2	98,69	1,07	0,24	25,41	4,36	34,48	25,50	5,00	35,00
3	97,68	1,07	1,25	22,09	4,70	37,72	22,50	5,50	36,00
4	97,61	1,75	0,64	24,00	5,38	46,67	23,50	6,00	45,00

Nas Figuras 4.27 (a), (b) e (c) estão representados os gráficos traçados a partir de corte ao longo da superfície resposta ou gráfico transversal à superfície resposta (*response trace plots*).

A composição usada para projetar estes gráficos, foi à composição 1 da Tabela 4.38, tendo em vista que os valores dos parâmetro preditos e medidos experimentalmente foram muito próximos, além do que nesta região, os parâmetros reológicos VA e VP satisfazem aos requisitos estabelecidos pela PETROBRAS para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

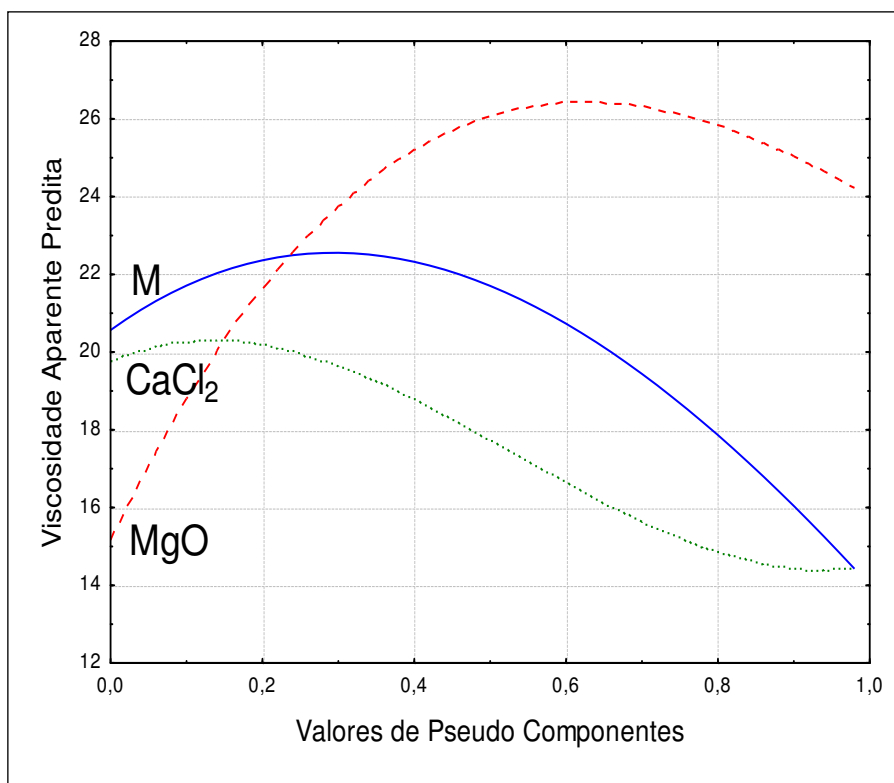


Figura 4.27 (a): Gráfico transversal à superfície de resposta de VA, da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivados, proporção (0,9912), aditivada com MgO e CaCl<sub>2</sub>, proporções (0,0036) e (0,0052), respectivamente.

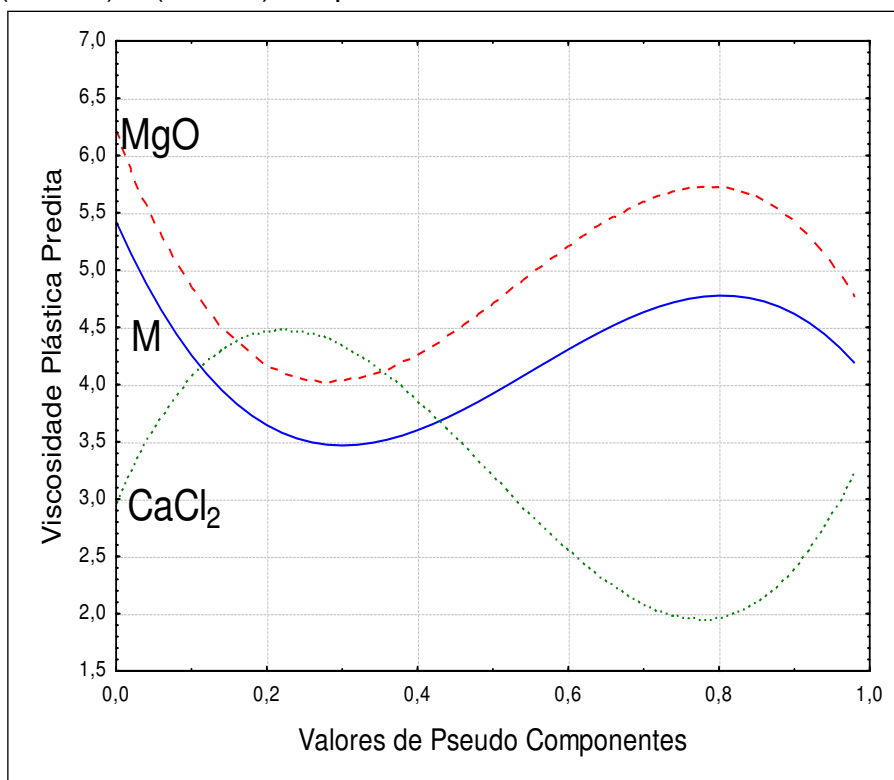


Figura 4.27 (b): Gráfico transversal à superfície de resposta de VP, da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivados, proporção (0,9912), aditivada com MgO e CaCl<sub>2</sub>, proporções (0,0036) e (0,0052), respectivamente.

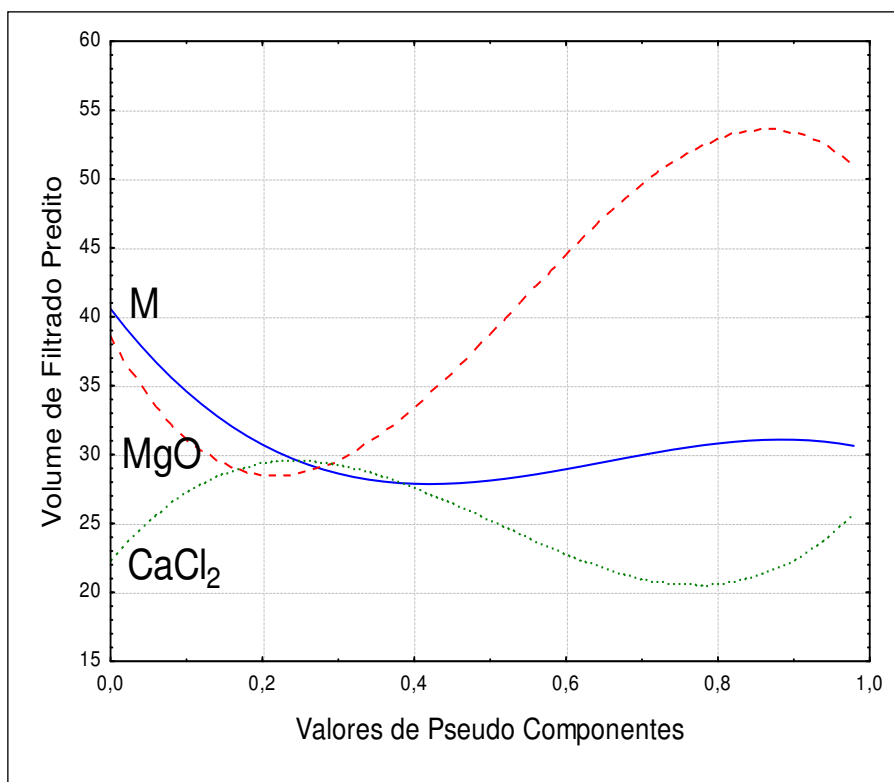


Figura 4.27 (c): Gráfico transversal à superfície de resposta de VF, da amostra 50% M1 + 50% M2 de Olivados, proporção (0,9912), aditivada com MgO e CaCl<sub>2</sub>, proporções (0,0036) e (0,0052), respectivamente.

A observação das Figuras 4.27 (a), (b) e (c) possibilitou deduzir que o óxido de magnésio aumentou a viscosidade aparente, o efeito positivo sobre a viscosidade plástica é observado para concentrações superiores a 0,6%, aproximadamente, em relação a VF o efeito positivo fica limitado a concentrações inferiores a 0,2%, a partir deste quantitativo o aumento deste aditivo exerce um efeito deletério sobre VA e VF.

Em resumo, através da análise dos resultados de caracterização das argilas, dos parâmetros reológicos (Tabelas 4.24, 4.29 e 4.34), das projeções das superfícies de respostas 3 D (Figuras 4.19, 4.22 e 4.25), das sobreposições de curvas de níveis (Figuras 4.20, 4.23 e 4.26) e dos gráficos transversais (Figuras 4.21, 4.24 e 4.27) pode-se afirmar que a amostra M2 foi a que apresentou os melhores resultados de VA, VP e VF, quando aditivadas com o óxido de magnésio e cloreto de cálcio.



## Capítulo 5

---

### Conclusões

Com o objetivo de estudar a otimização e modelagem de propriedades reológicas de argilas esmectíticas dos Municípios de Olivedos e Boa Vista do Estado da Paraíba como viscosificante para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água foi possível concluir que:

- a caracterização das argilas bentoníticas naturais evidenciaram que as argilas do Município de Olivedos apresentam elevada contaminação de minerais acessórios;
- as argilas bentoníticas do Município de Olivedos apresentaram propriedades reológicas e de filtração fora das especificações da PETROBRAS;
- as argilas de Olivedos quando misturadas com as argilas de Boa Vista apresentaram propriedades reológicas e de filtração adequadas para o uso de fluidos de perfuração;
- A amostra M3, argila Chocolate de Boa Vista foi a que mais contribuiu para aumentar VA;
- nas composições de Olivedos e Boa Vista, o aumento da viscosidade plástica e a redução do volume de filtrado foram obtidos tanto com a argila Chocolate como com a mistura de Chocolate e Bofe, ambas de Boa vista;
- o CMC de alto e de baixo peso molecular aumentou a viscosidade aparente e plástica e reduziu o volume de filtrado das dispersões preparadas com as amostras de Olivedos;
- o CMC HW foi o que mais contribuiu para aumentar VA e VP e o CMC LW foi quem mais auxiliou na redução do volume de filtrado;
- os aditivos óxido de magnésio e cloreto de cálcio aumentou a viscosidade aparente e plástica das dispersões preparadas com as argilas de Olivedos;
- o MgO é o componente que mais contribuiu para aumentar a viscosidade;

Em síntese, de forma geral, os resultados evidenciaram que a técnica de planejamento experimental, através do delineamento de misturas, demonstrou ser uma ferramenta importante e fundamental no estudo de otimização e modelagem de composições de argilas esmectitas do Município de Olivedos, PB, para uso em fluidos de perfuração de petróleo base água.

## Sugestões para trabalhos futuros

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

- Delimitar novas faixas de valores para os componentes utilizados como aditivos.
- Estudar as argilas de Olivedos utilizando outros aditivos a exemplo do cloreto de magnésio, poliacrilamida, etc.
- Estudar sistemas de purificação das argilas bentoníticas de Olivedos a fim de reduzir a proporção de materiais acessórios.
- Ampliar os estudos desta nova ocorrência, visando outras aplicações industriais a exemplo da pelletização de minério de ferro, tintas, fundição, etc.

## Referências

---

AGHAMELU, O. P.; OKOGBUE, C. O. Characterization of some clays from Nigeria for their use in drilling mud. **Applied Clay Science**, v. 116–117, p. 158–166, 2015.

ALDERMAN, N. J.; HUGHES, T. L.; MAITLAND, G. C. The rheological properties of water-based drilling fluids. The Royal Society of Chemical Conference, Proceedings of the 3th International Symposium on Chemical in Oil Industry, 1988.

AMORIM, L. V. Otimização da reologia e da durabilidade de fluidos de perfuração à base de água e argila. Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Campina Grande – Paraíba, 2001.

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

AMORIM, L. V.; VIANA, J. A.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R. B.; FERREIRA, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boas Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, p. 30 - 40, 2006.

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

AMORIM, L. V.; FARIAS, K. V.; SILVA, A. R.de O.; PEREIRA, M. da S.; LIRA, H.de L.; FERREIRA, H. C. Desenvolvimento de formulações de fluidos base água para perfurações de poços de petróleo – Estudo Preliminar. 4º PDPETRO, Campinas, SP 21-24 de Outubro de 2007.

AMORIM, L. V.; PEREIRA, M. S.; FERREIRA, H. C. Rio Oil & Gas Expo and Conf., Rio de Janeiro, RJ, Anais, 2008a.

AMORIM, L. V.; BARBOSA, M. I. R. I; FERREIRA, H. C. Desenvolvimento de compostos bentonita/polímeros para aplicação em fluidos de perfuração – Parte 2. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, pp. 209 – 219, 2008b.

ANDERSON, R. L.; RATCLIFFE, I.; GREENWELL, H. C.; WILLIAMS P. A.; CLIFFE, S.; CONVENY, P. V. Clay swelling - A challenge in the oilfield. **Earth-Science Reviews**, v. 98, p. 201 - 206, 2010.

AZIKRI de DEUS, H. P.; DUPPIM, G. P. S. On behavior of the thixotropic fluids. **Physies Letters A**, v. 377, p. 478 - 485, 2013.

AZOUZ, K. B.; BEKKOUR, K.; DUPUIS, D. Influence of the temperature on the rheological properties of bentonite suspensions in aqueous polymer solutions. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 92–98, 2016.

BALABAN, R. de C.; VIDAL, E. L. F.; BORGES, M. R. Design of experiments to evaluate clay swelling inhibition by different combinations of organic compounds and inorganic salts for application in water base drilling fluids. **Applied Clay Science**, 105–106, p. 124–130, 2015.

BALTAZAR, C. A. M.; LUZ, A. B da. Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo, **Centro de Tecnologia Mineral**, Recife, 2003.

BARBOSA, M. L. **Estudo de algumas propriedades reológicas de argilas esmectíticas da localidade de Gado Bravo, distrito de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba, após cura em câmara climatizada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Campina Grande – Paraíba, 1985.

BARBOSA, M. I. R.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. Avaliação de bentonitas aditivadas com compostos poliméricos para utilização em fluidos base água. 4<sup>o</sup> PDPETRO. Campinas/SP (Brasil), 2007a.

BARBOSA, M. I. R.; AMORIM, L. V.; BARBOZA, R. A.; FERREIRA, H. C. Desenvolvimento de compósitos bentonita/polímeros para aplicação em fluidos de perfuração. **Matéria**, v. 12, p. 367 - 372, 2007b b.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Developments in Clay Science**, ed. Elsevier. Chapter 1, p. 1 - 18, 2006.

BORSATO, D.; SPACINO, K. R.; MOREIRA, I.; MOREIRA, M. B.; DIAS, G. H. Estudo da eficiência de antioxidante em Biodiesel. Aplicação do Delineamento de mistura simplex-centroide. 37<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Natal/RN (Brasil), 2014.

BOUSSEN, S.; SGHAIER, D.; CHAABANI, F.; JAMOUSSE, B.; MESSAOUD, S. B.; BENNOUR, A. The rheological, mineralogical and chemical characteristic of the original and the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-activated Tunisian swelling clay (Aleg Formation) and their utilization as drilling mud. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 344–353, 2015.

BURKE, C. J.; VEILI, J. A. Syntetic-based drilling fluids have many environmental pluses. **Oil & Gas Journal**, v. 27, p. 59 - 64, 1995.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling Fluids : State of the Art.. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. USA: Westport technology Center; Civil Engineering Department, University of Southern California, 1995.

CALÇADA, L. A.; NETO, O. A. D.; MAGALHÃES, S. C.; SCHEID, C. M; FILHO, M. N. B. Evaluation of suspension and particulate materials for control of fluid losses in drilling operation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 13, p. 1 - 10, 2015.

CAMPOS, L. F. A.; BARBOZA, K. R. A.; VIANA, J. D.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. Aplicação do planejamento experimental no estudo da influência da composição de misturas binárias de bentonitas sobre o comportamento reológico de dispersões. 49<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo (Brasil), 2005.

CAMPOS, L. F. A.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonita na reologia de fluidos de perfuração: Parte I: Composições binárias. **Cerâmica**, v. 52, p. 69 - 75, 2006.

CAMPOS, L. F. A.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. Utilização do Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração. Parte II: composições ternárias. **Cerâmica**, v. 53, p. 68-73, 2007.

CAMPOS, L. F. A. **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande-Paraíba.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling Fluids: State of the Art. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. V. 14, p. 221-230, 1996.

CARDOSO, M. A. F.; CHAVES, A. C.; DANTAS, M. M.; SILVA, I. A.; PEREIRA, I. D. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Particle size study of smectite clays from the city Pedra Lavrada-PB. **Materials Science Forum**, v. 775 - 776 p. 337 - 382, 2014.

CAVALCANTI, W. S.; BRITO, G. F.; MELO, T. J. A. de; NEVES, G. A. Purificação e Organofilização em Escala Piloto de Argilas Bentoníticas com Tensoativo Não Iônico e Aplicação em Nanocompositos Poliméricos. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 491 - 500, 2014.

CHOO; KO YEON; BAI KANG. Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 182–190, 2015.

CORNELL, J. A. **Experiments with Mixtures: Designs, models and the analysis of mixture data**. John Wiley&Sons, 1990.

CORREIA, S. L.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. Simultaneous optimization of linear firing shrinkage and absorption of triaxial ceramic bodies using experiments design. **Ceramics International**, v. 30, n. 6, p.917 - 922, 2004 a.

CORREIA, S. L.; CURTO, K. A. S.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. Using statistical techniques of model the flexural strength of dried triaxial ceramic bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 9, p. 2813 - 2818, 2004 b.

COSTA, J. M. R.; ARAÚJO, J. P.; SILVA, I. A.; CARDOSO, M A.; SILVA, C. D.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Purificação de Argilas Bentoníticas do Município de Cubati, PB, para Uso Diverso. 56<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1<sup>o</sup> Congresso Latino-Americano de Cerâmica, IX Symposium on Glass and Related Materials, Curitiba, PR, Brasil, 2012.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. Huston, Gulf Publishing Editon Company, 1988.

DELAVERNHE, L.; STEUDEL, A.; DARBHA, G. K.; SCHAFER, T.; SCHUHMANN, R.; WOLL, C. Influence of mineralogical and morphological properties on the cation exchange behavior of dioctahedral smectites. **Colloidal and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 481, p. 591 - 599, 2015.

EMMERICH, K.; WOLTERS, F.; KAHR, G.; LAGALY, G. Clay Profiling: The classification of montmorillonites, **Clays Clay Mineral**, v. 57, p. 104 - 114, 2009.

FARAONI, A. S.; RAMOS, A. M.; GUEDES, D. B.; OLIVEIRA, A.do N.; LIMA, T. H. S. F.; SOUSA, P. H. M. Desenvolvimento de um suco misto de acerola, goiaba e



manga utilizando o delineamento de misturas. **Ciência Rural**, v. 42, n. 5, p. 911 - 917, 2012.

FERREIRA, H. C., CHEN, T., ZANDONADI, A. R.; SANTOS, P. S. 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**, v.18, p. 333 - 336, 1972.

FERREIRA, H. S. **Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosas**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande – Paraíba, 2009.

FIGUEIREDO, J. M. R.; CARTAXO, J. M.; SILVA, I. A.; SILVA, C. D.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Purification of bentonite clay from Cubati, PB, Brazil. **Materials Science Forum**, v. 805, p. 486 - 491, 2015.

GOMES, C. M.; REIS, J. P. dos; LUIZ, J. F.; OLIVEIRA, A. P. N. de; HOTZA, D. Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de mistura. **Cerâmica**, v. 51, p. 336 - 342, 2005.

GÓMEZ-ESPINA, R.; VILLAR, M. V. Effects of heat and humidity gradients on MX-80 bentonite geochemistry and mineralogy. **Applied Clay Science**, v. 109–110, p. 39-48, 2015.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. dos S. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: Proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. 4o PDPETRO, Campinas, SP, 21-24 de Outubro de 2007.

JENNINGS, B. R.; PARSLow, K. Particle size measurement: the equivalent spherical diameter. Proceedings of the Royal Society of London. **Mathematic Physic Science**, v.419, p. 137–149, 1988.

KARAGUZEL, C.; ÇETINEL, T.; BOYLU, F.; ÇINKU, K.; ÇELIK, M. S. Ativation of (Na,Ca) bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 398 - 404, 2010.

KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Propriedades reológicas de 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**, v. 26, p. 307 - 3012, 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**, v. 27, p. 21 - 28 , 1981.

KIMINAMI, R. H. G. A., SANTOS, P. S.; 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**, v. 31, p. 165 - 173, 1985.

KAUFHOLD, S.; DOHRMANN, R. The variable charges of dioctahedral smectites. **Journal Colloid Interface Science**. v. 390, p. 225 - 233, 2013.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. **Drillings Fluids Optimization A Pratical Field Approach**, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.

LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM. **Sumário Brasileiro de Mineração**, v. 34, p. 141, 2014.

LIRA, H. L. **Modificações de propriedades reológicas de esmectíticas sódicas por tratamento térmico**. 1988. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Campina Grande – Paraíba.

LUCENA, D. V.; AMORIM, L. V.; LIRA, H. L. Formações reativas relacionadas à indústria do petróleo: Uma breve revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v. 10, n. 2, p. 50–55, 2015.

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

MACEDO, R. S.; KOBELNIK, M.; PASTRE, I. A.; FERTONANI, F. L. ANÁLISE TÉRMICA: Caracterização das frações presentes na argila bentonita comercial. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, Campos do Jordão/SP, 2012.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos**. Rio de Janeiro: Interciência, 257 p, 2002.

MARTINS, A. B. Uso de um hidrociclone para purificação de esmectitas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – CCT/UFCG, 2009.

MEDEIROS, E. N. M; SPOSTO, R. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Incorporação de cinza de lenha, lodo de estação de tratamento de água e cinza de casca de arroz em massa cerâmica. Utilização da técnica de planejamento. **Cerâmica**, v. 56, p. 399 - 404, 2010.

MENDES, R.R.A.; SILVA, M.B.; BALESTRASSI, P.P. Delineamento de experimento de misturas na otimização de portfólios. **P&D em Engenharia de Produção**, v. 08, p. 67 - 71, 2010.

MENEZES, R. R.; MALZAC NETO, H. G., SANTANA, L. N. L.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 3027 - 3039, 2008.

MENEZES, R. R.; CAMPOS, L. F. A.; FERREIRA, H. S.; MARQUES, L. N.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubatí, Paraíba, Brasil. **Cerâmica**, v.55, p. 349 - 355, 2009.

MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. F. A. FERREIRA, H. S.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, v. 49, p.13 - 20, 2010.

MIANO, F.; RABAIOLI, M. R. Colloids and Surfaces. A: **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 84, p. 229-237, 1994.

MONTGOMERY, D. C., **Design and Analysis of Experiments**, 4 th ed., New York: John Wiley & Sons, 1997.

MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, 207-221, 2000.

NASCIMENTO, R. C. A. M.; AMORIM, L. V.; SANTANA, L. N. L. Desenvolvimento de fluidos aquosos com bentonita para perfuração de poços de Petróleo *on shore*. **Cerâmica**, v. 56, p. 179 - 187, 2010.

NETO, E. T.; NETO, A. A. T. Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, p. 809 - 817, 2009.

NOBREGA, K. C.; AMORIM, L. V. Influência da massa molecular de CMC no comportamento reológico e de filtração de suspensões argilosas. **Cerâmica**, v. 61, p.399-408, 2015.

NOBREGA, K. C. Efeitos da adição de CMC e da calcita nas propriedades de filtração de fluidos, 2015. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, UAEMat/CCT/UFCG.

NORMAN, M.; ROSS, S.; McEWEN, G.; GETLIFF, J. Minimizing environmental impacts and maximising hole stability: The significance of drilling with syntetic fluids in New Zeland. New Zeland Petroleum Conference (New Zeland), 2005.

NORRFORS, K. K.; BOUBY, M.; HECK, S.; FINCK, N.; MARSAC. R.; SCHÄFER, T.; GECKEIS, H.; WOLD, S. Montmorillonite colloids: I. Characterization and stability of dispersions with different size fractions. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 179–189, 2015.

OLIVEIRA, M. L. Bentonita, [www.dnpm.org.br](http://www.dnpm.org.br), dezembro de 2004.

OLIVEIRA, P. L.; FIGUEIREDO, J. M. R.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influence of Hydrocycloning Pressure on the Purification of Bentonite. **Materials Science Forum**. v. 798 - 799, p. 55 - 60, 2014.

ÖZGEN, S.; YILDIZ,A.; ÇALISKAN, A.; SABAH, E. Modeling and optimization of hydrocyclone processing of low grade bentonites. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 305 - 313, 2009.

PEDROSO, M. A. S. **Modificações de propriedades reológicas de dispersões de esmectíticas sódica**. ano Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Campina Grande – Paraíba.

PEREIRA, I. D. S.; SILVA, I. A.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectitas do município de Sossego, PB. **Cerâmica**, v. 60, p. 223 – 230, 2014a.

PEREIRA, I. D. S.; LISBOA, V. V. F.; SILVA, I. A.; FIGUEIREDO, J. M. R.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Bentonite clays from Sossego, Paraíba, Brazil: Physical and mineralogical characterization. **Materials Science Forum**, v. 798 - 799, p. 50 - 54, 2014b.

PEREIRA, I. D. S.; LISBOA, V. N. F.; SILVA, I. A.; FIGUEIRÊDO, J. M. R.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Bentonite Clays Characterization in the Town of Sossego – Paraíba State. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 65 - 70, 2015.

PETROBRAS, Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo. Código: EP-1EP-00011-A, 2011.

QU, Y.; LAI, X.; ZOU, L.; SU, Y. Polyoxialcalineamine as shale inhibitor in water-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, v.44, p. 265 - 268, 2009.

RAMOS, R. R. **Estudo de algumas propriedades reológicas e teores de carbonatos e bicarbonatos após cura em câmara úmida e autoclave de três argilas esmectíticas tratadas com carbonato de sódio da localidade de bravo, distrito de Boa Vista, município de Campina Grande-PB**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Campina Grande – Paraíba, 1985.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 3ª.Ed. Editora Cárita, 2014.

RUGANG, Y.; GUACHENG, J.; WEI, L.; TIANQING, D.; HONGXIA, Z. Effect of water based drilling fluid components of filter cake structure. **Powder Technology**, v. 262, p. 51 - 61, 2014.

SANTOS, P. S. **Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, município de Campina Grande – PB**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo – São Paulo, 1976.

SANTOS, P. S. **Ciências e Tecnologia de Argilas**. Editora Edgard Blucher Ltda. 1992.

SHEN, Y. H.; YUANG, P. C. Determination of the surface area of smectite in water by ethylene oxide chain adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 443 - 447, 2005.

SILVA, L. A. da; ROSÁRIO, J. A. do; LIMA, R. B.; MIOLLI, C. C.; GUSATTI, M.; LINHARES, R. H.; KUHEN, N. C.; RIELLA, H. G.; CUMBANE, A. J. Avaliação por difração de raios-X do processo de organofilização de uma bentonita utilizando diferentes sais quaternários de amônio. 19<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECiMat, Campos de Jordão (Brasil), 2010.

SILVA, B. J. I.; MENEZES, R. R. I.; SANTANA, L. N. L. I.; MELO, L. R. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Uso de técnicas estatísticas para modelar a resistência à flexão de corpos cerâmicos contendo resíduo de granito. **Revista Matéria**, v. 17, n. 1, p. 919 – 930, 2012a.

SILVA, J. M. N. da; NUNES, A. M. D.; COSTA, C.B. da; SILVA, A.L.F. da; SOUSA, F. K. A. da. Levantamento da composição química das argilas bentoníticas de Cubati – PB: Desenvolvimento de um novo produto que traga desenvolvimento social para o município de Cubati e que seja substituto para as argilas que estão acabando em Boa Vista – PB. XXXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Bento Gonçalves, RS, Brasil, 15 a 18 de agosto de 2012b.

SILVA, T. H. C. da, DNPM – Bentonita, **Sumário Mineral**, v. 33, p. 36 - 37, 2013.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Studies of new occurrences of bentonite clays in the state of Paraíba for use in water based drilling fluids. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, p. 485 - 491, 2013.

SILVA, T. H. C. DMPM – Bentonita. **Sumário Mineral**, v. 34, p. 36 - 39, 2014.

SILVA, I. A.; PEREIRA, I. D. S.; CAVALCANTI, W. S.; SOUSA, F. K. A.; NEVES, G. A. FERREIRA, H. C. Study of the Characterization of Smectitic Clays from a Town in the State of Paraíba. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 51 - 55, 2015.

SOUSA, F. K. A.; SILVA, I. A.; CAVALCANTI, W. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C., Physico-Mineralogical Characterization: Bentonitic Clays Recently Found in Olivedos, Paraíba, Brazil. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 56 - 59, 2015.

SOUZA, F. K. A.; RAMOS, A. P.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Composição de argilas organofílicas obtidas com tensoativos não-iônico para fluido de perfuração base orgânica. **Cerâmica**, v. 57. p. 199-205, 2011.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 271p. 2001.

TIMÓTEO, D. M. O.; POLIVANOV, H.; BERTOLINO, L. C. Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Deposito Argiloso da Região de Cubati (PB). **Geociências**, v. 33, n.3, p. 516 - 534, 2014.

TONNESEN, D. A. **Caracterização e beneficiamento das bentonitas de novos depósitos de Cubati-PB**. 2010. Projeto de graduação, Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ.

TONNESEN, D. D.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; SILVA, F. T.; TIMÓTEO, M. M. O. Caracterização mineralógica e beneficiamento das bentonitas da região de Cubati e Pedra Lavrada-PB. **HOLOS**, v. 28, p. 1 - 14, 2012.

VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. Influência de baixas concentrações de  $Mg(OH)_2$  na reologia de dispersões de argilas bentoníticas. Anais do 47<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, PB, 2003.



WANG, X.; ZHANG, M.; ZHANG, W.; WANG, J.; ZHOU, Y.; XIAOLIN; L. I.; SONG, T.; LI, X.; LIU, H.; ZHAO, L. Occurrence and origins of minerals in mixed-layer illite/smectite-rich coals of the Late Permian age from the Changxing Mine, eastern Yunnan, China. **International Journal of Coal Geology**, v. 102, p. 26–34, 2012.

YAMAGUCHI, T.; SAKAMOTO, Y.; AKAI, M.; TAKAZAWA, M.; LIDA, Y.; TANAKA, T.; AKAYAMA, S. Experimental and modeling study on long-term alteration of compacted bentonite with alkaline groundwater. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 32, p. 298 - 310, 2007.