

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

CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS DE CUBATI-PB VISANDO
SUA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÁGUA

Ana Paula da Silva Batista

Campina Grande
Fevereiro/2010

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

CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS DE CUBATI-PB VISANDO
SUA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÁGUA

Ana Paula da Silva Batista

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito à obtenção do
título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof^o Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Co-orientador: Prof^o Dr. Gelmires de Araújo Neves

Campina Grande
Fevereiro/2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B333c

2010 Batista, Ana Paula da Silva.

Caracterização de argilas bentonitas de Cubati-PB visando sua aplicação em fluidos de perfuração base água / Ana Paula da Silva Batista. — Campina Grande, 2010.

65 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves.

1. Bentonita. 2. Fluidos de Perfuração. 3. Caracterização. 4. Reologia. 5. Cubati. I. Título.

CDU – 666.322(043)

VITAE DA CANDIDATA

Tecnóloga em Construção de Edifícios pelo CEFET-PB (2007).

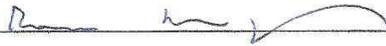
Técnica em Edificações pelo CEFET-PB (2003).

CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS DE CUBATI-PB VISANDO
SUA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÁGUA.

Ana Paula da Silva Batista

Dissertação defendida e aprovada em 10 de fevereiro de 2010 pela banca
examinadora constituída dos seguintes membros:

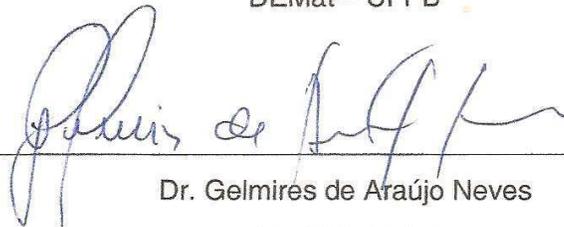
Banca Examinadora:



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Orientador

DEMat – UFPB



Dr. Gelmires de Araújo Neves

Co-Orientador

UAEMa – UFCG



Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana

Examinadora Interna

UAEMa – UFCG



Dr. Heber Sivini Ferreira

Examinador Externo

IFPB/COMEC

DEDICATÓRIA

O despertador está sempre atrasado, não posso esperar por ele, diz papai.

“Tempo é ouro menina, não vamos perder tempo”, palavras de mamãe (e o aroma de café já é antes das 5 h), sempre acompanhado de pãozinho quente.

“Deus sabe de todas as coisas”, frase dirigida a mim e meu irmão Carlos (ou seja, não se preocupe, trabalhe sempre).

Quando o futuro lhe for presente, não esqueça as suas origens: Emylly Yasmym.

À Maria Terezinha e Paulo, meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao reunir os tópicos que formam esta dissertação, deparei-me com uma sensação muito agradável de gratidão, mas uma tarefa bastante difícil que é redigir a folha de agradecimentos. Sempre precisamos de outras pessoas para alcançar os nossos objetivos e, por muitas vezes, um simples gesto pode contribuir mais do que foi propriamente estimado. Expresso sinceros reconhecimentos às pessoas que tornaram este projeto possível.

À DEUS.

Ao Prof. Dr. Romualdo Menezes de Araújo pela assistida orientação, estruturação do trabalho, realização de ensaios, subsídio científico, versatilidade de horários e, acima de tudo, paciência e amizade oferecidas. São inestimáveis as contribuições profissionais adquiridas com o seu empenho.

Ao Prof. Gelmires de Araújo Neves pela apresentação desta literatura e a confiança depositada na minha pessoa, sendo meu primeiro contato com a UFCG.

Aos Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira e Prof^a. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana pela atenção, sugestões, informações e revisões críticas do texto.

À Coordenação do Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais na pessoa da Coordenadora Prof^a. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira e da Assistente administrativa Sra. Lúcia Márcia Donato Quirino pelo apoio e atenção no atendimento sempre que solicitados.

À Lívia pela presteza e colaboração na parte experimental deste trabalho.

Ao Coordenador de Engenharia do Tribunal de Justiça do Estado da Paraíba, Ricardo Alexandre de Oliveira Lima, pela permuta do horário de expediente, sem a necessidade de maiores formalidades.

Ao meu noivo que vivenciou comigo as minhas expectativas ao ingressar no programa, alegrando-se a cada bom resultado conquistado.

À Dayelly Fusari que compartilhou comigo a plenitude da juventude e o alcance da independência.

À Soraya Lúcio pelas muitas conversas, idéias e companheirismo quando da revisão do corpo do texto.

Aos meus pais que sempre valorizaram meus potenciais, tolerando a minha ausência, pilares da minha formação.

Ao meu irmão que sempre depositou em mim uma confiança maior do que eu imagino.

A todos os meus amigos e amigas que sempre estiveram presentes nos momentos de desconcentração, incentivando-me com carinho e dedicação.

A todos os professores, colegas e funcionários que colaboraram de alguma forma para realização deste trabalho.

A todos vocês, minha eterna gratidão!

Se, a princípio, a idéia não é absurda, então não há esperança para ela.

Albert Einstein

RESUMO

As argilas bentonitas têm sua importância econômica por apresentar uma vasta gama de aplicações industriais. Devido a sua ação viscosificante e tixotrópica, a bentonita é utilizada na produção de fluidos de perfuração para poços de petróleo. Nesse sentido, a indústria petrolífera é o principal consumidor dessas argilas no país. Desde a descoberta dos jazimentos do município de Boa Vista-PB, maior jazimento da América do Sul, o país tornou-se auto-suficiente neste segmento, entretanto, a exploração desordenada está levando ao esgotamento das variedades de boa qualidade. Frente a este fato, depósitos de argilas bentonitas existentes no município de Cubati-PB, possuem pouquíssimos dados a cerca de seu comportamento reológico, motivando o desenvolvimento deste trabalho. Desta forma, os objetivos deste trabalho são a caracterização física e mineralógica e o estudo reológico de argilas bentonitas do município de Cubati-PB, visando seu uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água. Tais depósitos são uma alternativa à escassez das argilas de boa qualidade do município de Boa Vista-PB. Foram estudados sete tipos de amostras, sendo as mesmas caracterizadas através de ensaios de fluorescência de raios X, picnometria de gás, determinação da distribuição de partículas, difração de raios X, análise térmica diferencial e gravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. A partir do estudo reológico foi possível conhecer as propriedades reológicas e de filtração das suspensões argila-água preparadas com as bentonitas estudadas. Tais amostras apresentaram teores de MgO, CaO e K₂O e possuem em sua constituição argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo. A fração volumétrica das partículas indicou elevado grau de aglomeração. Pode-se constatar uma pequena capacidade de troca de cátions, segundo a metodologia utilizada. O teor ótimo de CMC a ser utilizado variou de acordo com a argila. Com base nas especificações reológicas previstas pela Petrobrás, três tipos de amostras apresentaram elevado potencial para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água.

Palavras-chave: bentonita, fluidos de perfuração, caracterização, reologia, Cubati-PB.

ABSTRACT

Bentonite clays have economic importance because they are used in a wide variety of industrial applications. Due to its action as a viscosity maker and also tixotropic, bentonite is used in the production of fluids for oil fields. In this sense, the oil industry is its main consumer in the country. Since the discovery of beds in Boa Vista – PB, the biggest bed in South America, the country has become self-sufficient in this area but due to unorganised exploitation, the beds of good quality are disappearing. Furthermore, bentonite clay beds exist in the county of Cubati which is the reason of this research paper. Thus, the aims of this research paper are the physical and mining characterization and the reologic study of bentonite clays in the county of Cubati – PB to make use of it as water based fluids for oil fields. This poses as an alternative for the beds in the county of Boa Vista – PB. Seven types of samples were studied and they were characterized by fluorescence studies of X ray, gas picnometry, determination of distribution of particles, X ray diffraction differential thermal analysis, gravimetric analysis and scanning electronic microscopy. From the reologic study it was possible to determine the reologic properties and filtration of clay-water suspensions prepared with the studied bentonites. Such samples presented quantities of MgO, CaO and K₂O and have as constituents: smectitic clay, kaolinite and quartz. The volumetric fraction of particles indicated a high level of condensation. It could be shown a small capacity of cation exchange according to the used methodology. The ideal CMC level to be used varied according to the clay. Having as a basis reologic specifications of Petrobrás, three kinds of sample present a very high potential to be used in water-based perforation of oil fields.

Keywords: Bentonite, drilling fluids, characterization, reology, Cubati-PB.

PUBLICAÇÕES

A. P. Batista; R. R. Menezes; L. N. Marques; L. A. Campos; G. A. Neves¹; H. C. Ferreira. Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati-PB. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 4, n.3 (2009) p. 64-71.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	iv
ABSTRACT.....	v
PUBLICAÇÕES.....	vi
SUMÁRIO	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
 <i>Capítulo 01</i>	
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1.Objetivos geral e específicos	3
 <i>Capítulo 02</i>	
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1.Argila esmectítica.....	4
2.2.Estrutura e hidratação.....	5
2.3.Depósitos de bentonitas em Boa Vista-PB	10
2.4.Estudos abordando as argilas de Boa Vista-PB	11
2.5.Fluidos de perfuração	14
2.5.1.Classificação.....	15
2.5.2.Reologia dos fluidos de perfuração.....	17
 <i>Capítulo 03</i>	
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1.Materiais	23

3.2. Metodologia	24
<i>Capítulo 04</i>	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1. Caracterização físico-mineralógica	32
4.2. Análise do comportamento reológico	40
4.3. Análise da aditivação com CMC	46
<i>Capítulo 05</i>	
5. CONCLUSÕES.....	55
<i>Capítulo 06</i>	
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
<i>Capítulo 07</i>	
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Numeração utilizada e a designação usada no município de Cubati, PB.	23
Tabela 3.2. Composições formuladas com base no delineamento de mistura em rede simplex {3,2}.	30
Tabela 4.1. Composição química das amostras analisadas.	32
Tabela 4.2. Massa específica do pó das amostras.	33
Tabela 4.3. Sumário da distribuição granulométrica.	34
Tabela 4.4. Capacidade de troca de cátions determinada pelo método de azul de metileno.....	40
Tabela 4.5. Designação das amostras após tratamento com Na ₂ CO ₃	42
Tabela 4.6. Propriedades reológicas e de filtração de suspensões argila-água preparadas com as bentonitas analisadas.	43
Tabela 4.7. Força gel das dispersões.	45
Tabela 4.8. Valores de viscosidades aparente e plástica das lamas analisadas.	47
Tabela 4.9. Análise de variância dos modelos de regressão.	48
Tabela 4.10. Viscosidade aparente e plásticas de composições teste, valores medidos e previstos com base nos modelos calculados.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita. Fonte: Amorim, (2003) apud Valenzuela Diaz (2003).	6
Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita. Fonte: Fonte: Amorim (2003) apud Valenzuela Diaz (2003).....	6
Figura 2.3. Hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica. Fonte: Lummus & Azar (1986).	8
Figura 2.4: Curvas de escoamento de fluidos Newtonianos e não-Newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento. Fonte: http://www.setor1.com.br/analises/reologia/curva_inde.htm	18
Figura 2.5: Curvas de escoamento de fluidos não-Newtonianos de propriedades dependentes do tempo de cisalhamento Fonte: http://www.setor1.com.br/analises/reologia/curva_depe.htm	20
Figura 3.1: Agitadores de Alta Rotação Hamilton Beach Modelo 936.....	28
Figura 3.2: Viscosímetro Fann A 35.....	28
Figura 3.3: Filtros prensa LPLT Fann.....	29
Figura 3.4: Fluxograma das etapas realizadas.	31
Figura 4.1: Distribuição do tamanho de partículas das amostras analisadas. ...	35
Figura 4.2: Difração de raios X das amostras analisadas.	36
Figura 4.3: Análise térmica diferencial e gravimétrica das amostras analisadas	37
Figura 4.4: Micrografias de MEV das amostras estudadas.	38
Figura 4.5: Curvas de defloculação das amostras estudadas.....	41
Figura 4.6: Curvas de fluxo das dispersões analisadas.	44
Figura 4.7: Superfície de resposta e sua projeção no triangulo de composições para a viscosidade aparente das dispersões preparadas com: a) amostra 1, b) amostra 3, c) amostra 4.	50

Figura 4.8. Superfície de resposta e sua projeção no triangulo de composições para a viscosidade plástica das dispersões preparadas com: a) amostra 1, b) amostra 3, c) amostra 4. 51

Figura 4.9: Intersecção das superfícies de resposta das viscosidades aparente (VA) e viscosidade plástica (VP) evidenciando as regiões composicionais onde: a) as dispersões da amostra 1 possuem $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 4,0$ cP, b) as dispersões da amostra 3 possuem $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 3,5$ cP e c) as dispersões da amostra 4 possuem $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 3,5$ cP. 52

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE - Área específica
API - *American Petroleum Institute*
ATD - Análise térmica diferencial
ATG - Análise termogravimétrica
BUN - Bentonit União Nordeste
CCT - Centro de Ciências e Tecnologia
CMC - Carboximetilcelulose
cP - Centipoise
CT - Cátions trocáveis
CTC - Capacidade de troca de cátions
 d_{001} – Distância interplanar basal referente ao primeiro plano de difração
ddp - Diferença de potencial
DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral
DP - Grau de polimerização
DRX - Difração de raios X
FG - Força Gel
 L_{300} - Leitura no viscosímetro Fann a 300 rpm
 L_{600} - Leitura no viscosímetro Fann a 600 rpm
LABDES - Laboratório de Referência em Dessanilização
LE - Limite de escoamento
LPLT – *Low pressure low temperature*
K – Índice de consistência do fluido
n – Índice de comportamento de fluxo
 N_{RPM} – número de rotações por minuto
 Na_2CO_3 – Carbonato de sódio
MA – Milhões de anos
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MSR – Metodologia de superfície de resposta
 R^2 – coeficiente de variação aplicada
Teste F - Parâmetro estatístico
t - Tempo

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande
UAEMA – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
VA - Viscosidade aparente
VP - Viscosidade plástica
VF - Volume de filtrado
VF_{API} - Volume de filtrado American Petroleum Institute
Valor p - Parâmetro estatístico
 μ - viscosidade
 μ_a - viscosidade aparente
 τ - Tensão de cisalhamento
 δ = Taxa de cisalhamento
 γ - gradiente de velocidade
 θ - Deflexão, grau

1. INTRODUÇÃO

As argilas bentonitas apresentam uma grande quantidade de usos industriais, movimentando um mercado global de centenas de milhões de dólares por ano. Dentre suas várias aplicações, tem-se o descoloramento de óleos, pelletização de minérios, impermeabilização de barragens e aterros, etc. Uma das mais importantes aplicações dessas argilas é em fluidos de perfuração de poços de petróleo, sendo a bentonita sódica o componente chave nos fluidos de perfuração à base de água, indispensável para se obter fluidos com as propriedades necessárias ao processo de perfuração (Farias et al., 2006, e Ferreira et al., 2005a, 2005b, 2006a, 2007).

Os fluidos de perfuração são lamas utilizadas durante o processo de perfuração para resfriar e lubrificar a broca, estabilizar as paredes do poço e possibilitar a limpeza do fundo do poço dos detritos da perfuração. Os fluidos são os elementos mais importantes do processo de perfuração, sendo imprescindíveis tanto em perfurações terrestres quanto em marítimas (Amorim et al., 2008, Barbosa et al., 2007a e Ferreira et al., 2004a).

Nesse sentido, a indústria petrolífera é o principal consumidor nacional de bentonitas in natura, provocando um acentuado aumento do consumo com a expansão do setor de extração de petróleo que vem ocorrendo nos últimos anos no país. No ano de 2005, o consumo de bentonita bruta registrou um crescimento de 36% em relação a 2004, segundo o Sumário Mineral de 2006 (de 330.000 toneladas para 448.000 toneladas). A produção de bentonita bruta registrou um acréscimo em 2005 de 8,1% em relação a 2004, enquanto as importações registraram alta de 22,8% no valor e de 46,9% na quantidade o equivalente a US\$ 14,9 milhões e 172.500 toneladas respectivamente (DNPM, 2006a e DNPM, 2006b).

No ano de 2007, a produção mundial de bentonita obteve um acréscimo de 0,4%, enquanto que a produção brasileira de bentonita beneficiada avançou 1,4% (DNPM, 2008). A Paraíba produziu 88,5% de toda a bentonita bruta brasileira. São Paulo vem em seguida com 7,3%, a Bahia em terceiro lugar

com 3,9% e, por último, o Paraná, com apenas 0,2%. Oficialmente, quatorze empresas atuam neste segmento no país. Uma destas empresas, situada em Boa Vista-PB, produz exclusivamente bentonita do tipo ativada e contribuiu com 98,7% deste produto produzido no Brasil (DNPM, 2008), evidenciando um mercado extremamente aquecido e em pleno crescimento, motivado pela expansão da indústria da extração do petróleo.

Até meados da década de 60 do século passado, o Brasil importava praticamente toda a bentonita necessária aos processos de perfuração de poços. Entretanto, após a descoberta dos jazimentos de argilas bentonitas de Boa Vista-PB, o país tornou-se auto-suficiente neste segmento, representando tais jazidas a quase totalidade das bentonitas utilizadas nos processos de perfuração da Petrobrás. Essa descoberta teve um papel estratégico extremamente importante para a expansão da indústria nacional de perfuração, não apenas no sentido de reduzir custos de produção, mas também, possibilitando o desenvolvimento de tecnologias nacionais.

No entanto, a falta de planejamento para a utilização das ocorrências de Boa Vista-PB ocasionou o esgotamento da grande maioria das variedades de boa qualidade, para fluidos de perfuração de poços de petróleo. Essa escassez de matérias-primas de boa qualidade e o seu desaparecimento em poucos anos, ocasionará em curto prazo um problema irreversível e gravíssimo para a indústria nacional (Ferreira et al., 2004b, 2005c, 2006b).

Esse cenário futuro evidencia uma grande necessidade de busca de alternativas para sobrepor à escassez de matérias-primas nacionais para a produção de fluidos de perfuração, o que vem sendo estudado pela Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG há vários anos (Amorim et al., 2007, 2008, Barbosa et al., 2007, Farias et al., 2006 e Ferreira et al., 2002, 2004a, 2004b, 2004c, 2005a, 2005b, 2005c, 2006a, 2006b, 2007, Ferreira & Silva 2008). No entanto, esses estudos vêm conseguindo apenas ampliar a vida útil dos jazimentos. Nesse sentido, as descobertas realizadas pela UAEMA, de argilas bentonitas no município de Cubati-PB, vislumbra uma alternativa ao sério problema de escassez de bentonita com que se deparará a indústria nacional.

Estudos realizados com argilas bentonitas de Cubati-PB são ainda escassos, havendo pouquíssimos dados quanto ao comportamento reológico

de suas dispersões. Pequenos produtores têm apenas informações sobre o comportamento de expansão em água, o que evidencia que se trata de variedades com potencial tecnológico e que precisam ser estudadas, tanto pela grande necessidade da indústria do petróleo, mas também pelo relevante fator econômico e social que a descoberta desses jazimentos terá para a região do cariri paraibano. Uma região carente, que poderá receber o aporte de grandes mineradoras e, por conseguinte, a geração de emprego e renda para a população.

Assim, observa-se a grande importância e necessidade de estudo das jazidas de bentonitas de Cubati-PB, visando sua aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água, a fim de obter-se uma alternativa à escassez dos jazimentos de Boa Vista-PB, suprindo-se as carências da indústria nacional a médio e longo prazo.

1.1. Objetivos geral e específicos

Este trabalho tem como objetivo caracterizar as argilas bentonitas do município de Cubati-PB, visando seu uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água. Para tanto são propostos os seguintes objetivos específicos:

- caracterizar física e mineralogicamente as argilas naturais;
- determinar as curvas de fluxo através de dispersões argila-água tratadas com carbonato de sódio;
- realizar o estudo reológico das dispersões através da análise da viscosidade aparente e plástica, limite de escoamento, volume de filtrado, índice de consistência e índice de comportamento de fluido;
- estudar as propriedades reológicas (viscosidades aparente e plástica) das argilas aditivadas com carboximetilcelulose (CMC) através da metodologia de superfície de resposta.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argila esmectítica

As argilas esmectíticas são materiais constituídos por um, ou mais, argilomineral esmectítico e alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, mica e feldspatos). Os argilominerais esmectíticos são aluminossilicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que incluem: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoíta (Murray, 2006). Esses argilominerais são trifórmicos, di ou trioctaédricos, podendo apresentar substituição isomórfica do Si por Al nas posições tetraédrica e nas posições octaédricas o cátion pode ser Al, Mg, Fe, entre outros.

As substituições isomórficas fazem com que as camadas dos argilominerais fiquem desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de aproximadamente 0,66 carga positiva por célula unitária (Grim, 1968 e Murray, 2000). Essa substituição isomórfica, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e a interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH), origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions (Grimshaw, 1971 e Lagaly, 1981). Esses cátions de compensação, adsorvidos nas partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a esses argilominerais a propriedade de troca catiônica.

O número total de cátions trocáveis que uma argila pode apresentar é chamado de capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter. As argilas esmectíticas são as argilas que apresentam as maiores CTC, variando de 80 a 150 meq/100g (Aguiar et al., 2002).

De acordo com os cátions de compensação presentes na argila, tem-se que as argilas esmectíticas podem ser moncatiônicas ou policatiônicas, caso apresentem um ou vários cátions predominantes, respectivamente. Se o cátion

trocável predominante for o sódio, o mineral é a esmectita sódica, caso o cátion predominante seja o cálcio, o mineral é a esmectita cálcica (Murray, 2000).

As esmectitas contendo o sódio como cátion interlamelar preponderante são as de maior utilização industrial. Quando estes argilominerais são colocados em contato com água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, aumentando o espaçamento basal entre as lamelas da argila (distância basal (d_{001})) (Souza Santos, 1992a), o que é conhecido por inchamento. Assim, quando dispersas em água as esmectitas sódicas aumentam significativamente sua área superficial, o que, associado à sua elevada carga superficial, propicia um efeito viscosificante e tixotrópico na dispersão. Essa modificação no comportamento reológico da dispersão quando da adição de argilas esmectíticas é a principal razão de sua utilização em uma série de aplicações comerciais, particularmente nos fluidos de perfuração de poços de petróleo.

2.2. Estrutura e hidratação

A montmorilonita, argilomineral do grupo das esmectitas, é constituída por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 2.1 e 2.2).

A Figura 2.1 apresenta a estrutura da montmorilonita. As camadas são contínuas nas direções dos eixos a e b e seu empilhamento pode ser ao acaso ou, em alguns casos, com alguma ordem. Suas camadas sucessivas encontram-se ligadas fracamente entre si, permitindo que camadas de água possam penetrar entre elas (Souza Santos, 1992a).

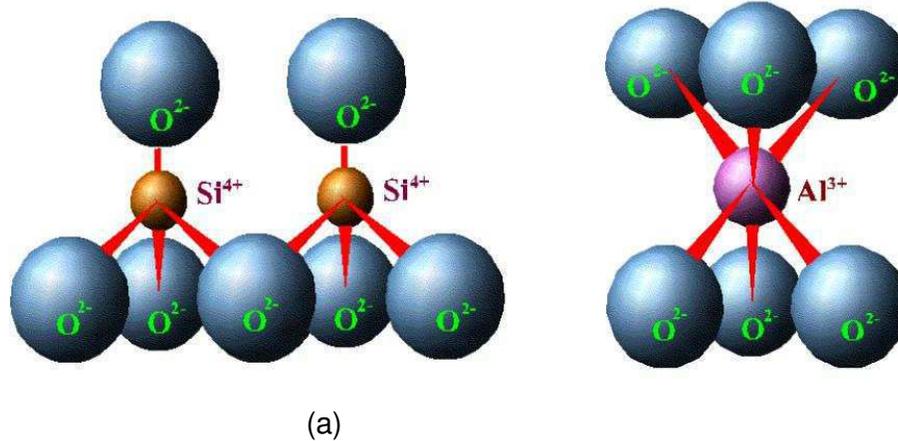


Figura 2.1: Representação esquemática da folha de silicato tetraédrica (a) e da folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita (b). Fonte: Amorim, (2003) *apud* Valenzuela Diaz (2003).

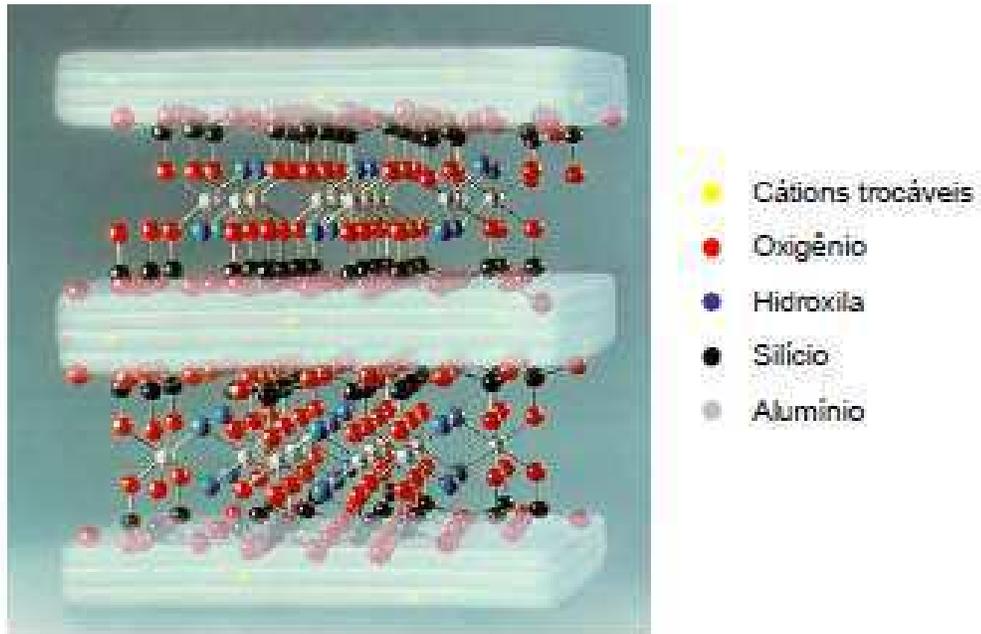


Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita. Fonte: Amorim (2003) *apud* Valenzuela Diaz (2003).

Quando as folhas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas nas suas superfícies. Com o avanço da adsorção, tem-se como resultado, a separação das camadas do argilomineral que proporciona a exposição de uma maior área para hidratação. Este

comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila (Campos, 2007).

Essencialmente as esmectitas sódicas e cálcicas têm respectivamente, o sódio e o cálcio como cátions trocáveis e, de acordo com o maior ou menor grau de hidratação desses cátions, essas argilas podem ser divididas em dois grupos, quais sejam (Souza Santos, 1992a): esmectitas que incham e esmectitas que não incham.

Nas argilas esmectitas que incham o cátion predominante é o sódio. Quando exposto à umidade atmosférica, as sódicas adsorvem água, o correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula; em meio aquoso, a esmectita sódica adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando de volume, a menos que fique confinada num espaço limitado ou que a quantidade de água disponível seja insuficiente. Essa adsorção de água de modo contínuo, pela argila sódica, provoca um desfolhamento individualizado das lâminas até completa dispersão em água, proporcionando os seus usos tecnológicos específicos ou exclusivos típicos e característicos (Souza Santos, 1992b).

Nas esmectitas que não incham o cátion predominante é o cálcio. Quando expostas à umidade atmosférica, as argilas cálcicas adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso, a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre, o inchamento é pequeno e as partículas se depositam (precipitam ou floculam) (Souza Santos, 1992a).

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

Segundo Lummus & Azar (1986), quando o cátion associado à estrutura da argila é o cálcio, o inchamento interlamelar varia de 11,8 Å, quando em estado seco, a um máximo de 18,0 Å. A diferença no inchamento das motmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzido a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida (Figura 2.3) (Amorim, 2003).

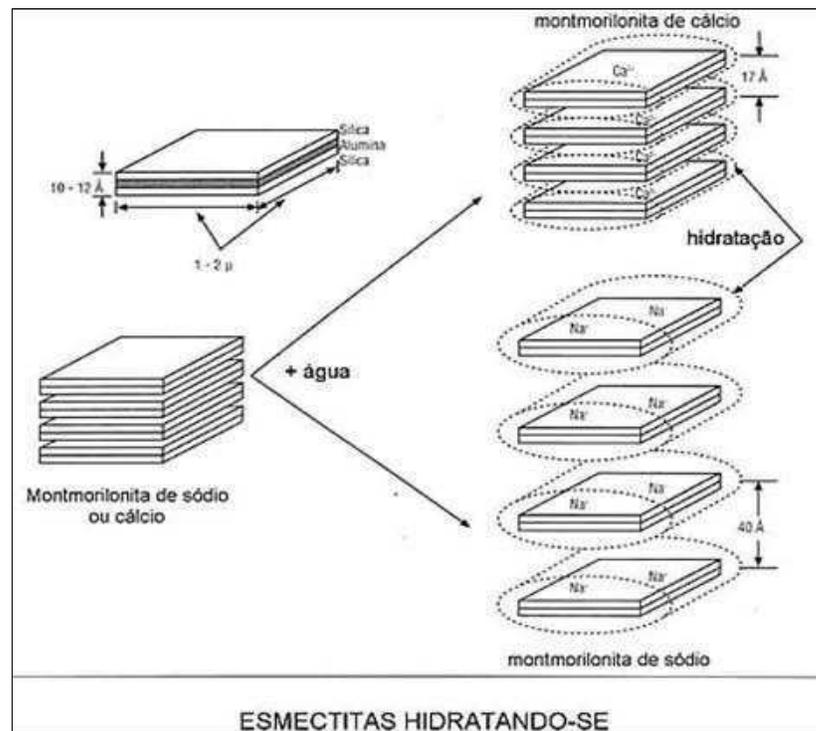


Figura 2.3: Hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica. Fonte: Lummus & Azar (1986).

Entre 20,0 Å e 40,0 Å, o sistema água-argila sódica já forma um gel tixotrópico. Adicionando-se mais água, as camadas unitárias 2:1 lamelares apresentam um maior distanciamento formando um sol. Nas montmorilonitas sódicas, o gel com mais de 2% de sólidos pode se transformar isotermicamente em gel com repouso e o gel pode ser transformado em sol com a agitação. A esse fenômeno dá-se o nome de tixotropia (transformação sol-gel isotérmica reversível), propriedade de grande importância para fluidos de perfuração de

poços (Souza Santos, 1992a). A tixotropia é causada pela presença de partículas carregadas eletricamente que encadeiam-se umas às outras, formando uma matriz rígida. Após um período de repouso, o fluido tixotrópico não escoar, a menos que uma tensão, igual ou superior ao limite de escoamento, seja aplicada (Amorim, 2003).

Tecnologicamente, as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência (Souza Santos, 1992a). No entanto, tecnologicamente há um consenso que, se argilas esmectíticas apresentarem propriedades análogas às das bentonitas tradicionais e/ou se já forem utilizadas comercialmente para essa finalidade, podem ser denominadas bentonitas, independentemente de sua origem geológica (Grim, 1968, Souza Santos, 1992a, Valenzuela Diaz et al., 1992).

Existem referências de vários povos que utilizavam o argilomineral montmorilonita na produção de diversos segmentos (cosméticos, desengordurantes de utensílios domésticos, tintas, etc), tais como os Egípcios, Gregos e Romanos. No ano de 1888, na região de Rock Creed, estado de Wyoming, Estados Unidos, foi descoberta uma nova variedade que possuía a capacidade de adsorver grande quantidade de água, formando uma massa volumosa semelhante a uma gelatina. Esta curiosidade fez com que a argila fosse estudada detalhadamente e, em 1897, W.C. Knight publicou um estudo sobre este material, já denominado de Bentonita, pois sua ocorrência se localizava próximo ao Forte Benton na região citada (Lira Filho, 1973).

No Brasil, são utilizados os termos bentonita e bentonítica para materiais compostos por argilominerais esmectíticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou maiores detalhamentos quanto à composição mineralógica (Souza Santos, 1992a). O termo bentonita é empregado atualmente para designar argilas constituídas principalmente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita, uma família de argilas com propriedades semelhantes – em contato com a água expandem várias vezes o seu volume, formando géis tixotrópicos.

As bentonitas apresentam amplo uso industrial, sendo utilizadas em fluidos de perfuração, como ligante de areia em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelotização de minérios de ferro e manganês, dessecantes, impermeabilizante de barragens e aterros, em tintas, adesivos, cosméticos, catalisadores, produtos farmacêuticos, etc. (Gomes, 1988 e Murray, 2000). Suas várias aplicações industriais são conseqüência de suas propriedades físicas e químicas, principalmente a elevada carga por camada e CTC, a grande finura das partículas e a alta área superficial (Murray, 2000).

2.3. Depósitos de bentonitas em Boa Vista-PB

Até a década de 60, o Brasil importava toda a bentonita utilizada em fluidos de perfuração. Hoje, as jazidas do município de Boa Vista-PB, tornam o país praticamente auto-suficiente em argilas bentonitas, sendo responsáveis por 88% de toda a produção de bentonita bruta e beneficiada do Brasil (DNPM, 2004). Deve-se ressaltar que os Estados de São Paulo e Paraná possuem grandes jazimentos de bentonitas (DNPM, 2006a). No entanto, em virtude de má qualidade e de poucos estudos a cerca dessas argilas, a Paraíba vem sendo o maior produtor nacional desde a década de 70.

Tratando-se de esmectitas brasileiras, normalmente as encontradas são policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única esmectita brasileira contendo grande quantidade de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista-PB (Sousa Santos, 1992a e Zandonadi, 1982).

Pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (2008), as reservas estimadas na Paraíba atingem 24,9% dos depósitos brasileiros, cuja produção é proveniente da cidade de Boa Vista-PB. Estimativas sobre reservas de Cubati-PB não são encontradas na citada publicação (DNPM, 2008). Em um estudo realizado por Filho et al. (2008) *apud* Sial (1977) a idade dos derrames basálticos que ocorrem em Boa Vista e na proximidade, estabelecido pelo Método K-Ar¹ em rocha-total, foram de 19,1 MA, para Cubati-PB, e 30,4 MA, para Boa Vista-PB.

No Município de Boa Vista-PB, as ocorrências de argilas bentonitas estão localizadas basicamente nas minas Bravo, Juá e Lages. Em cada uma

¹ Método Geocronológico utilizado em estudos petrográficos e geoquímicos.

das minas, os diversos tipos de argila são caracterizados por cores e propriedades específicas. Nos primeiros anos de exploração, era possível encontrar argilas de tonalidades rósea, creme, vermelha, amarela, cinza, verde-claro, verde-lodo e chocolate (Petrobrás, 1998a). Atualmente, após 40 anos de exploração, muitas das argilas encontram-se esgotadas e outras começando a rarear (Amorim & Pereira, 2004).

Tal quadro provoca significativa preocupação para a indústria do petróleo nacional, que pode vir a ficar à mercê do mercado internacional em poucos anos, em virtude da necessidade crescente do setor, visto o aumento acentuado da exploração petrolífera e dos planos de expansão das atividades de exploração já pela Petrobrás.

Tendo em vista este cenário, observa-se que já há uma tendência, por parte dos mineradores da região de Boa Vista-PB, de controlar o fornecimento de argilas de melhor qualidade. Atualmente, são fornecidos aos compradores misturas constituídas de aproximadamente 50% de argilas de boa qualidade e 50% das de qualidade inferior. As empresas beneficiadoras de maior porte procuram negociar a compra das argilas na quantidade determinada pelos mineradores, mas exigem que as argilas sejam vendidas separadamente e não na forma de mistura. Com isto, maximizam o uso das argilas de melhor qualidade ou, dependendo da finalidade do produto industrializado, desprezam as variedades de qualidade inferior.

Diante desta situação, imperativo é o desenvolvimento tanto dos estudos que visam maximizar a utilização das argilas de pior qualidade (cujos jazimentos ainda apresentam uma vida útil em médio prazo) (Amorim et al., 2007, 2008, Barbosa et al., 2007, Farias et al., 2006 e Ferreira et al., 2002, 2004a, 2004b, 2004c, 2005a, 2005b, 2005c, 2006a, 2006b, 2007, Ferreira & Farias, 2008) como a busca de jazimentos alternativos de boa qualidade que venham a minimizar as conseqüências desse problema a médio e longo prazo.

2.4. Estudos abordando as argilas de Boa Vista-PB

Desde a descoberta das jazidas de Boa Vista-PB na década de 60 estudos vêm sendo desenvolvidos visando caracterizar essas argilas e melhorar suas propriedades reológicas. Os estudos tiveram início ainda nas

décadas de 60 (Sousa Souza, 1968) e 80 (Kiminami & Ferreira, 1980), na Universidade de São Paulo – USP e no Campus II da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, atual Campus I da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, respectivamente, obtendo-se resultados que possibilitaram a utilização dos jazimentos de Boa Vista-PB na indústria da extração do petróleo.

Esses estudos observaram que os depósitos de bentonitas de Boa Vista-PB são predominantemente cálcicos ou de argilas policatiônicas com elevada quantidade de cálcio e magnésio e, para serem utilizadas industrialmente, precisam ser ativadas com carbonato de sódio (barrilha), para serem transformadas em sódicas (Luz et al., 2005 e 2008).

Na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG várias técnicas foram estudadas, entre elas, encontram-se a cura, em câmara úmida (Kiminami & Ferreira, 1980, 1981 e 1981a), câmara climatizada (Barbosa, 1985) e autoclave (Ramos, 1985), a diálise através de membranas celulósicas (papel celofane) (Souza Santos, 1968, Ramos, 1985, Barbosa, 1985 & Kiminami et al., 1985) e o tratamento térmico com temperaturas entre 40°C e 97°C (Lira, 1988). Posteriormente, foram estudados os efeitos de diversos aditivos (defloculantes, viscosificantes e redutores de perda de fluido) nas propriedades reológicas das dispersões de argilas naturais e de argilas sódicas industrializadas (Pedroso, 1991 & Accioly, 1994). Esta nova metodologia conduziu a resultados animadores com indicações de aditivos que conduzem a valores mais altos de viscosidades aparente e plástica e a valores mais baixos de perda por filtração (Campos, 2007).

Amorim (2003) ao realizar um estudo sobre a melhoria do comportamento reológico das dispersões das argilas bentonitas de Boa Vista-PB, através da eletrodiálise (técnica amplamente utilizada para a dessalinização de águas salobras), buscou identificar as causas que levam estas argilas a terem comportamento reológico pouco satisfatório. Outro ponto deste trabalho foi avaliar a ação de alguns aditivos poliméricos contaminados com cloretos de cálcio e magnésio. Ficou ratificado que os tipos de argilas estudadas em Boa Vista-PB – argilas bofe, chocolate e verde-lodo, apresentam comportamento distinto quando tratados com polímeros à base de celulose de diferentes graus de viscosidade, nomeados de carboximetilcelulose (CMC). Foram utilizadas na pesquisa argilas naturais e bentonitas sódicas industrializadas.

Ferreira (2005) dedicou-se a um estudo visando a organofilização de argilas de Boa Vista-PB, visando ampliar seu universo de aplicações adequadas para uso em fluidos de perfuração à base de óleo. A pesquisa foi conduzida com o propósito de elaborar uma sistemática de estudos para o desenvolvimento de organofílicas purificadas e não purificadas para uso em fluidos de perfuração à base de óleo. A metodologia aplicada otimizou o processo de organofilização através do inchamento de Foster e da difração de raios X. Os resultados apresentados mostram que se pode obter fluidos com parâmetros que atendem as especificações exigidas pela Petrobrás.

Campos (2007) desenvolveu uma sistemática para formular composições de argilas bentonitas potencializando as de qualidade inferior, mas com propriedades adequadas para aplicação em fluidos de perfuração. Foram utilizadas em sua pesquisa amostras naturais oriundas das jazidas de Boa Vista-PB (argilas bofe, chocolate e verde-lodo) e uma de argila industrializada sódica (argila Brasgel PA), utilizada como referência. Os resultados da pesquisa foram uma variedade de composições com propriedades satisfatórias para uso em fluidos de perfuração.

Como observado, há vários estudos abordando o comportamento reológico de dispersões de argila-água com amostras oriundas de Boa Vista-PB. No entanto, estudos abordando as características reológicas das argilas de Cubati-PB não são observados na literatura. Verificou-se apenas um estudo tecnológico envolvendo as argilas de Cubati-PB, voltado para a ativação ácida e pilarização (Albuquerque, 2002).

Ao analisar a produção de trabalhos voltados para a caracterização e análise reológica de bentonitas, verifica-se que a quantidade de pesquisas realizadas com amostras de Boa Vista-PB supre a sua aplicabilidade em múltiplos segmentos, enquanto que dados referenciais às bentonitas de Cubati-PB ainda são insuficientes, especialmente no tocante ao sistema argila-água, o que evidencia a importância dessa pesquisa a fim de suprir essa importante lacuna tecnológica, devido a sua vasta gama de aplicações e importância comercial.

Nesse sentido, verifica-se que vários estudos (Brinke, 2007, Briscoe et al., 1999, Faisandier, 1998, Quintero, 2002, Kleven, 1997, Taylor & Nasreldin,

1994, Zhang et al., 2001 e Zhang, 2002) vêm sendo desenvolvidos analisando sistemas bentonita-água, visando otimizar a reologia e estudar a influência de aditivos nesses sistemas, mesmo com a utilização de argilas já estudadas e caracterizadas, o que reforça a necessidade e importância desse estudo, face ao desconhecimento das características reológicas das dispersões contendo as argilas de Cubati-PB.

2.5. Fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração, também chamados de lamas de perfuração, podem ser definidos como fluidos de circulação usados para desempenhar funções requeridas durante a operação de perfuração (Lummus & Azar, 1986). Segundo Amorim (2003), os fluidos de perfuração podem ser conceituados como composições frequentemente líquidas, com diversas funções, destinados a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo.

O *American Petroleum Institute* – API, define fluido de perfuração como um fluido de circulação usado em perfurações rotativas para desempenhar algumas ou todas as funções requeridas durante a operação de perfuração (Lummus & Azar, 1986). Segundo Souza Santos (1992b), o termo correto a ser empregado é fluido e não lama, no entanto, estes termos serão utilizados como sinônimos neste estudo assim como utilizou Amorim (2003).

As lamas de perfuração são uma classe especial de fluidos utilizados na exploração de poços de petróleo. O termo “lama” se refere basicamente à consistência espessa deste fluido. De uma maneira geral, as lamas são sistemas multifásicos, que podem conter água, óleo, sais dissolvidos e sólidos em suspensão nas mais diversas proporções (Darley & Gray, 1988 e Santos & Araújo, 2009).

Os fluidos são fundamentais ao processo de perfuração por resfriar e lubrificar a broca, suspender e remover os detritos gerados durante a perfuração, estabilizar as pressões de sub-superfície, reduzir o atrito entre a haste de perfuração e as paredes do poço, etc. Suas várias funções fazem com que sejam indispensáveis à indústria de petróleo, sendo o elemento mais importante nas operações de perfuração (Souza Santos, 1992b e Darley & Gray, 1988)

Deve-se salientar que retirar os fragmentos e detritos gerados durante a perfuração continua sendo a função mais importante dos fluidos de perfuração. A remoção dos detritos situados embaixo da broca constitui uma tarefa difícil, mas extremamente importante para o sucesso da perfuração (Amorim, 2003).

Para satisfazer essas exigências, o fluido de perfuração deve possuir propriedades físico-químicas que possam ser cuidadosamente controladas, para se ajustarem a uma grande variedade de condições em sub-superfície (Darley & Gray, 1988).

Os fluidos de perfuração devem ser capazes de formar um sol para transportar os detritos de perfuração e um gel para mantê-los em suspensão quando a circulação do fluido é interrompida, comportamento conhecido como tixotropia. Essa transformação é observada apenas nos fluidos à base de água em virtude da ação viscosificante e tixotrópica das bentonitas utilizadas (Caenn & Chillingar, 1996, Elzea & Murray, 1990 e Faisandier, 1998).

Nesse sentido, como mencionado anteriormente, um das mais importantes aplicações das argilas bentonitas são em fluido de perfuração na indústria de extração de petróleo, sendo a bentonita sódica o componente chave nos fluidos à base de água (Luckham & Rossi, 1999). As bentonitas melhoram as propriedades dos fluidos durante a operação de perfuração de poços, desempenhando uma ou várias das seguintes funções: aumentar a capacidade de limpeza do poço, reduzir as infiltrações nas formações permeáveis, formar uma membrana de baixa permeabilidade (“*filter-cake*”), promover a estabilidade do poço e reduzir ou evitar perdas de circulação (Darley & Gray, 1988, Ferreira et al., 2002, Caenn & Chillingar, 1996 e Wenger et al., 2004).

2.5.1. Classificação

Os fluidos são comumente classificados de acordo com o componente principal que constitui a fase contínua. Esses componentes podem ser: gás, água ou óleo. Os fluidos à base de gás são constituídos de um fluxo de ar ou gás natural injetado no poço a alta velocidade. (Darley & Gray, 1988 e Lummus & Azar, 1986).

Nos fluidos à base de água o componente dominante é a água, que pode ser utilizada isoladamente ou estar parcial ou inteiramente saturada com uma série de aditivos, que consistem em substâncias dissolvidas como sais, ácidos, álcalis, álcoois ou polímeros e também sólidos em suspensão como argila comercial, barita, argilas e folhelhos hidratáveis provenientes das formações geológicas que estão sendo perfuradas (Ferraz, 1977). Nestes fluidos são utilizadas basicamente água e argila do tipo bentonita. Quando em perfurações sensíveis ao contato com a água ou com necessidades tecnológicas particulares, utiliza-se fluidos não aquosos que possuem meios orgânicos ao invés de água como agente dispersante (Ferreira, 2005).

Os fluidos à base de óleo são formados por uma emulsão na qual a fase contínua é um líquido não aquoso. As lamas à base de óleo surgiram com o intuito de melhorar algumas características operacionais das lamas à base de água (Santos & Araújo, 2009). Lummus & Azar (1986) afirmam que os fluidos à base de óleo podem ser subdivididos em duas classes: os verdadeiros fluidos à base de óleo e as emulsões inversas. Os verdadeiros fluidos à base de óleo contém água, em concentração volumétrica a 5,0%, asfalto oxidado, ácidos orgânicos, álcalis, agentes de estabilização, óleo diesel ou óleo mineral não tóxico. As emulsões inversas podem conter até 50,0% em volume de água, que é dispersa em óleo através de um emulsificante especial.

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

Segundo Amorim (2003), estes fluidos reduzem o tempo de perfuração quando comparados aos fluidos à base de água e, em relação aos fluidos à base de óleo, são menos tóxicos. Em contrapartida, possuem elevado custo.

A composição de um fluido de perfuração depende da particularidade de cada operação. Nos fluidos hidroargilosos são tradicionalmente utilizadas argilas bentonitas sódicas com a finalidade de aumentar a viscosidade do meio e formar o reboco, ou seja, camada de baixa permeabilidade formada na

parede do poço para impedir as perdas por filtração, enquanto que nos fluidos levemente tratados, utilizam-se polímeros viscosificantes e redutores de filtrado, podendo estes serem fluidos empregados em conjunto com as argilas (Medeiros et al., 2008).

A maioria das operações de perfuração do mundo utilizam a lama à base água. Cerca de 5-10% dos poços perfurados utilizam a lama base-óleo e uma percentagem muito menor utiliza fluidos à base de gás (Caenn & Chillingar, 1996).

2.5.2. Reologia dos fluidos de perfuração

A determinação do comportamento reológico dos fluidos de perfuração é de fundamental importância para se determinar a melhor composição e o melhor tratamento a ser aplicado nesses fluidos (Melo, 2008). Em linhas gerais, reologia é a ciência que estuda a viscosidade, a plasticidade, a elasticidade e o escoamento da matéria, ou seja, um estudo das mudanças na forma e no fluxo de um material, englobando todas estas variantes.

De modo abrangente, os fluidos são classificados como Newtonianos ou não-Newtonianos. Os primeiros são fluidos cuja viscosidade somente é influenciada pela temperatura e pressão em regime laminar, ou seja, a razão entre a tensão de cisalhamento (τ) compreendida como a força por unidade de área cisalhante necessária para manter o escoamento do fluido, e a taxa de cisalhamento (δ), conceituada como o deslocamento relativo das partículas, é uma constante, denominada viscosidade absoluta do fluido (μ) (Amui, 1979 e Machado, 1983). A representação matemática dos fluidos Newtonianos é definida pela equação a seguir:

$$\frac{\tau}{\delta} = \mu \quad (1)$$

A equação matemática entre essas duas variáveis ($\tau \times \delta$) é conhecida como equação de fluxo e sua representação gráfica como curva de fluxo. Uma curva de fluxo é, portanto, um registro gráfico que mostra como a tensão

cisalhante varia em função da taxa de cisalhamento. (Machado, 2002 *apud* Farias, 2009).

O termo viscosidade pode ser entendido como “o atrito interno de um fluido”, causado pela atração molecular, o qual provoca uma resistência ao escoamento e é obtida através da tangente na curva de fluxo. A Figura 2.4 apresenta alguns modelos de curvas de fluxo para tipos de fluxo distintos.

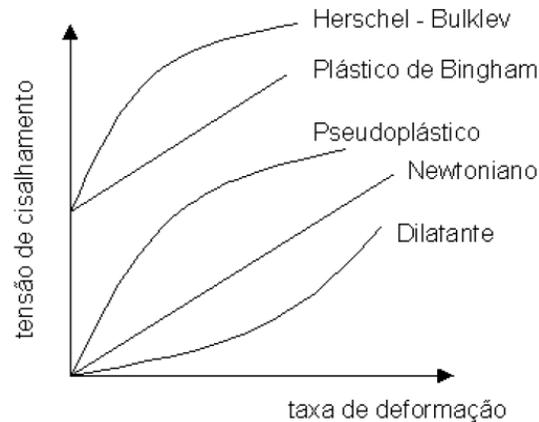


Figura 2.4: Curvas de escoamento de fluidos Newtonianos e não-Newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento. Fonte: http://www.setor1.com.br/analises/reologia/curva_inde.htm

Todo fluido que não exibe uma proporcionalidade entre a tensão cisalhante e o gradiente de velocidade (taxa de cisalhamento), à temperatura e pressão constantes em regime laminar, é denominado de não-Newtoniano. A viscosidade desse fluido, portanto, não é única e varia com a magnitude da tensão cisalhante aplicada (Amui, 1979 e Machado, 1983). Matematicamente tem-se:

$$\frac{\tau}{\delta} = \mu_a \quad (2)$$

onde a variável μ_a é denominada viscosidade aparente.

A viscosidade aparente (μ_a) é a viscosidade de um fluido não-Newtoniano que depende da taxa de cisalhamento aplicada, ou seja, é definida como a viscosidade que um fluido teria se fosse Newtoniano (Machado 2002 *apud* Farias, 2009).

Dispersões de sólidos em líquidos são em geral fluidos não-Newtonianos, principalmente quando os sólidos dispersos tendem a interagir (solvatar, inchar, etc.) com a fase líquida. Os fluidos de perfuração à base de água (suspensões de argila em água) são exemplos de fluidos não-Newtonianos (Machado, 1983).

Na literatura do escoamento de fluidos existe um variado número de equações matemáticas que podem ser utilizadas para descrever o comportamento de um fluido em particular (Navarro, 1997). Dentre esses modelos matemáticos, os mais aceitos para descrever o comportamento dos fluidos de perfuração à base de água utilizados na indústria do petróleo são: o modelo de Bingham ou plástico ideal, o modelo de Ostwald ou modelo de potência e o modelo de potência com limite de escoamento ou modelo de Herschell-Buckley (Amui, 1979 e Machado, 1983).

O modelo Binghamiano é definido pela equação (3):

$$\tau = \mu_p \delta + \tau_L \quad (3)$$

onde μ_p e τ_L são denominados por viscosidade plástica e limite de escoamento respectivamente. Fisicamente o limite de escoamento representa o valor mínimo de tensão cisalhante que deve ser aplicada para dar início ao escoamento do fluido Binghamiano.

O modelo de Ostwald é definido pela equação (4):

$$\tau = K(\delta)^n \quad (4)$$

onde K e n são parâmetros reológicos do modelo, denominados por índice de consistência e índice de comportamento de fluxo, respectivamente. Quando o índice de comportamento n, aproxima-se de 1 o fluido aproxima-se do modelo Newtoniano e K coincide com a viscosidade. No entanto, quando os fluidos possuem valor de n menor que 1, são denominados pseudo-plásticos e sua viscosidade reduz com o aumento da taxa de cisalhamento. Quando os valores de n são superiores a 1, os fluidos são chamados de dilatantes e suas viscosidades aumentam com a taxa de cisalhamento. Assim, a análise do

parâmetro n indica o quanto o comportamento de fluxo do fluido se afasta ou se aproxima do modelo Newtoniano. O parâmetro K , por sua vez, indica a consistência do fluido; quanto mais elevado o seu valor, maior a resistência do fluido ao escoamento (Machado, 1983 e Navarro, 1997). Sistemas dilatantes são poucos frequentes enquanto que a maioria dos fluidos não-Newtonianos se comportam como pseudo-plásticos.

O modelo de Herschell-Buckley é semelhante ao modelo de Ostwald, diferindo por apresentar uma resistência ao início do escoamento, representada por τ_0 . A equação (5) define esse modelo:

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n + \tau_0 \quad (5)$$

com K , n e τ_0 constantes e, (Machado, 1983).

Deve-se salientar que nenhum dos modelos mencionados levou em consideração o efeito do tempo na relação tensão de cisalhamento-taxa de cisalhamento. Contudo, existem fluidos que dependem do tempo, sendo classificados como reopéticos e tixotrópicos (Figura 2.5). Nos reopéticos a tensão de cisalhamento aumenta com o tempo de fluxo, a uma mesma taxa de deformação, enquanto nos tixotrópicos há uma diminuição da tensão de cisalhamento com o tempo.

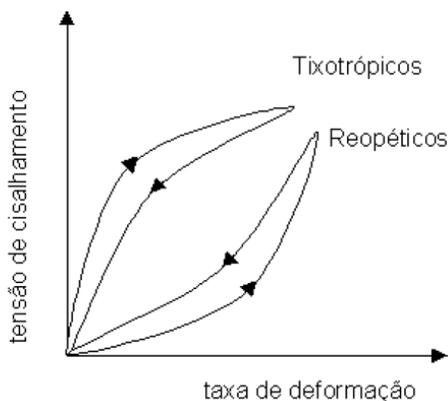


Figura 2.5: Curvas de escoamento de fluidos não-Newtonianos de propriedades dependentes do tempo de cisalhamento. Fonte: http://www.setor1.com.br/analises/reologia/curva_depe.htm

A tixotropia se manifesta em suspensões onde o processo de formação e destruição dos aglomerados fracos é relativamente lento, o que o torna dependente não só da condição de cisalhamento, como também do tempo a uma determinada taxa de solitação fixa. O comportamento tixotrópico tem origem quando tais suspensões são mantidas a baixa taxa de cisalhamento por um longo período e, em seguida, são submetidas a taxas superiores em um intervalo relativamente curto de tempo. A aplicação de uma taxa de cisalhamento fixa superior favorece a destruição dos aglomerados e a redução da viscosidade aparente da suspensão. No entanto, esse processo não ocorre de forma instantânea e requer certo intervalo de tempo para se proceder, o que resulta no aparecimento do comportamento tixotrópico da suspensão (Pandolfelli, 2000).

Em geral, os fluidos de perfuração base água não se ajustam perfeitamente a nenhum dos modelos clássicos. Assim, é indicado abordar a modelagem do comportamento reológico do fluido com o modelo que mais se aproximar. Comumente, observa-se que o comportamento dos fluidos segue mais de um modelo conforme a faixa de rotação analisada e, em algumas faixas de rotação, mais de um modelo constituem-se boas aproximações (Amui, 1979). Isso faz com que durante a análise da reologia do sistema seja preciso determinar parâmetros de fluxos de mais de um modelo, que em geral são o de Bingham e o de Ostwald.

A determinação das viscosidades aparente e plástica e do volume de filtrado permite a avaliação dos produtos argilosos utilizados no preparo dos fluidos, bem como indicam aditivos necessários para manter as propriedades desejadas, em virtude das modificações provocadas pela incorporação dos detritos (Amorim, 2003).

Além dos supracitados, a força gel também é um parâmetro de natureza reológica que indica o grau de gelificação devido à interação elétrica entre partículas dispersas. A força gel inicial mede a resistência inicial para colocar o fluido em fluxo. A força gel final mede a resistência para reiniciar o fluxo quando este fica certo tempo em repouso. A diferença entre elas indica o grau de tixotropia, sendo denominada por força gel (Thomas, 2001).

Nesse sentido vale mencionar que a utilização de aditivos visando modificar as propriedades reológicas dos fluidos de perfuração é uma prática

fundamental utilizada atualmente para se obter fluidos com as características desejadas. Para perfurações simples e pouco profundas um fluido constituído de água e argila em baixa concentração é adequado. Contudo, em situações de difícil preparação e/ou em grandes profundidades é necessário um fluido mais elaborado, com introdução de um ou mais aditivos (Amorim, 2003). De forma geral, os aditivos mais comuns utilizados nos fluidos de perfuração podem ser agrupados em sete grandes grupos de acordo com a sua função como: viscosificantes, agentes densificantes, redutores de viscosidade, redutores de perda de fluido, emulsificantes e aditivos especiais (Lummus & Azar, 1986).

Dentre os aditivos poliméricos mais comuns e bastante utilizados em fluidos como viscosificante e redutor de filtrado, destaca-se o carboximetilcelulose (CMC) (Hughes et al., 1993), polímero natural derivado da celulose que para tornar-se solúvel é modificado para a forma de polieletrólito. Esta modificação envolve uma alteração da unidade repetitiva do polímero pela introdução do grupo carboximetil aniônico ($\text{CH}_2\text{COO-Na}^+$).

A ação viscosificante do CMC em fluidos à base de água e argila deve-se à hidratação do polímero que, quando em solução aquosa, libera o íon Na^+ tornando-se aniônico e livre para hidratar-se. Desta forma, moléculas de água são adsorvidas às cadeias do polímero, que adquirem uma configuração alongada e elevam a viscosidade do sistema.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Nesta pesquisa foram estudadas argilas provenientes da Fazenda Campos Novos, Município de Cubati-PB. As amostras possuem designação diferenciada em sua região de extração e, para fins de identificação no contexto da pesquisa, foram numeradas conforme relação apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Numeração utilizada no contexto do trabalho e a designação utilizada pelos fornecedores no município de Cubati-PB.

Numeração Utilizada	Designação dos fornecedores locais
Amostra 1	Abaixo da Cinza 2
Amostra 2	Alúísio
Amostra 3	Poço 02
Amostra 4	Cinza ou PO 2 Cinza
Amostra 5	Abaixo da Cinza 1 ou Amarela
Amostra 6	PO 1
Amostra 8	P2 CL

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os seguintes aditivos:

- carbonato de sódio (Na_2CO_3) anidro PA da marca VETEC – este aditivo foi utilizado para transformar as argilas bentonitas com suas composições policatiônicas em sódicas;

- carboximetilcelulose (CMC) de baixo peso molecular (90.000) e com alto peso molecular (700.000), ambos com pureza de 95%, fornecidos pela System Mud, São Paulo-SP. Estes aditivos foram usados no tratamento das dispersões argila-água visando corrigir suas viscosidades.

3.2. Metodologia

Inicialmente as argilas foram secas a 60°C, passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) e, em seguida, submetidas à caracterização física e mineralógica através dos seguintes ensaios: fluorescência de raios X, picnometria de gás, determinação da distribuição de tamanho de partícula, difração de raios X, análise térmica (diferencial e gravimétrica) e microscopia eletrônica de varredura.

Análise química

A análise química fornece dados fundamentais de grande utilidade industrial e científica, apesar de não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas. As composições químicas das argilas foram determinadas através da técnica de detecção de fluorescências de raios X. O ensaio foi realizado em equipamento Shimadzu (EDX 720), sendo determinada a composição química semi-quantitativa das amostras.

Picnometria de gás

A picnometria de gás foi realizada nas argilas, após secagem e passagem das amostras em peneira ABNT nº 200 (0,074mm). O picnômetro de gás determina o volume verdadeiro do material, por variação da pressão de gás em uma câmara de volume conhecido. Foi utilizado gás hélio para o ensaio, por ele ser inerte e penetrar facilmente nos poros da amostra. A densidade real é calculada automaticamente pelo aparelho, através da relação entre a massa do sólido (valor introduzido durante a análise) e o volume calculado. O ensaio foi realizado em equipamento Micromeritics (Accupyc 1330), para determinação da massa específica do pó.

Análise de determinação do tamanho de partículas

A análise granulométrica foi realizada utilizando a técnica de difração de laser. O processo utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser.

Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Para realização desta caracterização, as argilas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm), e dispersas em água destilada utilizando um agitador Hamilton Beach 5000 a uma velocidade de 17.000 rpm por 20 min, tendo o hexametáfosfato de sódio como agente defloculante. Em seguida, a dispersão foi deixada em repouso por 24h e novamente agitada por 5 min a 17.000 rpm antes de ser colocada no equipamento Cilas, modelo 1064D, em modo úmido.

Difração de raios X

A difração de raios X baseia-se na lei de Bragg e foi utilizada para identificar os materiais cristalinos que constituem as argilas analisadas. As argilas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e acondicionadas em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. Foi utilizado o modo “*fixed time*”, com tempo de permanência de 0,6s, passo de 0,02°/s e radiação $K\alpha Cu$ (40kV/30mA). Foi realizada varredura 2θ de 5 a 60° utilizando-se fendas largas e varreduras de 2 a 12°, com e sem saturação das amostras com etileno glicol, utilizando-se fendas pequenas.

Análise térmica diferencial e gravimétrica

As análises térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (TG) são úteis no processo de caracterização por indicar temperaturas ou faixas de temperaturas onde ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas e perda de massa nas amostras analisadas. Tais análises foram executadas em equipamento de análises térmicas da BP Engenharia, modelo RB-3000, utilizando-se uma razão de aquecimento 5°C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na ATD foi óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado.

Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve por objetivo analisar a morfologia das partículas das argilas e seu estado de aglomeração.

As amostras foram recobertas com ouro e o ensaio realizado em equipamento Phillips FEG (XL30). O sinal usado no ensaio foi de elétrons secundários.

Capacidade de troca de cátions (CTC)

A CTC das amostras foi determinada através do método de adsorção de azul de metileno, conforme descrito por Ferreira et al. (1972). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES da UAEQ/CCT/UFCG, Campina Grande-PB. Os resultados são apresentados em meq/100g de argila seca.

Análise reológica

Após o processo de caracterização foi avaliado o comportamento reológico das dispersões argila-água para fins de utilização em fluidos de perfuração base água. Foram obtidas as curvas de defloculação e de fluxo de forma a avaliar as propriedades reológicas das amostras estudadas.

A determinação experimental dos parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração de poços de petróleo, conforme a normatização nacional vigente (Petrobrás, 1998a), é obtida com o auxílio do viscosímetro Fann, utilizando as seguintes equações:

i) viscosidade aparente

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

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

ii) viscosidade plástica

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

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

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

Mesmo com o desenvolvimento de novos tipos de fluidos, as principais empresas de sondagem do Brasil dão preferência aos tradicionais fluidos à base de água e argilas bentonitas. A Petrobrás utiliza esse tipo de fluido tanto em perfurações terrestres quanto marítimas (Ferreira et al, 2005a). Para fluidos à base de água e argilas bentonitas ou fluidos hidroargilosos, a Petrobrás especifica que os valores das viscosidades, aparente e plástica, devem apresentar um mínimo de 15,0 cP e 4,0 cP, respectivamente, enquanto que o volume de filtrado não deve ultrapassar 18,0 ml (Petrobrás, 1998b).

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

Preparação das dispersões argila-água e transformação em sódicas

As argilas secas foram tratadas com solução concentrada de carbonato de sódio em proporções variando de 50 a 150 meq/100g de argila e curadas por período de 5 (cinco) dias, segundo procedimento adotado por Souza Santos (1992b) e Zandonadi (1972), para transformação das argilas em bentonitas sódicas. Com as argilas tratadas foram preparadas dispersões argila-água com concentração de 4,86% em massa, segundo normatização da Petrobrás (1998a) e determinadas suas curvas de defloculação. Esse procedimento consistiu em adicionar 24,3g de argila em 500ml de água deionizada, agitar durante 20 min a uma velocidade de 17.000 rpm (agitadores Hamilton Beach 5000 – Figura 3.1) e deixar em repouso por 24h. Após as 24h as amostras foram agitadas por 5 min a uma velocidade de 17.000 rpm (agitadores Hamilton Beach 5000) e foram determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) das argilas em função do teor de carbonato de sódio utilizado. As viscosidades foram determinadas em viscosímetro Fann 35A (Figura 3.2), com raio externo e interno de 1,8415 cm e 1,7245 cm, respectivamente, e molar de torção F-1.

Com base nos valores das viscosidades aparente e plástica, foram traçadas as curvas de defloculação em função do teor Na_2CO_3 e selecionadas as concentrações de Na_2CO_3 que conferiram às argilas melhor comportamento reológico para o desenvolvimento das etapas seguintes.



Figura 3.1: Agitadores de Alta Rotação Hamilton Beach Modelo 5000.



Figura 3.2: Viscosímetro Fann 35A.

Desenvolvimento do estudo reológico

A fim de avaliar o comportamento tixotrópico das suspensões analisadas foram construídas as curvas de deflexão do viscosímetro-rotação aplicada através da medida dos valores de deflexão com o aumento da rotação seguido

de diminuição (curva de histerese), utilizando-se as velocidades de 3, 6, 100, 200, 300 e 600 rpm (Petrobrás, 1998a) e o procedimento de preparação das dispersões e agitação já descritos anteriormente. Foram elaboradas as curvas de deflexão (θ) versus rotação (N), ao invés de curvas tensão cisalhante (τ) versus gradiente de velocidade (γ), por existir uma proporção direta entre as grandezas θ e τ e entre N e γ , quando se trabalha com viscosímetro rotativo tipo Fann. Assim, por simplicidade preferiu-se θ versus N a fim de avaliar o fenômeno da tixotropia.

Para obtenção da força gel, agitou-se o fluido na velocidade de 600 rpm durante 15 s e, em seguida, mudou-se a velocidade para 3 rpm e deixou o fluido em repouso durante 10 s e fez-se a leitura obtendo o valor da força gel inicial. Em seguida, para a obtenção da força gel final, o fluido foi deixado em repouso durante 10 minutos e efetuada a leitura na velocidade de 3 rpm. A força gel foi calculada pela relação pela diferença entre a força gel final e a inicial.

Com base nos valores obtidos foram calculados: viscosidades plástica e aparente, limite de escoamento, índice de comportamento de fluxo e índice de consistência. Para determinação destes dois últimos parâmetros foi utilizado processo iterativo até a convergência das equações 3 e 4.

O volume do filtrado API ($V_{F_{API}}$) foi determinado em filtro prensa LPLT (*low pressure low temperature*) da marca Fann (Figura 3.3) com aplicação de uma pressão da ordem de 7,0 kgf/cm² (\approx 100 psi) durante 30 min. Os resultados são expressos em ml.



Figura 3.3: Filtros prensa LPLT Fann.

Delineamento de Misturas

Após análise do comportamento reológico das dispersões argila-água foram selecionadas três tipos amostras (1, 3 e 4), com o fim de analisar a influência da aditivação de CMC de baixo e de alto peso molecular nas viscosidades aparente e plástica das dispersões. Tais amostras foram tratadas com $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$, sendo a primeira (amostra 1) com 82,5 meq e as outras duas (amostras 3 e 4) com 100 meq, apresentando, entre as estudadas, os melhores resultados de viscosidade aparente e plástica das dispersões.

Para essa análise foi utilizado um delineamento de mistura em rede simplex centróide {3,2} aumentado com pontos interiores. As composições formuladas são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Composições formuladas com base no delineamento de mistura em rede simplex {3,2}.

Matérias-Primas	Composições Formuladas (% em massa)									
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
Bentonita (argila)	100,0	98,0	98,0	99,0	99,0	98,0	98,67	99,34	98,34	98,34
CMC de Baixo ^a	0,0	2,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,665	0,33	1,33	0,33
CMC de Alto ^b	0,0	0,0	2,0	0,0	1,0	1,0	0,665	0,33	0,33	1,33

^aCMC de baixo peso molecular, ^bCMC de alto peso molecular

Com base nas composições apresentadas na Tabela 3.2 foram preparadas dispersões, tal como descrito anteriormente, e determinadas as viscosidades aparente e plástica utilizando o viscosímetro Fann 35A. Os resultados obtidos foram utilizados para calcular modelos de regressão (polinômios) que relacionassem as viscosidades aparente e plástica com as proporções de argila e CMC presentes nas formulações. A significância estatística dos modelos foi avaliada através da análise de variância. Com base nos modelos foram construídas superfícies de resposta para melhor analisar a influência dos aditivos sobre as variáveis analisadas. A determinação dos modelos, análise de variância e cálculo das superfícies de resposta foram executados utilizando-se o programa Statistica 6.0, da Statsoft.

Diante da metodologia descrita, a Figura 3.4 apresenta as etapas de preparação das amostras, a caracterização física e mineralógica e estudo reológico.

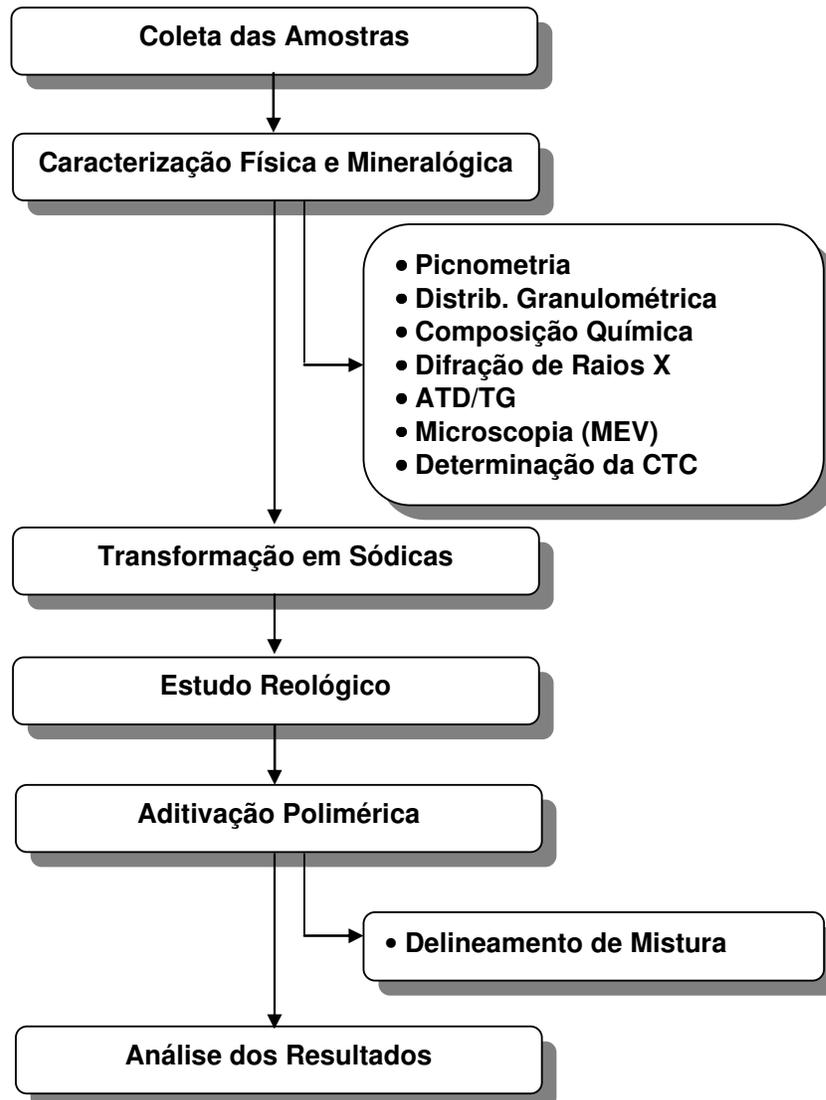


Figura 3.4: Fluxograma das etapas realizadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização físico-mineralógica

A Tabela 4.1 apresenta a composição química semi-quantitativa das amostras estudadas. Verifica-se que as amostras apresentaram perda de massa de 8,46 a 12,04%, o que está relacionado provavelmente à perda de água coordenadas e adsorvidas, hidroxilas dos argilominerais e queima da matéria orgânica. Observa-se que o teor de Fe_2O_3 nas amostras variou de 4,26 a 11,12%, estando, à exceção da amostra 8, dentro da faixa observada na literatura para argilas bentonitas sul-americanas (Amorim et al., 2004 e Carrera et al., 2008). Todas as amostras apresentaram traços de MgO e/ou CaO, bem como de K_2O , com a amostra 4 apresentando o maior teor de MgO + CaO e a amostra 8 o maior teor de K_2O . Os teores de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos são semelhantes aos observados em bentonitas sul-americanas (Amorim et al., 2004 e Carrera et al., 2008).

Com base na análise química observa-se que a amostra 6 aparenta ser a que apresenta a maior fração de sílica livre, em virtude do elevado teor de SiO_2 e do menor valor de Al_2O_3 entre todas as amostras. As demais amostras apresentaram SiO_2 e Al_2O_3 semelhantes.

Tabela 4.1. Composição química das amostras analisadas.

Amostra	PF ^a	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	K_2O	CaO	BaO	MnO	Cr_2O_3	Total
1	11,29	52,78	27,39	6,35	0,00	0,79	0,56	0,46	0,25	0,05	0,04	99,97
2	12,04	52,64	28,38	4,26	0,00	0,95	0,76	0,49	0,36	0,02	0,04	99,92
3	11,67	52,27	26,40	5,09	1,96	0,91	0,70	0,62	0,25	0,03	0,03	99,93
4	11,15	54,31	25,23	4,17	2,82	0,79	0,58	0,53	0,29	0,01	0,04	99,92
5	10,57	53,15	26,39	7,42	0,00	0,81	0,87	0,44	0,23	0,03	0,03	99,93
6	8,46	65,82	14,84	6,28	2,05	0,52	0,81	0,92	0,23	0,02	0,00	99,95
8	10,52	51,61	23,27	11,12	0,00	0,76	1,55	0,65	0,38	0,05	0,03	99,93

^a PF - Perda ao fogo determinada com a queima a 1000°C, após a devida secagem a 110°C

As massas específicas das amostras analisadas estão apresentadas na Tabela 4.2. Os valores variaram de 2,47 a 2,68 g/cm³, sendo superiores ao observados em dados da literatura (Carrera et al., 2008).

Tabela 4.2. Massa específica do pó das amostras estudadas.

Amostras	1	2	3	4	5	6	8
Densidade do Pó ^a (g/cm ³)	2,57	2,61	2,52	2,59	2,64	2,47	2,68

^aApós secagem a 110°C

Na Figura 4.1 estão apresentadas as curvas de distribuição granulométrica das amostras analisadas. Nela pode-se observar que as todas as amostras, com exceção da amostra 6, apresentaram distribuição multimodal, seja de forma mais acentuada (amostras 2, 3 e 4), seja de forma mais suave (amostras 1, 5 e 8). Observa-se que as amostras apresentaram concentração de partículas em torno de 3 a 4 µm e em torno de 15 µm e 25 a 30 µm, sendo obtido tamanhos médios de partículas variando de 3,8 a 8,1 µm. A fração volumétrica abaixo de 2 µm das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 8 foi de 41,36, 38,49, 32,23, 34,53, 37,56, 20,41 e 31,60%, respectivamente.

Observa-se na Tabela 4.3 que apesar do aparente elevado teor de sílica livre da amostra 6 ela apresentou um D90 relativamente pequeno, o que indica que essa sílica livre estaria na forma de um silte fino. Verifica-se também que as amostras apresentaram elevado diâmetro médio, mesmo a amostra 2 que, com base na análise química seria a amostra com maior fração argila, sugerindo um indicativo de elevado grau de aglomeração das amostras, comum em argilas bentonitas.

A argila bentonita denominada chocolate, oriunda da cidade de Boa Vista-PB, é utilizada em uma série de aplicações comerciais, sendo referência como agente viscosificante em fluidos de perfuração. Assim, comparativamente à argila chocolate, que apresenta um diâmetro médio de 2,6 µm e uma fração volumétrica média inferior a 2 µm de 46% (determinados a partir da mesma metodologia utilizada nesse trabalho (ABNT, 1984)), observa-se que as argilas analisadas apresentam tamanhos médios de partículas superiores e frações abaixo de 2µm inferiores ao da argila chocolate.

Tabela 4.3. Sumário da distribuição granulométrica.

Amostras	01	02	03	04	05	06	08
	Tamanho de Partícula (μm)						
D10	0,50	0,48	0,63	0,56	0,68	1,24	0,78
D50	2,49	2,96	3,81	3,46	2,70	4,38	3,32
D90	7,91	16,59	22,67	22,92	8,29	12,47	12,35
DM ^a	3,80	6,25	8,06	7,91	3,99	5,89	5,29

^a Diâmetro Médio

Os difratogramas de raios X das amostras estudadas estão apresentados na Figura 4.2. Observa-se, qualitativamente, que todas as amostras apresentam elevados teores de argilomineral esmectítico. No entanto, verifica-se também a presença de caulinita e quartzo em todas as amostras.

Através dos difratogramas de raios X pode-se verificar que o Fe_2O_3 presente nas amostras está provavelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita (Souza Santos, 1992a), já que não foi observada a presença de goetita, hematita, ilita ou outras fases que poderiam ser fontes de óxidos e hidróxidos de ferro. Nesse sentido, estudos (Amorim et al., 2004) observaram que o ferro presente nas bentonitas paraibanas de Boa Vista-PB (argilas chocolate, verde-Lodo e bofe), está associado à ilita e ao argilomineral esmectítico presente. Assim, com base no teor de ferro presente nas argilas (Amorim et al., 2004) e nos difratogramas, acredita-se que o argilomineral esmectítico presente nas amostras seja da série beidelita-nontronita.

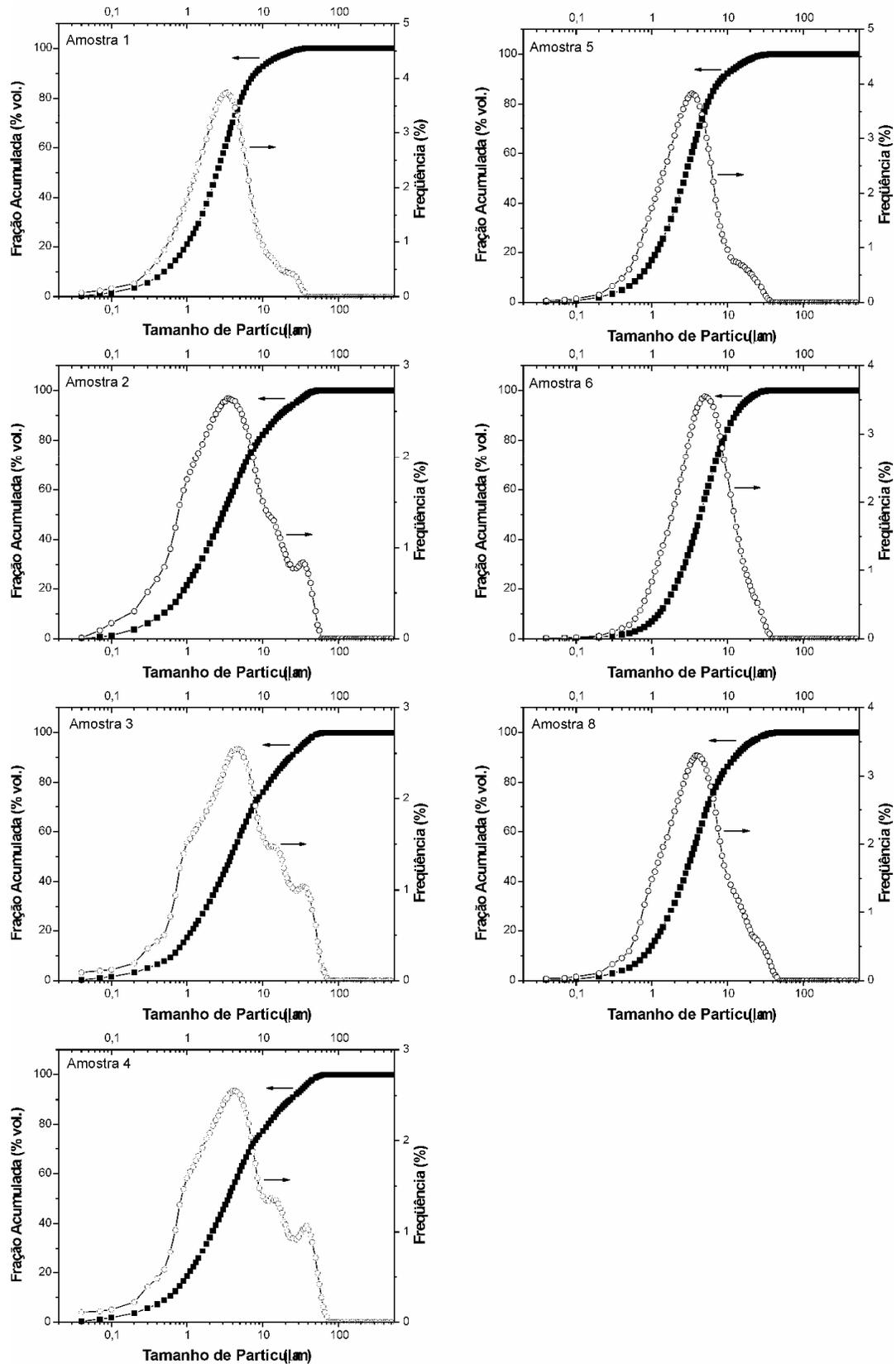


Figura 4.1: Distribuição do tamanho de partículas das amostras analisadas.

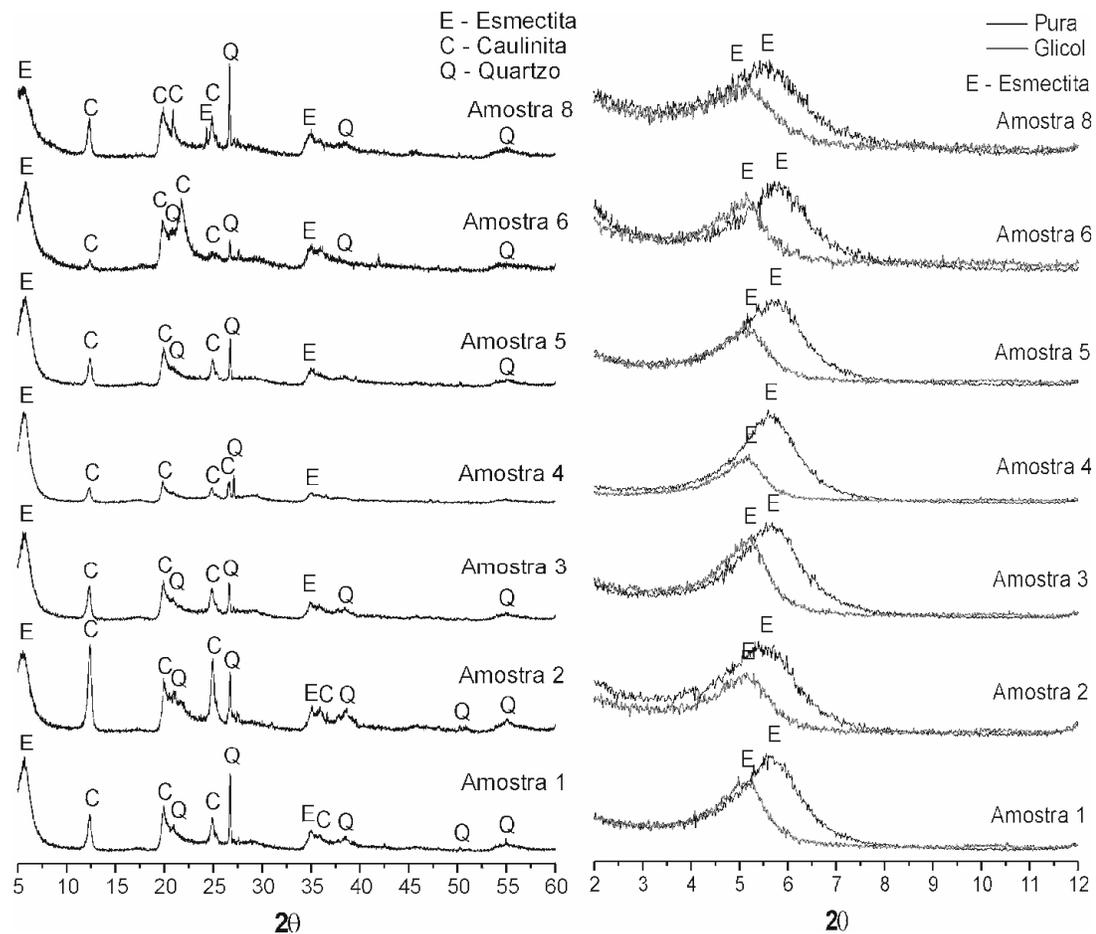


Figura 4.2: Difração de raios X das amostras analisadas.

Na Figura 4.3 estão apresentadas as curvas das análises térmicas diferenciais e gravimétricas das amostras analisadas. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram picos endotérmicos duplos entre 100 e 220°C, com máximos por volta de aproximadamente 110°C e 180°C, relacionados à perda de água livre e adsorvida. Sódio, potássio e cério dão um pico único de perda de água adsorvida, enquanto o cálcio e magnésio dão picos duplos ou triplos (Souza Santos, 1992a). Desse modo os resultados apresentados estão de acordo com a análise química obtida e ratificam a presença de cálcio e/ou magnésio nas amostras estudadas. A amostra 2 aparentemente apresenta apenas um pico relacionado à liberação da água adsorvida. No entanto, através de uma análise pormenorizada, identifica-se a presença de uma leve banda endotérmica com máximo por volta de 200°C. A dificuldade na

observação da presença desse pico duplo pode está associada à presença de elevada quantidade de caulinita nessa amostra (Figura 4.2), o que poderia mascarar a presença de múltiplos picos de liberação de água adsorvida em virtude de pico único relacionado à água adsorvida na caulinita.

As amostras apresentaram picos endotérmicos entre 535 e 565°C, provavelmente associados à dexidroxilação dos argilominerais presentes nas amostras. Verificam-se também em todas as amostras, de forma mais ou menos intensa, picos exotérmicos por volta de 900°C, possivelmente relacionados à nucleação da mulita. De forma geral, verifica-se que as análises térmicas diferenciais das amostras estudadas são semelhantes às apresentadas na literatura para as argilas bentonitas de Boa Vista-PB (Souza Santos, 1992a e Amorim et al., 2004).

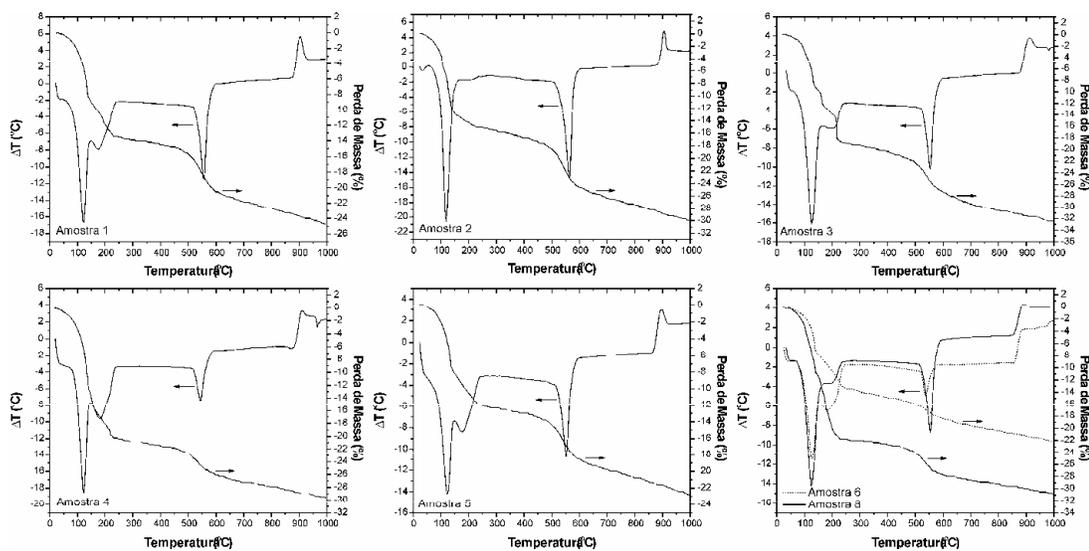


Figura 4.3: Análise térmica diferencial e gravimétrica das amostras analisadas.

As curvas termogravimétricas evidenciam que as amostras apresentam perdas de massa totais entre 22,5 e 32,5%. Observam-se duas faixas de temperaturas com intensa perda de massa, entre 100 e 200°C aproximadamente e entre 450 e 650°C, relacionadas provavelmente a perda de água adsorvida e a dexidroxilação dos argilominerais.

Na Figura 4.4 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV das amostras estudadas. Observa-se as amostras aglomeradas, com tamanhos superiores a 2 μm indicando, possivelmente, que as elevadas frações

superiores a 2 μm (Figura 4.1) podem estar associadas à presença destes aglomerados. Percebe-se uma elevada quantidade de partículas inferiores a 0,50-0,25 μm constituindo os aglomerados, que são provavelmente partículas de argilomineral esmectítico. Observa-se também a presença de partículas lamelares de maiores dimensões, possivelmente associadas a partículas de caulinita. Nas micrografias verifica-se também a presença de partículas anisométricas com arestas vivas, que são provavelmente partículas de quartzo.

As bentonitas são argilas que, em virtude do tamanho de partículas, presença de matéria-orgânica e a própria formação geológica, são difíceis de dispersar, dificultando a determinação da sua real distribuição granulométrica. Assim, a microscopia viabiliza a caracterização das formas, dimensões e arranjos físicos das suas partículas nas amostras analisadas.

Os resultados evidenciam que as argilas estudadas apresentaram características físicas e mineralógicas semelhantes às das bentonitas extraídas no município de Boa Vista-PB (Amorim et al., 2004).

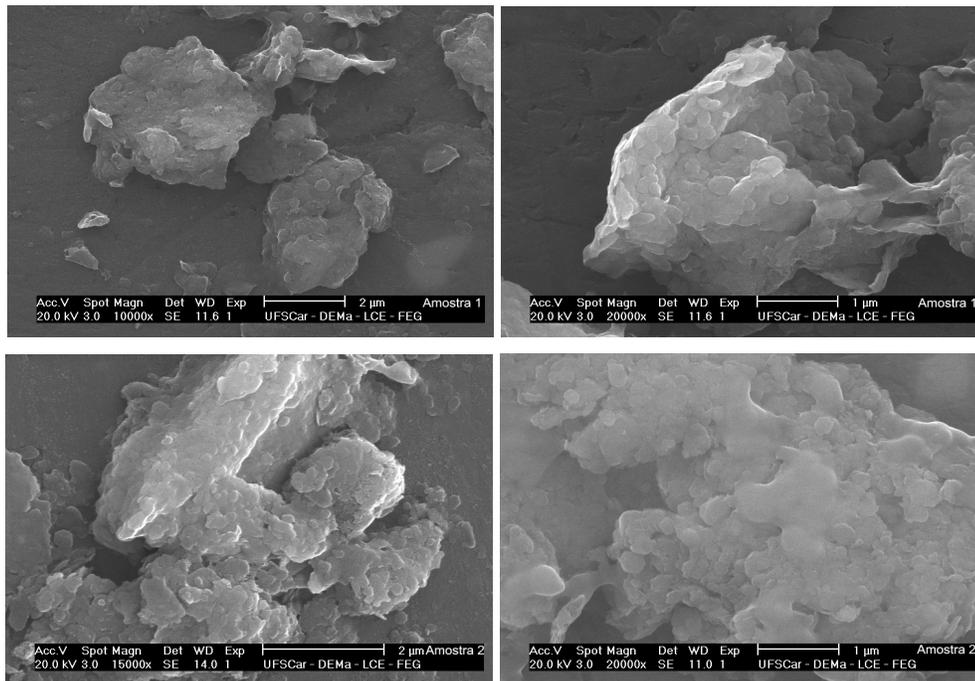


Figura 4.4: Micrografias de MEV das amostras estudadas.

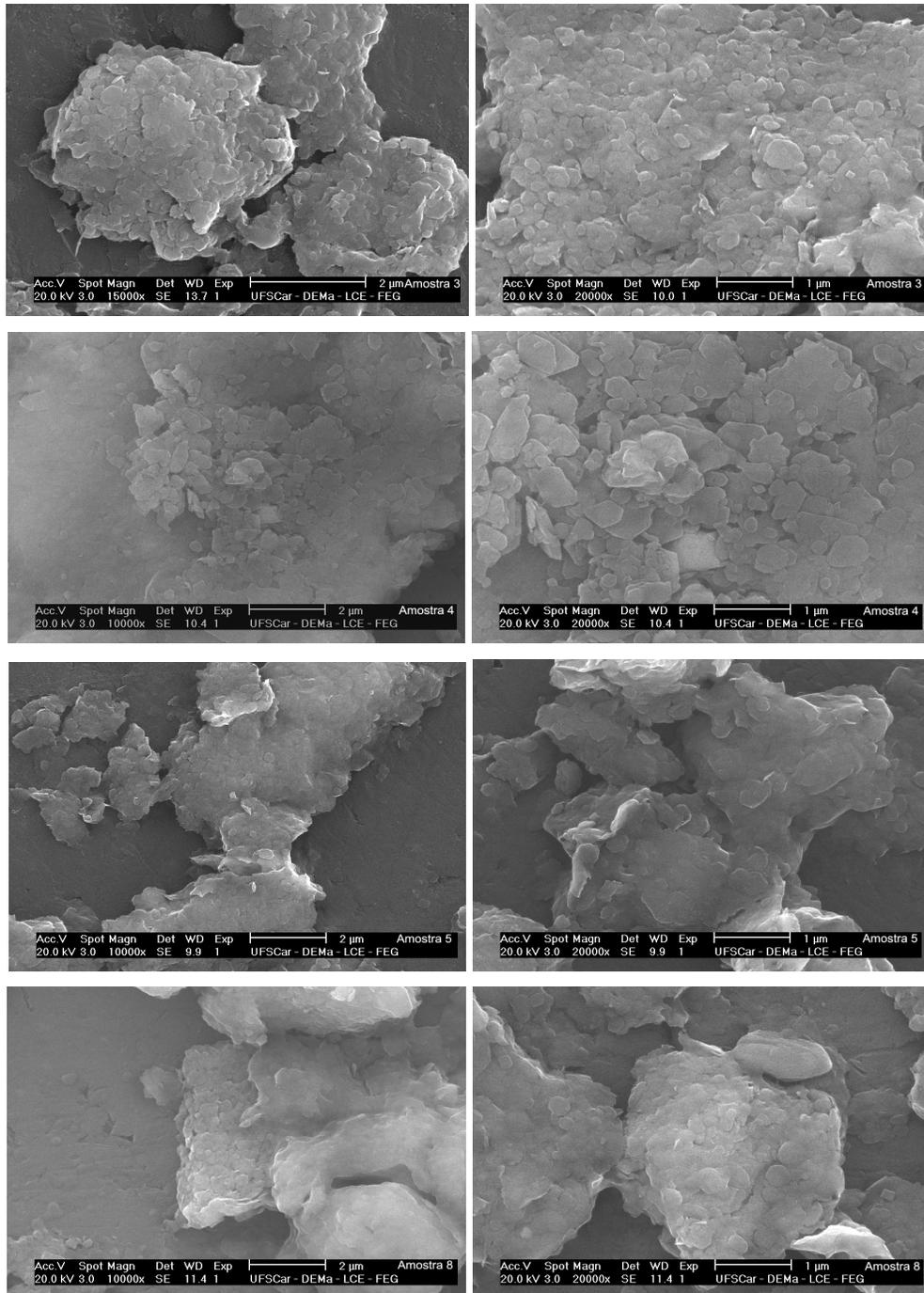


Figura 4.4 (continuação): Micrografias de MEV das amostras estudadas.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as capacidades de troca de cátions (CTC) das argilas analisadas, segundo a metodologia de adsorção de azul de metileno. Os valores obtidos variaram de 23,1 a 43,95 meq/100g. Verificar-se que tais valores são inferiores aos valores de CTC observados em bentonitas sul-americanas (Amorim et al., 2004 (68 a 104meq/100g) e Carrera et al., 2008

(54 a 60meq/100g). Souza Santos (1989) indica que os valores de CTC para montmorilonitas variam de 80 a 100meq/100g. Os baixos valores das argilas analisadas podem estar associados, em parte, ao elevado teor de minerais acessórios e impurezas observadas nas bentonitas estudadas.

Tabela 4.4. Capacidade de troca de cátions determinada pelo método de azul de metileno.

Amostra	1	2	3	4	5	6	8
CTC (meq/100g)	37,01	23,13	32,38	43,95	32,38	27,76	25,45

4.2. Análise do comportamento reológico

Na Figura 4.5 são apresentadas as curvas de dispersão das amostras estudadas em função do teor de carbonato de sódio utilizado durante o processo de transformação em sódicas. Verifica-se que as VA e VP variaram significativamente em função do teor de carbonato utilizado. Não se observa um comportamento bem definido da VA com relação ao teor de carbonato. Notadamente, a viscosidade aumentou até um máximo (ou faixa de valores) e decresceu em seguida. No que se refere à VP não se constatou nenhuma tendência de comportamento.

Com base na Figura 4.5 foram escolhidos teores de Na_2CO_3 para cada argila de acordo com os maiores valores de VA e VP. Essas seleções estão indicadas na Figura 4.5 por meio de círculos e são apresentadas na Tabela 4.5, juntamente com a denominação utilizada para identificá-las.

Foram preparadas dispersões argila-água utilizando as amostras indicadas na Tabela 4.5 (sendo as argilas aditivadas com seus teores ótimos de Na_2CO_3). Como citado anteriormente, os fluidos de perfuração podem ser estudados através da escolha dos modelos matemáticos mais adequados, sendo os mais aceitos, para descrever seu comportamento no estado sol os de Bingham e Ostwald. Os dois modelos constituem boas aproximações, todavia, nenhum cobre todo o reograma apresentado por esses fluidos. Assim, é necessária a determinação de propriedades reológicas ora utilizando o modelo de Bingham, ora o de Ostwald para adequada compreensão do comportamento dos fluidos.

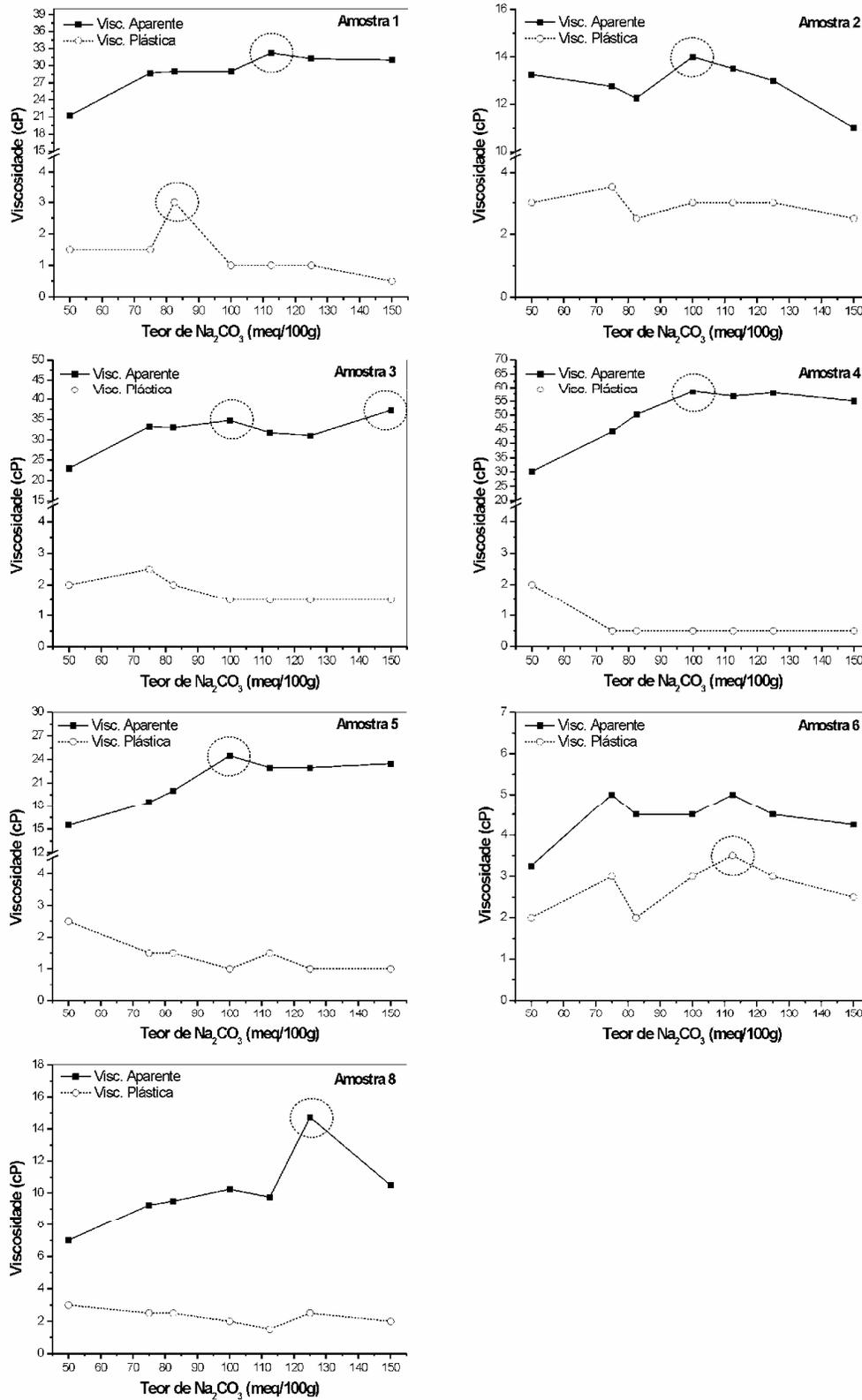


Figura 4.5: Curvas de defloculação das amostras estudadas.

Tabela 4.5. Designação das amostras após tratamento com Na_2CO_3 .

Denominação	Amostra – Teor de Na_2CO_3 utilizado no tratamento
A1 82,5	Amostra 1 – 82,5 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$
A1 112,5	Amostra 1 – 112,5 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$
A2 100	Amostra 2 – 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$
A3 100	Amostra 3 – 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$
A3 150	Amostra 3 – 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$
A4 100	Amostra 4 – 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$
A5 100	Amostra 5 – 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$
A6 112,5	Amostra 6 – 112,5 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$
A8 125	Amostra 8 – 125 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$

Com base no modelo Binghamiano foram determinada a viscosidade plástica e o limite de escoamento dos fluidos preparados de acordo com o intervalo convencional da API (300 a 600 rpm) e adotado pela Petrobrás (1998a). Na Tabela 4.6 são apresentadas essas propriedades reológicas. Pode-se observar que as dispersões apresentaram valores de viscosidade plástica semelhantes aos das argilas bentonitas de Boa Vista- PB (Amorim et al., 2004), utilizadas há vários anos como agentes viscosificantes em fluidos de perfuração base água. A Petrobrás (1998a) especifica valores para viscosidade plásticas superiores a 4cP para dispersões de argilas bentonitas para fins de aplicação em fluidos de perfuração base água. No entanto, com base na literatura (Amorim et al., 2005 e Barbosa et al., 2007b), verifica-se que esses valores podem ser corrigidos atingindo os valores limites da normatização, com adituações poliméricas.

Constata-se também que as dispersões apresentaram limites de escoamento variando de 1,43 a 55,54 Pa, não sendo estabelecido correlação entre este e a viscosidade plástica, possivelmente pelo fato de o limite de escoamento ter relação com forças de interação de natureza elétrica partícula-partícula e a viscosidade plástica ser o resultado do atrito partícula-partícula e fluido-fluido (Machado, 1983).

Também foram calculados os valores de viscosidade aparente e volume de filtrado das dispersões analisadas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.6. Verifica-se que a viscosidade aparente variou de 5 a 58 cP, enquanto que o volume de filtrado variou de 16 a 32 ml. A Petrobrás (1998a)

estabelece limite inferior de 15 cP para a viscosidade aparente e para o volume de filtrado o limite superior de 18 ml. Diante destes parâmetros, apenas as amostras A3 e A4 apresentaram-se de acordo com tais especificações. Não se observa uma relação bem definida entre a viscosidade aparente e o volume de filtrado, apesar de se apresentar uma tendência clara de aumento do volume com a diminuição da viscosidade. Espera-se que quanto mais floculado esteja o sistema argila-água maior sua viscosidade aparente e também que seja menor o volume de filtrado em virtude de uma maior retenção de água pelo sistema.

Tabela 4.6. Propriedades reológicas e de filtração de suspensões argila-água preparadas com as bentonitas estudadas.

Amostras	VP (cP) ^a	τ_L (Pa) ^b	VA (cP) ^c	VF (ml) ^d	n^e	K (Pa sn) ^f
Amostra 1 82,5	3,0	24,90	29,0	22,2	0,077	7,91
Amostra 1 112,5	1,0	29,92	32,2	21,9	0,023	12,96
Amostra 2 100	3,0	10,53	14,0	27,0	0,163	2,09
Amostra 3 100	1,5	31,84	34,7	16,0	0,031	13,06
Amostra 3 150	1,5	34,23	37,2	18,8	0,029	14,22
Amostra 4 100	0,5	55,54	58,5	18,0	0,006	26,87
Amostra 5 100	1,0	22,50	24,5	21,8	0,030	9,33
Amostra 6 112,5	3,5	1,43	5,0	32,5	0,621	0,03
Amostra 8 125	2,5	11,73	14,7	30,5	0,128	2,82

^a Viscosidade plástica, ^b Limite de escoamento, ^c Viscosidade aparente, ^d Volume de Filtrado, ^e Índice de comportamento de fluxo, ^f Índice de consistência

Considerando que as dispersões seguem o modelo de Ostwald no intervalo de 300 a 600 rpm, foram determinados os valores do índice de comportamento de fluxo, n , e de consistência, K . Seus valores são apresentados na Tabela 4.6. Os valores do índice de comportamento variaram de 0,03 a 0,62, abaixo de 1, portanto, indicando que se tratam de dispersões pseudo-plásticas e não dilatantes. Os valores obtidos para o índice de consistência são semelhantes aos valores determinados para fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água.

Os fluidos à base de água e argila possuem comportamento reológico dependente não apenas da taxa de cisalhamento (pseudo-plásticos e dilatantes), mas também do tempo, conhecido como tixotrópicos. Tais fluidos

diminuem sua viscosidade com o tempo de agitação a uma taxa de cisalhamento constante. Esse comportamento é comum nos fluidos de perfuração à base de água, devido ao surgimento de forças atrativas entre as partículas de argilas quando em repouso ou a reduzidas taxas de cisalhamento (fluxo lento). Nesse sentido, quando em repouso, ocorre um arranjo e interação entre as partículas de argilas (estrutura castelo de cartas), aumentando a viscosidade do sistema a ponto de gelificá-lo e, com a aplicação de uma taxa de cisalhamento durante algum tempo, esse arranjo entre as partículas é destruído e há a diminuição da viscosidade do sistema.

A Figura 4.6 apresenta as curvas de deflexão *versus* rotação das dispersões estudadas. Não foi analisado o comportamento tixotrópico da dispersão contendo a amostra A6 por ela apresentar valor de viscosidade aparente muito baixo e volume de filtrado muito elevado, o que não é indicado para utilização em fluidos de perfuração à base de água. Através da Figura 4.6 pode-se observar um comportamento de histerese das curvas, com a curva de deflexão não retornando a posição inicial com a diminuição da rotação, caracterizando comportamento tixotrópico.

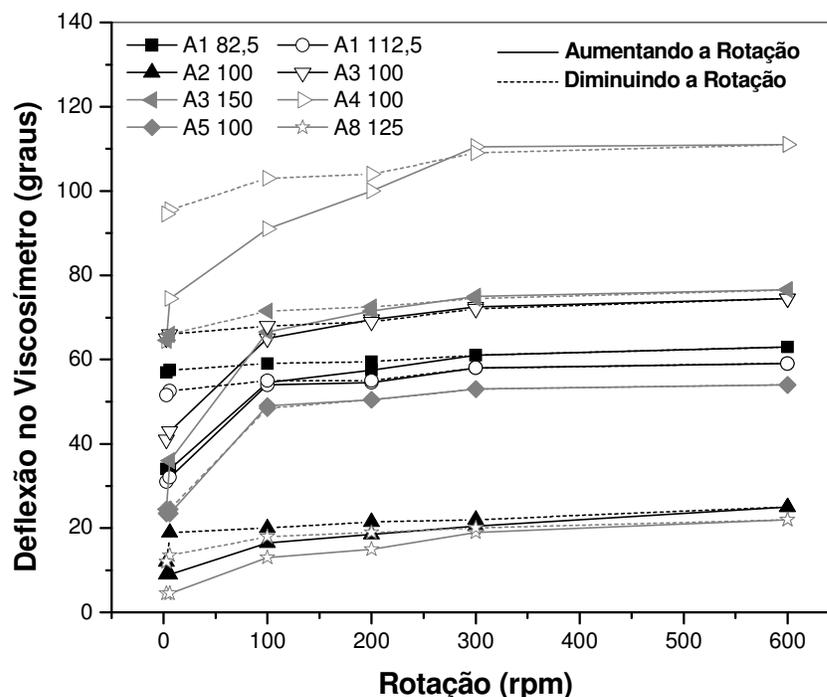


Figura 4.6: Curvas de fluxo das dispersões analisadas.

As amostras A1, A3 e A4 foram as que apresentaram as maiores histereses, indicativo de maior desenvolvimento de tixotropia. São também essas amostras as que apresentaram os maiores valores para o limite de escoamento, reiterando as afirmações anteriores, de que este é influenciado de modo expressivo pela interação entre as partículas dos argilominerais resultante de forças de natureza elétrica.

Uma outra maneira de analisar e buscar quantificar a magnitude desse fenômeno é através da força gel, que representa a força resistiva ao escoamento após certo tempo de repouso, sendo dada pela diferença entre as tensões de cisalhamento a uma taxa de cisalhamento zero (o que seria efetivamente os limites de escoamento) em um tempo i e em um tempo f , algum tempo após a primeira medida (tempo durante o qual a suspensão permaneceu em repouso). A Tabela 4.7 apresenta os valores calculados para a força gel.

Tabela 4.7. Força gel das dispersões.

Amostra	A1 82,5	A1 112,5	A2 100	A3 100	A3 150	A4 100	A5 100	A8 125
Força Gel (N/mm ²) ^a	1,0	0,5	0,3	0,3	2,3	0,8	0,5	0,0

^a Resistência do estado gel ao escoamento, determinada em 3 rpm.

Com base na Tabela 4.7, verifica-se que realmente são as amostras A1 82,5, A3 150 e A4 100 as que apresentaram maior potencial tixotrópico. Outrossim, cumpre salientar que houve uma grande mudança no comportamento da amostra A3 conforme elevou-se o teor de carbonato de sódio usado para a troca catiônica. A amostra A3 150 apresentou uma força gel cerca de sete vezes superior à da amostra A3 100, apesar de possuir valores semelhantes de viscosidade aparente e limite de escoamento. Essas amostras deveriam apresentar características de tixotropia parecidas, o que não ocorreu, apontando a necessidade de uma completa caracterização reológica das dispersões para um entendimento preciso acerca de seu comportamento. Tal dissonância pode estar relacionada a uma grande quantidade de íons sódio na superfície da argila, influenciando sobremaneira no desenvolvimento da estrutura de castelo de cartas, ou seja, formando a estrutura floclada gel em

tempo bastante reduzido, mesmo sem provocar alterações significativas no limite de escoamento (Souza Santos, 1992a).

Uma análise conjunta dos resultados ratifica que as bentonitas estudadas apresentam grande potencial para aplicação na tecnologia do petróleo, possuindo características reológicas similares às das bentonitas de Boa Vista-PB.

4.3. Análise da aditivação com CMC

A Tabela 4.8 apresenta os valores de VA e VP medidos nas lamas analisadas. Com base na Tabela 4.8 equações de regressão foram calculadas para VA e VP com um nível de significância de 5%.

As equações de (8) a (13) descrevem o comportamento da VA e da VP das dispersões preparadas com as três argilas estudadas em função das proporções das matérias-primas (argila e CMC de baixo e alto peso molecular). Nas equações (8) a (13) as letras B, L e H são as frações de bentonita, CMC de baixo peso molecular e de CMC de alto peso molecular, respectivamente.

$$VA_{\text{Amostra1}} = 30B - 17960956L + 13033519H + 27246921BL - 19798963BH + 20854002 LH - 18827206BLH - 9291902BL(B - L) + 6771041 BH(B - H) \quad (8)$$

$$VA_{\text{Amostra3}} = 33B - 23289122L + 11875900H + 35323848BL - 18017656BH + 21362119LH - 15992647BLH - 12041944 BL(B - L) + 6146067BH(B - H) \quad (9)$$

$$VA_{\text{Amostra4}} = 52B - 18730148L + 11825697H + 28431302BL - 17985824BH + 26210003LH - 23349265BLH - 9708569BL(B - L) + 6166871BH(B - H) \quad (10)$$

$$VP_{\text{Amostra1}} = 1B + 116333L + 4865702H - 178544BL - 7364860BH - 3219458LH + 727941BLH + 62490 BL(B - L) + 2500013 BH(B - H) \quad (11)$$

$$VP_{\text{Amostra3}} = 1.8B + 7649.33L + 11430.3H - 7676.8BL - 11540.4BH - 9949.5LH \quad (12)$$

$$VP_{\text{Amostra4}} = 0.74B + 71.77L + 1171.68H - 1168.60BH + 15934.12LH \quad (13)$$

Tabela 4.8. Valores de viscosidades aparente e plástica das lamas analisadas.

Misturas	Amostra 1		Amostra 3		Amostra 4		
	VA (cP)	VP (cP)	VA (cP)	VP (cP)	VA (cP)	VP (cP)	
Réplica 1	1	30,50	1,00	32,50	1,50	52,50	1,00
	2	14,00	4,00	16,25	4,50	25,25	2,50
	3	44,00	4,00	50,75	4,50	85,50	1,00
	4	15,00	3,00	17,00	2,00	27,50	1,00
	5	50,00	1,00	47,25	2,00	80,00	1,00
	6	21,50	4,50	23,75	3,50	37,75	4,00
	7	23,75	2,75	24,75	2,50	43,00	2,50
	8	26,75	3,50	25,50	1,50	42,75	0,67
	9	16,50	4,00	19,75	3,00	28,25	1,75
	10	29,75	2,50	31,00	2,50	57,50	2,00
Réplica 2	1	31,25	1,00	33,75	2,17	50,75	1,00
	2	13,75	4,00	16,50	4,00	24,25	2,50
	3	45,25	4,00	48,25	4,00	76,75	1,50
	4	15,50	3,00	17,50	2,50	27,50	1,50
	5	48,50	1,00	46,50	1,83	80,00	1,00
	6	23,25	4,50	24,25	3,00	37,00	3,00
	7	23,50	3,00	23,50	2,17	40,00	2,50
	8	26,00	2,50	25,00	1,50	46,50	1,00
	9	17,50	4,00	19,25	3,00	28,75	2,00
	10	31,25	2,00	33,75	2,50	54,25	1,50
Réplica 3	1	29,00		34,25		52,00	
	2	13,50		17,00		25,00	
	3	43,50		48,50		72,75	
	4	14,50		17,25		26,75	
	5	46,00		46,25		79,00	
	6	22,50		24,50		37,50	
	7	23,25		25,00		40,00	
	8	25,00		24,50		47,25	
	9	17,25		20,50		28,00	
	10	32,50		32,50		58,00	

A Tabela 4.9 apresenta as principais propriedades estatísticas dos modelos de regressão obtidas com a análise de variância. Todos os modelos de regressão utilizados mostraram-se estatisticamente significativos no nível requerido (valor de p inferior ao nível de significância) e apresentaram pequena variabilidade (elevado coeficiente de determinação múltipla). Os coeficientes de determinação indicam a porcentagem de variação da resposta que é explicada pela variação deliberada dos fatores analisados (matérias-primas) durante o experimento (Montgomery, 2001).

As significâncias dos modelos também podem ser avaliadas comparando o valor do teste F com os valores de F tabulados para a distribuição Fisher-Snedecor (Cornell, 2002; Myers & Montgomery, 2002). As regressões mostraram-se estatisticamente significantes, com os valores de F sendo maiores que cinco vezes os valores tabulados (para o nível de significância utilizado).

Tabela 4.9. Análise de variância dos modelos de regressão.

Amostra	Propriedade	Modelo	Teste F	Valore de p	R ² (%)
Amostra 1	VA ^a (Cp)	Cúbico	23,1531	< 0,0001	99,17
	VP ^b (cP)	Cúbico	29,0310	< 0,0001	97,22
Amostra 3	VA ^a (cP)	Cúbico	39,8527	< 0,0001	99,22
	VP ^b (cP)	Quadrático	19,9073	< 0,0001	93,77
Amostra 4	VA ^a (cP)	Cúbico	5,7573	0,0105	98,80
	VP ^b (cP)	Quadrático	10,3678	0,0149	79,06

^a Viscosidade Aparente; ^b Viscosidade plástica

Para avaliar os modelos calculados, dispersões das composições M₁₁ (98,00% da amostra 1, 0,50% de CMC de baixo peso molecular, 1,50% de CMC de alto peso molecular), M₁₂ (98,10% da amostra 3, 0,16% de CMC de baixo peso molecular, 1,74% de CMC de alto peso molecular), e M₁₃ (98,00% da amostra 4, 0,88% de CMC de baixo peso molecular, 1,12 % de CMC de alto peso molecular) foram preparadas e as viscosidades aparente e plástica determinadas. A Tabela 4.10 apresenta os valores medidos e os previstos através dos modelos. Com base no pequeno erro entre os valores verifica-se a validade das equações apresentadas anteriormente.

Tabela 4.10. Viscosidades aparente e plástica de composições teste, valores medidos e previstos com base nos modelos calculados.

Misturas	Composição (% massa)			Valor Previsto		Valor Medido	
	Clay	CMC de Baixo	CMC de Alto	VA ^a	VP ^b	VA ^a	VP ^b
M11 – Amostra 1	98,00	0,50	1,50	31,46	4,41	28,33	4,50
M12 – Amostra 3	98,10	0,16	1,74	41,74	3,57	43,08	3,33
M13 – Amostra 4	98,00	0,88	1,12	40,69	3,22	36,92	3,00

^a Viscosidade Aparente; ^b Viscosidade Plástica

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam as superfícies de resposta e suas projeções no triângulo de composições para a VA e VP respectivamente. A Figura 4.7 evidencia que a VA aumenta com a adição de CMC de alto peso molecular, independentemente do sistema argila-água analisado. A adição de CMC de baixo peso molecular provoca o decréscimo da VA dos sistemas argila-CMC de alto peso. No que se refere à argila pura, observa-se que a adição de CMC de baixo peso diminui a VA das amostras 1 e 3, mas a partir de certo valor observa-se um pequeno aumento da VA. Esta elevação pode estar associado ao aparecimento de micelas que agem interligando as partículas de argilas.

A Figura 4.8 indica que os maiores valores de VP nas dispersões preparadas com a amostra 3 correspondem a composições com os maiores valores de CMC de alto peso ou de baixo peso molecular. Por outro lado, os maiores valores de VP nas dispersões preparadas com as amostras 1 e 4 foram observados quando as misturas continham elevados valores de CMC de alto e baixo peso molecular, mas em iguais proporções. A partir destes resultados, pode-se constatar a influência do CMC de baixo peso sobre a VP a depender da argila analisada (sistema argila-água), e que a combinação de CMC de baixo peso e alto peso pode trazer maiores benefícios para as propriedades reológicas do sistema comparado à utilização de apenas um tipo de aditivo.

Com base nas Figuras 4.7 e 4.8 foram efetuadas intersecções entre as superfícies de resposta, Figura 4.9, a fim de avaliar quais composições argila-CMC de baixo peso-CMC de alto peso apresentam as melhores propriedades reológicas. A Figura 4.9a apresenta a região composicional onde as dispersões preparadas com a amostra 1 possuem $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 4,0$ cP. A Figura 4.9b mostra a região do triângulo de composições onde as dispersões preparadas com a amostra 3 possuem $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 3,5$ cP. A Figura 4.9c evidencia a região composicional das dispersões contendo a amostra 4 onde a $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 3,0$ cP.

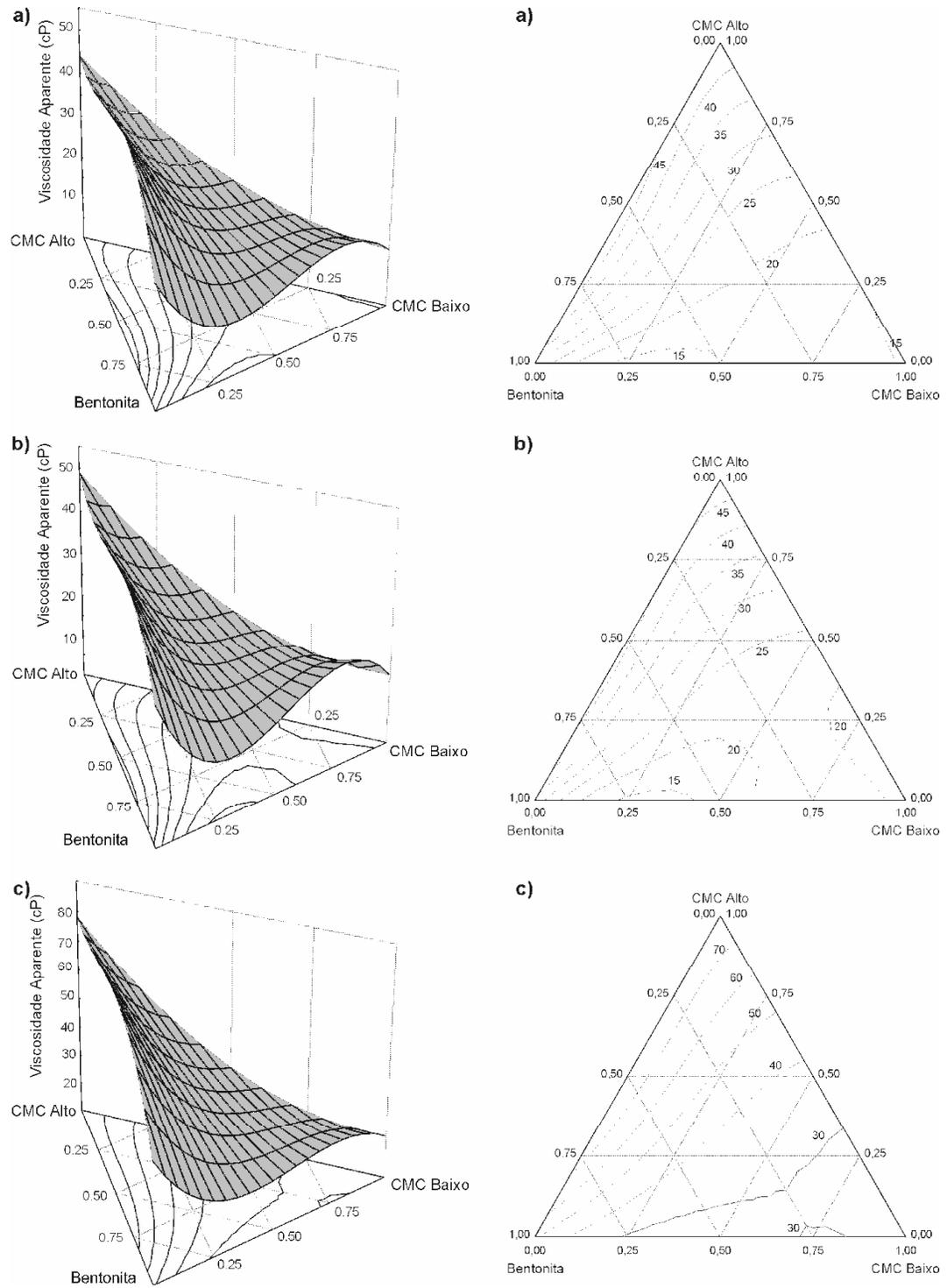


Figura 4.7: Superfície de resposta e sua projeção no triângulo de composições para a viscosidade aparente das dispersões preparadas com: a) amostra 1, b) amostra 3, c) amostra 4.

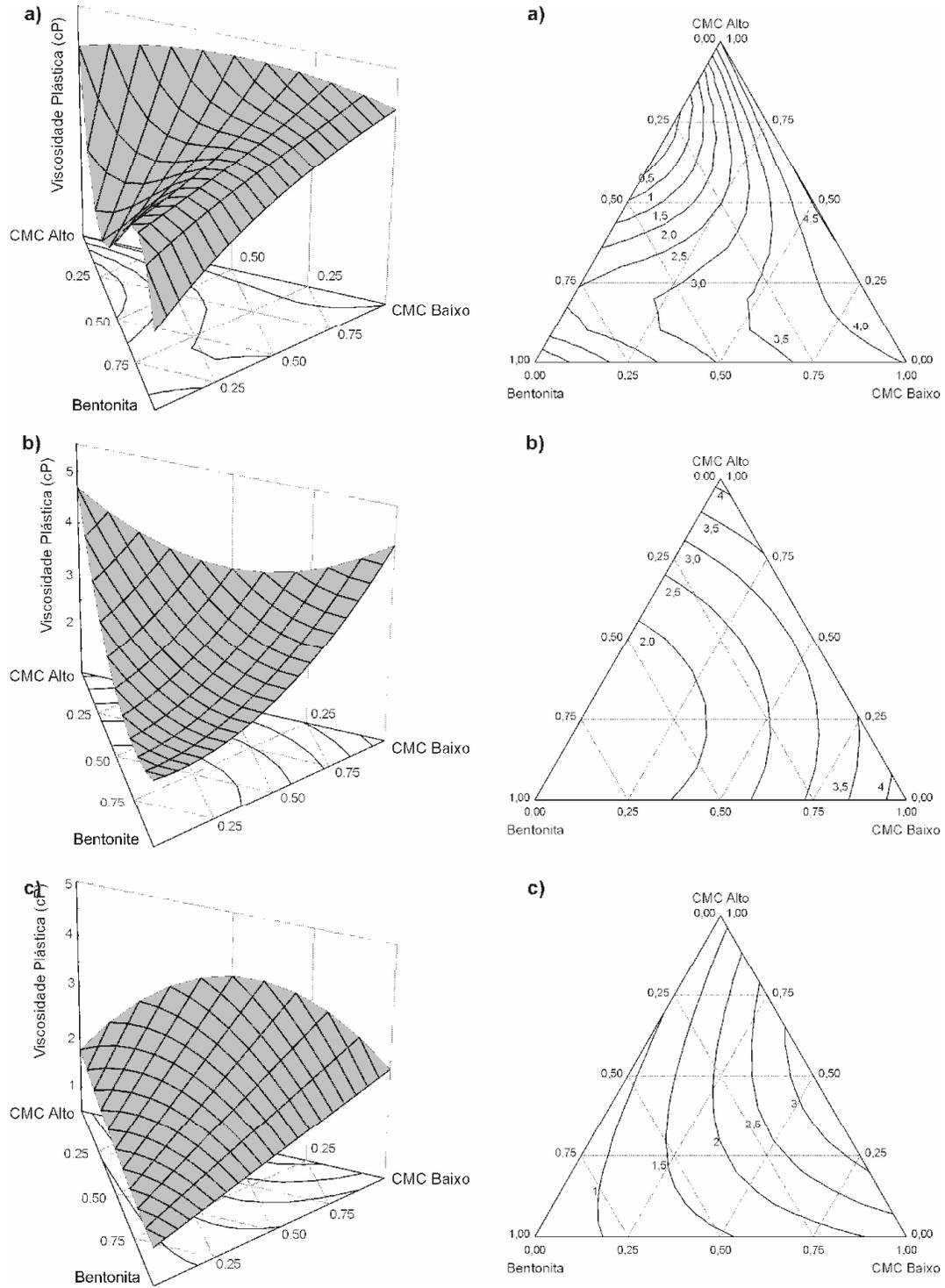


Figura 4.8. Superfície de resposta e sua projeção no triângulo de composições para a viscosidade plástica das dispersões preparadas com: a) amostra 1, b) amostra 3, c) amostra 4.

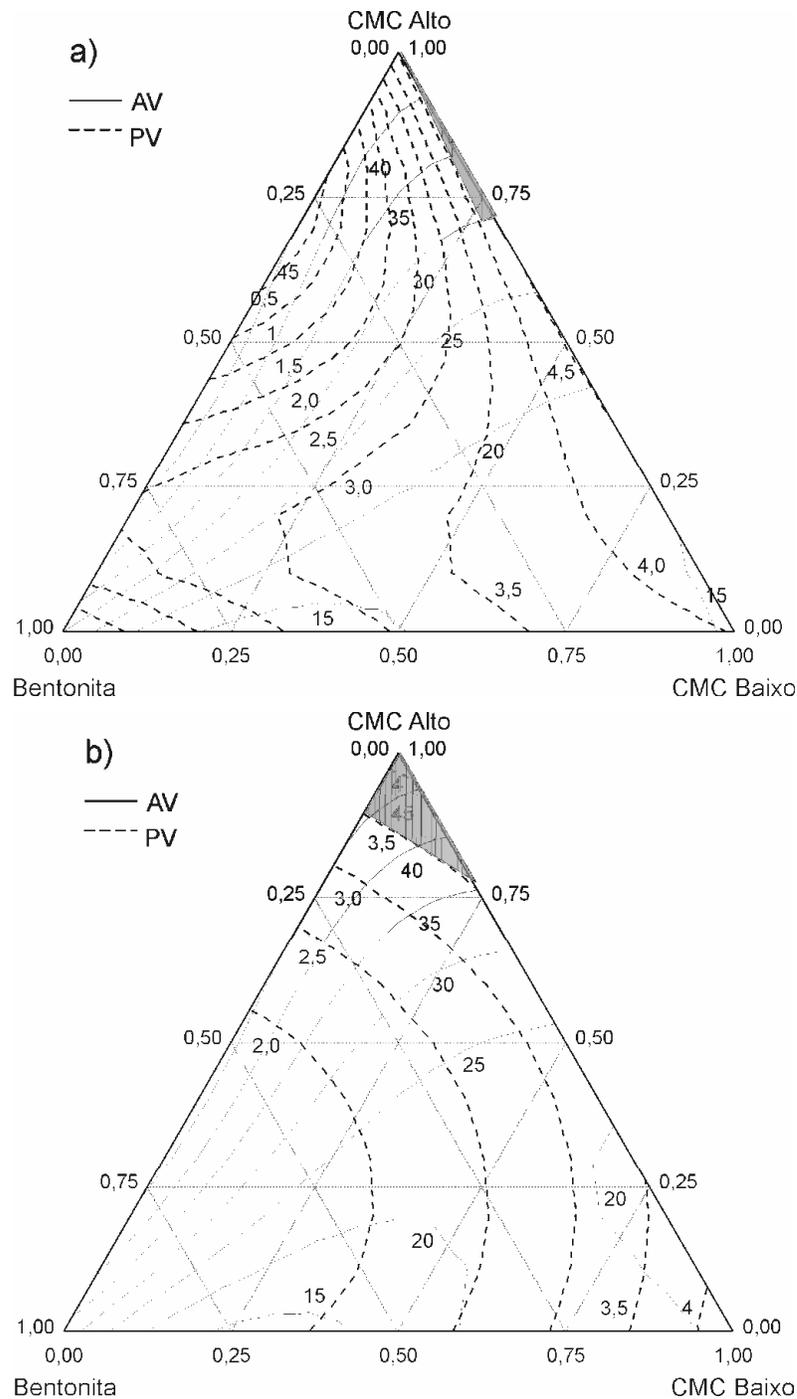


Figura 4.9: Intersecção das superfícies de resposta das viscosidades aparente (VA) e viscosidade plástica (VP) evidenciando as regiões composicionais onde: a) as dispersões da amostra 1 possuem $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 4,0$ cP, b) as dispersões da amostra 3 possuem $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 3,5$ cP e c) as dispersões da amostra 4 possuem $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 3,5$ cP.

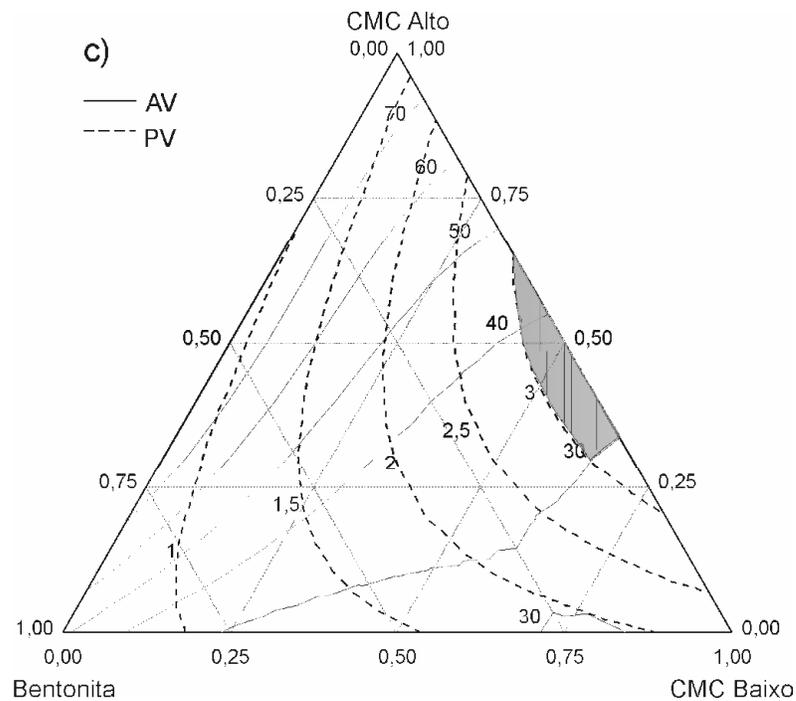


Figura 4.9 (continuação): Intersecção das superfícies de resposta da viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP) evidenciando as regiões composicionais onde: a) as dispersões da amostra 1 possuem $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 4,0$ cP, b) as dispersões da amostra 3 possuem $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 3,5$ cP e c) as dispersões da amostra 4 possuem $VA \geq 30$ cP e $VP \geq 3,5$ cP.

Estas observações sugerem que é vantajoso usar elevadas concentrações de CMC de alto peso molecular para elevar a VA das dispersões preparadas com as argilas de Cubati-Pb e que a combinação entre CMCs de alto e baixo peso molecular é, de forma geral, o mais indicado para elevar a VP das dispersões dessas argilas. Observa-se que, aparentemente, teores imediatamente superiores a 2% sejam suficientes para se atingir nas dispersões das argilas estudadas valores de VP superiores a 4cP, apesar de a amostra 1 ter alcançado esses valores na faixa composicional estudada (teor de CMC de no máximo 2,0% em massa).

Os resultados evidenciam que as argilas de Cubati-PB apresentam valores de VA adequados para aplicações em fluidos de perfuração à base de água e que, quando da aditivação com CMC de alto peso molecular (em pequenas quantidades, menores que 1%, por exemplo), esses valores

aumentam significativamente. A VP das dispersões contendo as argilas 1 e 3 encontram-se, após aditivação com CMC de alto peso molecular, dentro do limite da normatização. A VP da dispersão contendo a amostra 4 apresentou valores aquém das exigências normativas. No entanto, com base nos modelos matemáticos obtidos e nas superfícies de resposta calculadas, verifica-se que há uma tendência de aumento da VP com o aumento do teor de CMC, assim, acredita-se que um pequeno aumento na quantidade de aditivos possibilitará com que as lamelas da amostra 4 apresentem propriedades reológicas dentro das exigências da normatização.

CAPÍTULO 05

5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo a caracterização física, química e mineralógica e o estudo reológico de bentonitas do município de Cubati-PB, visando seu uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se chegar as seguintes conclusões:

- as argilas de Cubati-PB apresentaram teores de MgO, CaO e K₂O semelhantes aos observados em bentonitas sul-americanas, incluindo as bentonitas de Boa Vista-PB,;
- as bentonitas estudadas apresentaram fração volumétrica de partículas abaixo de 2 µm variando de 31 a 41% e seus constituintes se apresentaram em elevado estado de aglomeração;
- as argilas estudadas apresentaram pequena capacidade de troca de cátions, segundo a metodologia de adsorção de azul de metileno;
- as argilas de Cubati-PB são constituídas por argilomineral do grupo da esmectita e por quartzo e caulinita, como minerais acessórios.
- o teor ótimo de carbonato de sódio usado para a troca catiônica das bentonitas varia de acordo com a amostra analisada, variando de 82,5 a 150 meq/100g de argilas;
- as dispersões argila-água apresentaram comportamento pseudo-plástico e tixotrópico;
- que a utilização de CMC de alto peso molecular possibilita aumentar a viscosidade aparente; que tanto o CMC de alto como o de baixo peso molecular possibilitam aumentar a viscosidade plástica; que o teor ótimo de CMC a ser utilizado de modo que o sistema argila-água apresente propriedades adequadas a normatização varia de acordo com a argila;

- três argilas apresentaram elevado potencial para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água com base na normatização da Petrobrás.

Em geral, observando as propriedades das amostras estudadas, pode-se atribuir aos depósitos de Cubati-PB grande perspectiva para ampliar a economia local. Isso se deve ao fato de suas amostras serem semelhantes às amostras provenientes do município de Boa Vista-PB. A aditivação polimérica enriqueceu preponderadamente às propriedades das amostras estudadas, de forma que foi possível enquadrar as dispersões argila-água nos parâmetros pré-estabelecidos em normas da Petrobrás para uso em fluidos de perfuração à base de água.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Buscando contribuir com pesquisas futuras que permitam a extensão deste trabalho de dissertação, pode-se sugerir os seguintes pontos:

1. Ampliar os estudos de caracterização e reologia.
2. Realizar um estudo com misturas de bentonitas de Cubati-PB e Boa Vista-PB visando maximizar suas propriedades.
3. Desenvolver fluidos de perfuração com argilas bentonitas de Cubati-PB, maximizando o uso das argilas de qualidade inferior, para fluidos de perfuração de poços tubulares e de petróleo.
4. Obtenção de argilas aditivadas com polímeros que possam ser industrializadas.

CAPÍTULO 07

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, G.A., Estudo da ativação, pilarização da argila bentonita de Cubati e desativação do catalisador HZSM-5/EVT, Dissertação de mestrado, Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, 2002.

AGUIAR, M.R.M., NOVAES, A.C., GUARINO, A. W. S., Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, Química Nova, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

AMORIM, L.V., Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para perfuração de poços de petróleo, Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, 2003.

AMORIM, L.V., PEREIRA, E., Bentonitas da Paraíba: A exaustão de uma riqueza brasileira, ABAS Informa, São Paulo, v. 147, p. 16-17, 2004.

AMORIM, L.V., GOMES, C. M., LIRA, H. L., FRANÇA, K. B., FERREIRA, H. C., Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological properties, Materials Research, v. 7, n. 4, p. 585-593, 2004.

AMORIM, L.V., FARIAS, K. V., VIANA, J. D., BARBOSA, M. I. M., PEREIRA, E., FRANÇA, K. B., LIRA, H. L., FERREIRA, H. C., Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: efeitos de adituações poliméricas nas propriedades reológicas. Cerâmica, v. 51, n. 318, p. 128-138, 2005.

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

AMORIM, L.V., BARBOSA, M.I.R., FERREIRA, H.C, Desenvolvimento de compostos bentonita/polímeros para aplicação em fluidos de perfuração: Parte 2, Revista Matéria, v. 13, p. 209-219, 2008.

AMUI, S., Reologia, Salvador: Petrobrás, Divisão de Ensino - DIVEN, 1979.

BARBOSA, M.L., Estudo de Algumas Propriedades Reológicas de Argilas Esmeclíticas da Localidade de Bravo, Distrito de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba, Após Cura em Câmara Climatizada, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande, PB, 1985.

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

BARBOSA, M.I.R., AMORIM, L.V., FERREIRA, H.C., Compostos poliméricos como aditivos de argilas bentoníticas. *Cerâmica*, v. 53, n. 328, p. 354-360, 2007b.

BRINKE, A.J.W., Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. Part I: pure components, *Soft Matter*, v. 3, p. 1145-1162, 2007.

BRISCOE, B.J., LUCKHAM, P.F., REN, S.R., The properties of drilling muds at high pressures and high temperatures, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, v. 348, p. 179-207, 1999.

BURKE, C.J., VEIL, 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, *J. Petroleum Science and Engineering*, v. 14, p. 221-230, 1996.

CAMPOS, L.F.A., Composições de Argilas Bentoníticas para Utilização em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo, Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, 2007.

CARRERA, M.M., VARAIÃO, A.F.D.C., GONÇALVES, M. A., Caracterização Mineralógica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador. *REM: Revista Escola de Minas*, v. 61, n. 1, p. 97-105, 2008.

CORNELL, J.A., Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data, 3rd edition, Wiley Interscience, New York, 2002

DARLEY, H.C.H., GRAY, G.R., Composition and properties of drilling and completion fluids, 5th ed, Houston, Gulf Publising Company, 1988, 553p.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, Sumário Mineral, Coordenado por OLIVEIRA, M. L., Brasília, 2004.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, Sumário Mineral, Coordenado Rodrigues, A.F.S., Brasília, 2006a.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, Anuário Mineral Brasileiro, Brasília, 2006b.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, Sumário Mineral, Coordenado por REZENDE, M. M., Brasília, 2008.

ELZEA, J.M., MURRAY, H.H., Variation in the mineralogical, chemical and physical properties of the cretaceous clay spur bentonite in Wyoming and Montana (USA), *Appl. Clay Sci.*, v. 5, p. 229-248, 1990.

FAISANDIER, K., Structural organization of Na- and K-montmorillonite suspensions in response to osmotic and thermal stresses, *Clays and Clay Miner.*, v. 46, n. 6, p. 636-648, 1998.

FARIAS, K.V., AMORIM, L.V., FERREIRA, H.C., PEREIRA, E., Estudo da reologia e espessura do reboco de fluidos de perfuração: influência de dispersantes umectante aniônico, *Cerâmica*, v. 52, p. 307-314, 2006.

FARIAS, K.V. Uso de Aditivos Nacionais no Desenvolvimento de Fluidos Aquosos para Perfuração de Poços de Petróleo, Tese de doutorado, Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, 2009.

FERREIRA, H.C. Caracterização e aplicações industriais de argilas, caulins e feldspatos do nordeste brasileiro (estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte), Tese de doutoramento, USP, São Paulo, 1972.

FERREIRA, H.C., AMORIM, L.V., GOMES, C.M., SILVA, F.L.H., Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação, *Cerâmica*, v. 48, p. 234-238, 2002.

FERREIRA, H.C., AMORIM, L.V., VIANA, J.D., FARIAS, K.V., LIRA, H.L., Bentonite clays from Paraíba State, Brazil: Effects of Na and Mg compounds in the rheology of the dispersions, *Materials Science Forum*, v. 455-45, p. 249-252, 2004a.

FERREIRA, H.C., AMORIM, L.V., GOMES, C.M., LIRA, H.L., FRANÇA, K.B., Bentonites from boa vista, brazil: Physical, mineralogy and rheology properties, *Materials Research*, v. 7, n. 4, p. 583-593, 2004b.

FERREIRA, H.C., AMORIM, L.V., PEREIRA, E., GOMES, C.M., VIANA, J.D., FARIAS, K.V., BARBOSA, M.I.R., FRANÇA, K.B., LIRA, H.L., Aditivos poliméricos como fator de proteção e reabilitação em fluidos hidroargilosos, *Revista Águas Subterrâneas*, v. 4, p. 9-18, 2004c.

FERREIRA, H.C., Obtenção de Argilas Organofílicas Purificadas para Uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo, *Dissertação de Mestrado*, UFCG, Campina Grande, PB, 2005.

FERREIRA, H.C., LIRA, H.L., SILVA, S.F.M., AMORIM, L.V., GOMES, C.M., SILVA, F.L.H., Estudo reológico de fluidos de perfuração a base de água: influência do teor de sólidos, velocidade e tempo de agitação, *Revista Águas Subterrâneas*, v. 19, n. 01, p. 75-85, 2005a.

FERREIRA, H.C., AMORIM, L.V., FARIAS, K.V., VIANA, J.D., BARBOSA, M.I.R., PEREIRA, E., FRANÇA, K.B., LIRA, H.L., Fluidos de perfuração à base de água: Parte I - Efeitos da aditivações poliméricas nas propriedades reológicas, *Cerâmica*, v. 51, n. 318, p. 128-138, 2005b.

FERREIRA, H.C., LIRA, H.L., AMORIM, L.V., GOMES, C.M., SILVA, S.F.M., FRANÇA, K.B., SILVA, F.L.H., Uso da eletrodialise na eliminação de Ca^{2+} e Mg^{2+} e sua influência na reologia de dispersões de argilas bentoníticas da Paraíba, *Cerâmica*, v. 51, n. 319, p. 197-204, 2005c.

FERREIRA, H.C., CAMPOS, L.F.A., AMORIM, L.V., Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração. Parte I: Composições Binárias, *Cerâmica*, v. 52, n. 321, p. 69-75, 2006a.

FERREIRA, H.C., AMORIM, L.V., VIANA, J.D., FARIAS, K.V., BARBOSA, M.I.R., Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de boa vista, Paraíba, *Revista Matéria*, v. 11, n. 01, p. 30-40, 2006b.

FERREIRA, H.C., CAMPOS, L.F.A, AMORIM, L. V., 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.

FERREIRA, H.C., SILVA, A.R.V, Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista eletrônica de Materiais e Processos*. V. 3.2, p. 26-35, 2008.

FERRAZ, A.I., Manual de engenharia dos fluidos de perfuração, Divisão Magcobar, Grupo Oilfield Products Dresser Industries, INC. Houston, Texas, 1977.

FILHO, O.A.F., ARAÚJO, J.H., JÚNIOR, A.M.A., Aplicação do Método Rietveld na Determinação de Fases Mineraias em Basaltos Alterados de Boa Vista-PB. In: IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados. Foz do Iguaçu, PR, 2008.

GOMES, C.F., Argilas: o que são e para que servem, 1a ed., Lisboa, Fundação Caloute Gulbenkian, 1988, 160p.

GRIM, R.E., Clay mineralogy, 2nd ed., New York, McGraw-Hill Book, 1968, 565p.

GRIMSHAW, R.W., The chemistry and physics of clays, 4th ed, New York, TechBooks, 1971, 189p.

HUGHES, T.L., JONES, T.G.J., HOUWEN, O.H., Chemical Characterization of CMC and Its Relationship to Drilling-Mud Rheology and Fluid Loss, *SPE Drilling & Completion*, p. 157-163, 1993.

KIMINAMI, R.H.G.A., FERREIRA, H.C., Propriedades reológicas da argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista – Campina Grande – PB, após tratamento com carbonato de sódio e cura em câmara climatizada visando sua

aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo, *Cerâmica*, v. 26, n. 131, p. 307-311, 1980.

KIMINAMI, R.H.G.A., FERREIRA, H.C., Propriedades Reológicas das Argilas Montmoriloníticas ou Esmectíticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, PB, Após Tratamento com Carbonato de Sódio e Cura (até 24h) em Câmara Climatizada, Visando sua Aplicação como Fluidos Tixotrópicos para Perfuração de Poços de Petróleo, *Cerâmica*, v. 27, n. 137, p. 225-231, 1981a.

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, n. 133, p. 21-28, 1981b.

KIMINAMI, R.H.G.A., SOUZA SANTOS, P., FERREIRA, H.C., Estudo dos Efeitos de Tratamento de Cura em Argilas Esmectíticas de Boa Vista, Campina Grande - PB, Parte 3 - Efeito da Diálise Antes e Após Tratamento de Cura em Câmara Climatizada, *Cerâmica*, v. 31, n. 133, p. 165-173, 1985.

KLEVEN, R., ALSTAD, J., DAHL, J.B., BJRNSTAD, T., Distribution of alkali and alkaline earth ions in the near well-bore region after invasion of mud filtrate, *J. Petroleum Science and Engineering*, v. 18, p. 189-199, 1997.

LAGALY, G., Characterization of clays by organic compounds, *Clay Miner.*, v. 16, p. 1-21, 1981.

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.

LUMMUS, J.L., AZAR, J.J., *Drilling fluids optimization a practical field approach*, Tulsa, PennWell Publishing Company, 1986, 50p.

LIRA, H.L., Modificações de Propriedades Reológicas de Esmectíticas Sódicas por Tratamento Térmico, *Dissertação de Mestrado – DEQ/UFPB*, Campina Grande, PB, 1988.

LIRA FILHO, D.P., Perfil Analítico da Bentonita. DNPM, Boletim nº. 04, Rio de Janeiro, 1973.

LUZ, A.B., OLIVEIRA, C.H., Bentonita. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Comunicação Técnica CT2005-115-00. Cap. 11, pág. 217-230, Rio de Janeiro, 2005. <Acesso em 27/08/2009>.

LUZ, A.B., OLIVEIRA, C.H., Argila Bentonita. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Comunicação Técnica CT2008-163-00. Cap. 11, pág. 239-253, Rio de Janeiro, 2008. <Acesso em 26/08/2009>.

MACHADO, J.C.V., *Reologia de Fluidos: Aplicação na Engenharia de Petróleo*, Divisão de Ensino, Salvador, BA, 1983.

MEDEIROS, R.C.A., AMORIM, L.V., SANTANA, L.N.L., Avaliação de aditivos lubrificantes em fluidos aquosos para perfuração de poços de petróleo, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3, n. 3, p. 56-64, 2008.

MELO, K.C., *Avaliação e Modelagem Reológica de Fluidos de Perfuração Base Água*, Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal, 2008.

MENEZES, R.R., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., Mapeamento de argilas do Estado da Paraíba, *Cerâmica*, v. 47, p.77-81, 2001.

MENEZES, R.R., SOUTO, P.M., SANTANA, L.N.L., NEVES, G.A., KIMINAMI, R.H. G.A., FERREIRA, H.C., Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. *Cerâmica*, v. 55, p. 163-169, 2009.

MONTGOMERY, D.C., *Design and Analysis of Experiments*. 5th ed. New York: Wiley Interscience; 2001

MURRAY, H.H., Clays, In *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, PELC, H. (Ed.), v. A7, 5th ed., New Youk, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2006, 109p.

MURRAY, H.H., Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Appl. Clay Sci.*, v. 17, p. 207-211, 2000.

MYERS, R.H., MONTGOMERY, D.C. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Wiley Interscience, New York, 2002

NAVARRO, R.F., *Fundamentos de Reologia de Polímeros*, Caxias do Sul: EDUCS, 1997.

PANDOLFELLI, V.C. et al., *Dispersão e Empacotamento de Partículas*. Editora Fazenda Arte, São Paulo, 2000.

PETROBRÁS, Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo, Método, N-2605, 1998a.

PETROBRÁS, Viscosificante para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo, Especificação, N-2604, 1998b.

QUINTERO, L. An overview of surfactant applications in drilling fluids for the petroleum industry, *J. Dispersion Science and Technology*, v. 23, n. 1–3, p. 393-404, 2002.

RAMOS, R.R., *Estudo de Algumas Propriedades Reológicas e Teores de Carbonatos e Bicarbonatos Após Cura em Câmara Úmida e Autoclave de Três*

Argilas Esmectíticas Tratadas com Carbonato de Sódio da Localidade de Bravo, Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande-PB, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande, PB, 1985.

SOUZA SANTOS, P., Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de boa vista, Município de Campina Grande-PB, Tese de Doutorado, DEQ, EPUSP, São Paulo, 1968.

SOUZA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1989.

SOUZA SANTOS, P., Ciência e tecnologia de argilas, vol. 1, São Paulo, 2a ed., Edgar Blücher, 1992a, 35p.

SOUZA SANTOS, P., Ciência e tecnologia de argilas, vol. 2, São Paulo, 2a ed., Edgar Blücher, 1992b, 611p.

SANTOS, J.N., ARAÚJO, F.C., Processamento de Lamas de Perfuração, Instituto de Engenharia de Produção e Gestão, UNIFEI, Disponível em: <<http://www.epr.unifei.edu.br>>. Acesso em 08/06/2009.

TAYLOR, K.C., NASRELDIN, H.A., Acrylamide copolymers - A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis, J. Petroleum Science and Engineering, v. 12, p. 9-23, 1994.

THOMAS, J.E., Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

VALENZUELA DÍAZ, R.F., SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H., A Importância das argilas industriais brasileiras, Química Industrial, v. 42, p. 33-37, 1992.

VALENZUELA DÍAZ, R.F., Zeólitas e Argilas na Indústria do Petróleo, Curso promovido pela Pós-graduação em Engenharia Química/CCT/UFCG, Campina Grande, março, 2003.

WENGER, L.M., DAVIS, C.L., EVENSEN, J.M., GORMLY, J.R., MANKIEWICZ, P.J., Impact of modern deepwater drilling and testing fluids on geochemical evaluations, Organic Geochemistry, v. 35, p. 1527-1536, 2004.

ZANDONADI, A.R., Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas brasileiras, Tese de Doutorado, Instituto de Química da USP, São Paulo, 1972.

ZANDONADI, A.R., Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas brasileiras, Tese de Doutorado, Instituto de Química da USP, São Paulo, 1982.

ZHANG, L. M., TAN, Y. B., LI, Z. M., New water-soluble ampholytic polysaccharides for oilfield drilling treatment: A preliminary study, Carbohydrate Polymers, v. 44, p. 255-260, 2001.

ZHANG, L.M., Fractal characteristics of granularity distributions of aqueous bentonite and bentonite–polymer muds, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 202, p. 1-7, 2002.