PRISCILA HIROMI SHIROMA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES
AQUOSAS DE BENTONITA E CMC: INFLUÊNCIA DA
CONCENTRAÇÃO DO NaCl**

SÃO PAULO

2012

PRISCILA HIROMI SHIROMA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES
AQUOSAS DE BENTONITA E CMC: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO
DO NaCl

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção de título de
Mestre em Engenharia

Área Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. José Luís de Paiva

SÃO PAULO
2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de junho de 2012.

Assinatura do autor_____

Assinatura do orientador_____

FICHA CATALOGRÁFICA

Shiroma, Priscila Hiromi

**Estudo do comportamento reológico de suspensões aquo -
sas de bentonita e CMC: influência da concentração do NaCl /
P.H. Shiroma. -- ed. rev. -- São Paulo, 2012.**

130 p.

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Reologia 2. Bentonita 3. CMC 4. Eletrólitos 5. Fluidos de
perfuração I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II. t.**

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Morihiro e Yumiko Shiroma, exemplos admiráveis de dedicação e também aos meus irmãos Felipe e Marcel, por me apoiarem, acreditar em meu potencial e incentivar-me na busca de minhas realizações.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo conforto espiritual e por ter me concedido forças para a realização desse trabalho.

Aos meus pais, alicerces de minha formação, pela educação proporcionada e apoio incondicional.

Aos irmãos Marcel Moriyuki e Felipe Morishigue Shiroma pelo companheirismo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Luis de Paiva, pela atenção, apoio, estímulo e orientações imprescindíveis dadas não só durante o período de elaboração dessa dissertação, como também na graduação, além dos conselhos que contribuíram para meu crescimento profissional. São inestimáveis as contribuições adquiridas com o seu empenho.

À Prof.^a Dra. Patrícia Helena dos Santos Matai, pela orientação na escolha do tema, auxílio acadêmico e profissional e acima de tudo, agradeço profundamente por ser a pessoa que sempre impulsionou e motivou o meu crescimento.

Minha sincera gratidão aos Professores Drs. Francisco R. Valenzuela Díaz, Antonio Carlos Vieira Coelho e Tah Wu Song e membros da comissão examinadora: Jorge Andrey Wilhelms Gut, José Ermírio Ferreira de Moraes e José Luis de Paiva pelas preciosas sugestões, informações e revisões críticas do trabalho.

À química Denise Trigilio Tavares e doutoranda Lilian Cardoso de Mello pelo auxílio e atenção dispensados durante a realização dos ensaios.

Ao grande companheiro André Luis Santi Coimbra de Oliveira, agradeço pelo amor, paciência, compreensão e palavras de incentivo sempre presentes, além do apoio incondicional e também colaboração nos ensaios experimentais e discussões acadêmicas levados com grande empenho e seriedade.

Ao amigo Sandro Luís Vatanabe pelo apoio e incentivo durante o início do projeto.

À Escola Politécnica da USP, pela infraestrutura disponibilizada.

RESUMO

O sucesso da conclusão de um poço por perfuração e o custo do projeto estão relacionados às propriedades dos fluidos de perfuração. O estudo experimental foi realizado a partir da determinação e análise das curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação de suspensões aquosas de bentonita e carboximetilcelulose com diferentes concentrações de NaCl. Investigou-se, inicialmente, o comportamento reológico de suspensões de carboximetilcelulose 0,5% (em massa) com concentrações de sal, NaCl de 0 a 4% (em massa), para temperaturas variando de 14 a 26 °C. Os resultados experimentais possibilitam a caracterização reológica destas soluções como fluidos pseudoplásticos e indicam que a adição de NaCl em soluções com CMC alteram significativamente o comportamento reológico desse tipo de solução. Numa segunda etapa, estudou-se o comportamento reológico de suspensões de bentonita e carboximetilcelulose em diferentes concentrações de sal, NaCl. Empregaram-se soluções contendo 4,8 % de bentonita, 0,5 % de carboximetilcelulose e concentrações de 0 a 4% de NaCl. Constata-se o comportamento tixotrópico destas suspensões e a forte dependência com a concentração de sal. O estudo foi complementado com uma análise comparativa dos resultados do comportamento reológico obtidos por reômetro de cilindros coaxiais modelo Brookfield e o viscosímetro FANN 35 A, usualmente empregado na análise de fluidos de perfuração. O equacionamento do escoamento do fluido nos aparelhos permitiu uma interpretação mais detalhada dos valores descritos na norma, obtendo-se uma equivalência dos valores medidos em campo com os obtidos no reômetro Brookfield apesar de as faixas de operação de taxas de deformação serem distintas.

Palavras - chave: reologia, bentonita, CMC, eletrólito e fluidos de perfuração.

ABSTRACT

The properties of drilling fluids have a very significant effect on the successful of a well completion and the project costs. The experimental study was conducted based on the determination and analysis of the curves of shear stress and shear rate of aqueous suspensions composed of bentonite and carboxymetil cellulose at different concentrations of NaCl. The rheological behaviour of carboxymetil cellulose suspensions 0.5% w/w at NaCl concentrations in the range of 0 to 4% w/w from 14 to 26 °C was studied. The experimental results allow the rheological characterization of these solutions as pseudoplastic fluid. It was observed that the addition of NaCl to CMC solutions changes its rheological behaviour significantly. In addition, the rheological behaviour of 4,8% bentonite suspensions with 0,5% carboxymethyl cellulose at different concentrations of NaCl in the range of 0 to 4% was studied. The characterization of these solutions showed thixotropic behaviour and a strong dependence on the salt concentration. The study was complemented with a comparative analysis of the results obtained by using a coaxial cylinders rheometer model Brookfield and the FANN Model 35 A viscometer, usually employed in drilling fluids analysis. The analytical solutions allowed a more detailed interpretation of the values described in the standard resulting in an equivalence between the measured values obtained in the field and in the Brookfield rheometer despite the different shear rate ranges.

Keywords: rheology, bentonite, CMC, electrolyte and drilling fluids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Adsorção das moléculas de água na superfície de argilas (Nelson, 2011).....	5
Figura 2 – Tipos de interação em solução aquosa de partículas defloculadas de montmorilonita....	6
Figura 3 – Estrutura de géis tixotrópicos formados por argilas montmoriloníticas em dispersões de baixa concentração: a) Gel do tipo face a aresta e b) Gel do tipo aresta a aresta (adaptado de Souza Santos, 2002)	7
Figura 4 – Estrutura “House of Cards” (Nelson, 2011).....	7
Figura 5 – Possíveis arranjos de partículas de suspensões argilomineral-água.....	8
Figura 6 – Magnitudes relativas de forças nas partículas de argilomineral (adaptado de Chilingarian e Vorabutr, 1983).....	9
Figura 7 – Representação esquemática da dupla camada elétrica	11
Figura 8 – Configuração esquemática da dupla camada elétrica (Sueyoshi, 1994)	11
Figura 9 – Esquema de troca de cátions em argila (Paiva et al, 2008).....	14
Figura 10 – Curva potencial – Energia repulsiva e atrativa em função.....	16
Figura 11 – Curva de energia de interação total (Sueyoshi, 1994).....	17
Figura 12 – Energia de interação em função da distância de separação das partículas (a) Alta concentração de eletrólitos; (b) Concentração intermediária de eletrólitos e (c) Baixa concentração de eletrólitos (adaptado de van Olphen, 1963).....	18
Figura 13 – Estrutura e hidratação da montmorilonita sódica e cálcica (Lumms e Azar, 1986 citado por Farias, 2005).....	22
Figura 14 – Classificação dos fluidos de perfuração (Adaptado de Chilingarian e Vorabutr, 1983)	27
Figura 15 – Influência da remoção de detritos na perfuração (Medeiros, 2011).....	32
Figura 16 – Expansão do folhelho devido à tensão de inchamento durante a perfuração (Duarte, 2004).....	34
Figura 17 – Tipos de ruptura ao redor de poços (FJÆR et al., 2008).....	34
Figura 18 – Formação da torta de filtração (Catarina, 2011)	35
Figura 19 – Esquematização de (a) hidratação da argila e (b) adsorção do polímero (Inyang e Bae, 2005 citado por Barbosa, 2006).....	38
Figura 20 – Esquema de perfuração rotativa (Halliburton, 1997)	39
Figura 21 – Esquema do sistema de movimentação de cargas (Halliburton, 1997).....	40
Figura 22 – Força de cisalhamento aplicada sobre um fluido	44
Figura 23 – Curvas de (a) viscosidade e (b) de fluxo de fluidos Newtonianos.....	45

Figura 24 – Classificação dos fluidos segundo seu comportamento reológico (Baseada em Brodkey, 1967).....	46
Figura 25 – Curvas de (a) viscosidade e (b) de fluxo de fluidos pseudoplásticos.....	47
Figura 26 – Curvas de (a) viscosidade e (b) de fluxo de fluidos dilatantes.....	48
Figura 27 – Curvas de (a) viscosidade e (b) de fluxo de fluidos plásticos de Bingham.....	50
Figura 28 – Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento (Baseado em Skelland, 1967)	51
Figura 29 – Curvas de (a) viscosidade e (b) de fluxo de fluidos tixotrópicos (Baseado em Skelland, 1967).....	52
Figura 30 – Curvas de viscosidade (a) e de fluxo (b) de fluidos reopéticos (Skelland, 1967).....	54
Figura 31 – Curvas de escoamento de fluidos não newtonianos de	54
Figura 32 – Diagrama ilustrativo dos comportamentos reais dos fluidos (Brodkey, 1967).....	55
Figura 33 – Perfis de velocidade e viscosidade dos viscosímetros de cilindros coaxiais Searle e Couette (Machado, 2002)	56
Figura 34 – Reômetros Brookfield (a) Modelo DV-II e (b) Modelo DV-III	57
Figura 35 – Viscosímetro Fann 35 A (Eurosul, 2011)	57
Figura 36 – Reograma de um fluido Binghamiano com viscosímetro Fann (Machado, 2002)	69
Figura 37 – Obtenção do parâmetro K	71
Figura 38 – Esquema ilustrativo da comparação dos perfis de velocidade real e aproximado para $n = 1$	85
Figura 39 – Faixa ilustrativa dos valores de operação dos aparelhos.....	88
Figura 40 – Esquema de reômetro rotativo	109

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Influência da concentração de NaCl – Tensão x deformação de soluções de 0,5% CMC a 14°C.....	73
Gráfico 2 – Influência da concentração de NaCl – Tensão x deformação de soluções de 0,5% CMC a 18°C.....	74
Gráfico 3 – Influência da concentração de NaCl – Tensão x deformação de soluções de 0,5% CMC a 22°C.....	74
Gráfico 4 – Influência da concentração de NaCl – Tensão x deformação de soluções de 0,5% CMC a 26°C.....	75
Gráfico 5 – Tensão x deformação da solução bentonita + CMC	76
Gráfico 6 – Tensão x deformação da solução bentonita + CMC + 0,1% NaCl	76
Gráfico 7 – Tensão x deformação da solução bentonita + CMC + 0,2% NaCl	77
Gráfico 8 – Tensão x deformação da solução bentonita + CMC + 0,5% NaCl	77
Gráfico 9 – Tensão x deformação da solução bentonita + CMC + 4% NaCl	78
Gráfico 10 – Tensão x deformação da solução bentonita.....	78
Gráfico 11 – Valores de tixotropia das soluções bentonita + CMC + NaCl	81
Gráfico 12 – Curvas $\ln(\text{tensão})$ x $\ln(\text{deformação})$ de soluções de 0,5% CMC: influência da temperatura	88
Gráfico 13 – Curvas $\ln(\text{tensão})$ x $\ln(\text{deformação})$ de soluções de 0,5% CMC + 4% NaCl: influência da temperatura.....	89
Gráfico 14 – Valores de $\ln K$ x $1/T$ da aproximação por Arrhenius.....	90
Gráfico 15 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC (Solução 1).....	93
Gráfico 16 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC (Solução 2).....	94
Gráfico 17 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 0,1% NaCl (Sol. 4)	94
Gráfico 18 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 0,2% NaCl (Sol. 5)	94
Gráfico 19 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 0,2% NaCl (Sol. 6)	95
Gráfico 20 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 0,5% NaCl (Sol. 7)	95
Gráfico 21 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 0,5% NaCl (Sol. 9)	95
Gráfico 22 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 4% NaCl (Sol. 10)	96
Gráfico 23 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 4% NaCl (Sol. 11)	96
Gráfico 24 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita (Sol. 12) ...	96
Gráfico 25 – Influência do sal na viscosidade plástica e limite de escoamento.....	99
Gráfico 26 – Influência do sal nas viscosidades plástica e aparente.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Capacidade de troca iônica (baseado em Chilingarian e Vorabutr, 1963)	13
Tabela 2 – Utilização de polímeros em fluidos de perfuração (Baseado em Caenn e Chillingar, 1996).....	25
Tabela 3 – Aditivos utilizados em fluidos de perfuração (Guimarães e Rossi, 2007)	26
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do uso de fluidos de perfuração de base aquosa (adaptado de Guimarães e Rossi, 2007)	29
Tabela 5 – Composição das soluções aquosas de CMC + NaCl	61
Tabela 6 – Composição das soluções aquosas de Bentonita + CMC + NaCl para o ensaio no reômetro de cilindros coaxiais.....	62
Tabela 7 – Composição das soluções aquosas de Bentonita + CMC + NaCl para o ensaio no Viscosímetro Fann 35 A	62
Tabela 8 – Ângulo de deflexão medido nas soluções de Bentonita + CMC + NaCl – Viscosímetro Fann.....	79
Tabela 9 – Valores de tixotropia das soluções de Bentonita + CMC + NaCl	80
Tabela 10 – Valores experimentais do reômetro Brookfield para as soluções de CMC e amostra de glicerina.....	83
Tabela 11 – Valores calculados para a solução de CMC (Reômetro Brookfield).....	84
Tabela 12 – Valores calculados para a amostra de glicerina (Reômetro Brookfield)	84
Tabela 13 – Valores dos coeficientes de fluxo e consistência (Reômetro Brookfield).....	85
Tabela 14 – Valores calculados para a solução de CMC (Viscosímetro Fann 35A).....	86
Tabela 15 – Valores calculados para a amostra de glicerina (Viscosímetro Fann 35A).....	87
Tabela 16 – Valores dos coeficientes de fluxo e consistência (Reômetro Brookfield e Viscosímetro Fann 35A)	87
Tabela 17 – Equações das retas obtidas das aproximações dos gráficos de $\ln(\text{tensão}) \times \ln(\text{deformação})$	89
Tabela 18 – Valores de $\ln K$ e $1/T$ obtidos através da aproximação por Arrhenius	90
Tabela 19 – Valores de energia de ativação e constante de Arrhenius para diferentes soluções	91
Tabela 20 – Parâmetros reológicos obtidos de $\ln(\text{shear rate}) \times \ln(\text{shear stress})$ – Solução CMC + NaCl.....	91
Tabela 21 – Parâmetros reológicos obtidos da regressão linear de $\ln(\tau - \tau_0) \times \ln \dot{\gamma}$ - Soluções Bentonita + CMC + NaCl.....	93
Tabela 22 – Resultados obtidos do Viscosímetro Fann para a solução Bentonita + CMC	97
Tabela 23 – Resultados obtidos do Viscosímetro Fann para a solução Bentonita + CMC + 0,1% NaCl	97
Tabela 24 – Resultados obtidos do Viscosímetro Fann para a solução Bentonita + CMC + 0,2% NaCl	98
Tabela 25 – Resultados obtidos do Viscosímetro Fann para a solução Bentonita + CMC + 0,5% NaCl	98
Tabela 26 – Resultados obtidos do Viscosímetro Fann para a solução Bentonita + CMC + 4% NaCl.....	98

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto Romano

a	Raio da partícula, m
A	Constante de Arrhenius, adimensional
B	Constante = $4,36.10^{20}$, $A^{-2}s^{-1}$
EE	Interações “ <i>edge-to-edge</i> ” (aresta a aresta)
EE_r	Força repulsiva “ <i>edge-to-edge</i> ”
EF	Interações “ <i>edge-to-face</i> ” (face a aresta)
EF_a	Força atrativa “ <i>edge-to-face</i> ”
d	Espessura da dupla camada elétrica, Å
D	Constante dielétrica do meio, F/m
du_x/dy	Gradiente de velocidade ou taxa de deformação, s^{-1}
E_a	Energia de ativação, kJ/mol.K
F	Força aplicada, N
FF	Interações “ <i>face-to-face</i> ” (face a face)
FF_a	Força atrativa “ <i>face-to-face</i> ”
FF_r	Força repulsiva “ <i>face-to-face</i> ”
G	Módulo de rigidez cisalhante do fluido, N/m ²
h	Altura de imersão do cilindro do viscosímetro, m
h'	Altura equivalente aos efeitos de borda, m
H	Altura equivalente de imersão, m
H	Distância mais curta entre as esferas de raio a , nm
H	Diferença potencial aplicada que faz com que a partícula coloidal se mova a velocidade de $\mu\text{cm/s}$
k	Constante de Boltzman = $1,38.10^{-23}$ J/K
K	Constante de torção da mola, N.m/grau
K	Constante da equação 15
K	Índice de consistência do fluido, $\text{lbf.s}^n/100\text{ft}^2$
M_{eq}	Miliequivalente
N	Número de rotações por minuto, RPM
n	Índice de fluxo, adimensional
p_w	Pressão do poço, MPa

q	Carga superficial da partícula coloidal, Coulomb/cm ²
r_1	Raio interno do cilindro, m
r_2	Raio externo do cilindro, m
R	Constante universal dos gases = $8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol.K
S	Área, m ²
t_0	Tempo característico do fluido, s
T	Temperatura, K
V_1	Energia potencial mínima primária, V
V_2	Energia potencial mínima secundária, V
V_R	Energia potencial de repulsão, V
V_a	Energia potencial de atração, V
V_T	Energia potencial total, V
$V_{\text{máx}}$	Energia potencial máxima / barreira contra aglomeração de partículas, V
Z	Carga do íon, adimensional

Símbolos gregos

α	Plano α ou plano interno de Helmholtz
β	Plano de contra-íons hidratados próximos à superfície
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação, s^{-1}
γ_0	Correção da taxa de deformação para fluido em relação ao modelo de Herschel-Bukley
$\dot{\gamma}_M$	Taxa de deformação máxima escolhida pelo operador, s^{-1}
ϵ	Constante dielétrica, F/m
ψ	Fator de correção das taxas de cisalhamento para fluidos não newtonianos, adimensional
Ψ_0	Potencial superficial, V
Ψ_δ ou Ψ_D	Potencial de Stern, V
μ	Mobilidade eletroforética, $cm^2/V.s$
μ_a	Viscosidade aparente, Pa.s
μ_p	Viscosidade plástica, Pa.s
μ_∞	Viscosidade limite para altas taxas de cisalhamento, Pa.s
η	Viscosidade, Pa.s
ρ	Massa específica do fluido, kg/m^3
τ	Tensão de cisalhamento, N/m^2
τ_L	$= \tau_0$: Limite de escoamento / Tensão de escoamento inicial, N/m^2
τ_{yx}	Tensão de cisalhamento na direção x, dynas/cm ²
ω	Velocidade angular do cilindro, rad/s
ν	Viscosidade cinemática, Pa.s
θ	Ângulo de deflexão, graus
ξ	Potencial zeta, mV

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	ARGILAS.....	4
3.1.1	<i>O sistema argila + água.....</i>	5
3.1.2	<i>Interações entre partículas de argila.....</i>	5
3.1.3	<i>Floculação x Defloculação.....</i>	7
3.1.4	<i>Constituição da Dupla Camada Elétrica.....</i>	10
3.1.5	<i>Modificação superficial.....</i>	12
3.1.6	<i>Teoria DLVO.....</i>	14
3.1.6.1	– Forças que afetam a reologia e estabilidade de uma suspensão coloidal	15
3.1.6.1 a	– Movimento Browniano.....	15
3.1.6.1 b	– Forças hidrodinâmicas	15
3.1.6.1 c	– Forças de repulsão eletrostática	15
3.1.6.1 d	– Forças de atração de van der Waals.....	17
3.1.6.1 e	– Somatória das forças de atração e repulsão	17
3.1.7	<i>Adição de eletrólito</i>	19
3.1.8	<i>Potencial Zeta.....</i>	20
3.1.9	<i>Bentonitas.....</i>	20
3.2	FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	23
3.2.1	<i>Argilas para fluidos de perfuração de poços de petróleo.....</i>	23
3.2.2	<i>Aditivação dos Fluidos.....</i>	23
3.2.3	<i>Classificação dos Fluidos de Perfuração.....</i>	26
3.2.3.1	Fluidos à base de água.....	27
3.2.3.2	Fluidos à base de óleo	29
3.2.3.3	Fluidos à base de ar	30
3.2.4	<i>Função dos fluidos de perfuração</i>	31
3.2.5	<i>Propriedades dos fluidos de perfuração.....</i>	34
3.2.5.1	Filtração	35
3.2.5.2	Teor de Sólidos	36
3.2.5.3	Determinação do pH	36
3.2.5.4	Determinação da densidade.....	37
3.3	CARBOXIMETILCELULOSE (CMC)	37
3.4	PROSPECÇÃO DE PETRÓLEO E PERFURAÇÃO DO POÇO	39
3.4.1	<i>Sistema de sustentação de cargas.....</i>	40
3.4.2	<i>Sistema de movimentação de cargas</i>	40
3.4.3	<i>Sistema de rotação.....</i>	40
3.4.4	<i>Sistema de Circulação de Fluidos</i>	41
3.4.5	<i>Sistema de segurança do poço.....</i>	42
3.5	COMPLETAÇÃO	43
3.6	REOLOGIA.....	43
3.6.1	<i>Deformação e gradiente de velocidade</i>	43
3.6.2	<i>Parâmetros reológicos</i>	44
3.6.3	<i>Classificação reológica.....</i>	45
3.6.3.1	Fluidos Newtonianos.....	45
3.6.3.2	Fluidos não Newtonianos.....	46
3.7.3.2a	– Fluidos não Newtonianos independentes do tempo.....	47
	– Modelos reológicos.....	49
	(i) Plásticos de Bingham.....	49
	(ii) Herschel-Bulkley.....	50
	(iii) Modelo de Casson.....	51
	(iv) Modelo de Ostwald-de-Waele ou Modelo de Power Law (Potência).....	51
3.3.3.2b	– Fluidos não Newtonianos dependentes do tempo.....	52
3.3.3.2c	– Viscoelásticos	54

3.6.4	Viscosímetros e reômetros.....	55
3.7	ESTADO DA ARTE	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	60
4.1.1	Reagentes.....	60
4.1.2	Vidraria e equipamentos	60
4.1.3	Outros.....	60
4.2	PREPARO DAS SOLUÇÕES	61
4.2.1	Soluções aquosas de CMC + NaCl	61
4.2.2	Soluções aquosas de CMC + Bentonita + NaCl.....	61
4.3	MEDIÇÃO DOS VALORES DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO – REÔMETRO BROOKFIELD	63
4.3.1	Verificação da existência da tixotropia.....	63
4.4	MEDIÇÃO DOS VALORES DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO – VISCOSÍMETRO FANN 35A	65
4.5	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA	66
4.6	MODELAGEM DA REOLOGIA	66
4.6.1	Equacionamento – Reômetro Brookfield.....	67
4.6.2	Equacionamento – Viscosímetro Fann 35A.....	67
4.6.3	Interpretação dos parâmetros utilizados em campo – Viscosímetro Fann 35A	67
4.6.3.1	– Cálculo da tensão de cisalhamento, τ	68
4.6.3.2	– Cálculo da taxa de deformação na parede do cilindro interno, $\dot{\gamma}$	68
4.6.3.3	– Viscosidade aparente, VA.....	69
4.6.3.4	– Viscosidade Plástica, VP.....	69
4.6.3.5	– Limite de escoamento	69
4.6.3.6	– Índice de fluxo, n	70
4.6.3.7	– Índice de consistência, K.....	70
4.6.3.8	– Valores no intervalo convencional 300 e 600 rpm.....	70
4.6.4	Estudo da influência da temperatura no comportamento reológico	71
4.7	ESPECIFICAÇÕES DAS NORMAS.....	72
4.7.1	Estudo comparativo: reômetro de cilindros coaxiais x Fann 35A.....	72
5	RESULTADOS	73
5.1	CURVAS DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO	73
5.1.1	Soluções aquosas de CMC + NaCl (Reômetro Brookfield).....	73
5.1.2	Soluções aquosas de Bentonita, CMC e NaCl (Reômetro Brookfield)	75
5.2	ÂNGULO DE DEFLEXÃO – VISCOSÍMETRO FANN 35A.....	79
6	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	80
6.1	ANÁLISE DA TIXOTROPIA	80
6.2	ANÁLISE COMPARATIVA DO VISCOSÍMETRO FANN 35A E REÔMETRO DE CILINDROS COAXIAIS BROOKFIELD	82
6.2.1	Valores $\dot{\gamma}$ experimental e calculado pelo modelo (Reômetro Brookfield).....	82
6.2.2	Valores $\dot{\gamma}$ experimental e calculado pelo modelo (Viscosímetro Fann 35A).....	86
6.2.3	Valores $\dot{\gamma}$ experimental e calculado pelo modelo (Reômetro Brookfield x Viscosímetro Fann 35A)	87
6.3	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA EM SOLUÇÕES SALINAS DE CMC	88
6.4	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO NaCl EM SOLUÇÕES DE CMC	91
6.5	SOLUÇÕES AQUOSAS DE BENTONITA, CMC E NaCl	92
6.5.1	Soluções aquosas de bentonita, CMC e NaCl (Reômetro Brookfield).....	92
6.5.2	Soluções aquosas de bentonita, CMC e NaCl (Viscosímetro Fann 35A)	97
7	CONCLUSÕES	100
8	BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	101
9	ANEXOS.....	109
9.1	EQUACIONAMENTO – REÔMETRO BROOKFIELD.....	109
9.2	EQUACIONAMENTO – VISCOSÍMETRO FANN 35A.....	113

1 INTRODUÇÃO

O sucesso da conclusão de um poço por perfuração e o custo do projeto estão relacionados às propriedades dos fluidos de perfuração. Nesse contexto, a escolha do fluido correto e a preservação de suas propriedades impactam profundamente nos aspectos operacionais do processo e econômicos do projeto.

Tecnicamente, a perfuração de poços consiste em um conjunto de operações e atividades necessárias para atravessar as formações geológicas a fim de se conseguir a prospecção do hidrocarboneto. As rochas são perfuradas pela ação rotativa de uma broca existente na extremidade de uma coluna de perfuração e os fragmentos de rocha são removidos pela ação de um fluido de perfuração injetado por bombeamento na coluna de perfuração. O eficiente transporte dos cascalhos à superfície, bem como sua sustentação durante as paradas de circulação depende significativamente do comportamento reológico do fluido.

As bentonitas são as argilas mais utilizadas em fluidos de perfuração e têm por finalidade o controle das propriedades reológicas e de filtração. Trata-se de um agente controlador de viscosidade para uma maior eficiência no transporte de detritos para a superfície. No entanto, um alto teor de argila em fluidos de perfuração pode ser prejudicial, com efeitos adversos, tais como o aumento de chance de prisão diferencial (*differential sticking*) e altos valores de torque devido ao atrito. Em virtude disso, emprega-se uma baixa concentração de bentonita. Contudo, a baixas concentrações, a bentonita não é capaz de fornecer propriedades reológicas satisfatórias a uma boa performance de perfuração. Dessa forma, para se obter um fluido de perfuração de maior desempenho, é necessária a utilização de aditivos à formulação do fluido. Particularmente em fluidos de perfuração nos quais a bentonita está presente em maior quantidade, a carboximetilcelulose (CMC) é apropriada para aumentar a viscosidade, controlar a perda de fluido por filtração e manter as características de escoamento a altas temperaturas, salinidade e pressão. Outro aditivo comumente utilizado na indústria de perfuração de poços de petróleo é o sal.

No presente trabalho, investigou-se a influência da concentração do NaCl no comportamento reológico de soluções aquosas de carboximetilcelulose e em suspensões contendo bentonita e carboximetilcelulose. O estudo experimental foi realizado a partir da caracterização do comportamento reológico das soluções, utilizando-se da determinação e análise das curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação.

Consideraram-se dois tipos de suspensões: soluções aquosas de carboximetilcelulose (0,5% em massa) com teores de NaCl de 0 a 4%, a temperaturas de 14 a 26 °C e suspensões aquosas de bentonita (4,8% em massa), carboximetilcelulose (0,5% em massa) com teores de NaCl de 0 a 4% (em massa), a 22° C.

Complementou-se o trabalho com uma análise comparativa do procedimento de caracterização reológica usual empregando-se o Viscosímetro Fann 35A com o procedimento empregado no presente trabalho, através das curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, obtidas em reômetro de cilindros coaxiais – Brookfield.

2 OBJETIVOS

Este trabalho trata do estudo experimental do comportamento reológico de suspensões de bentonita para diferentes concentrações de sal (NaCl) e do espessante carboximetilcelulose. O presente trabalho foi desenvolvido a partir dos seguintes objetivos específicos:

1. Interpretar e estudar a influência do teor de sal (NaCl) em suspensões de bentonita e CMC no comportamento reológico da suspensão.

2. Relacionar medidas padrões (viscosidades aparente e plástica) no Viscosímetro Fann 35A, que geralmente são consideradas na avaliação de fluidos de perfuração, com medidas específicas de comportamento reológico através da análise de curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, obtidas em um reômetro.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, estão descritos os principais conceitos abordados de forma resumida para uma melhor compreensão do trabalho realizado. Esse item está dividido na seguinte forma:

O item 3.1 apresenta conceitos relacionados à argila e uma breve revisão dos conceitos de dupla camada elétrica

No item 3.2 são descritas as características dos fluidos de perfuração, tais como classificação, propriedades e função.

Em 3.3 é apresentada uma breve descrição da carboximetilcelulose e suas propriedades reológicas.

O item 3.4 descreve os principais aspectos da perfuração em si, tais como prospecção do petróleo, classificação dos sistemas de perfuração e completação do poço.

Em 3.5 são tratados os seguintes aspectos da reologia: parâmetros, classificação e modelos reológicos e equipamento para caracterização do comportamento reológico, tais como, viscosímetros e reômetros.

Finalmente, no item 3.6 apresenta-se o estado da arte, onde são analisados os trabalhos da literatura mais relevantes e intrinsecamente relacionados ao tema da presente dissertação.

3.1 Argilas

De acordo com Souza Santos (2002), as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São chamadas de colóides por poderem ser dispersas em fluidos, formando “dispersões ou soluções coloidais”. Cada partícula coloidal é composta por 10^3 até 10^9 átomos, sendo que esses átomos podem formar partículas esféricas (esferocolóides) ou anisométricas, fibras (como celulose) ou placas (como a maioria dos argilominerais). A viscosidade desses sistemas dispersos é apreciavelmente influenciada pelas partículas anisométricas que compõem esse tipo de sistema.

A reologia dos sistemas compostos por argila e água possui grande importância nas aplicações tecnológicas, por exemplo, em massas cerâmicas plásticas e em fluidos para perfuração rotativa de poços de água e petróleo.

3.1.1 O sistema argila + água

Em seu estado natural, os solos e argilas contêm água adsorvida na superfície das partículas dos argilominerais na forma de oxidrilas ou hidroxila. Essa água está localizada nos vazios entre as partículas (Souza Santos, 2002).

Quando a argila entra em contato com a água, ocorre a adsorção desta. Com isso, a molécula de água polar se posiciona na superfície dos minerais. Como mais água passa a fazer parte da estrutura cristalina do mineral, o volume ocupado por ele aumenta, como pode ser observado na Figura 1:

Figura 1 – Adsorção das moléculas de água na superfície de argilas (Nelson, 2011)

A natureza da água adsorvida e os fatores que influenciam na formação da camada de água adsorvida à superfície dos argilominerais são os fatores fundamentais que determinam certas propriedades do sistema argila + água, tais como plasticidade, viscosidade, tixotropia, poder ligante e a resistência mecânica no estado úmido (Souza Santos, 2002).

A água retida nos vazios entre as partículas, ou seja, nos poros, nas superfícies e ao redor das arestas das partículas dos argilominerais e outros minerais da argila, requer geralmente pouca energia para a sua retirada e sua secagem pouco acima da temperatura ambiente é suficiente para a sua eliminação praticamente total. Já a água de hidroxilas é eliminada a temperaturas superiores a 300 °C (Souza Santos, 2002).

3.1.2 Interações entre partículas de argila

De acordo com Souza Santos (2002), as partículas de esmectitas (argilominerais de estrutura 2:1, ou seja, formada por duas camadas tetraédricas e uma octaédrica) possuem um caráter bipolar, com cargas negativas localizadas no plano de maior dimensão (face) e cargas

positivas na região de menor dimensão (aresta). Ainda segundo o autor, existem três formas de interação entre duas partículas coloidais de argilominerais:

- a) Interação entre as faces maiores (*face-to-face* – FF) – naturalmente as camadas não podem se tocar devido à camada de águas de solvatação e os cátions superficiais;
- b) Interação face menor face menor (*edge-to-edge* – EE);
- c) interação face maior – face menor (*face-to-edge* – FE ou EF).

Nos casos de a) e b), a interação predominante é entre as duas camadas iônicas difusas; no caso de c), a interação é predominantemente eletrostática devido as camadas difusas possuírem cargas opostas. Os três tipos de interação estão esquematizados na Figura 2. Van Olphen (1963) destaca ainda que as forças de van der Waals que mantêm as interações possuem diferentes energias para os três casos, uma vez que a diferença geométrica deve ser considerada na somatória de todos os pares de átomos que compõem as placas.

Figura 2 – Tipos de interação em solução aquosa de partículas defloculadas de montmorilonita
a) Interação face a face; b) Aresta a aresta e c) Face a aresta (adaptado – Souza Santos, 2002)

Segundo van Olphen (1963) e Souza Santos (2002), no caso de as partículas serem muito anisométricas (placas largas e fibras longas e finas) como em dispersões diluídas de argila do tipo montmorilonita sódica (1 a 3% em massa), estas podem flocular em associações EE e EF dentro de todo o volume da suspensão, formando um gel rígido e elástico (é o fenômeno de gelificação) que prende todo o líquido nos vazios, como é mostrado na Figura 3. A estrutura do gel se assemelha a uma casa feita com cartas de baralho (*house of cards*), representado na Figura 4, sendo uma estrutura frágil e metaestável que pode ser destruída por agitação e que volta ao seu estado original quando o sistema é deixado em repouso – trata-se de uma transformação isotérmica sol-gel reversível. Vários autores associam essa transformação à tixotropia.

Figura 3 – Estrutura de géis tixotrópicos formados por argilas montmoriloníticas em dispersões de baixa concentração: a) Gel do tipo face a aresta e b) Gel do tipo aresta a aresta (adaptado de Souza Santos, 2002)

Figura 4 – Estrutura “House of Cards” (Nelson, 2011)

Segundo van Olphen (1963), podem ocorrer casos em que se formam associações FF simultaneamente às duas citadas acima. Nesse caso, o número de estruturas *house of cards* geradas é reduzido, o que resulta em uma leve alteração no comportamento reológico do fluido. A associação FF origina flocos maiores e de maior espessura, enquanto a FE e EE geram uma estrutura tridimensional e volumosa do *house of cards*. Apesar de os três tipos de associação serem modos de floculação, somente a FE e EE originam flocos propriamente ditos. As partículas na associação FF se agregam, mas não chegam a formar flocos.

3.1.3 Floculação x Defloculação

Segundo Chilingarian e Vorabutr (1983), a floculação consiste na formação de aglomerados de partículas individuais devido à força de atração. É produzida pela neutralização de cargas negativas das partículas de argilomineral. A defloculação, por outro lado, é um estado de dispersão de um sólido em líquido no qual cada partícula sólida se mantém geometricamente independente e não associada às partículas adjacentes.

As partículas de argilomineral podem existir em quatro diferentes estados: (A) disperso-defloculado, (B) disperso-floculado, (C) agregado-defloculado e (D) agregado-floculado, conforme a Figura 5:

Figura 5 – Possíveis arranjos de partículas de suspensões argilomineral-água
(A) Disperso-defloculado; (B) Disperso-floculado; (C) Agregado-defloculado e (D) Agregado-floculado
(Chilingarian e Vorabutr, 1983)

No estado disperso-defloculado (A), as forças de atração entre as partículas de argilomineral são mínimas, aumentando a área superficial e resultando no aumento da viscosidade plástica. Esse estado de suspensão resulta em alta viscosidade plástica, porém possui baixo limite de escoamento e baixa força gel.

A viscosidade plástica é uma medida indicativa da resistência interna de um fluido a sua própria movimentação. Pode ser usada como uma indicação da interação dos sólidos no fluido. Quanto mais alto o teor de sólidos, maior é a viscosidade plástica devido ao aumento da área superficial.

O limite de escoamento representa o esforço requerido para iniciar um fluido em movimento. É um indicador das forças de atração entre as partículas quando o fluido está em movimento.

Como resultado da floculação no estado disperso-floculado (B), há uma redução da área superficial e como consequência, tem-se uma viscosidade plástica mais baixa que a do primeiro caso discutido. Nesse estado, as plaquetas do argilomineral também exibem forças atrativas mais fortes, resultando em maior força gel e limite de escoamento. Quando a força gel for elevada, ocorre perda de fluido de perfuração quando a ferramenta é descida ao poço. Valores baixos de força gel, por sua vez, acarretam na decantação dos cascalhos no poço. Por essa razão, a obtenção de um sistema contendo força gel adequado é importante.

No estado agregado-defloculado (C), ocorre a redução da área superficial das plaquetas de argilomineral. Essa diminuição de força atrativa inter-partícula resulta em viscosidade plástica mais baixa e valores de limites de escoamento e força gel maiores que nos dois casos anteriores.

O estado agregado-floculado (D) possui uma menor área superficial de plaquetas de argilomineral. Consequentemente, exibe viscosidade plástica mais baixa, limite de

escoamento e força gel mais alto dentre os quatro estados. Em todos os quatro casos, a densidade de argila por unidade de volume de lama é assumida como sendo a mesma.

Segundo Souza Santos (2002), o fenômeno de floculação-defloculação ocorre apenas na dupla camada iônica difusa. A defloculação ocorre quando o potencial zeta é superior ao crítico, enquanto que a floculação ocorre quando o potencial for inferior ao crítico.

Ainda de acordo com Chilingarian e Vorabutr (1983), o termo “agregado” é comumente designado para descrever uma orientação “face-to-face” de partículas. Esta agregação é causada pela predominância de forças atrativas de van der Waals com o mínimo de forças repulsivas. O termo floculação é citado por muitos investigadores como orientação “edge-to-edge” e “edge-to-surface” de partículas de argilomineral. Existe uma predominância de forças repulsivas “edge-to-edge” (EE_r) e forças atrativas “edge-to-surface” (EF_a) entre as partículas. A dispersão de partículas minerais ocorre quando todas as quatro forças existentes se anulam entre si. Dispersão é comumente referida como sendo o inverso da agregação. Nesse estado, a magnitude das quatro forças, não necessariamente nula, são aproximadamente iguais. O estado de defloculação é o oposto da floculação, isto é, as partículas de argilomineral são separadas devido à neutralização das forças repulsivas “edge-to-edge” e atrativas “edge-to-surface”. A Figura 6 descreve as magnitudes relativas de cada uma das quatro forças em cada caso.

Figura 6 – Magnitudes relativas de forças nas partículas de argilomineral (adaptado de Chilingarian e Vorabutr, 1983)

3.1.4 *Constituição da Dupla Camada Elétrica*

Salvo casos citados, essa seção 3.1.4 foi baseada no trabalho de van Olphen (1963).

Em um sol hidrofóbico, as cargas das partículas devem ser internamente compensadas. Esse balanço interno é alcançado devido à dupla camada elétrica (DCE). Segundo a teoria de Gouy e Chapman (que a formularam em 1910 e 1913, respectivamente), essa dupla camada consiste em cargas de partículas e equivalente quantidade de cargas acumuladas no líquido nas proximidades da superfície da partícula. Esses íons de carga oposta acumulados são os chamados contra-íons, que podem ser trocados por outros cátions.

A ideia da DCE foi proposta por Hermann Von Helmholtz em 1879, como sendo um simples capacitor baseado em um modelo físico composto por uma camada de íons adsorvidos em uma superfície. Posteriormente, Louis Georges Gouy e David Chapman propuseram melhorias significativas ao modelo de Helmholtz, introduzindo um modelo de dupla camada elétrica difusa na qual o potencial elétrico decresce exponencialmente a partir da superfície até o meio líquido. No entanto, o modelo não se aplicava a duplas camadas altamente carregadas.

Segundo Alleoni e Camargo (1994), Stern introduziu correções no modelo de Gouy-Chapman, principalmente levando em conta o tamanho finito dos íons, isto é, eles não poderiam se aproximar da superfície além de certa distância, alguns poucos nanômetros.

No modelo sobre a DCE, assume-se a divisão da dupla camada em duas regiões, a mais próxima à superfície chamada de Camada Compacta ou de Stern (que anteriormente seria a camada de Helmholtz), e a outra representada pelos íons adsorvidos, formando a Camada Difusa, antiga camada de Gouy-Chapman, conforme mostrado na Figura 7.

Segundo van Olphen (1963), a carga superficial da partícula influencia na distribuição espacial de íons no meio líquido em sua vizinhança, atraindo os íons de carga oposta (contra-íons) e repelindo íons de mesma carga (co-íons). Essa atração/repulsão eletrostática, associada ao movimento térmico, forma a dupla camada elétrica.

De uma maneira geral, Sueyoshi (1994) resume a constituição da dupla camada elétrica como sendo a “presença de cargas superficiais e uma neutralização do excesso de contra-íons e, distante da superfície, os co-íons são distribuídos de uma maneira difusa no meio polar”.

A concentração dos contra-íons nas proximidades da partícula é alta, devido ao campo elétrico. Com o aumento da distância a partir da interface, a intensidade do campo diminui gradativamente e, como consequência, a concentração desses contra-íons se reduz até que se iguala à concentração do que estão no seio do líquido.

Uma observação citada por van Olphen (1963) é que a camada difusa não somente é constituída de um excesso de íons de sinal oposto, mas há simultaneamente uma deficiência de íons de mesmo sinal nas vizinhanças da superfície eletrostaticamente repelidos pelas partículas. Na Figura 8, é esquematicamente representada a distribuição de íons positivos e negativos nas proximidades de uma superfície carregada negativamente.

Figura 7 – Representação esquemática da dupla camada elétrica nas vizinhanças de uma interface sólido-líquido (Adaptado de Güven, 1992)

Figura 8 – Configuração esquemática da dupla camada elétrica (Sueyoshi, 1994)

A estrutura da dupla camada elétrica pode ser descrita, segundo Güven (1992) em termos de planos de moléculas de água e contra-íons desidratados, e camadas de íons hidratados, conforme ilustrado na Figura 7:

1. Plano α ou plano interno de Helmholtz: delimita principalmente a região de moléculas de água dipolo orientadas na superfície cristalina. Nesse plano, também estão presentes contra-íons desidratados cuja energia de hidratação é inferior à energia de atração eletrostática à superfície.

2. Plano β : representa o primeiro plano de contra-íons hidratados próximos à superfície.

3. Plano D: delimita o início da dupla camada difusa. Este plano pode coincidir ao plano externo de Helmholtz.

4. Plano $(1/\kappa)$: região na camada difusa na qual a energia potencial de superfície decai até o valor do Potencial de Stern Ψ_D que corresponde a Ψ_0/e , onde Ψ_0 é o potencial de superfície. O valor de $1/\kappa$ corresponde à espessura da dupla camada elétrica.

5. Plano ξ : corresponde ao plano de cisalhamento que delimita a seção da dupla camada que se move com as partículas de argila. O potencial desse plano de cisalhamento (Potencial zeta, ξ) pode ser medido por eletroforese e é frequentemente utilizado como o potencial efetivo da partícula na avaliação de propriedades reológicas.

3.1.5 Modificação superficial

Segundo Silva e Ferreira (2008), as argilas são geralmente incompatíveis com meios hidrofóbicos devido a sua natureza hidrofílica. Com o intuito de aumentar a compatibilidade entre a argila e o meio orgânico, as argilas são tratadas com compostos orgânicos adequados de forma que uma extremidade da cadeia orgânica tenha afinidade com a superfície do argilomineral e a outra extremidade seja compatível, ou tenha afinidade com o meio orgânico. Quando a argila passa por esse processo, ela é dita organofílica. O emprego desse tipo de argila, segundo Darley e Gray (1988), é necessário na perfuração de poços sob condições de alta temperatura e pressão, onde se utilizam fluidos de perfuração à base de óleo. Nesses fluidos, as bentonitas naturais, sódicas ou cálcicas, perdem as suas propriedades tixotrópicas.

Conforme mencionado anteriormente, a superfície da estrutura cristalina dos argilominerais possui íons fixos (contra-íons da dupla camada elétrica) que podem ser trocados por outros íons de outras espécies, mas de mesmo sinal se estes estiverem

disponíveis na solução aquosa. Essa propriedade é denominada de “capacidade de troca de íons”.

Segundo van Olphen (1963), na presença de duas espécies de íons, uma distribuição equilibrada é estabelecida. Esse equilíbrio depende da concentração das duas espécies em solução e contra-íons da dupla camada.

Quando dois íons de diferentes valências estão envolvidos na reação de troca, há, geralmente, preferência do contra-íon da DCE pelos íons de maior valência.

De acordo com os íons permutados, tem-se uma variação significativa das propriedades físico-químicas e tecnológicas dos argilominerais. Dessa forma, é possível modificar as propriedades plásticas e outras propriedades de uma argila pela permuta do íon adsorvido. Um exemplo é citado por Chilingarian e Vorabutr (1983) que compara o grau de hidratação do íon sódio e de cálcio, no qual o primeiro é relativamente maior. Luz et al. (2004) destacam que devido ao íon sódio possuir menor valência, permite a entrada de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas. Portanto, a montmorilonita sódica possui uma maior tendência em formar uma camada de água mais fina que a cálcica, o que implica na maior capacidade de expansão da bentonita sódica em relação à cálcica.

Ainda de acordo com Chilingarian e Vorabutr (1983), um cátion cuja atração seja menor pode ser substituído por outro de maior atração sem que a estrutura cristalina se modifique. Os cátions podem ser agrupados segundo uma série de “facilidade de substituição ou troca”, mas essa série varia ligeiramente para cada argilomineral. A ordem de substituição de cátions é a seguinte:

A facilidade de troca varia ainda com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, com as dimensões dos íons e sua hidratação. Por exemplo, um íon de hidrogênio substituirá um íon de cálcio, a menos que esse último esteja presente em alta concentração. A capacidade de troca iônica é reportada em termos de miliequivalentes por 100 g de argila. A Tabela 1 apresentada pelos autores indica a capacidade de troca iônica dos diversos argilominerais.

Tabela 1 – Capacidade de troca iônica (baseado em Chilingarian e Vorabutr, 1963)

Grupo de argila	Meq\100 g argilomineral
Montmorillonita	70 a 130
Illitas	20 a 40
Caolinitas	3 a 15
Atapulgita	5 a 99
Sepiolita	20 a 45

Bergaya e Lagaly (2001) citam diversas rotas que podem ser empregadas na modificação de argilas. Tais técnicas incluem: adsorção, troca de íons por cátions orgânicos, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, grafitização de compostos orgânicos, reação com ácidos, polarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas e tratamentos físicos como liofilização, ultra-som e plasma.

Segundo José et al. (2002), mencionado por Barbosa et al. (2010), geralmente a modificação das argilas para torná-las organofílicas ocorre através de reações de troca catiônica com sais quaternários de amônio. Os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita, passando-a de hidrofílica para organofílica.

Um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions foi apresentado por Paiva et al. (2008):

Figura 9 – Esquema de troca de cátions em argila (Paiva et al, 2008)

Ainda segundo Barbosa et al. (2010), os cátions quaternários de cadeia longa, como C16 ou C18, permitem a formação de grandes galerias com maiores diâmetros entre as camadas 2:1 com propriedades hidrofóbicas. Como resultado do número de carbonos da molécula linear alquílica, o cátion quaternário de amônio se posiciona perpendicularmente ao plano das camadas 2:1 entre as quais está intercalado, provocando um maior inchamento da distância interplanar das argilas.

3.1.6 Teoria DLVO

A teoria DLVO desenvolvida independentemente pelas duplas de cientistas Derjaguin-Landau (russos) e Verwey-Overbeek (holandeses) na década de 1940 considera que as energias de interação que influenciam na agregação e dispersão das partículas têm origem nos

efeitos das forças de atração de van der Waals e repulsão eletrostática das duplas camadas elétricas.

3.1.6.1 – Forças que afetam a reologia e estabilidade de uma suspensão coloidal

O comportamento reológico de uma suspensão é essencialmente determinado por forças dinâmicas e forças que controlam o arranjo espacial das partículas suspensas. Em uma suspensão em repouso, essas forças são relacionadas ao movimento Browniano, às interações de partículas (repulsiva e atrativa) e hidratação de partícula. Durante o escoamento, uma força hidrodinâmica é imposta às demais forças.

3.1.6.1 a – Movimento Browniano

O movimento Browniano envolve incessantes translações e rotações aleatórias de partículas e é responsável por proporcionar resistência básica de qualquer suspensão sobre outras forças que modificam a dinâmica e estrutura das partículas. Assim que essas forças deixam de ser efetivas, as forças do movimento Browniano retomam ao seu estado randômico inicial (Güven, 1992).

3.1.6.1 b – Forças hidrodinâmicas

À medida que a taxa de deformação aumenta, os efeitos da randomização das forças Brownianas são virtualmente vencidos e as forças hidrodinâmicas induzem as partículas coloidais a se orientarem ao longo do sentido do escoamento. A suspensão deve então atingir sua menor viscosidade ou pelo menos resistir às forças Brownianas.

3.1.6.1 c – Forças de repulsão eletrostática

Quando duas partículas coloidais se aproximam devido ao movimento Browniano, suas camadas difusas de contra-íons se interpõem. Essa sobreposição provoca mudanças na distribuição iônica das duplas camadas elétricas das duas partículas, envolvendo um aumento de energia livre do sistema. Devido à repulsão, é necessário um trabalho para trazer as partículas do infinito para uma dada distância. Essa energia potencial de repulsão pode ser quantificada conforme indica a parte superior da Figura 10, assim como seu comportamento na presença de diferentes concentrações de eletrólitos (van Olphen, 1963).

Figura 10 – Curva potencial – Energia repulsiva e atrativa em função da distância de separação de partículas a três concentrações de eletrólitos (van Olphen, 1963)

Como pode ser visto, a energia envolvida apresenta um valor máximo quando a distância entre as partículas for nula e decai exponencialmente com o aumento da distância de separação. A equação que expressa a variação dessa energia foi citada por Sueyoshi (1994) e apresentada por Shaw (1922):

$$V_R = \frac{B\epsilon k^2 T^2 a \alpha^2}{z^2} \exp[-kH] \quad (1)$$

Onde B : constante e vale $4,36 \times 10^{20} \text{ A}^{-2} \text{ s}^{-1}$

ϵ : constante dielétrica, F/m

k : constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

a : raio da partícula, m

Z : carga do íon, adimensional

H é a distância mais curta entre as esferas de raio a , nm

α é dado por:

$$\alpha = \frac{\exp[ze\Psi_\delta/2kT] - 1}{\exp[ze\Psi_\delta/2kT] + 1} \quad (2)$$

Onde Ψ_δ : Potencial de Stern, V

T : temperatura, K

3.1.6.1 d – Forças de atração de van der Waals

Os tópicos 3.1.6.1 d e e se baseiam no trabalho de van Olphen (1963).

As forças de atração interpartículas são opostas tanto às forças Brownianas quanto às forças de repulsão eletrostática da DCE. Quando as forças de atração são predominantes, ocorre a formação do fenômeno de floculação. Essa predominância é observada se comparada à ordem e magnitude entre as forças de atração e repulsão.

Apesar de as forças de van der Waals não possuírem grande magnitude individualmente e decaírem rapidamente com o aumento da distância entre as partículas, as forças de van der Waals são aditivas, isto é, a atração total entre as partículas é dada pela somatória das forças atrativas entre cada átomo de partícula. Essas forças intermoleculares são resultantes da atração devido à orientação mútua dos dipolos, tanto permanentes quanto induzidos. Ao contrário das forças de repulsão, sua energia decresce inversamente com a distância entre partículas.

3.1.6.1 e – Somatória das forças de atração e repulsão

Pela adição simples dos potenciais de atração e repulsão em cada distância entre partícula, considerando o potencial atrativo como negativo e repulsivo positivo, tem-se a energia potencial resultante da interação total V_T , representado pela linha cheia da Figura 11:

Figura 11 – Curva de energia de interação total (Sueyoshi, 1994)

O comportamento da curva de energia potencial total V_T possui um valor máximo $V_{\text{máx}}$, também chamado de “barreira de energia contra a aglomeração de partículas”. A magnitude dessa energia é da ordem de $15 kT$, onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Quanto menor a barreira de energia $V_{\text{máx}}$, maior será a tendência de coalescência das partículas. Dessa forma, a altura da barreira é interpretada como sendo uma energia de ativação a ser superada para que ocorra a coalescência das partículas. Sua magnitude ($V_{\text{máx}}$) também depende das dimensões da partícula e de seu potencial superficial.

À medida que as partículas se aproximam, a barreira de energia $V_{\text{máx}}$ é superada, as partículas são fortemente atraídas e o potencial decai rapidamente para o primeiro mínimo primário V_1 . No ponto de mínimo secundário V_2 , ocorre agregação (atração) mais fraca, facilmente desfeita por uma agitação moderada, causando a redispersão do sistema.

Conforme observado na Figura 10, a energia de repulsão varia com a concentração de eletrólito. Consequentemente, a resultante V_T também sofrerá variação. A altas concentrações de eletrólito, a curva de potencial indica nenhuma repulsão qualquer que seja a distância. Dessa forma, ocorre a aglomeração de partículas à taxa máxima (coagulação rápida).

Na curva de energia potencial total, pode-se notar a ausência da barreira de energia, o que torna alta a tendência de suspensões flocularem a elevadas concentrações de eletrólitos. Tal efeito pode ser explicado devido ao aumento da força iônica do meio com o aumento da concentração de eletrólitos. Com isso, ocorre o efeito de compressão da dupla camada elétrica, provocando uma redução do $V_{\text{máx}}$ e redução do módulo do potencial zeta $|\xi|$. Consequentemente, a estabilidade do sistema é reduzida e ocorre a floculação (Sueyoshi, 1994). A Figura 12 ilustra a energia de interação em função da distância das partículas a diferentes concentrações de eletrólitos.

Figura 12 – Energia de interação em função da distância de separação das partículas (a) Alta concentração de eletrólitos; (b) Concentração intermediária de eletrólitos e (c) Baixa concentração de eletrólitos (adaptado de van Olphen, 1963)

A concentrações intermediárias de eletrólito, o processo de coagulação é retardado pela repulsão de longo alcance. Nessas condições, ocorre a chamada “coagulação lenta”, conforme ilustrado na Figura 12b; e à baixa concentração de eletrólito, as forças repulsivas são tão acentuadas que a coagulação é retardada de tal forma que levaria semanas ou meses para a coagulação ser perceptível.

3.1.7 Adição de eletrólito

Após a colisão provocada pelo movimento Browniano, as partículas de argilomineral se separam novamente. Tal fato não ocorre quando uma pequena quantidade de sal (acima de 0,1% em massa) é adicionada à dispersão de argila. Nesse sistema, com a colisão favorecendo a união de partículas, originam-se agregados na suspensão. Esse fenômeno é chamado de floculação ou coagulação. Nessa condição, o sol ou suspensão é chamado de floculado, coagulado ou coloidalmente instável. Após a remoção do sal e agitação da solução, geralmente é possível a restauração do sistema anterior de partículas individuais. A restauração do sol é chamada de defloculação, peptização ou estabilização (van Olphen, 1963).

A união de partículas resultantes da colisão do movimento Browniano é mantida pelas forças atrativas de van der Waals entre os átomos das partículas. A força resultante é dada pela somatória de todas as forças entre os pares atômicos. A magnitude dessa força resultante depende do tamanho e forma da partícula. Contudo, em dispersões hidratadas, a força total independe do teor de sal presente no sistema.

Em um sol estável sem adição de sal, a atração entre partículas é praticamente a mesma de um sol floculado. No caso de sóis estáveis, as forças atrativas são neutralizadas pelas forças repulsivas entre as partículas. No entanto, a magnitude dessas forças repulsivas depende da presença de sal ionizado no sol. A repulsão se torna menos efetiva quando a concentração do íon aumenta. Consequentemente, na presença de sal, as forças repulsivas não são mais capazes de neutralizar as forças atrativas de van der Waals e o sol flocula.

Resumindo, tanto na água doce quanto salgada, a interação interpartícula de atração e repulsão operam simultaneamente. A atração independe da concentração de sal. Em água doce, as forças repulsivas são predominantes e o sol é estável. Na presença de água com sal, as forças repulsivas são reduzidas a ponto de as forças atrativas serem predominantes e o sol flocula.

3.1.8 Potencial Zeta

O potencial zeta (ξ) é o potencial elétrico da dupla camada na interface entre a partícula e o meio dispersante. Este parâmetro é determinado utilizando-se técnicas de eletroforese na partícula de sol (van Olphen, 1963).

A partir da medida do potencial zeta pode-se verificar a estabilidade de uma mistura. Através dele, é possível determinar se a partícula coloidal permanece em suspensão (sol estável) ou precipita (sol floculado ou precipitado gelatinoso). O potencial zeta pode ser obtido de acordo com a eq. (3):

$$\xi = \frac{4\pi dq}{D} = \frac{4\pi\mu\eta}{HD} \quad (3)$$

Onde: d – espessura da dupla camada elétrica, Å

q – carga superficial da partícula coloidal, Coulomb/cm²

μ – mobilidade eletroforética, cm²/V.s

η – viscosidade, Pa.s

H – diferença de potencial aplicada que faz com que a partícula coloidal se mova a velocidades de $\mu\text{cm/s}$

D – constante dielétrica do meio, F/m

Nesse contexto, define-se o potencial zeta crítico, que indica o valor acima do qual o sol é estável. Abaixo dele, é instável e flocula (não há neutralização). Quando a partícula coloidal está com o potencial zeta crítico, ela não se move na eletroforese: é o ponto isoelétrico. Nesse caso, há uma dupla camada iônica, porém não há neutralização (inexistência) das cargas elétricas.

As dimensões que sofrem variação são a espessura d da camada iônica e o valor de q . Por essa razão, os íons di ou polivalentes são floculantes: eles diminuem a espessura d por serem mais fortemente atraídos à superfície da partícula coloidal (Souza Santos, 2002).

3.1.9 Bentonitas

De acordo com Paiva e Morales (2007), as argilas mais utilizadas no preparo de argilas organofílicas são as bentonitas. O nome “bentonita” foi dado em função do depósito Fort Benton, Wyoming (EUA), onde essa argila foi caracterizada inicialmente. São argilas com granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%.

A utilização da bentonita em fluidos de perfuração, segundo Mahto e Sharma (2004), tem por finalidade o controle das propriedades reológicas e de filtração. Devido às excelentes propriedades coloidais e tixotrópicas que apresentam, as bentonitas são utilizadas com o objetivo de aumentar a capacidade de limpeza do poço, reduzir as infiltrações nas formações permeáveis, formar uma membrana de baixa permeabilidade, chamada de torta ou reboco, promover a estabilidade do poço e evitar ou superar perdas de circulação.

Bourgoyne et al. (1991) destacam que suspensões de água e bentonita se comportam como fluidos não Newtonianos quando cisalhadas e em determinadas circunstâncias se transformam em gel quando o cisalhamento cessa. De acordo com Darley e Gray (1988), a concentração de bentonita em suspensões aquosas de fluidos de perfuração varia de 3 a 7% em massa. Além da concentração de bentonita, as propriedades reológicas dependem também de outros fatores como a presença de íons, particularmente eletrólitos, temperatura e pH da suspensão.

Segundo Kelessidis e Maglione (2006), a bentonita pode ser dividida em dois grupos: a) as que incham (*swelling bentonites*) ou bentonitas sódicas, que possuem íon trocável Na^+ e b) as que não incham (*non-swelling bentonites*) ou bentonitas cálcicas, com íon trocável Ca^{2+} ou Mg^{2+} .

Bentonitas que incham – São conhecidas também como sódicas ou policatiônicas. De acordo com Darley e Gray (1988), esse tipo de bentonitas, quando transformadas em sódicas pelo tratamento com carbonato de sódio, incha até 20 vezes o volume da argila seca quando imersas em água. Uma vez colocada em água e expandida, a argila adsorve a água e entra em suspensão formando espontaneamente um sol ou gel tixotrópico, permanecendo em suspensão estável por meses.

Bentonitas que não incham – Possuem a mesma composição mineralógica das bentonitas que incham, diferindo nos cátions trocáveis, que são predominantemente cálcio e magnésio. Segundo Souza Santos (2002), a troca do sódio por cálcio em uma bentonita sódica destrói a capacidade de inchar espontaneamente em água, e com isso, a tixotropia. Exposta à umidade atmosférica, as bentonitas cálcicas adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso, a adsorção de mais camadas de moléculas não ocorre. O inchamento é pequeno e as partículas depositam (precipitam ou floculam) rapidamente quando em dispersões aquosas. A argila sedimenta e permanece precipitada ou “floculada”, não formando géis tixotrópicos (isto é, não mais floculam espontaneamente em água).

A interpretação da tixotropia das bentonitas sódicas pode ser feita segundo o modelo de Grim (1963) citado por Souza Santos (2002). Uma montmorilonita sódica (bentonita sódica de Wyoming) é facilmente dispersa em água, originando uma suspensão ou gel tixotrópico. Quando em repouso, há um aumento gradual da viscosidade até a consolidação de um gel, que pode ser destruído, voltando ao estado líquido (sol) por agitação violenta. A razão para o caráter tixotrópico da bentonita reside na existência de uma camada espessa de água orientada (e, razoavelmente rígida) que envolve a superfície de cada lamela muito fina de montmorilonita. Os cátions Ca^{2+} ou Mg^{2+} diminuem a viscosidade por diminuïrem a espessura da camada de água rígida ligada à partícula e destroem a tixotropia.

De acordo com Farias (2005), a diferença de inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se à força de atração entre as camadas do argilomineral, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderia 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 adsorvida. A Figura 13 ilustra a diferença entre as estruturas do argilomineral contendo íons cálcio e sódio.

Figura 13 – Estrutura e hidratação da montmorilonita sódica e cálcica (Lumms e Azar, 1986 citado por Farias, 2005)

3.2 Fluidos de perfuração

3.2.1 Argilas para fluidos de perfuração de poços de petróleo

O fluido ou lama injetado nas sondas rotativas é definido por Rogers (1963) como uma “mistura de água com argila que permanece em suspensão durante tempo considerável”. De acordo com Amorim (2003), são destinadas a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo, poços tubulares e operações de sondagem.

A composição da lama de perfuração é dividida em três partes segundo Souza Santos (2002): fase líquida (água), fração coloidal e fração inerte. A fase líquida é composta apenas de água enquanto que a fração inerte compreende a areia, barinita e outros minerais densos. A fração coloidal, por sua vez, é a de maior importância, pois é dela que dependem as propriedades desejadas. De acordo com a necessidade, tais propriedades podem ser ajustadas com a introdução de bentonitas e outras argilas e/ou melhoradas por tratamento químico ou até mesmo deteriorada por contaminação.

O comportamento e as propriedades da lama dependem da dimensão e natureza das partículas da fase dispersa, da carga elétrica das partículas, quantidade de água e da natureza dos sais dissolvidos. A dispersão coloidal, além de permitir tratamentos químicos e realização de medidas elétricas para a determinação da porosidade e permeabilidade de solos perfurados, deve apresentar determinada viscosidade aparente e uma apreciável tixotropia de modo a manter em suspensão os detritos da perfuração e as partículas inertes da própria fase dispersa nas interrupções de funcionamento.

Souza Santos (2002) ainda destaca, de acordo com Stefan (1966), que a quantidade de sólido que pode ser misturada à água para tornar uma lama bombeável depende do “grau” de hidratação e solvatação das partículas sólidas e do tamanho das partículas. Se o material utilizado for totalmente coloidal, bentonita sódica, por exemplo, então 7 a 9% de sólidos serão o máximo que poderá ser tolerado sem tratamento.

O teor de sólidos é típico de cada argila e indica sua tendência à hidratação, inchamento e elevada viscosidade. Em virtude disso, a viscosidade aparente é usada como índice para troca de sódio em argilas montmoriloníticas.

3.2.2 Aditivação dos Fluidos

Mahto e Sharma (2004) ressaltam que um alto teor de argila em fluidos de perfuração implica em efeitos adversos, tais como o aumento de chance de prisão diferencial (*differential*

sticking) e altos valores de torque devido ao atrito. Em virtude disso, uma baixa concentração de bentonita é desejada para controle do teor de sólidos totais. No entanto, a baixas concentrações, a bentonita não é capaz de fornecer propriedades reológicas satisfatórias a uma boa performance de perfuração. Dessa forma, para se obter um fluido de perfuração de maior desempenho, é necessária a utilização de aditivos à formulação do fluido.

Pereira (2010) descreve que a prisão diferencial ocorre quando a ferramenta de perfuração é presa, imobilizada (sem rotação), mas com o fluido circulando normalmente. Segundo Aragoni e Neto (2011), a prisão diferencial sempre está associada a fluidos de perfuração inadequados, com teores de sólidos excessivos e densidades elevadas.

A aditivação do fluido ocorre durante a sua preparação nos tanques de lama, ou mesmo durante a operação de perfuração quando é detectada a necessidade de adequação/melhoria de suas propriedades. Cada aditivo possui uma função específica, sendo o custo do fluido de perfuração diretamente proporcional à quantidade e tipos de aditivos utilizados (Amorim et al., 2008).

Segundo Bekkour e Benchabane (2008), a utilização de aditivos orgânicos em suspensões de argilas é muito comum devido à capacidade de modificar as propriedades reológicas e coloidais. Particularmente em fluidos de perfuração nos quais a bentonita está presente em maior quantidade, a carboximetil celulose (CMC) é apropriada para aumentar a viscosidade, controlar a perda de fluido por filtração e manter as propriedades de escoamento a altas temperaturas, salinidade e pressão. Além da CMC, outros aditivos são comumente utilizados.

Amorim et al. (2007) estudaram a influência da aditivação polimérica de carboximetilcelulose (CMC) e poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) em fluidos de perfuração de argilas bentoníticas de Boa Vista – PB, consideradas de qualidade inferior, a fim de obter compósitos bentonita / polímeros para uso em perfuração em fluidos à base de água.

Segundo Caenn e Chillingar (1996), os polímeros podem ser classificados em naturais, modificados-naturais e sintéticos. As subdivisões, assim como o uso destinado de cada polímero na indústria de fluidos de perfuração são descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Utilização de polímeros em fluidos de perfuração (Baseado em Caenn e Chillingar, 1996)

		Obtenção	Função	Observações
	Amido	Manufaturados de milho ou batata	Controle de perda de fluido	Requer utilização de anti-bactericida devido à rápida degradação
Polímeros naturais	Biopolímeros ex: Goma xantana	Polissacarídeos manufaturados a partir de fermentação bacteriana	Controle das propriedades reológicas	-
	Goma guar	Polissacarídeo manufaturado a partir do endosperma de sementes de guar	Viscosificante	Reage com as rochas, tornando difícil o controle dos fluidos de perfuração
Polímeros modificados-naturais	Celulósicos ex: Carboximetilcelulose	Polímero polissacarídeo linear derivado da celulose	Controlador de perda de fluido Viscosificante	-
Polímeros sintéticos	Poliacrilato	Derivado do petróleo	Floculante Estabilizante Diluyente	-
	Poliacrilamida	Derivado do ácido acrílico	Floculante Estabilizante	-

Os compostos poliméricos possibilitam combinar as propriedades de duas ou mais matérias-primas com características diferentes, visando obter um produto com propriedades adequadas, ou seja, usufruindo dos benefícios da mistura de polímeros, é possível obter um composto que possibilite o aumento das viscosidades aparente e plástica e a diminuição do volume de filtrado.

De acordo com Hanna et al. (2006), a incorporação de aditivos poliméricos orgânicos para melhorar/otimizar o comportamento reológico dos fluidos de perfuração ocorre devido à afinidade química do polímero com a água, quando adicionados em baixas concentrações, promovendo a hidratação das cadeias poliméricas, o que implica no aumento da viscosidade do sistema e redução no volume de filtrado.

Os sais também são aditivos comuns na indústria de perfuração de poços de petróleo. A atuação dos sais é explicada por Guimarães e Rossi (2007): os sais agem como inibidores das formações ativas (formações sujeitas a interações físico-química) reduzindo o escoamento hidráulico para a formação rochosa. Isso ocorre principalmente devido à viscosidade dos seus filtrados e por estimular o escoamento de água da formação argilosa para o fluido de perfuração. Este escoamento inverso reduz a hidratação da formação e as pressões de poros da formação ao redor do poço, o que gera um aumento da tensão efetiva. Os sais mais comumente utilizados em fluidos de perfuração a base de água são os sais de cloretos: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e cloreto de cálcio (CaCl₂).

Outros produtos químicos adicionados aos fluidos utilizados nas operações de perfuração podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3 – Aditivos utilizados em fluidos de perfuração (Guimarães e Rossi, 2007)

Aditivos	Função
Soda cáustica, potassa cáustica e cal hidratada	Alcalinizantes Controladores de pH
Lignossulfatos, taninos, lignitos e fosfatos	Dispersante
Amido	Redutores de filtrado
Soda cáustica, cal e cloreto de sódio	Floculantes
Surfactantes: sabões e ácidos graxos	Emulsificar e reduzir a tensão superficial
Carbonato e bicarbonato de sódio	Removedores de cálcio e magnésio
Cloreto de potássio, sódio e cálcio	Inibidores de formações ativas
Paraformaldeído, compostos organoclorados, soda cáustica e cal	Bactericida

Os dispersantes são definidos por Farias et al. (2006) como sendo substâncias cuja principal função é dispersar os sólidos presentes nos fluidos de perfuração através da redução da atração entre as partículas de argila, tornando-as dispersas no meio líquido. Consequentemente, tem-se uma redução na viscosidade e no limite de escoamento. Já os tensoativos são substâncias que apresentam moléculas com estrutura de duas regiões de polaridade opostas: uma polar (hidrofílica), com afinidade pela água e outra apolar (hidrofóbica), com afinidade por outros solutos. Devido à presença destas duas regiões distintas em uma mesma molécula, os tensoativos agem como conciliador entre compostos sem afinidade, pela alteração da tensão superficial. Quando adicionados à água, os tensoativos são responsáveis por ligar as partículas de argila e as moléculas de água que compõem os fluidos de perfuração hidroargilosos. Podem estar presentes também produtos químicos mais específicos, como anticorrosivos e antiespumantes, dependendo da necessidade.

Os emulsionantes são adicionados para formar, manter e estabilizar emulsões. Já os agentes bactericidas controlam os processos fermentativos do fluido de perfuração devido à ação de micro-organismos.

3.2.3 Classificação dos Fluidos de Perfuração

De acordo com Darley e Gray (1988), os fluidos são classificados de acordo com o seu constituinte principal da fase contínua (ou dispersante) em: fluidos à base de água, óleo, gás

ou ar. A classificação com os subtipos listados a cada uma das classes descritas acima é apresentada por Chilingarian e Vorabutr (1983) na Figura 14. A natureza da fase dispersante e dispersa, bem como os componentes básicos e suas quantidades definem não apenas o tipo de fluido, mas também as suas características e propriedades.

Figura 14 – Classificação dos fluidos de perfuração (Adaptado de Chilingarian e Vorabutr, 1983)

A descrição e definição da classificação dos fluidos são apresentadas a seguir de acordo com Chilingarian e Vorabutr (1983).

3.2.3.1 Fluidos à base de água

A definição de um fluido à base de água considera principalmente a natureza da água e os aditivos químicos empregados no preparo do fluido. A proporção entre os componentes básicos e as interações entre eles provoca sensíveis modificações nas propriedades físicas e químicas do fluido. Consequentemente, a composição é o principal fator a considerar no controle de suas propriedades.

A água é a fase contínua e o principal componente deste tipo de fluido, podendo ser doce, dura ou salgada. A água doce, por definição, apresenta salinidade inferior a 1.000 ppm de NaCl equivalente. Do ponto de vista industrial para aplicação de fluidos de perfuração, a água doce não necessita de pré-tratamento químico por praticamente não afetar o desempenho dos aditivos empregados no preparo do fluido. A água dura tem como característica principal a presença de sais de cálcio e magnésio dissolvidos em concentração suficiente para alterar o desempenho dos aditivos químicos. A água salgada, por sua vez, possui salinidade superior a 1.000 ppm de NaCl equivalente e pode ser natural, como a água do mar, ou pode ser salgada com a adição de sais como NaCl, KCl ou CaCl₂.

A principal função da água é prover o meio de dispersão para os materiais coloidais. Estes, principalmente argilas e polímeros, controlam a viscosidade, o limite de escoamento, forças gel e volume de filtrado em valores adequados para conferir ao fluido uma boa taxa de remoção dos sólidos perfurados e capacidade de estabilização das paredes do poço. Os fatores a serem considerados na seleção da água de preparo são: disponibilidade, custo de transporte e tratamento, tipos de formações geológicas a serem perfuradas, produtos químicos que irão compor o fluido, equipamentos e técnicas a serem utilizados na avaliação das formações.

Os sólidos dispersos no meio aquoso podem ser ativos ou inertes. Os primeiros são materiais argilosos, cuja função principal é aumentar a viscosidade do fluido. A argila mais usada é a bentonita e em menor escala, a atapulgita. Já os sólidos inertes podem se originar da adição de materiais industrializados ou de detritos finos das rochas perfuradas. Os adesantes que podem ser utilizados são a calcita, hematita e a barita. Este último é o sólido inerte mais comum dentre os produtos comercializados. Existem também sólidos inertes oriundos das rochas perfuradas: areia, silte e calcário fino.

Os fluidos à base de água podem ainda ser subdivididos, de acordo com Guimarães e Rossi (2007), em não-inibidos (onde não há tratamento químico do fluido), inibidos (fluidos que passam por tratamentos físicos e/ou químicos), fluidos com baixo teor de sólidos e fluidos emulsionados em óleo.

Os fluidos não-inibidos são empregados na perfuração das camadas rochosas superficiais, compostas na maioria das vezes de sedimentos inconsolidados. Como essas rochas superficiais são praticamente inertes ao contato com água doce, pouco tratamento químico é dispensado ao fluido durante esta fase.

Os fluidos inibidos são programados para perfurar rochas de elevado grau de atividade na presença de água doce. Uma rocha é dita ativa quando interage quimicamente com a água, tornando-se plástica, expansível, dispersível ou até mesmo solúvel.

Nos fluidos inibidos, são adicionados produtos químicos, tais como eletrólitos e/ou polímeros, que possuem propriedade de retardar ou diminuir estes efeitos. Estes aditivos são conhecidos como inibidores. Os inibidores físicos são adsorvidos sobre a superfície dos materiais das rochas e impedem o contato direto com a água. Outros produtos como a cal, os cloretos de potássio, sódio e cálcio, conferem uma inibição química por reduzirem a atividade da água e podem reagir com a rocha, alterando-lhe a composição. Um exemplo típico de inibição é usado quando se perfura uma rocha salina. A rocha salina possui elevado grau de

solubilidade em água doce, entretanto, quando se emprega um fluido salgado saturado com NaCl como meio dispersante, a solubilidade fica reduzida.

Os fluidos à base de água com baixo teor de sólidos e os emulsionados com óleo são programados para situações especiais. Os primeiros são usados para aumentar a taxa de penetração da broca, reduzindo o custo total da perfuração, e os segundos têm o objetivo principal de reduzir a densidade do sistema para evitar que ocorram perdas de circulação em zonas de baixa pressão de poros ou baixa pressão de fratura.

Guimarães e Rossi (2007) ainda destacam algumas vantagens e desvantagens do uso de fluidos de perfuração à base de água, conforme indicado na Tabela 4:

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do uso de fluidos de perfuração de base aquosa (adaptado de Guimarães e Rossi, 2007)

Vantagens	Desvantagens
- Menos agressivo ao meio ambiente	- Menor estabilidade a altas temperaturas
- Facilitar a detecção de gás no poço	- Não são adequados em operações exigentes de perfuração
- Maior taxa de penetração	- Não podem ser usados onde existem argilas sensíveis à água
- Permite um maior número de perfis que podem ser executados	
- Maior facilidade no combate a perda de circulação	
- Menor custo inicial	

3.2.3.2 Fluidos à base de óleo

Os fluidos de perfuração à base de óleo possuem como fase contínua ou dispersante um óleo, geralmente composto de hidrocarbonetos líquidos. Pequenas gotículas de água ou solução aquosa constituem a fase descontínua desses fluidos. Alguns sólidos coloidais, de natureza inorgânica e/ou orgânica, podem compor a fase dispersa. Os fluidos podem ser emulsões água/óleo propriamente dita (teor de água < 10%) ou emulsão inversa (teor de água de 10 a 45%).

Devido ao alto custo inicial e grau de poluição, os fluidos à base de óleo são empregados com menor frequência que os fluidos à base de água.

As principais características dos fluidos à base de óleo são:

- Elevado grau de inibição em relação às rochas ativas;
- Baixíssima taxa de corrosão;

- Propriedades controláveis acima de 160 a 260 °C;
- Elevado grau de lubricidade;
- Amplo intervalo de variação de densidade relativa de 0,89 a 2,4;
- Baixíssima solubilidade de sais inorgânicos.

Algumas desvantagens dos fluidos à base de óleo em relação aos fluidos à base de água são:

- Menores taxas de penetração;
- Maiores graus de poluição;
- Dificuldade no combate à perda de circulação;
- Maior custo inicial.

Apesar das desvantagens apontadas, a utilização de fluidos de perfuração à base de óleo é utilizada principalmente quando a perfuração atinge altas temperaturas. De acordo com Caenn e Chilingar (1996), os fluidos de perfuração à base de água não são estáveis a temperaturas superiores a 204°C (400°F). Nesse último sistema, a bentonita é fortemente afetada a elevadas temperaturas, primeiro gelificando excessivamente e depois se tornando inerte.

Nos últimos anos, muitos progressos têm sido alcançados em relação à pesquisa de novos sistemas à base de óleo, como óleos minerais e sintéticos, menos poluentes que o óleo diesel.

3.2.3.3 Fluidos à base de ar

Perfuração a ar ou gás é um termo genérico aplicado quando o ar ou o gás, como todo ou parte, é usado como fluido circulante na perfuração rotativa.

Segundo Caenn e Chillingar (1996), algumas situações recomendam a utilização destes fluidos de baixa densidade, tais como zonas com perda de circulação severa e formações produtoras com pressão muito baixa ou grande susceptibilidade a danos. Também é utilizado na perfuração de formações muito duras como o basalto ou diabásio ou em regiões com escassez de água ou regiões glaciais com camadas espessas de gelo.

A perfuração com ar puro utiliza apenas ar comprimido ou nitrogênio como fluido, tendo aplicação limitada a formações que não produzam elevadas quantidades de água, nem

tenham hidrocarbonetos. Esta técnica pode ser aplicada em formações duras, estáveis ou fissuradas, onde o objetivo é aumentar a taxa de penetração.

A perfuração com névoa, uma mistura com água dispersa no ar, é empregada quando são encontradas formações que produzem água em quantidade suficiente para comprometer a perfuração com ar puro. Em geral, é executada em conjunto com a perfuração com ar.

A espuma é uma dispersão de gás em líquido, na qual a fase contínua é constituída por um filme delgado de uma fase líquida, estabilizada através de um tensoativo específico, denominado espumante. O emprego da espuma como fluido circulante é justificado quando se necessita de eficiência elevada de carreamento dos sólidos.

Quando se deseja perfurar a um gradiente de pressão intermediário aos fornecidos pelos fluidos convencionais e as espumas, pode-se optar pela perfuração com fluidos aerados. Esta técnica consiste em injetar ar, nitrogênio ou gás natural no fluxo contínuo do fluido de perfuração, diminuindo a densidade do sistema. A perfuração com fluido aerado é recomendada principalmente em regiões onde ocorrem perdas de circulação severas.

De acordo com Caenn e Chillingar (1996), grande parte das operações de perfuração é feita utilizando-se fluidos à base de água. Cerca de 5 a 10% dos poços perfurados utilizam fluidos à base de óleo e uma porcentagem ainda menor corresponde ao uso de fluidos à base de ar.

3.2.4 Função dos fluidos de perfuração

Segundo Darley e Gray (1988), são muitas as funções dos fluidos de perfuração. Historicamente, seu primeiro propósito era de servir como um veículo de remoção de cascalhos gerados durante a perfuração, mas atualmente, diversas aplicações são atribuídas de forma a garantir uma perfuração rápida e segura, tais como:

(1) Remoção de sólidos

De acordo com Rogers (1963), as características dos fluidos de perfuração variam de acordo com as condições a que estão submetidas, o que caracteriza a propriedade reológica do fluido: com a diminuição do movimento da broca, a força de cisalhamento torna-se menor e a viscosidade aumenta fazendo o fluido parar de circular. O sistema argila + água adquire propriedade de gel, mantendo em suspensão, tanto partículas inertes como os detritos da trituração das rochas, evitando que eles afundem no poço e engripem a broca. Quando o

fluido volta a circular, torna-se mais fino, retomando a forma líquida, a lama tixotrópica se comporta como um sol escoando normalmente e no seu movimento ascendente, transporta para a superfície as partículas trituradas de rocha do fundo do poço que está sendo perfurado. A remoção de detritos é essencial para uma boa performance de perfuração. Caso o fluido de perfuração não realize a retirada de detritos do poço de forma satisfatória, a profundidade de penetração da broca fica prejudicada, conforme ilustrado na Figura 15. Na superfície, a lama é recolhida em um tanque, onde as partículas sólidas se depositam com maior ou menor facilidade conforme a viscosidade.

Figura 15 – Influência da remoção de detritos na perfuração (Medeiros, 2011)

(2) Resfriamento e lubrificação da broca

O atrito resultante da fricção entre a broca e a rocha gera aquecimento. A presença dos fluidos de perfuração reduz o atrito através do fornecimento de lubrificação e transferência do calor gerado.

(3) Assentamento da formação rochosa exposta

Conforme mencionado anteriormente, o fluido de perfuração previne o assentamento dos cascalhos quando a circulação cessa. Quanto menor o tamanho da partícula, mais lento será a razão de assentamento, já que as partículas sólidas da lama podem aderir nas paredes do poço formando uma fina camada pouco permeável que estabiliza as formações, evitando seu desmoronamento.

Se o fluido não for tixotrópico e a densidade das partículas em suspensão for superior a da lama, o assentamento ocorrerá mesmo que lentamente se a operação demandar um

período de tempo muito longo. Se a lama de perfuração for tixotrópica, o desenvolvimento da resistência do gel (*gel strength*) tende a manter as partículas em suspensão.

(4) Minimizar os efeitos de perda por filtração

De acordo com Meeten e Sherwood (1997), uma das características desejadas dos fluidos de perfuração é a formação de uma camada pouco espessa (reboco ou torta de filtração) e de baixa permeabilidade nas paredes do poço, evitando, assim, perda de fluido para a formação rochosa.

(5) Controle de pressão

Outra atribuição importante destacada por Rogers (1963) dos fluidos de perfuração é o controle das pressões das formações rochosas.

Os fluidos encontrados nas formações rochosas se encontram sob grande pressão, sendo essa, dependente da profundidade. Em virtude disso, as lamas de perfuração devem possuir densidade suficiente para contrabalancear a pressão exercida pelas formações rochosas e pelo petróleo ou gás, de modo a evitar o influxo desses fluidos existentes nas rochas. Esse contrabalanceamento é possível graças a agentes de ponderação que podem ser acrescentados ao fluido de perfuração para atender às condições do poço. Esses agentes agem de forma a aumentar a densidade da lama e, com isso, aumentar a pressão exercida sobre as paredes do poço.

Segundo Calçada et al. (2009), caso a pressão no poço seja maior que a pressão nos poros do reservatório, o fluido de circulação penetra na formação rochosa. Caso a formação seja permeável e a pressão do poço menor que a pressão nos poros no reservatório, ocorrerá invasão em direção ao poço. Se o influxo for controlável, o poço encontra-se em estado denominado *kick*, caso contrário, ocorre a erupção do poço (*blowout*).

De acordo com Duarte (2004), a invasão do fluido de perfuração por gradiente hidráulico ou difusão pelos poros do folhelho (rochas sedimentares argilosas) resulta em expansão ou em uma variação da pressão nos poros na região ao redor do poço, além da alteração da composição do fluido. Como consequência, o folhelho pode sofrer inchamento devido à expansão, conforme observado na Figura 16, e com um aumento da pressão dos poros, a tensão efetiva pode ser fortemente reduzida e propiciar a ruptura por compressão ou por tração, devido à geração de tensões radiais.

FJÆR et al. (2008) classificam a ruptura por compressão aquela resultante da diminuição das paredes do poço ou ao desmoronamento das paredes, conforme o comportamento dúctil ou frágil das rochas perfuradas. Já a ruptura por tração é provocada devido ao peso excessivo do fluido de perfuração em comparação à tração da rocha, acarretando na invasão do fluido de perfuração. Com isso, tem-se o aumento das pressões dos poros (p_w) que é transmitida para a formação rochosa. Dependendo das tensões atuantes, pode-se resultar em instabilidade ou colapso da formação. A Figura 17 ilustra os dois tipos de rupturas.

Figura 16 – Expansão do folhelho devido à tensão de inchamento durante a perfuração (Duarte, 2004)

Figura 17 – Tipos de ruptura ao redor de poços (FJÆR et al., 2008)

3.2.5 Propriedades dos fluidos de perfuração

De acordo com Thomas et al. (2001), as propriedades de controle dos fluidos podem ser físicas ou químicas. As propriedades físicas são mais genéricas e são medidas em qualquer

tipo de fluido, enquanto que as químicas são mais específicas e determinadas para distinguir certos tipos de fluidos.

As propriedades físicas mais importantes e frequentemente medidas nas sondas são a densidade, os parâmetros reológicos, as forças gel (inicial e final), os parâmetros de filtração e o teor de sólidos. Outras propriedades físicas de menor uso são a resistividade elétrica, o índice de lubricidade e a estabilidade elétrica.

Ainda segundo os autores, outras propriedades químicas são também determinadas com certa frequência em laboratório, principalmente as associadas ao aspecto da reologia e corrosão.

3.2.5.1 Filtração

A capacidade do fluido de perfuração em formar uma camada de partículas sólidas e úmidas, denominada reboco, sobre as rochas permeáveis expostas pela broca é de fundamental importância para o sucesso da perfuração e completação do poço. Para formar o reboco, deve haver o influxo de fase líquida do fundo do poço para a formação. Esse processo é conhecido como filtração (Chilingarian e Vorabutr, 1983). A formação da torta de filtração é ilustrada na Figura 18.

Figura 18 – Formação da torta de filtração (Catarina, 2011)

É essencial que o fluido tenha uma fração razoável de partículas com dimensões ligeiramente menores que as dimensões dos poros das rochas expostas. Caso contrário, podem ocorrer perdas expressivas de fluido de perfuração pelo processo de perfuração. De acordo com Benna et al. (2001), se a torta é impermeável, sua espessura irá aumentar, o que implica

no decréscimo do diâmetro do poço, e no aumento da pressão do mesmo e, conseqüentemente, a perfuração ficará prejudicada. Souza Santos (2002) destaca que uma perda excessiva de água livre torna o sistema água + argila não só mais viscoso como também mais pobre em partículas coloidais. Isso acumularia as partículas na parede do poço e diminuiria o espaço de circulação entre a haste e as paredes, dificultando as manobras de perfuração. Quando existem partículas sólidas com dimensões adequadas, ou seja, quando a permeabilidade é adequada, a obstrução dos poros é rápida e somente a fase líquida do fluido, o filtrado, invade a rocha. É o caso de polímeros formadores de película, como a CMC, que são adicionados à argila para diminuir a porosidade das paredes do poço, deixando passar pouca água e constituindo um reboco fino.

O filtrado e a espessura de reboco são dois parâmetros medidos rotineiramente para definir o comportamento do fluido quanto à filtração.

3.2.5.2 Teor de Sólidos

De acordo com Chilingarian e Vorabutr (1983), o teor de sólidos, cujo valor deve ser mantido o mínimo possível, é uma propriedade que deve ser controlada com rigor. Seu valor é diretamente proporcional a várias outras propriedades, tais como densidade, viscosidade e força géis. Quanto maior seu valor, aumenta-se a fricção entre as partículas e maior a probabilidade de ocorrência de problemas como o desgaste dos equipamentos de circulação, ruptura das formações devido à elevação das pressões de bombeio ou hidrostática, prisão da coluna e redução da taxa de penetração.

Ainda segundo os autores, pode-se realizar um tratamento do fluido no sentido de reduzir o teor de sólidos. Tal tratamento pode ser preventivo ou corretivo. O primeiro consiste em inibir o fluido, física ou quimicamente, evitando-se a dispersão dos sólidos perfurados. Já no método corretivo, pode-se utilizar equipamentos extratores de sólidos, como tanques de decantação, peneiras, hidrociclones e centrifugadores, ou diluir a suspensão.

3.2.5.3 Determinação do pH

A determinação do pH é de grande importância por estar associada aos fenômenos de floculação, além de auxiliar na obtenção de informações sobre a capacidade de o fluido em promover a corrosão dos equipamentos. Segundo Guimarães e Rossi (2007), durante as perfurações, o pH das lamas em circulação deve ser mantido entre 6,5 e 9,0.

3.2.5.4 Determinação da densidade

De acordo com Chilingarian e Vorabutr (1983), os limites de variação de densidade dos fluidos para perfurar determinada fase são definidos pela pressão dos poros (pressão atuante no fluido que se encontra no espaço poroso da rocha) como limite mínimo e pela pressão de fratura (pressão para a qual a rocha se rompe) como limite máximo, das formações expostas. Segundo os autores, a densidade relativa dos sólidos perfurados deve ser em torno de 6,0 g/cm³. Para o controle da densidade do fluido, é adicionada barinita (BaSO₄), que possui densidade de 4,25 g/cm³ quando se deseja aumentar a densidade do fluido. Para a sua redução, em casos de fluidos à base de água, dilui-se com água (densidade 1,00 g/cm³) ou óleo diesel (densidade 0,82 g/cm³), se o fluido for à base de óleo.

3.3 Carboximetilcelulose (CMC)

A Carboximetilcelulose (CMC) é um éter de celulose obtido da reação da celulose com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) produzindo-se a alcali-celulose. Esse produto, por sua vez, é reagido com monocloroacetato de sódio (ClCH₂-COONa), e através da reação de substituição parcial de grupos hidroxilas da glicose pelo grupo carboximetil (CH₂-COOH), tem-se a carboximetilcelulose sódica, o que atribui à tal celulose modificada qualidades de solubilidade e viscosidade em solução, facilitando a hidratação da molécula.

De acordo com Ullmann's (1986), grande parte das soluções de CMC apresentam comportamento altamente pseudoplástico, mas podem se comportar como fluidos tixotrópicos dependendo de sua concentração na solução e peso molecular. Darley e Gray (1988) destacam que o uso de CMC de baixo peso molecular é voltado para reduzir a filtração dos fluidos de perfuração com alto teor de sólidos. Quando a quantidade de sólidos for razoável, se utilizam as de médio peso molecular. Segundo os autores, a eficácia nas propriedades de redução do volume de filtrado e aumento de viscosidade diminuem com o aumento da concentração de sal adicionado à solução. As suspensões de CMC possuem alta viscosidade aparente a baixas taxas de deformação, sendo que essa viscosidade diminui com o aumento da temperatura, por exemplo, a viscosidade a 150°C é aproximadamente 10% do valor a 27°C. Em temperaturas acima de 150°C, se inicia a degradação térmica.

Graham e Johnson (1991) destacam que alguns polímeros podem se dissociar em água. São os chamados polieletrólitos, podendo ser catiônicos, aniônicos ou neutros. A carboximetilcelulose possui cargas negativas distribuídas ao longo de sua cadeia. Isso ocorre

devido à dissociação do grupo carboximetil ($-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$), liberando o íon de sódio, e tornando a superfície do polímero carregada negativamente e livre para hidratar-se. Dessa forma, as moléculas de água são adsorvidas pelas cadeias do polímero, que adquirem uma configuração alongada e elevam a viscosidade do sistema.

Ainda segundo os autores, quando uma mistura de polímero e argila é hidratada, ambos os componentes começam a inchar, as carboxilas ao longo da cadeia polimérica são repelidas pela superfície negativa das argilas, sendo absorvidas pela aresta (*edge*) das mesmas. Esse processo neutraliza a superfície da argila e previne a formação de aglomerados. Com a incorporação do polímero na estrutura da argila ao mesmo tempo em que ambas as estruturas se hidratam, tem-se uma maior superfície e, conseqüentemente, maior é o inchaço. Após essa alteração na estrutura, a mistura consiste em colóides de carga negativa que se repelem. A Figura 19 mostra uma esquematização da interação entre polímero e partícula de argila.

Figura 19 – Esquematização de (a) hidratação da argila e (b) adsorção do polímero (Inyang e Bae, 2005 citado por Barbosa, 2006)

Dentre as aplicações da CMC, Bekkour e Benchabane (2008) destacam a utilização em indústrias farmacêuticas e cosméticas, como em cremes, loções, na formulação de pasta de dentes devido às propriedades de viscosificante e estabilizante. A CMC também é utilizada na indústria têxtil como agente de revestimento em resinas de emulsões de tintas e adesivos. Em

fluidos de perfuração, o uso da CMC é apropriado por aumentar a viscosidade, controlar a perda por filtração e manter adequadas as propriedades de escoamento a altas temperaturas, salinidade e pressão.

3.4 Prospecção de petróleo e perfuração do poço

Através do estudo e análise de dados geológicos e geofísicos das bacias sedimentares, pode-se chegar à descoberta de uma jazida de petróleo. Somente após exaustivo prognóstico do comportamento das diversas camadas do subsolo, é decidida a perfuração de um poço, etapa mais exigente em termos de investimentos em todo processo de prospecção.

De acordo com Thomas et al. (2001), a perfuração de poços consiste em um conjunto de operações e atividades necessárias para atravessar as formações geológicas a fim de se conseguir a prospecção do hidrocarboneto.

Segundo Halliburton (1997), existem dois tipos de sistemas de produção: a *offshore* e a *onshore*. O primeiro corresponde à produção no mar e possui custos elevados, já o segundo, à produção em terra e possui custos menores e engenharia menos complexa em relação à exploração submarina.

Ainda de acordo com o autor, a perfuração de poços é realizada por sondas de perfuração e podem ser divididas nos seguintes sistemas: sistema de sustentação de cargas, movimentação de cargas, de rotação, circulação de fluidos, monitoramento, segurança de superfície e geração de energia. A Figura 20 ilustra o esquema de perfuração rotativa.

Figura 20 – Esquema de perfuração rotativa (Halliburton, 1997)

3.4.1 Sistema de sustentação de cargas

A coluna de perfuração é composta pela junção de vários tubos de perfuração de peso elevado, tendo em sua extremidade a broca. A função do sistema de sustentação de cargas é suportar e transferir todas as cargas a serem içadas durante a perfuração.

3.4.2 Sistema de movimentação de cargas

O sistema de movimentação de cargas consiste em um conjunto de tubos de perfuração e demais acessórios necessários, como o guincho e cabos de aço. Sua função é permitir a movimentação de cargas através do movimento vertical e controle de sua velocidade e torque em cada manobra. A Figura 21 ilustra resumidamente o sistema.

Figura 21 – Esquema do sistema de movimentação de cargas (Halliburton, 1997)

3.4.3 Sistema de rotação

O sistema de rotação permite o movimento giratório da broca e pode assumir diferentes formas: no método convencional, utiliza-se uma mesa rotativa, caso contrário, o *top drive*. Nessa última configuração, pode-se acoplar um motor à Catarina que consiste em um conjunto de polias móveis sustentada pelo cabo de perfuração que passa entre suas polias. Ela permite um movimento vertical ao longo da torre e é responsável por sustentar diretamente os tubos a serem descidos no poço.

Apesar das vantagens da utilização do *Top Drive* sobre a mesa rotativa, permitindo taxas diárias de retirada de petróleo mais elevadas, o custo é a principal causa da utilização da mesa rotativa: ainda de acordo com o autor (Halliburton, 1997), uma sonda de perfuração

terrestre utilizando a mesa rotativa pode custar em torno de US\$15.000/dia enquanto que uma sonda *Top Drive*, US\$30.000/dia.

Os principais equipamentos que constituem o sistema de rotação são:

Mesa Rotativa: equipamento responsável por gerar o movimento rotativo, transmitindo-o à coluna de perfuração. A mesa é fixa na plataforma e possui um centro giratório, onde é acoplado o Kelly.

Kelly: responsável por transmitir a rotação da mesa rotativa à coluna de perfuração.

Swivel: também conhecida como cabeça de injeção, pelo qual é injetado o fluido de perfuração para dentro do poço, no interior da coluna. Está ligado diretamente ao Kelly em sua parte inferior, sendo, portanto, responsável pela ligação entre os elementos girantes (tubo Kelly) e os elementos não girantes (Catarina).

3.4.4 Sistema de Circulação de Fluidos

De acordo com Thomas et al. (2001), durante a perfuração é necessária a concentração de grande quantidade de energia na broca para cortar diversas formações rochosas. Esta energia em forma de rotação e peso aplicados sobre uma broca existente na extremidade de uma coluna de perfuração, a qual consiste basicamente de comandos (tubos de paredes espessas) e tubos de perfuração (tubos de paredes finas), é transferida às rochas para promover sua ruptura e desagregação em forma de pequenas lascas, ou cascalhos, que são continuamente removidos do fundo do poço e carregados até a superfície pelo escoamento de fluido de perfuração.

O fluido é injetado por bombas para o interior da coluna de perfuração através da cabeça de injeção, ou *swivel*. Como o *swivel* está conectado ao *Kelly*, o fluido de perfuração entra na coluna de perfuração e passa a se deslocar em seu interior, saindo pela broca e retorna à superfície pelo espaço existente entre o poço perfurado e a coluna de perfuração. Ao atingir determinada profundidade, a coluna de perfuração é retirada do poço e uma coluna de revestimento de aço, de diâmetro inferior ao da broca, é descida no poço. O espaço anular entre os tubos de revestimento e as paredes do poço é cimentado com a finalidade de isolar as rochas atravessadas, permitindo então o avanço da perfuração com segurança. Após a operação de cimentação, a coluna de perfuração é novamente descida no poço, tendo em sua extremidade uma nova broca de diâmetro menor do que a do revestimento para o

prosseguimento da perfuração. Do exposto, percebe-se que um poço é perfurado em diversas fases, caracterizadas pelos diferentes diâmetros das brocas.

A composição do líquido que sobe à plataforma consiste em petróleo cru, gás natural, sedimentos e água. Grande parte do trabalho de refino do petróleo ocorre em terra, mas há casos em que as empresas petroleiras utilizam navios-tanques modificados para tratar e armazenar petróleo em alto mar. O processo remove as substâncias indesejadas do petróleo antes do refino.

3.4.5 Sistema de segurança do poço

De acordo com Thomas (2001), existe um sistema de segurança constituído dos Equipamentos de Segurança de Cabeça de Poço (ESPC) e de equipamentos complementares que possibilitam o fechamento e controle do poço. O mais importante deles é o *Blowout Preventer*, que consiste em um conjunto de válvulas que permite o fechamento do poço.

Os preventores são acionados sempre que houver ocorrência de um *kick* (escoamento indesejável de fluido contido numa formação para dentro do poço). Se este fluxo não for controlado eficientemente, poderá se transformar num *blowout*, ou seja, poço fluindo totalmente sem controle, e criar sérias consequências, tais como danos aos equipamentos da sonda, acidentes pessoais, perda parcial ou total do reservatório e dano ao meio ambiente.

Em 20 de abril de 2010, ocorreu um acidente na plataforma de perfuração Deepwater Horizon devido à perda do controle do poço causando um *blowout*. De acordo com a BP (British Petroleum), proprietária do poço, o acidente ocorreu devido a uma falha no BOP (blowout preventer), uma grande estrutura com um mecanismo de segurança de 16 metros de altura que sela a passagem dos gases em caso de emergência.

Ao longo de meses, 4,9 milhões de barris de óleo negro jorraram do fundo do Atlântico, fazendo a maré negra atingir todos os estados americanos banhados pelo Golfo do México. O óleo chegou ao delta do Rio Mississippi e as áreas de conservação dos pântanos da Louisiana foram atingidas, assim com as praias da Flórida, Alabama e Nova Orleans.

Após o acidente no Golfo do México, a preocupação das empresas no sentido de prevenção aumentou significativamente. De acordo com Veloso (2011), grandes empresas como BP, ExxonMobil e Shell criaram uma companhia para lidar exclusivamente com a resposta a desastres, que fornecerá equipamentos para eventuais operações “tapa-buraco”, além da utilização de avançados simuladores para inserir pesquisadores no ambiente que será perfurado no futuro próximo.

3.5 Completação

Thomas et al. (2001) destacam que, ao final da perfuração de um poço, é necessário deixá-lo em condições de operar de forma segura e econômica, durante toda sua vida produtiva. Ao conjunto de operações destinadas a equipar o poço para produzir óleo ou gás (ou ainda injetar fluidos nos reservatórios) denomina-se *completação*.

Quanto aos aspectos técnico e operacional, deve-se buscar otimizar a vazão de produção (ou de injeção) e tornar a *completação* a mais permanente possível, ou seja, aquela que minimize a necessidade de intervenções futuras para a manutenção do poço, as chamadas operações de *workover*.

A *completação* possui reflexos em toda a vida produtiva do poço e envolve altos custos, portanto, faz-se necessário um planejamento criterioso das operações e uma análise econômica cuidadosa.

3.6 Reologia

Segundo Brodkey (1967), a reologia é o estudo do comportamento mecânico (escoamento da matéria) e da deformação de corpos devido à ação de tensões, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo.

3.6.1 Deformação e gradiente de velocidade

De acordo com Bennet e Meyers (1982), distingue-se um fluido de um sólido, quando se considera a viscosidade, pelo comportamento quando submetidos à força aplicada. Enquanto um sólido elástico sofre uma deformação proporcional à força aplicada, um fluido, em condições semelhantes, continua a deformar, isto é, escoar, com uma velocidade que aumenta com o aumento da intensidade da força. A Figura 22 ilustra um fluido contido entre duas placas planas paralelas, de área A , separadas por uma distância y . Uma força $\vec{F}$ é aplicada na parte superior, de modo a movimentar a placa a uma velocidade $\vec{u}$ constante em relação à placa inferior, que é mantida fixa.

Figura 22 – Força de cisalhamento aplicada sobre um fluido

A força $\vec{F}$ origina uma força de mesma intensidade, porém em sentido contrário denominada força de cisalhamento τ , que existe devido às forças de coesão do fluido com as paredes da placa e entre as camadas de fluido. A resistência ao escoamento (força por unidade de área cisalhante) pode ser expressa por:

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (4)$$

onde: $\tau = \text{Força} / \text{Área}$: tensão de cisalhamento

A força de cisalhamento origina um gradiente de velocidade $\partial u_x / \partial y$ entre as placas chamado de taxa de deformação, descrita pela eq. (5). Esse gradiente de velocidade também é chamado de taxa de deformação.

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dy} \quad (5)$$

onde: $\dot{\gamma}$: taxa de deformação, s^{-1}

3.6.2 Parâmetros reológicos

Segundo Thomas et al. (2001), no campo da perfuração, as principais propriedades reológicas de interesse, que se encontram vinculadas ao desempenho do fluido são: índice de fluxo (comportamento), índice de consistência, viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel.

A relação entre a tensão de cisalhamento τ e a taxa de deformação $\dot{\gamma}$, no caso de um fluido newtoniano, pode ser expressa pela eq. (6), para a situação ilustrada na Figura 22. A constante de proporcionalidade η desta equação é denominada viscosidade.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (6)$$

Em algumas situações, é conveniente utilizar a viscosidade cinemática que é definida como sendo o coeficiente de viscosidade dividido pela massa específica do líquido, $\nu = \eta / \rho$.

3.6.3 Classificação reológica

A partir da análise da relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento, os fluidos podem ser classificados em fluidos newtonianos e não newtonianos.

3.6.3.1 Fluidos Newtonianos

Segundo a Lei de Newton da Viscosidade, a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente local de velocidade é definida através de uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido, conforme indica a eq. (7). Todos os fluidos que seguem este comportamento são denominados fluidos newtonianos.

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{\partial u_x}{\partial y}, \quad (7)$$

onde:

τ_{xy} – tensão de cisalhamento na direção x , N/m²;

$\partial u_x / \partial y$ – gradiente de velocidade ou taxa de deformação, s⁻¹;

μ – viscosidade, Pa.s

A Figura 23 ilustra o comportamento de um fluido Newtoniano relacionando a viscosidade e tensão de cisalhamento com a taxa de deformação à pressão e temperaturas constantes:

Figura 23 – Curvas de (a) viscosidade e (b) de fluxo de fluidos Newtonianos

A viscosidade única e absoluta é somente influenciada pela temperatura e pressão. Esta classe abrange todos os gases e líquidos não poliméricos e homogêneos. Exemplo: ar, água, leite, soluções de sacarose, mel e óleos vegetais.

3.6.3.2 Fluidos não Newtonianos

No caso de fluidos não newtonianos, a relação entre a tensão de cisalhamento τ e taxa de deformação $\dot{\gamma}$ não é constante mesmo em escoamento laminar a temperatura e pressão constantes. Define-se uma viscosidade aparente que varia com a magnitude da taxa de deformação $\dot{\gamma}$. Qualquer fluido não newtoniano pode ser definido pela relação:

$$\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (8)$$

sendo μ_a a viscosidade aparente válida para uma determinada taxa de deformação.

O comportamento não newtoniano é muitas vezes verificado no caso de sistemas coloidais. De acordo com Lessa (2008), as principais causas desse comportamento são a formação de uma estrutura organizada do sistema e através da orientação de partículas assimétricas na direção do escoamento provocadas pelo gradiente de velocidade.

Além disso, os fluidos não newtonianos ainda podem ser classificados em: viscoelásticos, dependentes e independentes do tempo, conforme pode ser visto na Figura 24.

Figura 24 – Classificação dos fluidos segundo seu comportamento reológico (Baseada em Brodkey, 1967)

3.7.3.2a – Fluidos não Newtonianos independentes do tempo

São aqueles cujas propriedades reológicas independem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento. São ainda divididos em duas classes, os pseudoplásticos (*shear thinning*) e dilatantes (*shear thickening*):

A) Sem tensão inicial – Não necessitam de uma tensão de cisalhamento inicial para começarem a escoar e compreendem a maior parte dos fluidos não newtonianos. Dentro dessa classe, destacam-se:

- Pseudoplásticos

Geralmente são misturas contendo substâncias que, em repouso, apresentam suas moléculas em um estado desordenado, e em elevadas velocidades de cisalhamento, as moléculas ficam aproximadamente alinhadas, diminuindo a viscosidade aparente. E quanto maior essa força, maior será a ordenação e, conseqüentemente, menor será a viscosidade aparente, conforme ilustra a Figura 25:

Figura 25 – Curvas de (a) viscosidade e (b) de fluxo de fluidos pseudoplásticos

O comportamento do fluido pode ser descrito pelo Modelo de Ostwald-de-Waele ou Modelo de Power Law, representado pela eq. (9):

$$\tau_{yx} = -K \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right)^n \quad (9)$$

onde:

K – índice de consistência do fluido. Indica o grau de resistência do fluido ao escoamento: quanto maior o valor de K , maior a sua resistência ao escoamento e, portanto, maior a sua viscosidade aparente.

n – índice de fluxo, corresponde à inclinação da curva $\ln \tau \times \partial u_x / \partial y$, neste caso, menor que 1. (A inclinação da curva só atinge o valor da unidade para taxas de deformação muito baixas ou muito altas, e o fluido se torna mais newtoniano). Nesses casos, os fluidos apresentam decréscimo acentuado de viscosidade quando a taxa de deformação é aumentada. Esse afinamento se manifesta reversivelmente e é devido ao fato de os sistemas pseudoplásticos possuírem partículas dispersas com formas irregulares, tais como filamentos, placas planares e gotas. No caso das argilas, as partículas dispersas argilosas e poliméricas apresentam ainda uma alta tendência à interação coulômbica e/ou estática, em repouso. Esses materiais mantêm certa ordem interna irregular, sendo caracterizados, portanto, por uma alta resistência interna contra o escoamento, ou seja, alta viscosidade. Com o aumento da taxa de deformação, muitas partículas dispersas alinham-se na direção do fluxo, o que facilita o deslizamento, reduzindo a viscosidade. No caso de partículas esféricas, essas podem se deformar, diminuindo o diâmetro em uma determinada direção, ortogonal ao fluxo, facilitando o escoamento através de tubos e estreitamentos (Machado, 2002).

Exemplos: polpa de frutas, caldos de fermentação, melaço de cana.

- Dilatantes

São substâncias que apresentam um aumento de viscosidade aparente com a tensão de cisalhamento e possuem a inclinação maior que a unidade ($n > 1$). De acordo com Bennett e Meyers (1982), um fluido dilatante é imaginado como contendo somente líquido suficiente para encher os espaços vazios entre as partículas em repouso ou submetidas a velocidades de cisalhamento muito baixas. Para esses casos, o fluido é quase newtoniano. Como as partículas se movem umas sobre as outras rapidamente, elas necessitam de mais espaço e o fluido como um todo dilata. Como não existe líquido suficiente para preencher os espaços vazios maiores, a viscosidade aparente aumenta, conforme indica a Figura 26:

Figura 26 – Curvas de (a) viscosidade e (b) de fluxo de fluidos dilatantes

Também podem ser representados pelo Modelo de Ostwald-de-Waele ou Modelo de Power Law (equação 9). No entanto, para este caso, o valor de n é maior que a unidade.

Exemplos: suspensões de amido, soluções de farinha de milho e açúcar, suspensões de silicato de potássio e areia.

B) Com tensão inicial – são os que necessitam de uma tensão de cisalhamento inicial para começarem a escoar. Dentre os fluidos desta classe, encontram-se os fluidos plásticos de Bingham e de Herschel-Bulkley.

– **Modelos reológicos**

A descrição do comportamento reológico dos materiais é feita através de modelos que relacionam a dependência da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação. Dentre os modelos matemáticos existentes, alguns dos mais aplicados para sistemas de fluidos de perfuração são: Plástico de Bingham, Herschel-Bulkley, Casson e Ostwald-de-Waele (Lei de Potência).

(i) Plásticos de Bingham

Estes tipos de fluidos requerem a aplicação de uma tensão de cisalhamento mínima inicial, denominado de limite de escoamento, para que haja alguma deformação cisalhante. Este comportamento é descrito pela eq. (10):

$$\begin{aligned} \tau_{yx} &= \pm \tau_L - \mu_p \frac{\partial u_x}{\partial y}, \text{ para } |\tau_{yx}| > |\tau_L| \\ \frac{\partial u_x}{\partial y} &= 0, \text{ para } |\tau_{yx}| < |\tau_L| \end{aligned} \quad (10)$$

onde: τ_L : tensão de cisalhamento inicial, N/m².

μ_p : viscosidade plástica, constante análoga à viscosidade de fluidos newtonianos, Pa.s.

Para $|\tau_{yx}| < |\tau_L|$ o fluido se comporta como sólido e, em princípio só escoaria na forma de fluxo pistonado. Como exemplo desse tipo de fluido, pode-se destacar o ketchup, pasta de dentes e a margarina. A Figura 27 ilustra o comportamento de um fluido plástico de Bingham:

Figura 27 – Curvas de (a) viscosidade e (b) de fluxo de fluidos plásticos de Bingham

(ii) Herschel-Bulkley

Também conhecido como fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado. Este tipo de fluido também necessita de uma tensão inicial para começar a escoar. Entretanto, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é linear. Esta relação depende do expoente adimensional n , característico para cada fluido e depende de três parâmetros reológicos: o limite de escoamento τ_0 , índice de fluxo n e o índice de consistência K .

$$\tau_{yx} = K \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right)^n + \tau_0, \text{ para } |\tau_{yx}| > |\tau_0|$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial y} = 0, \text{ para } |\tau_{yx}| < |\tau_0|$$
(11)

Sob aspecto reológico, Machado (2002) exemplifica que fluidos plásticos são dispersões que, em repouso, podem formar uma rede estruturada interpartículas ou intermoléculas, devido às forças de atração polares e/ou de Van der Waals. Essas forças restringem a mudança posicional de um elemento de volume e confere ao sistema uma estrutura semi-sólida de alta viscosidade. Quando a força externa aplicada sobre o sistema é menor que a força equivalente que forma a rede, ocorre apenas uma deformação elástica no sistema. Caso contrário, a rede se desfaz e provoca uma mudança irreversível em um elemento de volume. A tensão que ultrapassa esse volume é denominada “limite de escoamento real”, τ_0 .

São exemplos desse tipo de fluido: pasta de dente, graxa e pasta de cimento.

(iii) Modelo de Casson

É comumente utilizado para descrever o comportamento de substâncias como sangue, iogurte e purê de tomate ou quando se deseja estudar a viscosidade de fluidos escoando através de orifícios ou por jatos de broca. Este modelo é descrito pela eq. (12):

$$|\tau_{yx}|^{1/2} = \pm |\tau_0|^{1/2} + \left(\mu_\infty \left| \frac{du_x}{dy} \right|^n \right)^{1/2}, \text{ para } |\tau_{yx}| > |\tau_0|$$

$$\frac{du_x}{dy} = 0, \text{ para } |\tau_{yx}| \leq |\tau_0|$$
(12)

onde μ_∞ – viscosidade limite para altas taxas de cisalhamento, Pa.s.

τ_0 – limite de escoamento, N/m².

(iv) Modelo de Ostwald-de-Waele ou Modelo de Power Law (Potência)

Esse tipo de modelo, já tratado anteriormente, se reduz à lei da viscosidade de Newton quando $n=1$ e $K = \mu$. Dessa forma, o desvio de “n” da unidade indica o grau de desvio do comportamento newtoniano, sendo que, se $n < 1$ o comportamento é pseudoplástico e, se $n > 1$, dilatante.

A Figura 28 ilustra o comportamento reológico do fluido newtoniano e dos fluidos não newtonianos independentes do tempo.

Figura 28 – Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento (Baseado em Skelland, 1967)

3.3.3.2b – Fluidos não Newtonianos dependentes do tempo

Segundo Bennett e Meyers (1982), para os fluidos que possuem este tipo de comportamento, a tensão de cisalhamento é uma função do tempo para a velocidade de cisalhamento constante.

A) Tixotrópicos

A tixotropia é o fenômeno da diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma taxa de deformação constante. Como na pseudoplasticidade, a diminuição da viscosidade aparente com o tempo é também devido à quebra de uma estrutura organizada no fluido.

Segundo Machado (2002), muitas dispersões não apenas apresentam um potencial de orientação das partículas com o repouso, como também uma dependência da interação interpartículas com o tempo. A geração de uma estrutura tridimensional, denominada gel, suportada por ligações iônicas e pontes de hidrogênio, é a responsável pela elevação da viscosidade do fluido tixotrópico, em repouso ou a baixas taxas de cisalhamento. Esta estrutura pode ser facilmente rompida, uma vez que essas ligações atrativas são fracas. Na indústria do petróleo, as dispersões aquosas de bentonita são um exemplo, pois aumentam de tensão cisalhante quando são deixados em repouso dando lugar à formação de um gel. Porém, elas recuperam sua fluidez, retornando ao estado sol, quando submetidas a condições dinâmicas, caracterizando a tixotropia como um fenômeno isotérmico e reversível. Suspensões coloidais de óxido de ferro III, de alumina e algumas argilas, que formam sistemas fracamente gelificados, também apresentam tixotropia. A Figura 29 ilustra o comportamento de um fluido tixotrópico:

Figura 29 – Curvas de (a) viscosidade e (b) de fluxo de fluidos tixotrópicos (Baseado em Skelland, 1967)

Exemplos: suspensões concentradas, emulsões, soluções proteicas, petróleo cru, tintas, ketchup.

Na Figura 29, observa-se que as curvas não se sobrepõem. Este fenômeno é conhecido por histerese. A área entre as duas curvas define a magnitude da tixotropia do fluido. Se as curvas forem coincidentes, a tixotropia é nula e o fluido é dito não-tixotrópico.

O tempo necessário para a formação do estado gel depende da natureza do fluido tixotrópico e da temperatura e essa estrutura pode se desfazer em poucos segundos ou minutos, mas a sua completa formação pode, algumas vezes, levar horas.

De acordo com Machado (2002), após um tempo em repouso, a tensão mínima necessária para provocar o escoamento do fluido é superior ao limite de escoamento real. A diferença entre esses dois valores é denominada força gel, que representa a força resistiva desenvolvida pela formação do estado gel durante o repouso.

Segundo Darley e Gray (1988), 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 escoamento. A força gel final mede a resistência do fluido para reiniciar o escoamento quando este fica certo tempo em repouso. Machado (2002) destaca que a medida da força gel inicial é menor, pois a leitura é feita no momento em que houve a parada de circulação e o fluido ainda não se agregou suficientemente para formar um gel rígido. Sendo assim, a força necessária para quebrar esse gel ao submetê-lo novamente ao cisalhamento não é tão grande, enquanto que para o gel final, do tempo da parada de circulação até submeter o fluido novamente à circulação, é um pouco maior, o que possibilita a agregação das partículas possibilitando a formação de um gel mais rígido, ou seja, mais difícil de quebrar. A diferença entre elas indica o grau de tixotropia do fluido. Os valores de forças gel determinados em testes de campo são usualmente denominados como força gel inicial, que seria uma medida de reologia feita no momento exato da parada de circulação e a força gel final, que é a medida feita após um tempo da parada de circulação.

B) Reopéticos

Apresentam um comportamento inverso ao dos tixotrópicos: a viscosidade aparente destes fluidos aumenta com o tempo de aplicação da tensão, retornando à viscosidade inicial quando a força cessa, conforme ilustra a Figura 30:

Figura 30 – Curvas de viscosidade (a) e de fluxo (b) de fluidos reopéticos (Skelland, 1967)

A Figura 31 ilustra o comportamento reológico de fluidos não newtonianos de propriedades dependentes do tempo de cisalhamento:

Figura 31 – Curvas de escoamento de fluidos não newtonianos de propriedades dependentes do tempo de cisalhamento (Skelland, 1967)

3.3.3.2c – Viscoelásticos

São fluidos que possuem características de líquidos viscosos com propriedades elásticas (Modelo de Maxwell) ou sólidos com propriedades viscosas (Modelo de Kelvin-Voigt), ou seja, são materiais que possuem propriedades elásticas e viscosas acopladas. De acordo com Bennett e Meyers (1982), estas substâncias possuem resistência à deformação proporcional ao efeito usual, viscoso, acrescido de um efeito adicional, elástico, que é função do tempo. Quando a velocidade de deslocamento de um fluido viscoelástico é repentinamente aumentada, há um tempo de relaxação no qual a tensão varia do seu valor original até um novo valor, em regime estacionário. Um modelo que descreve este tipo de comportamento é o Modelo de Maxwell:

$$\tau_{ij} + t_0 \frac{\partial \tau_y}{\partial t} = -\mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (13)$$

onde: $t_0 = \mu/G$ – tempo característico do fluido em estudo, s.

G – módulo de rigidez cisalhante do fluido. Esse módulo é uma medida da resistência do material contra a distorção cisalhante e seu valor é igual à inclinação da curva da tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação na região elástica e é dado em N/m^2 ou lbf/in^2 .

Exemplos: massas de farinha de trigo, gelatinas, queijos, líquidos poliméricos, plasma sanguíneo, biopolímeros, saliva e goma xantana.

Para o presente estudo, foram avaliados quatro modelos reológicos: Potência, Casson, Bingham, e Herschel-Bulkley.

Conforme mencionado anteriormente, através do levantamento da curva de tensão de cisalhamento e taxa de deformação, pode-se caracterizar o fluido reologicamente. De acordo com Brodkey (1967), o levantamento da curva de escoamento em escala logarítmica auxilia na caracterização. A Figura 32 ilustra o comportamento de alguns fluidos em escala linear e logarítmica.

Figura 32 – Diagrama ilustrativo dos comportamentos reais dos fluidos (Brodkey, 1967)

3.6.4 Viscosímetros e reômetros

A fim de determinar as propriedades reológicas de um fluido são realizados ensaios em equipamentos que permitem investigar as características materiais do fluido a partir de medições de tensão e deformação. Basicamente, os equipamentos utilizados para avaliação das propriedades reológicas são o viscosímetro e o reômetro. O primeiro é utilizado para

medir a viscosidade ou a viscosidade aparente. Já o segundo aparelho, de acordo com Nascimento (2007), possui alta sensibilidade e um melhor controle da temperatura e taxa de deformação, e dessa forma, consegue-se obter resultados mais precisos. Além disso, os reômetros são equipamentos mais versáteis, permitindo a escolha de diferentes métodos de análise (tensão ou taxa de deformação controlada), a realização de testes dinâmicos oscilatórios e possibilitando várias medidas em um único teste. São vários os tipos de reômetros utilizados, que podem ser capilares, cilindros-coaxiais, cone e placa, rolling-ball, etc, que são utilizados dependendo do produto e das características reológicas a serem medidas.

Os reômetros de geometria do tipo cilindros coaxiais promovem a deformação do material através de seu cisalhamento por meio da rotação de um elemento sensor no interior ou exterior da amostra. Um escoamento no espaço anular (ou *gap*) entre dois cilindros concêntricos é gerado quando um dos cilindros permanece em estado estacionário, enquanto que o outro, imerso em um fluido-teste, é submetido a uma rotação pré-definida. Devido à velocidade rotacional imposta ao sistema, o líquido sofre uma força de resistência viscosa, que é função da geometria, velocidade de rotação do corpo e da natureza do fluido.

Para a medição dos valores de viscosidade, foi utilizado no presente trabalho, um reômetro de sistema Couette, no qual o cilindro externo gira a uma velocidade definida, provocando um escoamento na amostra do líquido entre os dois cilindros. A resistência do líquido cisalhado transmite um torque ao cilindro interno, que é induzido a girar. Como o cilindro interno está fixo a uma mola de torção (ou espiralada), esta se deforma até atingir o estado de equilíbrio. Dessa forma, o torque é medido pela determinação do contra-torque que mantém o cilindro interno estático (Machado, 2002). No sistema Searle, diferentemente do Couette, o cilindro interno gira com velocidade constante. A Figura 33 ilustra os dois tipos de viscosímetros, assim como os perfis de velocidade associados a eles. A Figura 34 indica os reômetros utilizados nos ensaio: reômetros Brookfield.

Figura 33 – Perfis de velocidade e viscosidade dos viscosímetros de cilindros coaxiais Searle e Couette (Machado, 2002)

Figura 34 – Reômetros Brookfield (a) Modelo DV-II e (b) Modelo DV-III

Outro viscosímetro muito comumente utilizado na indústria de petróleo é o viscosímetro Fann 35A, que consiste em um viscosímetro rotacional com cilindros coaxiais tipo Couette. A resistência viscosa exercida pelo fluido no interior do cilindro cria um torque no cilindro interno, denominado Bob. Esse torque é transmitido a uma mola, onde sua deflexão é medida e relacionada às constantes do instrumento e condições de teste. A Figura 35 ilustra esse tipo de viscosímetro.

Figura 35 – Viscosímetro Fann 35 A (Eurosul, 2011)

3.7 Estado da arte

Apesar da importância do estudo das características reológicas dos fluidos de perfuração, nota-se que pouca pesquisa tem sido divulgada no setor acadêmico. Paralelamente a isso, constata-se que a grande maioria dos trabalhos segue normas estabelecidas pelos órgãos do setor petrolífero sem que haja um estudo mais aprofundado da reologia do fluido, propondo soluções a serem empregadas como fluidos de perfuração, como os estudos de Mahto e Sharma (2004), Amorim, et al. (2005), Farias et al. (2006), Lucena et al. (2010). Alguns trabalhos seguem a mesma linha do proposto nessa dissertação, com a análise da reologia sem a preocupação de uma aplicação imediata, propondo uma interpretação mais quantitativa. Na sequência, apresenta-se uma breve revisão de alguns desses resultados.

Sueyoshi (1994) propôs um estudo das propriedades físico-químicas de suspensões de argilas bentoníticas e poliacrilamida (PHPA) através de medidas do potencial zeta e de propriedades reológicas. Foram avaliados também o efeito da variação do pH, concentração do PHPA e NaCl nas propriedades estudadas.

As características reológicas de suspensões de argila a diferentes concentrações de eletrólitos foram estudadas por Esmer e Güngör (1999). As argilas foram caracterizadas por XRD (difratometria de raio X) e IR (infravermelho) identificando-as como caulim, sepiolota e bentonita. Após a sodificação com 4% em massa de NaHCO_3 estudou-se os valores de viscosidade, forças gel e tixotropia a concentrações de NaCl variando de 0 a 7% em um viscosímetro Fann 35 SA. O estudo indicou que o comportamento reológico das suspensões é o indicador mais sensível para a interação entre partículas e estas podem ser alteradas de acordo com a concentração de eletrólito utilizada.

Yildiz et al. (1999) investigaram o efeito da sodificação da bentonita em propriedades reológicas como limite de escoamento, tixotropia, viscosidades aparente e plástica, utilizando-se de 1 a 15 g de Na_2CO_3 / 100 g de bentonita. Paralelamente, foi conduzido um estudo da influência da adição de NaCl e Na-hexametafosfato nessas propriedades. A sodificação foi completa quando se utilizou 2,5% Na_2CO_3 . Verificou-se que a utilização de mais de 0,005 mol / L de NaCl diminuía as propriedades reológicas, mas acima dessa concentração, aumentavam novamente. Tais propriedades também apresentaram queda quando se utilizava Na-hexametafosfato, mas caíam até valores constantes quando a concentração era mantida entre 1 a 2,5%.

Kelessidis et al. (2006) estudaram a aplicação do modelo de Herschel-Bulkley em fluidos de perfuração contendo bentonita e lignito. A obtenção dos três parâmetros reológicos

foi obtida utilizando-se técnicas padrões e procedimento otimizado proposto pelo estudo. No primeiro caso, os parâmetros obtidos resultaram em valores não realistas, prejudicando as estimativas de perfuração hidráulica. No segundo caso, foram obtidos resultados mais precisos. Foi ressaltada a importância da obtenção de valores corretos, pois caso contrário, os parâmetros operacionais de perfuração, particularmente perda de carga e viscosidade aparente do fluido afetam a taxa de perfuração.

Doltz et al. (2007) estudaram a tixotropia de diferentes soluções contendo bentonita e carboximetilcelulose sódica. As concentrações utilizadas variaram de 6 a 12% (massa) de bentonita e 4,8 a 7,2 g de NaCMC / 100 g de bentonita. Através de um reômetro de cilindros coaxiais (Rheostress 1®, Thermo Haake) foi possível o levantamento da curva de escoamento com $0 \leq \dot{\gamma} \leq 100 \text{ s}^{-1}$. Para o estudo da tixotropia, foi utilizado o método dos ciclos através do cálculo das áreas relativas à histerese. O comportamento do fluido foi ajustado ao modelo proposto por Herschel-Bulkley. O estudo concluiu que as formulações contendo as menores concentrações de bentonita e CMC são as mais tixotrópicas. Apesar das similaridades do estudo com a presente pesquisa, os autores utilizaram uma carboximetilcelulose sódica de baixa viscosidade, enquanto que nesse trabalho utilizou-se uma de média viscosidade.

Iskan e Kok (2007) otimizaram as perdas do fluido por filtração através da adição de polímeros como CMC, polímeros nomeados de XT, DSHV e MAC PR. Os fluidos de perfuração com os respectivos aditivos foram preparados seguindo a norma API e conduzidos testes de filtração e de reologia onde o limite de escoamento e as viscosidades aparente e plástica foram medidos utilizando-se o viscosímetro Fann 600 Shear.

No trabalho de Melo (2008) o comportamento reológico de fluidos de perfuração a base de água contendo CMC, goma xantana e bentonita foi avaliado de acordo com os modelos de Bingham, Ostwald de Waele e Herschel-Bulkley a partir dos resultados coletados em um Reômetro MARS da Thermo Scientific. Estudou-se também a influência de cada aditivo no tempo de hidratação e estabilidade do sistema. No entanto, não foi especificado o tipo ou o fabricante dos reagentes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido nas instalações do Laboratório Petrofluid / PQI / EPUSP. Neste capítulo, são descritos os equipamentos utilizados, assim como a metodologia de análise dos resultados obtidos.

4.1 Materiais utilizados

Os equipamentos e reagentes utilizados são descritos abaixo:

4.1.1 Reagentes

- Água destilada
- Bentonita Chocolate B (Lageado) – (Bentonisa – Bentonita do Nordeste S.A.)
- Carboximetilcelulose de viscosidade 2000 a 3000 cps em solução 1% em massa – (Labsynth Produtos para Laboratórios LTDA)
- Cloreto de sódio P.A. – (C.A.Q. – Casa das Químicas Ind. e Com. LTDA)
- Glicerina P.A. – (Labsynth Produtos para Laboratórios LTDA)

4.1.2 Vidraria e equipamentos

- Béquer 1000 mL
- Vidro de relógio
- Proveta graduada
- Recipiente com tampa para armazenamento das soluções
- Agitador Fisatom modelo 712
- Balança analítica
- Reômetros Brookfield modelos DV-II + PRO e DV-III
- Viscosímetro FANN 35 A
- Banho térmico Neslab modelo RTE – 211

4.1.3 Outros

- Espátula

4.2 Preparo das soluções

4.2.1 Soluções aquosas de CMC + NaCl

As soluções foram preparadas de tal forma que as quantidades de CMC e água foram mantidas constantes, resultando na concentração de 0,5%. O NaCl foi adicionado em diferentes quantidades nessa solução. A Tabela 5 indica a quantidade de cada constituinte que foi utilizada:

Tabela 5 – Composição das soluções aquosas de CMC + NaCl

Solução	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Teor de sal	0%	0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	0,5%	1,0%	2,0%	3,0%	4,0%
0,5% CMC (g)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
NaCl (g)	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
H ₂ O (g)	199,0	199,0	199,0	199,0	199,0	199,0	199,0	199,0	199,0	199,0

Os componentes foram adicionados um a um em um béquer de 1000 mL, sob agitação a velocidade constante de 1.500 rpm em agitador Fisatom modelo 712. Primeiramente, foi adicionado, sob agitação, o NaCl na água destilada e, posteriormente, a CMC em pequenas quantidades ao longo de 5 minutos de modo a garantir sua completa dissolução. A seguir, toda solução foi agitada por mais 15 minutos, interrompendo a agitação ocasionalmente uma única vez, por no máximo 30 segundos, para raspar qualquer material aderido à parede. A solução, então, permaneceu em repouso por 24 horas.

4.2.2 Soluções aquosas de CMC + Bentonita + NaCl

Para as soluções contendo bentonita, o procedimento adotado foi semelhante ao descrito anteriormente, variando-se apenas a concentração de sal, mantendo-se constante as quantidades de CMC e bentonita dissolvidas na mesma quantidade de água destilada.

A fim de transformar as argilas em bentonitas sódicas, as argilas passaram pelo processo denominado sodificação cujo objetivo é a troca de íons Ca^{2+} por Na^+ em sua estrutura cristalina. Segundo procedimento indicado em Souza Santos (2002), a sodificação foi realizada da seguinte forma:

- (i) Prepara-se uma solução 4,86% em massa de argila com sua adição lenta em um béquer com água sob agitação constante por 20 minutos;
- (ii) Adiciona-se 100 meq de Na_2CO_3 sob aquecimento e agitação;
- (iii) Após a ebulição, o aquecimento é desligado e o sistema permaneceu sob agitação por mais 10 minutos;

(iv) A solução é então deixada em repouso a temperatura ambiente por 24 horas para resfriamento.

Após a sodificação da bentonita, a solução resultante foi dividida em béqueres menores para o preparo de solução com diferentes concentrações de NaCl. Nessa etapa, são adicionados à solução a CMC e o NaCl:

(v) Sob agitação a velocidade constante de 1.500 rpm em agitador Fisatom modelo 712, adiciona-se o NaCl na solução de bentonita sodificada;

(vi) Adiciona-se lentamente a CMC em pequenas quantidades ao longo de 5 minutos de modo a garantir sua completa dissolução;

(vi) Agitar a solução por mais 15 minutos, interrompendo a agitação ocasionalmente uma única vez, por no máximo 30 segundos, para raspar qualquer material aderido à parede;

(vii) A solução é então deixada em repouso por 24 horas para completa dissolução do CMC.

As quantidades utilizadas de cada componente para os ensaios no reômetro de cilindros coaxiais Brookfield e para o viscosímetro Fann 35A são indicadas nas Tabelas 6 e 7, respectivamente:

Tabela 6 – Composição das soluções aquosas de Bentonita + CMC + NaCl para o ensaio no reômetro de cilindros coaxiais

Solução	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	TOTAL
Solução de bentonita sodificada (g)	117,66	117,67	117,85	117,90	117,85	117,71	117,83	117,70	117,78	117,65	117,65	44,11	1295,25
Teor de sal	0	0	0,1%	0,1%	0,2%	0,2%	0,5%	0,5%	0,5%	4,0%	4,0%	0,0%	-
0,5% CMC (g)	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,00	6,19
NaCl (g)	0,00	0,00	0,11	0,11	0,23	0,23	0,56	0,56	0,56	4,50	4,50	0,00	11,36
H ₂ O (g)	111,93	111,94	112,11	112,16	112,11	111,98	112,09	111,97	112,05	111,92	111,92	41,96	1232,19
Bentonita 4,86% (g)	5,44	5,44	5,45	5,45	5,45	5,44	5,45	5,44	5,45	5,44	5,44	2,04	59,88
Na ₂ CO ₃ (g)	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,11	3,17

Tabela 7 – Composição das soluções aquosas de Bentonita + CMC + NaCl para o ensaio no Viscosímetro Fann 35 A

Solução	1	2	3	4	5	TOTAL
Solução de bentonita sodificada (g)	400,04	400,16	399,94	400,24	408,44	2008,82
Teor de sal	0%	0,1%	0,2%	0,5%	4,0%	-
0,5% CMC (g)	1,91	1,91	1,91	1,91	1,95	9,60
NaCl (g)	0,00	0,38	0,76	1,91	15,62	18,68
H ₂ O (g)	380,56	380,68	380,47	380,75	388,56	1911,02
Bentonita 4,86% (g)	18,50	18,50	18,49	18,50	18,88	92,88
Na ₂ CO ₃ (g)	0,98	0,98	0,98	0,98	1,00	4,92

O teor de sal possui como base a quantidade de sal diluída na solução de $H_2O + CMC$. Uma observação importante é que a sodificação também adiciona íons na solução. Apesar de considerarmos a solução 1 da Tabela 6 contendo 0% de sal, na realidade, esta teria 0,25% $\left(\frac{0,29}{0,56+111,93} \right)$. Para soluções com uma maior quantidade de NaCl dissolvida, a exemplo da solução 10 com 4% de sal, esta teria 4,26% $\left(\frac{0,29+4,5}{0,56+111,92} \right)$ se considerarmos os íons provenientes da sodificação.

4.3 Medição dos valores de tensão e deformação – Reômetro Brookfield

As medidas foram feitas em um reômetro de cilindros coaxiais Brookfield após o repouso de 24 horas do preparo da solução. Antes de medir os valores de tensão e deformação, a solução é agitada por 5 minutos em um agitador mecânico Fisatom modelo 712 a 1.500 rpm. A temperatura da amostra é controlada através de um banho termoestático que circula na camisa onde se insere o recipiente destinado a armazenar o fluido durante o ensaio. A fim de se estabelecer o equilíbrio térmico da amostra, esta foi deixada cerca de 10 minutos em contato com o banho térmico e o spindle na temperatura desejada antes de cada ensaio.

Para as medições foram utilizados dois reômetros de cilindros coaxiais: Brookfield Viscometer modelo DV-II + PRO para as soluções aquosas de CMC e NaCl e Brookfield Viscometer modelo DV-III, utilizadas nos ensaios de soluções aquosas contendo bentonita, CMC e NaCl. Foi necessário o emprego de dois equipamentos em virtude do maior torque requisitado pelas soluções bentoníticas. O primeiro reômetro dispunha do software Brookfield Rheocalc32 Software, no qual é possível programar os intervalos entre cada leitura. O software retorna os valores lidos na forma de uma tabela. Já no segundo equipamento, a anotação foi feita manualmente no decorrer dos ensaios. O princípio de operação do reômetro é medir o torque provocado pelo movimento rotacional de um spindle imerso no fluido teste através de uma mola calibrada. Com isso, é possível medir os valores de viscosidade (mPa.s), torque (%), tensão de cisalhamento (N/m²), taxa de deformação (1/s) e temperatura (°C).

4.3.1 Verificação da existência da tixotropia

A verificação da existência da tixotropia é feita através da avaliação das curvas de escoamento obtidas variando-se a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) ou a tensão de cisalhamento (τ) durante um período de tempo, mantendo-se a temperatura constante.

A variação de $\dot{\gamma}$ ou τ pode ser executada continuamente (rampa) ou em etapas (degraus). No primeiro caso, os valores de $\dot{\gamma}$ ou τ inicial e final, o tempo que o equipamento levará para aumentar (ou diminuir) e o número de pontos adquiridos no procedimento são fixos e determinados pelo operador. A variação em degraus possibilita que a medida seja tomada dentro de um patamar fixo de $\dot{\gamma}$ ou τ , proporcionando uma condição mais estável na tomada do ponto e uma maior reprodutibilidade dos resultados.

Após o ensaio, se o fluido for tixotrópico ou reopético, nota-se a presença da histerese: quando a curva relativa ao aumento de $\dot{\gamma}$ não é coincidente com a curva de decréscimo de $\dot{\gamma}$ na curva de escoamento.

A programação para quantificar o valor de tixotropia descrita por Nascimento (2007) foi utilizada e se consiste em:

- (i) Rampa de aumento de taxa de deformação de 0 a $\dot{\gamma}_M$ (s^{-1}) por um período t_1 ;
- (ii) Manutenção da taxa de deformação $\dot{\gamma}_M$ (s^{-1}) por um período t_2 ;
- (iii) Rampa de redução da taxa de deformação de $\dot{\gamma}_M$ a 0 (s^{-1}) por um período t_1 .

Onde $\dot{\gamma}_M$ é o valor máximo da taxa de deformação escolhido pelo operador. A temperatura é mantida constante durante todo o processo.

O valor da tixotropia pode ser calculado como a diferença entre as áreas sobre as curvas de aumento e de redução de $\dot{\gamma}$. No entanto, os valores obtidos são somente relativos, podendo-se comparar apenas casos na mesma condição de análise. Testes realizados com períodos diferentes de rampa, mesmo utilizando-se a mesma faixa de taxas de cisalhamento, acarretam em valores diferentes de tixotropia.

Em virtude da importância da tixotropia para fluidos de perfuração, foram estudados dois tipos de soluções cujos comportamentos reológicos foram analisados ao aumentar a tensão de cisalhamento e, em seguida, diminuí-la (ensaio de ida e volta). O cálculo da tixotropia foi feito com base na área compreendida entre as curvas de ida e volta utilizando-se a regra dos trapézios.

Para a medição dos valores foi utilizado o spindle SC4-18.

Foram estudadas as seguintes soluções aquosas:

- 0,5% de CMC + NaCl (soluções 1 a 10 descritas no item 4.2.1 – Soluções aquosas de CMC + NaCl na Tabela 5)
- 4,86% de bentonita + 0,5% de CMC + NaCl (soluções 1 a 12 descritas no item 4.2.2 – Soluções aquosas de CMC + Bentonita + NaCl na Tabela 6)

As porcentagens indicadas são relativas à massa e a temperatura ensaio foi de 22°C, conforme descrito na norma PETROBRAS N-2605 (1998).

4.4 Medição dos valores de tensão e deformação – Viscosímetro Fann 35A

Após 24 horas de repouso do preparo das soluções com as composições de acordo com a Tabela 7, conforme descrito no item 4.2.2 – Soluções aquosas de CMC + Bentonita + NaCl, cada fluido foi agitado durante 5 minutos em um agitador mecânico Hamilton Beach modelo 936 a velocidade de 17.000 rpm.

Após a agitação, o fluido foi transferido a um recipiente próprio para o armazenamento da amostra durante as medições. No viscosímetro Fann 35 A, foram lidos seis valores do ângulo de deflexão (torque) com taxas de cisalhamento variando de 5,1 a 1021,8 s⁻¹. A leitura das medidas foi realizada da seguinte forma, baseando-se na Norma PETROBRÁS N-2605 (1998):

- (i) Após 2 minutos a partir do ligamento do aparelho a velocidade de 600 rpm é lido o valor de θ_{600} , isto é, a deflexão a 600 rpm;
- (ii) Altera-se a velocidade de rotação para 300 rpm e após 15 segundos é lido o valor de θ_{300} ;
- (iii) A velocidade é então reduzida a 200 rpm e espera-se estabilizar para efetuar a leitura de θ_{200} . O mesmo procedimento foi utilizado para as velocidades de 100 rpm, 6 rpm e 3 rpm nas obtenções dos valores de θ_{100} , θ_6 e θ_3 .

A partir dos valores dos ângulos de deflexão lidos é possível a determinação das viscosidades aparente (VA), plástica (VP) e limite de escoamento (LE), de acordo com a mesma norma:

- (i) A viscosidade aparente, em cP, corresponde ao valor medido na leitura a 600 rpm dividido por 2;
- (ii) A viscosidade plástica, em cP, é a diferença das leituras obtidas a 600 e a 300 rpm;
- (iii) O limite de escoamento, em N/m², é calculado como sendo a diferença entre a leitura a 300 rpm e a viscosidade plástica.

Além das três grandezas, é possível a determinação dos valores de forças géis conforme o seguinte procedimento:

- *Forças gel:*

- (i) Manter o fluido a velocidade de 600 rpm durante 15 segundos;
- (ii) Manter em repouso por 10 segundos;

(iii) Alterar a velocidade para 3 rpm e realizar a leitura registrando a maior deflexão do indicador como gel inicial (G_0) em lbf/100ft²;

(iv) Manter o fluido em repouso por 10 minutos;

(v) Alterar a velocidade para 3 rpm e realizar a leitura registrando a maior deflexão do indicador como força gel (G_{10}) em lbf/100ft².

(vi) Manter o fluido em repouso por 30 minutos;

(v) Alterar a velocidade para 3 rpm e realizar a leitura registrando a maior deflexão do indicador como força gel (G_{30}) em lbf/100ft².

A força gel é um parâmetro de natureza reológica, que indica o grau de gelificação ou tixotropia. É calculada como sendo a diferença entre as forças gel final e inicial. A força gel G_0 mede a resistência inicial para colocar o fluido em fluxo. Já a final, neste caso G_{30} , mede a resistência do fluido para reiniciar o fluxo quando este fica certo tempo em repouso devido a manobras e conexões.

4.5 Caracterização reológica

Através dos dados coletados descritos no item 4.3 – Medição dos valores de tensão e deformação – Reômetro Brookfield, é possível plotar as curvas de escoamento para o tratamento de dados de forma a caracterizar o comportamento reológico dos fluidos estudados. Os tipos de fluidos estão descritos no fluxograma da Figura 24.

4.6 Modelagem da Reologia

A modelagem da reologia do escoamento de um fluido no reômetro e viscosímetro estudados foi feita através da solução matemática do equacionamento diferencial obedecendo as seguintes condições de contorno, baseado em Machado (2002):

– Fluxo laminar

O fluxo provocado pelo cisalhamento na amostra deve ser laminar, uma vez que tal tipo de fluxo evita alterações nos volumes de controles entre as camadas de fluido. Dessa forma, sensores sob a forma de misturadores (palheta, roseta, etc.) não são utilizados a fim de evitar o fluxo turbulento e mistura entre as massas do fluido.

– Estado estacionário

Com o objetivo de garantir o estado estacionário, as tomadas de medidas foram efetuadas após decorrido certo tempo de cisalhamento. Na expressão da lei de Newton da viscosidade, a tensão de cisalhamento aplicada é proporcional ao gradiente de velocidade.

Esta tensão corresponde àquela necessária apenas para manter um fluxo com velocidade constante. Portanto, a energia adicional necessária para acelerar ou retardar certo volume de controle não aparece na equação, ou em outras equações semelhantes.

– Homogeneização

Durante o transcurso do ensaio, é necessário que a amostra reaja ao cisalhamento de forma uniforme. Como a amostra é uma dispersão, é necessária a agitação vigorosa e turbulenta antes do ensaio. Nessa condição, cada elemento de volume contém a mesma composição e as partículas dispersas são muito pequenas em relação à camada de líquido cisalhada.

4.6.1 Equacionamento – Reômetro Brookfield

A relação entre o torque e a rotação foi obtida a partir da resolução do balanço de quantidade de movimento na condição de regime permanente supondo-se que o cilindro interno gira com rotação Ω constante e o cilindro externo é mantido fixo. Admitiu-se o escoamento unidirecional. O equacionamento detalhado é apresentado no anexo 9.1. Dessa forma, sinteticamente, a relação entre o torque e a rotação é expressa pela eq. (27):

$$\therefore T_z = 2\pi m R_1^2 L \left(\frac{2\Omega}{n} \cdot \frac{R_2^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \right)^n \quad (27)$$

4.6.2 Equacionamento – Viscosímetro Fann 35A

O equacionamento do viscosímetro Fann 35A se assemelha ao do reômetro de cilindros coaxiais Brookfield. No entanto, seu cilindro externo é que realiza a rotação em torno de seu próprio eixo e não o interno como no caso anterior. O equacionamento detalhado é apresentado no anexo 0. . Dessa maneira, o componente z do torque necessário para manter o cilindro externo em movimento é descrito pela eq. (31):

$$\therefore T_z = 2\pi m R_2^2 L \left(\frac{2\Omega}{n} \cdot \frac{R_1^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \right)^n \quad (31)$$

4.6.3 Interpretação dos parâmetros utilizados em campo – Viscosímetro Fann 35A

Em ensaios de campo algumas medidas são comumente utilizadas na avaliação de um fluido de perfuração, tais como viscosidade aparente, viscosidade plástica e limite de escoamento. A interpretação desses e outros parâmetros associados à reologia é descrita a seguir com base em Machado (2002):

4.6.3.1 – Cálculo da tensão de cisalhamento, τ

A expressão do cálculo da tensão cisalhante para um fluido em estado estacionário em função da leitura de deflexão no viscosímetro Fann 35 A é dada por:

$$\tau = \left(\frac{k}{2\pi r_1^2 H} \right) \theta$$

Onde: k – Constante da mola de torção, N.m/grau

r_1 – Raio do cilindro interno, m

H – Altura equivalente de imersão, m

θ – Ângulo de deflexão lido no aparelho, graus (varia de 1 a 300°)

De acordo com o manual do equipamento, para o viscosímetro Fann 35 A, a geometria mais comumente utilizada é a denominada F1-B1, no qual o F1 corresponde à constante da mola (no caso $k = 3,87 \cdot 10^{-5}$ N.m/grau) e B1 o raio interno do cilindro ($r_1 = 1,7245 \cdot 10^{-2}$ m). Ainda de acordo com a literatura, a altura equivalente de imersão é dada por:

$$H = h + h'$$

Onde: h – altura do cilindro, m

h' – altura equivalente aos efeitos de borda, m

Considerando a geometria do equipamento e o caso em questão, $h = 3,8 \cdot 10^{-2}$ m e $h' = 2,5 \cdot 10^{-3}$ m (valor assumido na literatura). Logo, $H = 4,05 \cdot 10^{-2}$ m.

Substituindo os valores obtidos considerando a geometria do equipamento, tem-se:

$$\tau = 0,51 \cdot \theta \quad (14)$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento em N/m²

4.6.3.2 – Cálculo da taxa de deformação na parede do cilindro interno, $\dot{\gamma}$

Em casos em que a razão entre os cilindros externo e interno é inferior ou igual a 1,1, ou seja, quando $r_2/r_1 \leq 1,1$, a tensão de cisalhamento é dada por:

$$\dot{\gamma} = \psi \left(\frac{2r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \right) \omega, \text{ sendo } \omega = \frac{2\pi}{60} N$$

Onde: r_2 – Raio do cilindro externo, m

ω – Velocidade angular do cilindro externo, rad/s

ψ – Fator de correção das taxas de cisalhamento para fluidos não newtonianos, adimensional

N – Número de rotações por minutos do cilindro externo, rpm

O valor de ψ considera as razões entre os raios dos cilindros e o índice de fluxo, n :

$$\psi = \left(\frac{\beta^{2/n}}{n\beta^2} \right) \left(\frac{\beta^2 - 1}{\beta^{2/n} - 1} \right), \text{ sendo } \beta = \frac{r_2}{r_1}$$

Para o caso particular no qual o fluido é Newtoniano, $n=1 \rightarrow \psi=1$ e considerando a geometria R1-B1, onde R1 indica o raio do cilindro externo e vale $1,845 \cdot 10^{-2}$ m:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{2r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \right) \omega = \frac{4\pi}{60} \left(\frac{r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \right) N = \frac{4\pi}{60} \left(\frac{1,8415^2}{1,8415^2 - 1,7245^2} \right) N$$

$$\dot{\gamma} = 1,703N$$

Onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação em s^{-1}

4.6.3.3 – Viscosidade aparente, VA

$$\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{0,51 \cdot \theta}{1,703 \cdot N}, \text{ em N/(m}^2 \cdot \text{s)} \quad \Leftrightarrow \quad \mu_a = 300 \left(\frac{\theta}{N} \right), \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2 / \text{s}}$$

4.6.3.4 – Viscosidade Plástica, VP

Conhecidos dois pontos quaisquer da reta apresentada na Figura 36 e a partir da relação trigonométrica e da equação $\mu_a = 300 \left(\frac{\theta}{N} \right), \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2 / \text{s}}$:

$$\frac{\mu_p}{300} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{N_2 - N_1}$$

Figura 36 – Reograma de um fluido Binghamiano com viscosímetro Fann (Machado, 2002)

4.6.3.5 – Limite de escoamento

Da Figura 36, a partir da equação da reta formada por dois pontos quaisquer, 1 (N_1, θ_1) e 2 (N_2, θ_2), é possível a determinação da expressão analítica do limite de escoamento τ_L , sendo este considerado a intersecção do prolongamento da reta formada pelos dois pontos e o eixo y.

Sendo a equação geral da reta: $\theta = aN + \theta_L$ e o coeficiente angular $a = \text{tg} \alpha = \frac{\theta_2 - \theta_1}{N_2 - N_1}$:

$$\theta = \left(\frac{\theta_2 - \theta_1}{N_2 - N_1} \right) N + \theta_L$$

Segundo o autor, a igualdade $\tau_L = \theta_L$ é satisfeita para os trabalhos de rotina nos campos de petróleo.

De $\tau = 0,51.\theta$ e sendo $\theta = \theta_1$ e $N = N_1$:

$$\tau_L = \frac{N_2\theta_1 - N_1\theta_2}{N_2 - N_1}, \text{ lft}/100\text{ft}^2$$

4.6.3.6 – Índice de fluxo, n

O índice de fluxo pode ser obtido pela inclinação da reta do gráfico em escala logarítmica de $\log(\text{Deflexão}, \theta) \times \log(\text{Rotação}, N)$

$$n = \frac{\log \theta_2 - \log \theta_1}{\log N_2 - \log N_1}$$

4.6.3.7 – Índice de consistência, K

Associando $\tau = 0,51.\theta$, $\dot{\gamma} = 1,703N$ e $\tau = K\dot{\gamma}^n$:

$$K = \frac{1,067\theta}{(1,073N)^n}, \text{ lbf.s}^n/100\text{ft}^2$$

4.6.3.8 – Valores no intervalo convencional 300 e 600 rpm

Para a determinação desses parâmetros reológicos no viscosímetro Fann 35A nas medidas convencionais citadas na Norma PETROBRAS N-2605 (1998) de 300 e 600 rpm.

(i) Viscosidade aparente à taxa de deformação de 1022 s^{-1} (600 rpm):

$$(\mu_a)_{600} = 300 \frac{\theta_{600}}{600} \Rightarrow (\mu_a)_{600} = \frac{\theta_{600}}{2}, \text{ cP}$$

$$(ii) \text{ Viscosidade plástica } \mu_p = 300 \left(\frac{\theta_{600} - \theta_{300}}{600 - 300} \right) \Rightarrow \mu_p = \theta_{600} - \theta_{300}, \text{ cP}$$

$$(iii) \text{ Limite de escoamento } \tau_L = \frac{600.\theta_{300} - 300.\theta_{600}}{600 - 300} = 2\theta_{300} - \theta_{600} = \theta_{300} - (\theta_{600} - \theta_{300})$$

$$\tau_L = \theta_{300} - \mu_p$$

$$(iv) \text{ Índice de fluxo: } n = \frac{\log(\theta_{600} / \theta_{300})}{\log(600 / 300)} \Rightarrow n = 3,32 \cdot \log \left(\frac{\theta_{600}}{\theta_{300}} \right)$$

(v) Índice de consistência: $K = \frac{1,067(\theta_{600})}{1022^n}$ ou $K = \frac{1,067(\theta_{300})}{511^n}$

4.6.4 Estudo da influência da temperatura no comportamento reológico

Através do levantamento do gráfico de tensão e deformação em escala logarítmica é possível a determinação dos valores da constante físico-química, constante de Arrhenius e da energia de ativação através da aproximação por Arrhenius:

$$\tau = K \left(\frac{d\mu}{dy} \right)^n, \text{ onde } \dot{\gamma} = \frac{d\mu}{dy} \quad (15)$$

Aplicando-se o logaritmo em ambos os lados:

$$\ln \tau = n \ln \dot{\gamma} + \ln K \quad (16)$$

Em fluidos de potência, o índice de consistência é relacionado à temperatura conforme a equação de Arrhenius, sendo n e E_a constantes independentes da temperatura. Portanto:

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (17)$$

Onde K – constante

A – constante de Arrhenius, adimensional

E_a – energia de ativação, kJ/mol.K

R – constante universal dos gases ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol.K)

Dessa forma:

$$\ln K = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (18)$$

De acordo com a eq. (18), ao plotar um gráfico $\ln K \times 1/RT$, pode-se obter os valores de E_a e A . O parâmetro A é dado pela ordenada à origem, em $1/T$ tendendo a 0, enquanto que a energia de ativação E_a é obtida pela inclinação ($-E_a/R$) da reta. Segundo Toneli et al. (2005), valores elevados de energia de ativação indicam uma mudança mais rápida da viscosidade com a temperatura. A Figura 37 ilustra o processo de obtenção desses dois parâmetros:

Figura 37 – Obtenção do parâmetro K

4.7 Especificações das normas

Conforme mencionado anteriormente, um fluido de perfuração deve obedecer à Norma PETROBRAS N-2604 (1998), baseada na norma API Spec 13A (1993) determinada pelo American Petroleum Institute, que caracteriza um bom fluido de perfuração aquele que possui:

- Massa específica: 1 a 2 g/cm³;
- Forças géis: G_0 mínimo de 7 lbf/100ft²
 G_{10} entre 10 e 15 lbf/100ft²
 G_{30} máximo de 20 lbf/100ft²
- Volume de filtrado (VF): máximo de 14 mL (alto rendimento) ou 16 mL (médio rendimento);
- pH: 7,0 a 9,0;
- Viscosidade aparente (VA): mínimo de 15,0 cP;
- Viscosidade plástica (VP): mínimo de 4,0 cP;
- Limite de escoamento (LE): valor máximo igual a 15*VP

4.7.1 Estudo comparativo: reômetro de cilindros coaxiais x Fann 35A

Apesar de o reômetro Brookfield permitir a determinação de diversas variáveis (rotação dos cilindros, torque, viscosidade aparente, tensão de cisalhamento e taxa de deformação), o viscosímetro Fann 35A é o mais utilizado em ensaios de campo em virtude de sua simplicidade, pois através da medição do ângulo de deflexão para dados valores tabelados de rotação em RPM, pode-se determinar os valores de viscosidade plástica e aparente, limite de escoamento e forças géis, valores mencionados na Norma API Spec 13A (1998) e, consequentemente muito utilizados como referência em fluidos de perfuração.

Em virtude da exigência de respostas imediatas em campo quando se está perfurando um poço, é comum a verificação do atendimento à norma sem um maior entendimento do significado desses valores. Em virtude disso, o presente trabalho visa o levantamento da curva de escoamento no reômetro Brookfield, caracterizando o fluido reologicamente e visando a comparação com os resultados obtidos a partir do viscosímetro Fann 35A. Através do equacionamento dos dois aparelhos, pode-se obter a equivalência dos valores medidos em campo, ou seja, para uma interpretação mais aprofundada. O estudo comparativo entre os dois aparelhos é descrito no item 6.2 - Análise comparativa do Viscosímetro Fann 35A e Reômetro de cilindros coaxiais Brookfield.

5 RESULTADOS

Nesse capítulo são apresentados os resultados referentes aos ensaios descritos nos itens 4.2 a 4.4.

No item 5.1 são apresentadas todas as curvas de escoamento das soluções aquosas de CMC + NaCl e Bentonita + CMC + NaCl, ambas resultadas das medições no reômetro de cilindros coaxiais Brookfield e em 5.2, são descritos os valores medidos do ângulo de deflexão no viscosímetro Fann 35 A.

5.1 Curvas de tensão e deformação

5.1.1 Soluções aquosas de CMC + NaCl (Reômetro Brookfield)

Para investigar a influência da concentração de NaCl no comportamento reológico da solução de CMC, foram levantadas as curvas de fluxo com taxas de deformação crescentes e, em seguida, decrescentes para soluções contendo 0,5% de CMC e diferentes concentrações de NaCl (0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 2, 3 e 4% – porcentagens mássicas) e temperaturas (14, 18, 22 e 26°C). Os principais resultados estão apresentados nos Gráficos 1 a 4:

Gráfico 1 – Influência da concentração de NaCl – Tensão x deformação de soluções de 0,5% CMC a 14°C

Gráfico 2 – Influência da concentração de NaCl – Tensão x deformação de soluções de 0,5% CMC a 18°C

Gráfico 3 – Influência da concentração de NaCl – Tensão x deformação de soluções de 0,5% CMC a 22°C

Gráfico 4 – Influência da concentração de NaCl – Tensão x deformação de soluções de 0,5% CMC a 26°C

5.1.2 Soluções aquosas de Bentonita, CMC e NaCl (Reômetro Brookfield)

Foram levantadas as curvas de tensão e deformação de soluções contendo 4,86% de Bentonita, 0,5% de CMC e diferentes concentrações de NaCl, variando de 0, 0,1, 0,2, 0,5 e 4% (porcentagens mássicas) na temperatura de 22°C. Os valores foram medidos pelo viscosímetro de cilindros coaxiais Brookfield modelo DV-III utilizando-se o spindle SC4-27 e se encontram nos Gráficos 5 a 10. Nestes casos, as medidas foram efetuadas considerando-se a análise da tixotropia por meio da curva de ida com $\dot{\gamma}$ crescente e a de volta com $\dot{\gamma}$ decrescente (curva de histerese).

Gráfico 5 – Tensão x deformação da solução bentonita + CMC

Gráfico 6 – Tensão x deformação da solução bentonita + CMC + 0,1% NaCl

Gráfico 7 – Tensão x deformação da solução bentonita + CMC + 0,2% NaCl

Gráfico 8 – Tensão x deformação da solução bentonita + CMC + 0,5% NaCl

Gráfico 9 – Tensão x deformação da solução bentonita + CMC + 4% NaCl

Gráfico 10 – Tensão x deformação da solução bentonita

5.2 Ângulo de deflexão – Viscosímetro Fann 35A

Para o estudo do escoamento no viscosímetro Fann 35A foram preparadas cinco soluções com as quantidades de bentonita, CMC, água e NaCl discriminadas na Tabela 7. Seguindo o procedimento apresentado no item 4.4 obtêm-se valores lidos do ângulo de deflexão para cada solução em função da rotação, que equivale à taxa de deformação na Tabela 8. Foram consideradas todas as rotações disponíveis: 3, 6, 100, 200, 300 e 600 rpm. Apresentam-se também na tabela os valores do ângulo de deflexão medidos para determinar as forças gel G_0 , G_{10} e G_{30} , de acordo com os procedimentos descritos nos itens 4.2.2 e 4.4.

Tabela 8 – Ângulo de deflexão medido nas soluções de Bentonita + CMC + NaCl – Viscosímetro Fann

Solução		1	2	3	4	5
% NaCl		0%	0,1%	0,2%	0,5%	4%
Rotação (RPM)	600	147	147	148	150	61
	300	120	127	126	141	39
	200	108	124	117	135	30
	100	93	110	112	128	18
	6	72	104	105	93	3
	3	67	99	89	71	2
Forças gel	G_0	82	97	82	60	2
	G_{10}	104	107	54	78	2
	G_{30}	112	109	53	147	2

6 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são discutidos os resultados apresentados no capítulo 5.

No item 6.1, discute-se a tixotropia a partir do comportamento reológico das suspensões contendo CMC, bentonita e NaCl. Apresenta-se no item 6.2, a análise da influência da concentração de NaCl nas suspensões. O estudo da influência da temperatura é apresentada no item 6.3.

6.1 Análise da tixotropia

Para a verificação da existência da tixotropia foram avaliadas as seguintes soluções:

- Solução aquosa de 0,5% de CMC (solução 1 referida na Tabela 5)
- Solução aquosa de 0,5% de CMC + NaCl (soluções 2 a 10 descritas na Tabela 5)
- Solução aquosa de 4,86% Bentonita, 0,5% CMC + NaCl (soluções 1 a 12 apresentadas na Tabela 6).

Conforme pode ser verificado nos gráficos de 1 a 4, tanto a solução aquosa contendo 0,5% de CMC quanto as soluções salinas com CMC a diferentes temperaturas, não apresentaram histerese, independentemente da quantidade de sal adicionado, o que caracteriza ausência de tixotropia.

Nas soluções contendo bentonita (Gráficos 5 a 10), nota-se a presença de tixotropia, pois as curvas de ida e volta não se coincidem. Observaram-se, também, durante a tomada de valores do ensaio, fortes oscilações nas medidas. A tixotropia foi calculada pela diferença entre a área subentendida pela curva de ida e a área compreendida pela curva de volta, considerando-se um mesmo intervalo de taxa de deformação (0 a 100 s⁻¹) utilizando-se a regra dos trapézios. Os resultados estão descritos na Tabela 9:

Tabela 9 – Valores de tixotropia das soluções de Bentonita + CMC + NaCl

Solução	Área ida (Pa/s)	Área volta (Pa/s)	Tixotropia (Pa/s)
1) Bentonita + CMC + 0% NaCl	3367	2935	432
2) Bentonita + CMC + 0% NaCl	3423	2831	592
3) Bentonita + CMC + 0,1% NaCl	2306	2006	300
4) Bentonita + CMC + 0,1% NaCl	4979	4182	797
5) Bentonita + CMC + 0,2% NaCl	5467	4577	890
6) Bentonita + CMC + 0,2% NaCl	4812	4035	777
7) Bentonita + CMC + 0,5% NaCl	4422	3828	594
8) Bentonita + CMC + 0,5% NaCl	229	164	65
9) Bentonita + CMC + 0,5% NaCl	4447	3858	589
10) Bentonita + CMC + 4% NaCl	501	439	62
11) Bentonita + CMC + 4% NaCl	569	457	111
12) Bentonita	1696	1680	16

Conforme mencionado anteriormente, as medidas apresentaram grandes oscilações. Desconsiderando os ensaios que resultaram em claros erros, isto é, ensaios 3 e 8, pode-se dizer que houve reprodutibilidade dos ensaios. O Gráfico 11 ilustra os resultados obtidos da tixotropia em relação à quantidade de NaCl na solução.

Gráfico 11 – Valores de tixotropia das soluções bentonita + CMC + NaCl

A presença de bentonita altera o comportamento do fluido, tornando-o tixotrópico. Isso ocorre devido à formação de estruturas tridimensionais (gel), sustentada pelas ligações iônicas e de hidrogênio conferindo à solução alta viscosidade quando em repouso, porém como a estrutura é sustentada por ligações fracas, são rompidas com facilidade quando submetidas a uma tensão de cisalhamento. Com o aumento das quantidades de sal, o caráter tixotrópico da solução aumenta, mas a partir de 0,5% de NaCl, diminui.

A essa redução na tixotropia, Darley e Gray (1988) atribuem à agregação das partículas de argila em virtude da diminuição do número de estruturas em gel disponíveis e área superficial apta para a interação entre partículas. Tal adição do eletrólito, de acordo com Sueyoshi (1994) e Basim Abu-Jdayil (2011), provoca a modificação na estrutura das suspensões causada pela compressão da dupla camada elétrica devido à presença de íons Na^+ . O efeito da adição de sal diminui a tensão de cisalhamento para uma mesma taxa de deformação. Como as forças da dupla camada elétrica estão associadas à formação de estruturas de gel, uma modificação na DCE reflete em alterações no comportamento da solução. A diminuição das tensões de cisalhamento é atribuída à compressão da DCE que sustenta toda a estrutura das partículas de argila da bentonita.

Uma observação importante a ser feita é a de que o valor das áreas entre as curvas dos ensaios de ida e volta corresponde à tixotropia, mas os resultados são apenas comparativos para a faixa da taxa de deformação considerada no trabalho ($0 \leq \dot{\gamma} \leq 100 \text{ s}^{-1}$) que foi a mesma em todos os casos.

6.2 Análise comparativa do Viscosímetro Fann 35A e Reômetro de cilindros coaxiais Brookfield

6.2.1 Valores $\dot{\gamma}$ experimental e calculado pelo modelo (Reômetro Brookfield)

Conforme descrito no anexo 9.1., a relação entre a taxa de deformação $\dot{\gamma}$ e a rotação do spindle pode ser obtida através da eq. (23):

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R_1^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \frac{2}{n} \frac{R_2^{2/n}}{r^{2/n}} \quad (23)$$

Apesar da dependência do índice de fluxo n para o cálculo do valor de $\dot{\gamma}$, que só é obtido após o levantamento da curva de escoamento do fluido (portanto, conhecidos, no mínimo, dois pontos distintos), o aparelho indica um valor lido de $\dot{\gamma}$ na primeira medida.

O manual do reômetro Brookfield indica a eq. (19) para a obtenção do valor de $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \frac{2\Omega}{r^2} \frac{R_2^2 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (19)$$

Comparando-se as duas equações, nota-se que o valor indicado pelo aparelho considera o fluido Newtoniano, ou seja, $n=1$, independente do tipo de fluido estudado. Logo, os valores indicados pelo reômetro são obtidos da seguinte forma:

- 1) O aparelho impõe a rotação Ω (RPM)
- 2) O aparelho mede o torque T_z necessário para manter o spindle em rotação
- 3) Obtém-se o valor da tensão $\tau_{r\theta}$ dividindo T_z por $2\pi R_1 L R_1$
- 4) Calcula-se $\dot{\gamma}$ pela eq. (23) (considerando o fluido Newtoniano) para $r = R_1$

Afim de se verificar se a imposição da condição de $n=1$ nas leituras do aparelho para a obtenção de $\dot{\gamma}$, efetuou-se um estudo comparativo entre os valores experimental e calculado pelo modelo (real) de $\dot{\gamma}$. Para tal, preparou-se uma solução 0,5% de CMC e amostra de

glicerina P.A. (a CMC e a glicerina foram largamente estudadas na literatura e são classificadas como fluidos pseudoplástico e newtoniano, respectivamente). Os valores lidos pelo reômetro são apresentados na Tabela 10:

Tabela 10 – Valores experimentais do reômetro Brookfield para as soluções de CMC e amostra de glicerina

Solução de CMC 0,5%					Amostra de Glicerina P.A.				
RPM	Torque (%)	V. A. mPa.s	τ N/m ²	γ 1/s	RPM	Torque (%)	V. A. mPa.s	τ N/m ²	γ 1/s
40,0	78,7	984	36,6	37,20	40,0	9,9	123	4,56	37,20
42,5	82,2	966	38,2	39,50	42,5	10,4	122	4,79	39,50
45,0	85,7	952	39,9	41,90	45,0	11,2	122	5,16	41,90
47,5	89,2	940	41,5	44,20	47,5	11,6	122	5,39	44,20
50,0	92,5	926	43,1	46,50	50,0	12,2	122	5,67	46,50
52,5	95,8	913	44,6	48,80	52,5	13	122	5,95	48,80
55,0	99,3	903	46,1	51,20	55,0	13,4	123	6,32	51,20

Como a geometria dos cilindros é conhecida: Spindle 21 ($R_1 = 8,39 \cdot 10^{-3}$ m e $L = 3,12 \cdot 10^{-2}$ m) e Chamber 13 R ($R_2 = 9,53 \cdot 10^{-3}$ m), pode-se obter o valor do torque. A seguir são descritos os passos para a obtenção das medidas de $\dot{\gamma}$:

- 1) Obtém-se $\ln \dot{\gamma}$ e $\ln \tau$ a partir dos valores de $\dot{\gamma}$ e τ lidos no aparelho
- 2) Calcula-se a rotação Ω em rad/s multiplicando-se a rotação lida em RPM por $2\pi/60$
- 3) O torque é obtido através de $T = \tau \cdot 2\pi R_1^2 \cdot L$, sendo que τ é o valor da tensão de cisalhamento lido no aparelho e R_1 e L são conhecidos pela geometria do cilindro
- 4) Calcula-se $\ln \Omega$ e $\ln T$ com os valores da rotação e torque calculados
- 5) Plota-se o gráfico de $\ln T$ x $\ln \Omega$

Como a relação entre o torque e a rotação é dada por:

$$T_z = 2\pi m R_1^2 L \left(\frac{2\Omega}{n} \cdot \frac{R_2^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \right)^n \quad (27)$$

$$\text{Tem-se: } \ln T_z = \ln A + n \ln \Omega, \text{ sendo } A = 2\pi m R_1^2 L \left(\frac{2}{n} \cdot \frac{R_2^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \right)^n.$$

Logo, os índices de fluxo e de consistência n e m podem ser obtidos pelos coeficientes angular e linear do gráfico de $\ln T$ x $\ln \Omega$, respectivamente.

- 6) Conhecido n , pode-se calcular a taxa de deformação pela eq. (23).

Os valores obtidos por este procedimento são apresentados nas Tabelas 11 e 12:

Tabela 11 – Valores calculados para a solução de CMC (Reômetro Brookfield)

Solução de CMC 0,5%													
Ω	Torque	V. A.	τ	γ	$\ln(\gamma)$	$\ln(\tau)$	Ω	Torque	T_z	$\ln \Omega$	$\ln T_z$	γ_{real}	$\ln(\gamma_{real})$
RPM	%	mPa.s	N/m ²	1/s	-	-	rad/s	N.m	-	-	-	-	-
40,0	78,7	984	36,6	37,20	3,62	3,60	4,19	5,05E-04	1,43	-7,59	38,95	3,66	
42,5	82,2	966	38,2	39,50	3,68	3,64	4,45	5,27E-04	1,49	-7,55	41,38	3,72	
45,0	85,7	952	39,9	41,90	3,74	3,69	4,71	5,51E-04	1,55	-7,50	43,82	3,78	
47,5	89,2	940	41,5	44,20	3,79	3,73	4,97	5,73E-04	1,60	-7,47	46,25	3,83	
50,0	92,5	926	43,1	46,50	3,84	3,76	5,24	5,95E-04	1,66	-7,43	48,69	3,89	
52,5	95,8	913	44,6	48,80	3,89	3,80	5,50	6,16E-04	1,70	-7,39	51,12	3,93	
55,0	99,3	903	46,1	51,20	3,94	3,83	5,76	6,36E-04	1,75	-7,36	53,56	3,98	

Tabela 12 – Valores calculados para a amostra de glicerina (Reômetro Brookfield)

Amostra de glicerina P.A.													
Ω	Torque	V. A.	τ	γ	$\ln(\gamma)$	$\ln(\tau)$	Ω	Torque	T_z	$\ln \Omega$	$\ln T_z$	γ_{real}	$\ln(\gamma_{real})$
RPM	%	mPa.s	N/m ²	1/s	-	-	rad/s	N.m	-	-	-	-	-
40,0	9,9	123	4,56	37,20	3,62	1,52	4,19	6,29E-05	1,43	-9,67	37,16	3,62	
42,5	10,4	122	4,79	39,50	3,68	1,57	4,45	6,61E-05	1,49	-9,62	39,48	3,68	
45,0	11,2	122	5,16	41,90	3,74	1,64	4,71	7,12E-05	1,55	-9,55	41,80	3,73	
47,5	11,6	122	5,39	44,20	3,79	1,68	4,97	7,44E-05	1,60	-9,51	44,13	3,79	
50,0	12,2	122	5,67	46,50	3,84	1,74	5,24	7,82E-05	1,66	-9,46	46,45	3,84	
52,5	13	122	5,95	48,80	3,89	1,78	5,50	8,21E-05	1,70	-9,41	48,77	3,89	
55,0	13,4	123	6,32	51,20	3,94	1,84	5,76	8,72E-05	1,75	-9,35	51,09	3,93	

Comparando-se o valor obtido pelo cálculo acima e o lido pelo aparelho (experimental), tomando-se como exemplo a primeira linha da Tabela 11, tem-se que $\dot{\gamma}_{real} / \dot{\gamma}_{Brookfield} = \dot{\gamma}_{modelo} / \dot{\gamma}_{experimental} = 1,047$, ou seja, o valor medido pelo reômetro é em torno de 4,7% menor que o real, garantindo uma boa confiabilidade dos valores mensurados. Uma observação a ser feita é a dependência do erro com o índice de fluxo n , já que os valores de taxa de deformação estão relacionados a esse fator: quanto mais o comportamento do fluido se aproximar do Newtoniano, menor será o erro entre as taxas de cisalhamento obtida pelo modelo (real) e medida pelo aparelho. A margem de erro de 4,7% encontrada está associada ao valor de $n \cong 0,73$. Apenas como exemplo, supondo-se $n = 0,5$ a diferença seria de 13%.

Apenas como comparação, a Tabela 13 relaciona os valores obtidos de n e m pelos dois métodos: através do gráfico de $\ln \tau$ x $\ln \dot{\gamma}$ e de $\ln T$ x $\ln \Omega$:

Tabela 13 – Valores dos coeficientes de fluxo e consistência (Reômetro Brookfield)

	Gráf $\ln \tau \times \ln \dot{\gamma}$		Calc	
	n	m	n	m
CMC	0,727	2,64	0,728	2,55
Glicerina	1,014	0,116	1,015	0,12

Comparando-se os valores obtidos, pode-se verificar que o erro referente à consideração de o fluido ser newtoniano por parte do aparelho não prejudica o estudo do comportamento reológico do fluido.

A consideração de que o fluido seja newtoniano para a obtenção dos valores medidos no reômetro de cilindros coaxiais Brookfield não traz grandes consequências em virtude do *gap* (distância entre os cilindros) por onde ocorre o escoamento ser pequeno. A Figura 38 apresenta um esquema ilustrativo de um fluido não newtoniano em dois casos em que os valores inicial (A) e final (B) de velocidade do fluido são os mesmos, diferindo apenas pelo tamanho do *gap*.

Figura 38 – Esquema ilustrativo da comparação dos perfis de velocidade real e aproximado para $n = 1$

A ilustração indica que mesmo para fluidos muito não newtonianos, se o *gap* for pequeno, o comportamento do fluido se aproxima ao de um fluido newtoniano. Essa aproximação não é válida para casos em que o *gap* é grande. Por essa razão, a consideração de que $n=1$ por parte do reômetro para efetuar as demais leituras é válida, já que de acordo com a geometria dos cilindros, o *gap* é pequeno.

6.2.2 Valores $\dot{\gamma}$ experimental e calculado pelo modelo (Viscosímetro Fann 35A)

Para efeito comparativo, também foi estudado o método de obtenção de medidas a partir do único parâmetro medido pelo viscosímetro Fann 35A, o grau de deflexão θ . A seguir é descrito um roteiro similar ao do reômetro de cilindros coaxiais Brookfield:

1) Calcula-se a rotação N em rad/s multiplicando-se a rotação lida em RPM por $2\pi/60$

2) Calcula-se a tensão de cisalhamento a partir do ângulo de deflexão descrito na eq. (14): $\tau = 0,51.\theta$

3) A taxa de deformação é calculada a partir da rotação N : $\dot{\gamma} = 1,703N$ (ressaltando que, assim como descrito no item 4.6.3.2 – Cálculo da taxa de deformação na parede do cilindro interno, $\dot{\gamma}$, essa relação é válida considerando-se o fluido newtoniano)

4) O torque é obtido através de $T = \tau.2\pi R_1^2.L$, sendo que τ é o valor da tensão de cisalhamento lido no aparelho e R_1 e L são conhecidos pela geometria do cilindro

5) Plota-se o gráfico de $\ln T$ x $\ln \Omega$

Como a relação entre o torque e a rotação é dada por:

$$T_z = 2\pi m R_2^2 L \left(\frac{2\Omega}{n} \cdot \frac{R_1^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \right)^n \quad (31)$$

Analogamente ao caso anterior, os índices de fluxo e de consistência n e m podem ser obtidos pelos coeficientes angular e linear do gráfico de $\ln T$ x $\ln \Omega$, respectivamente.

6) Conhecido o valor de n , pode-se calcular a taxa de deformação pela eq. (28):

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R_2^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \frac{2 R_1^{2/n}}{n r^{2/n}}.$$

Os valores obtidos são apresentados nas Tabelas 14 e 15:

Tabela 14 – Valores calculados para a solução de CMC (Viscosímetro Fann 35A)

Solução de 0,5% CMC											
RPM	Deflexão Θ	Ω rad/s	τ N/m ²	γ 1/s	$\ln \Omega$	$\ln(\gamma)$	$\ln(\tau)$	Torque cil interno, T_z N.m	$\ln T_z$	γ_{real} 1/s	$\ln(\gamma_{\text{real}})$
600	>300	62,8	-	1021,8	4,1	-	6,9	-	-	1046,6	7,0
300	>300	31,4	-	510,9	3,4	-	6,2	-	-	523,3	6,3
200	288	20,9	146,9	340,6	3,0	5,0	5,8	1,1E-02	-4,5	348,9	5,9
100	189	10,5	96,4	170,3	2,3	4,6	5,1	7,3E-03	-4,9	174,4	5,2
6	24	0,6	12,2	10,2	-0,5	2,5	2,3	9,3E-04	-7,0	10,5	2,3
3	14	0,3	7,1	5,1	-1,2	2,0	1,6	5,4E-04	-7,5	5,2	1,7

Tabela 15 – Valores calculados para a amostra de glicerina (Viscosímetro Fann 35A)

Amostra de glicerina P.A.											
RPM	Deflexão	Ω	τ	γ	$\ln \Omega$	$\ln(\gamma)$	$\ln(\tau)$	Torque cil interno, T_z	$\ln T_z$	γ_{real}	$\ln(\gamma_{\text{real}})$
	Θ	rad/s	N/m ²	1/s	–	–	–	N.m	–	1/s	–
600	221	62,8	112,7	1021,8	4,1	4,7	6,9	8,5E-03	-4,8	1046,6	7,0
300	110	31,4	56,1	510,9	3,4	4,0	6,2	4,2E-03	-5,5	523,3	6,3
200	74	20,9	37,7	340,6	3,0	3,6	5,8	2,9E-03	-5,9	348,9	5,9
100	37	10,5	18,9	170,3	2,3	2,9	5,1	1,4E-03	-6,6	174,4	5,2
6	2	0,6	1,0	10,2	-0,5	0,0	2,3	7,7E-05	-9,5	10,5	2,3
3	1	0,3	0,5	5,1	-1,2	-0,7	1,6	3,9E-05	-10,2	5,2	1,7

6.2.3 Valores $\dot{\gamma}$ experimental e calculado pelo modelo (Reômetro Brookfield x Viscosímetro Fann 35A)

A Tabela 16 indica os valores obtidos pelos dois aparelhos:

Tabela 16 – Valores dos coeficientes de fluxo e consistência (Reômetro Brookfield e Viscosímetro Fann 35A)

Reômetro Brookfield					Viscosímetro Fann 35A				
	Gráf $\ln \tau \times \ln \dot{\gamma}$		Calc			Gráf $\ln \tau \times \ln \dot{\gamma}$		Calc	
	n	m	n	m		n	m	n	m
CMC	0,727	2,64	0,728	2,55	CMC	0,724	2,237	0,724	2,20
Glicerina	1,014	0,116	1,015	0,12	Glicerina	1,023	0,096	1,023	0,10

Comparando-se os dados obtidos, tanto o índice de consistência quanto o de fluxo pela definição rigorosa e a partir da leitura direta, os valores foram próximos em ambos os aparelhos: os valores de n para o Fann nos dois métodos foram iguais. No Brookfield, considerando os erros de arredondamento, a diferença de 0,001 é pequena. Quanto ao valor de m, pode-se notar que eles não se coincidiram, porém estão próximos. Isso se deve ao fato de que, no dia do ensaio, as medidas foram feitas a 20°C no reômetro Brookfield e a 21°C no viscosímetro Fann. O controle da temperatura no segundo aparelho não foi possível devido à ausência de acoplamento de banho térmico.

Um fator interessante é o fato de que o viscosímetro Brookfield operou com os valores para uma faixa de $\dot{\gamma}$ mais baixa (0 a 100 s⁻¹) que a do viscosímetro Fann que possibilita o cálculo de n e m apenas pelas medidas do ângulo de deflexão a 300 e 600 rpm (equivalendo a 510,9 a 1021,8 s⁻¹), conforme pode ser observado pela Figura 39. Os valores obtidos pelos cálculos através do Brookfield podem ter resultados em valores completamente distintos de n

e m, caso o comportamento da reologia do fluido seja afetado de forma distinta para valores de $\dot{\gamma}$ diferentes.

Figura 39 – Faixa ilustrativa dos valores de operação dos aparelhos

6.3 Estudo da influência da temperatura em soluções salinas de CMC

A fim de verificar a influência da temperatura no comportamento reológico de soluções contendo 0,5% de CMC e diferentes concentrações de NaCl, foram coletados dados para quatro diferentes temperaturas: 14, 18, 22 e 26°C (gráficos 1 a 4).

Os gráficos 12 e 13 apresentam os gráficos plotados em escala logarítmica para as soluções com 0,5% de CMC + 0% de NaCl e 0,5% de CMC + 4% de NaCl, para temperaturas de 14 e 26°C (correspondentes aos gráficos 1 e 4, respectivamente):

Gráfico 12 – Curvas ln(tensão) x ln(deformação) de soluções de 0,5% CMC: influência da temperatura

Gráfico 13 – Curvas $\ln(\text{tensão}) \times \ln(\text{deformação})$ de soluções de 0,5% CMC + 4% NaCl: influência da temperatura

As equações das retas obtidas e os respectivos coeficientes de correlação das curvas linearizadas para as soluções contendo 0, 0,2, 0,5 e 4% de NaCl (porcentagens mássicas) às diferentes temperaturas, são encontrados na Tabela 17, sendo $y = \ln \tau$ e $x = \ln \dot{\gamma}$.

Tabela 17 – Equações das retas obtidas das aproximações dos gráficos de $\ln(\text{tensão}) \times \ln(\text{deformação})$

Soluções Temperatura	0,5% CMC	0,5% CMC + 0,2% NaCl	0,5% CMC + 0,5% NaCl	0,5% CMC + 4% NaCl
14°C	$y = 0,8052x + 0,9826$ $R^2 = 0,9984$	$y = 0,8400x - 0,0192$ $R^2 = 0,9989$	$y = 0,8485x - 0,2164$ $R^2 = 0,9989$	$y = 0,8431x - 0,4578$ $R^2 = 0,9994$
18°C	$y = 0,8274x + 0,8111$ $R^2 = 0,9984$	$y = 0,8507x - 0,2012$ $R^2 = 0,9991$	$y = 0,8570x - 0,3995$ $R^2 = 0,9993$	$y = 0,8588x - 0,6583$ $R^2 = 0,9992$
22°C	$y = 0,8224x + 0,7036$ $R^2 = 0,9984$	$y = 0,8545x - 0,3448$ $R^2 = 0,9993$	$y = 0,8595x - 0,5549$ $R^2 = 0,9993$	$y = 0,8617x - 0,8514$ $R^2 = 0,9995$
26°C	$y = 0,8312x + 0,5604$ $R^2 = 0,9989$	$y = 0,8618x - 0,5037$ $R^2 = 0,9993$	$y = 0,8764x - 0,7682$ $R^2 = 0,9992$	$y = 0,8682x - 1,0043$ $R^2 = 0,9995$

Constata-se que o valor de n (coeficiente angular) é praticamente o mesmo para todas as suspensões.

Para a obtenção dos parâmetros da equação 18, conforme discutido no item 4.6.4., plotou-se o gráfico de $\ln K \times 1/T$. Os valores obtidos estão descritos na Tabela 18 e Gráfico

14 com os respectivos coeficientes de correlação, sendo $y = \ln K$ e $x = 1/T$. As correlações da Tabela 18 são válidas para $0 \leq \dot{\gamma} \leq 100 \text{ s}^{-1}$ nas temperaturas descritas.

Tabela 18 – Valores de $\ln K$ e $1/T$ obtidos através da aproximação por Arrhenius

0,5% CMC						
	Tensão x deform	$\ln(\text{tensão}) \times \ln(\text{deform})$	n	$\ln K$	T (K)	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
14°C	$y=1,2577x+4,2095$ $R^2=0,9924$	$y=0,8052x+0,9826$ $R^2=0,9984$	0,8052	0,9826	287,15	3,48E-03
18°C	$y=1,1395x+3,4409$ $R^2=0,9915$	$y=0,8274x+0,8111$ $R^2=0,9984$	0,8274	0,8111	291,15	3,43E-03
22°C	$y=0,9722x+3,7231$ $R^2=0,9922$	$y=0,8224x+0,7036$ $R^2=0,9984$	0,8224	0,7036	295,15	3,39E-03
26°C	$y=0,8565x+3,3983$ $R^2=0,9933$	$y=0,8312x+0,5604$ $R^2=0,9989$	0,8312	0,5604	299,15	3,34E-03

Gráfico 14 – Valores de $\ln K$ x $1/T$ da aproximação por Arrhenius

Dessa forma, obtêm-se os valores da constante de Arrhenius e energia de ativação em relação à solução 0,5% de CMC:

$$A = 9,06 \cdot 10^{-5}$$

$$E_a = -245 \text{ kJ/mol.K}$$

Seguindo procedimento análogo, foram calculados os valores da constante de Arrhenius e energia de ativação para as soluções de 0,2, 0,5 e 4% de NaCl (porcentagens mássicas), que são apresentados na tabela comparativa 19:

Tabela 19 – Valores de energia de ativação e constante de Arrhenius para diferentes soluções

Soluções	Energia de ativação (kJ/mol)	Constante de Arrhenius A
0,5% CMC	-245	$9,06 \cdot 10^{-5}$
0,5% CMC + 0,2% NaCl	-285	$6,31 \cdot 10^{-6}$
0,5% CMC + 0,5% NaCl	-323	$1,07 \cdot 10^{-6}$
0,5% CMC + 4% NaCl	-327	$6,95 \cdot 10^{-7}$

Os valores de energia de ativação obtidos são de mesma ordem de grandeza considerando a propagação de erros das medidas. Logo, pode-se considerar que o teor de NaCl na solução de CMC não possui efeito significativo na energia de ativação.

6.4 Estudo da influência do NaCl em soluções de CMC

Através das curvas de escoamento apresentadas nos gráficos 1 a 4, pode-se caracterizar o fluido reologicamente. Para tal, é necessário o tratamento dos dados de forma a transformar os valores obtidos em escala logarítmica. A partir das equações das retas obtidas da aproximação dos gráficos nessa escala pode-se estudar o comportamento do fluido.

Na Tabela 17 foram apresentadas as equações do ajuste logarítmico da curva tensão e deformação. A partir dessa tabela, é possível obter os parâmetros reológicos através dos coeficientes angular e linear obtidos em cada ensaio. O índice de consistência equivale ao valor de $\ln(\text{coeficiente linear})$, já o índice de fluxo, à equivalência direta do coeficiente angular. Os valores dos parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 20:

Tabela 20 – Parâmetros reológicos obtidos de $\ln(\text{shear rate}) \times \ln(\text{shear stress})$ – Solução CMC + NaCl

Soluções Temperatura	0,5% CMC		0,5% CMC + 0,2% NaCl		0,5% CMC + 0,5% NaCl		0,5% CMC + 4% NaCl	
	n	K	n	K	n	K	n	K
14°C	0,81	2,67	0,84	0,98	0,85	0,81	0,84	0,63
18°C	0,83	0,67	0,85	0,82	0,86	0,67	0,86	0,52
22°C	0,82	0,57	0,85	0,71	0,86	0,57	0,86	0,43
26°C	0,83	0,46	0,86	0,60	0,88	0,46	0,87	0,37

Ao verificar os valores descritos na Tabela 20, nota-se que o índice do comportamento de fluxo n obtido apresentou pequena variação. Esse índice indica o quanto o comportamento

de fluxo do fluido se afasta do comportamento Newtoniano. Os fluidos com valores próximos à unidade apresentam comportamento próximo de um fluido Newtoniano. Como o valor obtido se encontra entre zero e um, pode-se dizer que o fluido é pseudoplástico, obedecendo ao modelo de Fluido de Potência.

O índice de consistência do fluido K apresentou maior variação tanto em relação à temperatura quanto à quantidade de NaCl, sendo bastante sensível a esses dois parâmetros. O índice de consistência indica o grau de resistência do fluido ao escoamento: quanto maior o valor de K, maior a sua resistência ao escoamento e, portanto, maior a sua viscosidade aparente.

6.5 Soluções aquosas de bentonita, CMC e NaCl

6.5.1 Soluções aquosas de bentonita, CMC e NaCl (Reômetro Brookfield)

Os valores de tensão e deformação para as soluções foram obtidos através de ensaios no reômetro Brookfield com spindle número 27 e temperatura de 22°C (Temperatura descrita na Norma PETROBRAS N-2605, 1998).

Observando-se as curvas de escoamento dos Gráficos 5 a 10, referentes às soluções 1 a 12 descritas na Tabela 6 nota-se um comportamento não linear com limite de escoamento τ_0 , ou seja, o fluido é aparentemente do tipo Herschel-Bulkley, obedecendo à equação $\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$. Para modelar o comportamento reológico do fluido, é necessário conhecer os valores de K e n.

Aplicando-se o logaritmo na equação de Herschel-Bulkley, tem-se: $\ln(\tau - \tau_0) = \ln K + n \ln \dot{\gamma}$, onde n corresponde ao coeficiente angular e $\ln K$ ao coeficiente linear do gráfico de $\ln(\tau - \tau_0)$ x $\ln \dot{\gamma}$. Para o levantamento da curva em questão, é necessário o conhecimento do valor de τ_0 , que foi determinado pela extrapolação para $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

Conforme mencionado anteriormente, as medições apresentaram oscilações. Com isso, os resultados referentes às soluções 3 e 8 foram desconsideradas. A Tabela 21 lista os valores de limite de escoamento, índices de consistência e de fluxo obtidos, e os Gráficos 15 a 24, o ajuste do modelo aplicado às curvas de tensão x deformação.

Tabela 21 – Parâmetros reológicos obtidos da regressão linear de $\ln(\tau - \tau_0) \times \ln \dot{\gamma}$ - Soluções Bentonita + CMC + NaCl

Solução	τ_0	K	n
1) Bentonita + CMC + 0% NaCl (ida)	20,4	9,04	0,23
1) Bentonita + CMC + 0% NaCl (volta)	15,1	2,47	0,54
2) Bentonita + CMC + 0% NaCl (ida)	20,4	8,29	0,23
2) Bentonita + CMC + 0% NaCl (volta)	20,0	1,91	0,47
4) Bentonita + CMC + 0,1% NaCl (ida)	25,9	21,89	0,15
4) Bentonita + CMC + 0,1% NaCl (volta)	17,3	12,58	0,28
5) Bentonita + CMC + 0,2% NaCl (ida)	31,6	7,39	0,47
5) Bentonita + CMC + 0,2% NaCl (volta)	19,1	14,22	0,28
6) Bentonita + CMC + 0,2% NaCl (ida)	25,0	12,97	0,28
6) Bentonita + CMC + 0,2% NaCl (volta)	21,9	3,98	0,59
7) Bentonita + CMC + 0,5% NaCl (ida)	23,1	12,89	0,25
7) Bentonita + CMC + 0,5% NaCl (volta)	35,0	4,29	0,22
9) Bentonita + CMC + 0,5% NaCl (ida)	19,2	4,64	0,52
9) Bentonita + CMC + 0,5% NaCl (volta)	7,3	2,62	0,77
10) Bentonita + CMC + 4% NaCl (ida)	2,0	3,32	1,76
10) Bentonita + CMC + 4% NaCl (volta)	1,6	0,21	0,75
11) Bentonita + CMC + 4% NaCl (ida)	2,3	0,58	0,56
11) Bentonita + CMC + 4% NaCl (volta)	0,9	0,24	0,79
12) Bentonita (ida)	4,3	3,05	0,48
12) Bentonita (volta)	6,1	3,93	3,93

Gráfico 15 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC (Solução 1)

Gráfico 16 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC (Solução 2)

Gráfico 17 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 0,1% NaCl (Sol. 4)

Gráfico 18 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 0,2% NaCl (Sol. 5)

Gráfico 19 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 0,2% NaCl (Sol. 6)

Gráfico 20 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 0,5% NaCl (Sol. 7)

Gráfico 21 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 0,5% NaCl (Sol. 9)

Gráfico 22 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 4% NaCl (Sol. 10)

Gráfico 23 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita + CMC + 4% NaCl (Sol. 11)

Gráfico 24 – Simulação do modelo de Herschel – Bulkley para a solução de bentonita (Sol. 12)

Analisando-se os gráficos 15 a 24 e os resultados da Tabela 21, constata-se que o comportamento reológico não é efetivamente ajustado pelo modelo de Herschel-Buckley.

Os resultados apresentados na Tabela 20 possibilitam a caracterização da solução de CMC + NaCl como pseudoplástica, independente da quantidade de sal adicionada. Tem-se um comportamento bem definido do fluido, no qual o valor de n não variou. Quando se adiciona a bentonita, o fluido passa a ter características tixotrópicas, com a formação de gel, sendo que somente com medidas de tensão x deformação, não é possível caracterizar o seu comportamento.

6.5.2 Soluções aquosas de bentonita, CMC e NaCl (Viscosímetro Fann 35A)

A partir dos valores lidos do ângulo de deflexão descritos na Tabela 8, pode-se obter os valores de viscosidade aparente (μ), viscosidade plástica, limite de escoamento, índice de consistência n e limite de escoamento K , conforme discutido no item 4.6.3.8. As tabelas 22 a 26 indicam os valores obtidos das diferentes soluções.

Tabela 22 – Resultados obtidos do Viscosímetro Fann para a solução Bentonita + CMC

1 - 0% NaCl								
μ cP	Tensão N/m ²	Deform 1/s	Visc Pl cP	Lim Esc		n -	K	
				lbf/100ft ²	N/m ²		lbf.s ⁿ /100ft ²	N.s ⁿ /m ²
73,5	75,0	1021,8	27	93	45	0,29	20,62	9,88
120	61,2	510,9						
162	55,1	340,6						
277,5	47,2	170,3						
3600	36,7	10,2						
6700	34,2	5,1						

Tabela 23 – Resultados obtidos do Viscosímetro Fann para a solução Bentonita + CMC + 0,1% NaCl

2 - 0,1% NaCl								
μ cP	Tensão N/m ²	Deform 1/s	Visc Pl cP	Lim Esc		n -	K	
				lbf/100ft ²	N/m ²		lbf.s ⁿ /100ft ²	N.s ⁿ /m ²
73,5	75,0	1021,8	20	107	51	0,21	36,35	17,41
127	64,8	510,9						
186	63,2	340,6						
330	56,1	170,3						
5200	53,0	10,2						
9900	50,5	5,1						

Tabela 24 – Resultados obtidos do Viscosímetro Fann para a solução Bentonita + CMC + 0,2% NaCl

3 - 0,2% NaCl								
μ cP	Tensão N/m ²	Deform 1/s	Visc Pl cP	Lim Esc		n	K	
				lbf/100ft ²	N/m ²	-	lbf.s ⁿ /100ft ²	N.s ⁿ /m ²
74	75,5	1021,8	22	104	15	0,23	31,60	15,14
126	64,3	510,9						
175,5	59,7	340,6						
336	57,1	170,3						
5250	53,6	10,2						
8850	45,1	5,1						

Tabela 25 – Resultados obtidos do Viscosímetro Fann para a solução Bentonita + CMC + 0,5% NaCl

4 - 0,5% NaCl								
μ cP	Tensão N/m ²	Deform 1/s	Visc Pl cP	Lim Esc		n	K	
				lbf/100ft ²	N/m ²	-	lbf.s ⁿ /100ft ²	N.s ⁿ /m ²
75	76,5	1021,8	9	132	63	0,09	86,22	41,30
141	71,9	510,9						
202,5	68,9	340,6						
384	65,3	170,3						
4650	47,4	10,2						
7100	36,2	5,1						

Tabela 26 – Resultados obtidos do Viscosímetro Fann para a solução Bentonita + CMC +4% NaCl

5 - 4% NaCl								
μ cP	Tensão N/m ²	Deform 1/s	Visc Pl cP	Lim Esc		n	K	
				lbf/100ft ²	N/m ²	-	lbf.s ⁿ /100ft ²	N.s ⁿ /m ²
30,5	31,1	1021,8	23	16	8	0,66	0,65	0,31
38,5	19,6	510,9						
44,25	15,0	340,6						
54	9,2	170,3						
150	1,5	10,2						
200	1,0	5,1						

Os Gráficos 25 e 26 ilustram a dependência do limite de escoamento e das viscosidades plástica e aparente com a quantidade de NaCl adicionada à solução.

Gráfico 25 – Influência do sal na viscosidade plástica e limite de escoamento

Gráfico 26 – Influência do sal nas viscosidades plástica e aparente

Conforme pode ser observado no Gráfico 25, os valores de viscosidade plástica e limite de escoamento não apresentaram um comportamento bem definido. Mas no Gráfico 26, nota-se que a viscosidade plástica diminui com a adição de eletrólito, para concentrações entre 0 e 0,5%. No trabalho de Farias et al. (2006), altos valores de viscosidade aparente e volume de filtrado e baixos valores de viscosidade plástica estão associados à floculação do sistema. Nesse estado, as partículas de argila permanecem unidas através de interações elétricas com associação do tipo face-a-face e aresta-a-aresta, deixando uma grande quantidade de água livre no sistema. Os estudos de Menezes et al. (2009) indicam que quanto mais floculado o sistema estiver, maior será a sua viscosidade aparente e menor o volume de filtrado em virtude de uma maior retenção de água pelo sistema.

7 Conclusões

Os ensaios indicam que a adição de NaCl em soluções de CMC diminui os valores de tensão de cisalhamento para uma mesma taxa de deformação aplicada. Esse resultado é condizente ao apresentado por Darley e Gray (1988) que relata a diminuição da eficácia da CMC em elevar a viscosidade de uma solução com o aumento da concentração de sal. Para faixas de concentração de NaCl até 0,3%, notou-se uma redução significativa (para taxa de deformação em torno de 70 s^{-1} , a 22°C , a tensão de cisalhamento alterou de 33,5 para $24,6 \text{ N/m}^2$ quando se aumentou a quantidade de NaCl de 0,1 para 0,3%). Quando se adiciona quantidades superiores a 0,3% do sal, observa-se que o índice pouco varia.

Ao avaliar a dependência do comportamento de soluções contendo CMC e NaCl com a temperatura, verificou-se a independência do índice de fluxo n com tal parâmetro. Já o índice de consistência K , correlaciona-se à temperatura através da equação de Arrhenius.

A adição de NaCl em soluções bentoníticas com CMC altera significativamente o comportamento reológico desse tipo de solução. A fim de avaliar se essa dependência ocorre em virtude da interação entre sal e CMC, sal e bentonita ou ambas, verificou-se que a adição de pequenas quantidades de sal em soluções de CMC tem forte influência no comportamento reológico.

Através das curvas de escoamento levantadas, foi possível o estudo do comportamento do fluido e classificá-lo reologicamente.

O comportamento dos fluidos de CMC é pseudoplástico, sendo que seu índice de fluxo é independente da quantidade do eletrólito NaCl adicionada e temperatura estudadas.

Quanto às soluções contendo bentonita, foi aplicado o modelo de Herschel-Bulkley. Observou-se, porém, a necessidade de uma análise cuidadosa dos parâmetros obtidos para sistemas com comportamento não definidos no qual o índice de fluxo n sofre variação.

O equacionamento do escoamento do fluido no reômetro de cilindros coaxiais Brookfield e viscosímetro Fann 35 A permitiu uma interpretação mais detalhada dos valores descritos na norma, obtendo-se uma equivalência com base teórica dos valores medidos em campo com os obtidos no reômetro Brookfield apesar da faixa de taxa de deformação ser mais baixa (0 a 100 s^{-1}) que a do viscosímetro Fann ($510,9$ a $1021,8 \text{ s}^{-1}$).

8 Bibliografia consultada

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. – **Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a latossolos ácricos paulistas** – Sci. Agr., Piracicaba, 51(2): 315-320, 1994.

AMORIM, L. V. – **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**, *Tese de D. Sc.*, Engenharia de Processos / UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2003.

AMORIM, L. V.; BARBOSA, M. I. R.; BARBOZA, K. R. A.; FERREIRA, H. C. – **Desenvolvimento de compósitos bentonita/polímeros para aplicação em fluidos de perfuração** – Revista Matéria, v.12, n. 2: 367 – 372; 2007.

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

AMORIM, L. V.; FARIAS, K. V.; VIANA, J. D.; BARBOSA, M. I. R.; PEREIRA, E.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. – **Water based drilling fluids: effects of polymeric additives in the rheological properties** – Cerâmica 51: 128 – 138, 2005.

API Specification 13A (Spec 13A) – **American Petroleum Institute, Specification for Drilling Fluid Materials** – Washington, 1993

ARAGONI, A. V.; NETO, C. B. - **O uso de inibidores de argilas como solução de problemas em sondagens**

http://www.systemmud.com.br/index.php?PG=literatura&sub=literatura_home&artigo=lit_006

Data de acesso: 13/01/2011

BARBOSA, M. I. R. – **Bentonitas aditivadas com polímeros para aplicação em fluidos de perfuração** – Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

BARBOSA, R.; SOUZA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. – **Evaluation of thermal stability of quaternary ammonium salts for use in national organoclays (Part 1)** – Cerâmica 56: 376 – 380, 2010.

BASIM ABU-JDAYIL – **Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: effect of electrolytes and aging time** – International Journal of Mineral Processing 98: 208 – 213, 2011.

BEKKOUR, K.; BENCHABANE, A. – **Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions** – Colloid Polym Sci 286: 1173 – 1180, 2008.

BENNA, M.; KBIR-ARIGUIB, N.; BERGAYA, F. – **Static filtration of purified sodium bentonite clay suspensions: effect of clay content** – Applied Clay Science 19: 103 – 120, 2001.

BENNETT, C. O.; MEYERS, J.E. – **Fenômenos de Transporte: quantidade de movimento, calor e massa** – McGraw-Hill do Brasil – São Paulo, 1982.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. – **Surface modification of clay minerals** – Applied Clay Science 19: 1–3, 2001.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. – **Transport phenomena** – John Wiley & Sons, Inc – 2nd edition – New York, 2002.

BOURGOYNE, A. T.; CHENEVERT, M. E.; MILLHEIM, F. S.; YOUNG J. – **Applied drilling engineering** – TX Society of Petroleum Engineers, Vol. 2, Richardson, 1991.

BRODKEY, R. S. – **The phenomena of fluid motions** – Dover Publications, Inc. – New York, 1967.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. – **Drilling fluids: state of art** – Journal of Petroleum Science and Engineering 14: 221 – 230, 1996.

CALÇADA, L. A.; SCHEID, C. M.; VEGA, M. P.; MANCINI, M. C.; MARTINS, A. L.; – **Estudo de fluidos de perfuração e sua influência nos processos de escoamento, formação da torta e controle de pressão de fundo de poço** – III Encontro Nacional de Hidráulica de Poços, Campos de Jordão – SP, 2009.

CATARINA, A. – **Fluidos de perfuração: notas de aula** – Disciplina PRH 20 – Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – RJ

<http://lenep.uenf.br/~bueno/DisciplinaIntroducaoEngenhariaPetroleo-pos/Aulas/Aula-02-Perfuracao-02-SondaPerfuracao/Aula-02-Perfuracao-02-TiposDeSonda-AnaCatarina.pdf>

Data de acesso: 16/12/2011

CHILINGARIAN, G. V.; VORABUTR, P. – **Drilling and drilling fluids** – Updated Textbook Edition – Elsevier Amsterdam – Oxford; New York, 1983.

DARLEY, H. C. H. e GRAY, G. R. – **Composition and properties of drilling and completion fluids** – Gulf Publishing Company, 5th ed., 1988.

DOLTZ, M.; JIMÉNEZ, J.; HERNÁNDEZ, M. J.; DELEGIDO, J.; CASANOVAS, A. – **Flow and thixotropy of non-contaminating oil drilling fluids formulated with bentonite and sodium carboxymethyl cellulose** – Journal of Petroleum Science and Engineering 57: 294 – 302, 2007

DUARTE, R. G. – **Avaliação da interação folhelho-fluido de perfuração para estudos de estabilidade de poços** – Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civil – Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro – 2004.

ESMER, K.; GÜNGÖR, N. – **The effect of NaCl electrolyte on rheological properties of the different Clay types** – Applied Mechanics and Engineering, vol. 4 : 203 – 206, 1999.

EUROSUL – **Viscosímetro Fann 35A** – Eurosul Fornecedora de Navios LTDA

http://www.eurosul.com/index.php?pag=conteudo&id_conteudo=903&idmenu=72&fann-viscosimetro-35-a

Data de acesso: 21/11/2011

FARIAS, K. V. – **Influência de umectante aniônico na reologia e espessura do reboco de fluidos hidroargilosos** – Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Campina Grande: Centro de Ciências e Tecnologias, 2005

FARIAS, K. V.; AMORIM, L. V.; PEREIRA, E.; PEREIRA, H. C. – **Estudo comparativo entre aditivos dispersantes na redução da espessura do reboco e no controle das propriedades reológicas de fluidos hidroargilosos** – 17º CBEC/Mat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – PB, 2006.

FJÆR, E.; HOLT, R. M.; HORSRUD, P.; RAAEN, A. M.; RISNES, R. – **Petroleum related rock mechanics** – Elsevier – 2nd Edition, 2008.

GRAHAM, D. L.; JOHNSON, V. G. – **Effects of fluid rotary drilling on hydrochemical sampling results from deep boreholes in fractured Columbia River Basalt** – Journal of Hydrology 128 : 171 – 212, 1991.

GRIM, R. E. – **Propriedades das argilas** – Cerâmica 9, 45, 1963.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. S. – **Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta** – 4º PDPETRO – Campinas – SP, 2007.

GÜVEN, N. – **CMS Workshop Lectures – Volume 4 – Clay-water interface and its rheological implications** – Department of Geosciences, Texas Tech University, 1992.

HALLIBURTON ENERGY SERVICES – **Petroleum Well Construction** – 1997.

HANNA, R. A.; LAGE, M.; SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V. – **Propriedades reológicas das bentonitas de Franca – SP com a adição de polieletrólitos** – 17º CBEC/Mat: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, PR, 2006.

INYANG, H. I., BAE, S. – **Polyacrylamide sorption opportunity on interlayer and external pore surfaces of contaminant barrier clays** – Chemosphere 58 : 19 –31, 2005.

ISCAN, A. G.; KOK, M. V. – **Effects of polymers and CMC concentration on rheological and fluid loss parameters of water-based drilling fluid** – Energy Sources, Part A, 29 : 939 – 949, ISSN: 1556-7036, 2007.

JOSÉ, C. L. V.; DÍAZ, C. A.; BUCHLER, P. M. – **Sinterização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol** – Anais do 46º Cong. Bras. Cerâmica, S. Paulo, SP, 2002.

KELESSIDIS, V. C.; MAGLIONE, R.; TSAMANTAKI, C.; ASPIRTAKIS, Y. – **Optimal determination of rheological parameters for Herschel-Bulkley drilling fluids and impact on pressure drop, velocity profiles and penetration rates during drilling** – Journal of Petroleum Science and Engineering 53: 203 – 224, 2006.

KELESSIDIS, V. C.; MAGLIONE, R. – **Modeling rheological behavior of bentonite suspensions as Casson and Robertson–Stiff fluids using Newtonian and true shear Rates in Couette viscometry** – Powder Technology 168: 134 – 147, 2006.

LESSA, L. Z. – **Simulação de escoamentos com inércia de um fluido viscoplástico através do método de elementos finitos via Galerkin Mínimos-quadrados** – Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia – Porto Alegre, 2008.

LUCENA, D. V.; LEITE, R. S., AMORIM, L. V., LIRAM H. L. – **Aplicação do planejamento experimental no estudo de fluidos inibidos isentos de cloro** – Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 5.3: 42 – 48, ISSN 1809-8797, 2010.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. – **Drilling fluids optimization : A practical field approach** – PennWell Publishing Company – Tulsa – Oklahoma, 1986.

LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M.; OLIVERIA, C. H.; ARANHA, I. B. – **Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras** – CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) – Rio de Janeiro, 2004.

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

MAHTO, V.; SHARMA, V. P. – **Rheological study of water based oil well drilling fluid** – Journal of Petroleum Science Engineering 45: 123 – 128, 2004.

MEDEIROS, A. C. R. – **Notas de aula: disciplina PRH20/ANP – Programa de formação de recursos humanos** – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
<http://pt.scribd.com/doc/39836362/Perfuracao-Fluido-de-Perfuracao-Prof-Ana-Catarina>
Data de acesso: 12/11/2011

MEETEN, G. H.; SHERWOOD, J. D. – **The filtration properties of compressible mud filtercakes** – Elsevier – Journal of Petroleum Science and Engineering 18: 73 – 81, 1997.

MELO, K. C. – **Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água** – Dissertação apresentada à Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, 2008.

MENEZES, R. R.; CAMPOS, L. F. A.; FERREIRA, H. S.; MARQUES, L. N.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. – **Rheological behavior study of bentonite clays from Cubati, Brazil** – Cerâmica 55: 349 – 355, 2009.

NASCIMENTO, C. R. – **Ensaio em reômetro rotacional tipo cilindros coaxiais** – Comunicação Técnica elaborada para o Livro “Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais” – Centro de Tecnologia Mineral – Rio de Janeiro, 2007

NELSON, A. S. – Anotações de aula – Natural disasters (EENS 2040) – **Slope stability, triggering events, mass wasting hazards** – Tulane University – New Orleans, L.A.
<http://www.tulane.edu/~sanelson/geol204/slopestability.htm>
Data de acesso: 04/06/2011

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. – **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização** – Cerâmica 54: 213 – 226, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. – **Avaliação de argilas bentonitas nacionais e argentinas quanto ao potencial de obtenção de argilas organofílicas visando a aplicação em**

nanocompósitos poliméricos – 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica – Salvador (BA), 2007.

PEREIRA, E. - **O uso de inibidores de argilas como solução de problemas em sondagens** – www.systemmud.com.br

Data de acesso: 17/08/10.

PETROBRAS – **Argila ativada para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo – Especificação, N-2604**, 1998.

PETROBRAS – **Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração base de água na exploração e produção de petróleo – Método, N-2605**, 1998.

ROGERS, W. F. – **Composition and properties of oil well drilling fluids** – Domestic Production Dept – Technical Service Gulf Oil Corporation – Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1963.

SHAW, D. J. – **Colloid and surface chemistry** – 4th ed. – London Butterworth Heinemann, 1992.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. – **Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais** – REMAP: Revista Eletrônica de Materiais e Processos – Vol. 3.3: 1809 – 8797, 2008.

SKELLAND, A. H. P. – **Non Newtonian flow and heat transfer** – Wiley Edition, 1967.

SOUZA SANTOS, P. – **Ciência e Tecnologia de Argilas** – Ed. Edgard Blücher – 2ª edição – São Paulo, 2002.

STEFAN, P. – **Métodos de ensaio de argilas e bentonitas para fluidos de perfuração de poços** – Cerâmica 12: 47 – 48, 1966.

SUEYOSHI, K. H. – **Propriedades coloidais e reológicas de suspensões de bentonita aditivadas com poliacrilamida e cloreto de sódio** – Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica – Dezembro 1994.

THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; FILHO, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. – **Fundamentos de engenharia de petróleo** – 2ª edição – Petrobrás – Editora Interciência – Rio de Janeiro, 2001.

TONELI, J. T. C.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. – **Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados da indústria de alimentos** – Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais – v.7, Nº2, p.181-204: ISSN 1517-8595, 2005.

ULLMANN'S – **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry** – vol. A5, 5th edition – VCH, Weinheim, 1986.

VAN OLPHEN, H. – **Clay colloid chemistry for clay technologists, geologist, and soil scientists** – Interscience Publishers – New York / London, 1963.

VELOSO, L. – **As lições do desastre** – Revista ISTO É – Edição 2162 – 15/04/2011

YILDIZ, N.; SARIKAYA, Y.; ÇALIMLI, A. – **The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and the Na₂CO₃ – activated Kütahya bentonite** – Applied Clay Science 14: 319 – 327, 1999.

9 ANEXOS

9.1 Equacionamento – Reômetro Brookfield

A seguir é apresentado o equacionamento para o reômetro de cilindros coaxiais Brookfield para o caso de um fluido não newtoniano.

Figura 40 – Esquema de reômetro rotativo

1) Balanço diferencial de massa (equação da continuidade)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r V_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho V_\theta) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho V_z) = 0$$

Sendo o regime permanente: $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$

Escoamento unidirecional em $V_\theta \Rightarrow V_r = 0$ e $V_z = 0$

Como o fluido incompressível, a sua densidade ρ é constante:

$$\frac{\rho}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (V_\theta) = 0 \rightarrow \frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} = 0 \quad (20)$$

2) Balanço diferencial de quantidade de movimento

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \mathbf{g} \quad (21)$$

Em coordenadas cilíndricas na direção θ :

$$\rho \left(\frac{\partial V_\theta}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_\theta}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial V_\theta}{\partial z} + \frac{V_r V_\theta}{r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} - \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \tau_{\theta\theta} + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{z\theta} + \frac{\tau_{\theta r}}{r} + \frac{\tau_{r\theta}}{r} \right] + \rho g_\theta$$

Sendo o regime permanente: $\frac{\partial V_\theta}{\partial t} = 0$

Escoamento unidirecional em $V_\theta \Leftrightarrow V_r = 0$ e $V_z = 0$

Do balanço de massa da eq. (20): $\frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} = 0$

Não há variação de pressão: $\frac{\partial p}{\partial \theta} = 0$

Só existe cisalhamento devido ao cilindro girar em torno de r : $\tau_{\theta\theta} = 0$ e $\tau_{z\theta} = 0$

Não há componente gravitacional em θ : $g_\theta = 0$

Logo, temos que $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) = 0$

$$\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) = 0 \quad (22)$$

3) Lei de Newton em coordenadas cilíndricas:

$$\tau_{r\theta} = -\mu \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \theta} \right]$$

De acordo com Bird et al. (2002), para fluidos não newtonianos, substitui-se a viscosidade μ pela viscosidade não newtoniana η como função da taxa de deformação.

$$\therefore \tau_{r\theta} = -\eta \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \theta} \right]$$

Como o escoamento é unidirecional em $V_\theta \Leftrightarrow V_r = 0$

De Bird et al. (2002): $\eta = m \dot{\gamma}^{n-1}$

$$\text{sendo } \begin{cases} [m] = Pa.s^n \\ n-1 \text{ é o coeficiente angular do gráfico de } \log \eta \times \log \dot{\gamma} \\ \dot{\gamma} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) \end{cases}$$

Dessa forma:

$$\tau_{r\theta} = -m \left(r \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) \right)^{n-1} \left[r \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) \right] \quad \Rightarrow \quad \tau_{r\theta} = -m \left[r \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) \right]^n$$

Substituindo na eq. (22): $\frac{d}{dr} \left\{ r^2 m \left[r \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) \right]^n \right\} = 0$

$$\int \frac{d}{dr} \left\{ r^2 m \left[r \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) \right]^n \right\} = \int 0$$

Como m é constante: $r^2 m \left[r \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) \right]^n = C_1 \quad \Rightarrow \quad \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) \right]^n = \frac{C_1}{m} r^{-2-n}$

$$V_\theta = -\frac{n}{2} \frac{C_1^{1/n}}{m^{1/n} r^{2/n}} \cdot r + C_2 \cdot r$$

* Condição de contorno 1: $r = R_2 \quad \Rightarrow V_\theta = 0$

$$-\frac{n}{2} \frac{C_1^{1/n}}{m^{1/n} R_2^{2/n}} \cdot R_2 + C_2 \cdot R_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad C_2 = \frac{n}{2} \left(\frac{C_1}{m R_2^2} \right)^{1/n}$$

* Condição de contorno 2: $r = R_1 \quad \Rightarrow V_\theta = \Omega R_1$

$$\Omega R_1 = -\frac{n}{2} \frac{C_1^{1/n}}{m^{1/n} R_1^{2/n}} \cdot R_1 + \frac{n}{2} \frac{C_1^{1/n}}{m^{1/n} R_2^{2/n}} \cdot R_1 \quad \Rightarrow \quad \Omega = -\frac{n}{2} \frac{C_1^{1/n}}{m^{1/n}} \left(\frac{1}{R_1^{2/n}} - \frac{1}{R_2^{2/n}} \right)$$

$$\therefore C_1^{1/n} = \frac{2\Omega m^{1/n}}{n} \left(\frac{R_1^{2/n} \cdot R_2^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \right) \text{ e } C_2 = \frac{\Omega R_1^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}}$$

$$\therefore V_\theta = -\frac{n}{2} \frac{r}{m^{1/n} r^{2/n}} \frac{2\Omega m^{1/n}}{n} \left(\frac{R_1^{2/n} \cdot R_2^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \right) + r \frac{\Omega R_1^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} = r \Omega \frac{R_1^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \left(1 - \frac{R_2^{2/n}}{r^{2/n}} \right)$$

$$\frac{V_\theta}{r} = \Omega \frac{R_1^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \left(1 - \frac{R_2^{2/n}}{r^{2/n}} \right)$$

Como $\dot{\gamma} = r \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\theta}{r} \right)$

$$\dot{\gamma} = r \frac{\Omega R_1^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \left[-R_2^{2/n} \left(\frac{-2}{n} \right) r^{\frac{-2}{n}-1} \right]$$

$$\therefore \dot{\gamma} = \frac{\Omega R_1^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \frac{2}{n} \frac{R_2^{2/n}}{r^{2/n}} \quad (23)$$

Na parede do cilindro interno $r = R_1$

$$\left. \frac{dV_\theta}{dr} \right|_{r=R_1} = \dot{\gamma}|_{r=R_1} = \frac{2\Omega}{n} \frac{R_1^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \quad (24)$$

Para fluidos newtonianos: $n = 1 \Rightarrow \left. \frac{dV_\theta}{dr} \right|_{r=R_1} = \frac{2\Omega R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$

Na parede do cilindro externo $r = R_2$

$$\left. \frac{dV_\theta}{dr} \right|_{r=R_2} = \frac{2\Omega R_1^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \quad (25)$$

Para fluidos newtonianos: $n = 1$

$$\left. \frac{dV_\theta}{dr} \right|_{r=R_2} = \frac{2\Omega R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (26)$$

Uma observação importante é a dependência das equações (23) e (24) com o valor de n em casos de escoamento de fluidos não newtonianos.

*Torque no cilindro interno:

$$T_Z = \left(-\tau_{r\theta}|_{r=R_1} \right) \cdot 2\pi R_1 L R_1$$

$$\text{Como } \tau_{r\theta} = -m \left[r \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) \right]^n$$

$$T_Z = m \left(\frac{2\Omega}{n} \cdot \frac{R_2^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \right)^n 2\pi R_1^2 L$$

$$\therefore T_Z = 2\pi m R_1^2 L \left(\frac{2\Omega}{n} \cdot \frac{R_2^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \right)^n$$

$$\therefore T_Z = 2\pi m R_1^2 L \left(\frac{2\Omega}{n} \cdot \frac{R_2^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \right)^n \quad (27)$$

9.2 Equacionamento – Viscosímetro Fann 35A

O equacionamento do viscosímetro Fann 35A se assemelha ao do reômetro de cilindros coaxiais Brookfield. No entanto, seu cilindro externo é que realiza a rotação em torno de seu próprio eixo e não o interno como no caso anterior. Dessa forma, o equacionamento do escoamento do fluido em seu interior tem apenas as condições de contorno alteradas:

* Condição de contorno 1: $r = R_1 \Rightarrow V_\theta = 0$

$$-\frac{n}{2} \frac{C_1^{1/n}}{m^{1/n} R_1^{2/n}} \cdot R_1 + C_2 \cdot R_1 = 0 \Rightarrow C_2 = \frac{n}{2} \left(\frac{C_1}{m R_1^2} \right)^{1/n}$$

* Condição de contorno 2: $r = R_2 \Rightarrow V_\theta = \Omega R_2$

$$\Omega R_2 = -\frac{n}{2} \frac{C_1^{1/n}}{m^{1/n} R_2^{2/n}} \cdot R_2 + \frac{n}{2} \left(\frac{C_1}{m R_1^2} \right)^{1/n} \cdot R_2 \Rightarrow \Omega = -\frac{n}{2} \frac{C_1^{1/n}}{m^{1/n}} \left(\frac{1}{R_2^{2/n}} - \frac{1}{R_1^{2/n}} \right)$$

$$\therefore C_1^{1/n} = \frac{2\Omega m^{1/n}}{n} \left(\frac{R_1^{2/n} \cdot R_2^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \right) \text{ e } C_2 = \frac{\Omega R_2^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}}$$

$$\therefore V_\theta = -\frac{n}{2} \frac{r}{m^{1/n} r^{2/n}} \frac{2\Omega m^{1/n}}{n} \left(\frac{R_1^{2/n} \cdot R_2^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \right) + r \frac{\Omega R_2^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} = r \Omega \frac{R_2^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \left(-\frac{R_1^{2/n}}{r^{2/n}} + 1 \right)$$

$$\frac{V_\theta}{r} = \Omega \frac{R_2^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \left(1 - \frac{R_1^{2/n}}{r^{2/n}} \right)$$

$$\text{Como } \dot{\gamma} = r \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) \Rightarrow \dot{\gamma} = r \frac{\Omega R_2^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \left[-R_1^{2/n} \left(\frac{-2}{n} \right) r^{\frac{-2}{n}-1} \right]$$

$$\therefore \dot{\gamma} = \frac{\Omega R_2^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \frac{2}{n} \frac{R_1^{2/n}}{r^{2/n}} \quad (28)$$

Na parede do cilindro externo $r = R_1$

$$\left. \frac{dV_\theta}{dr} \right|_{r=R_1} = \dot{\gamma}|_{r=R_1} = \frac{2\Omega}{n} \frac{R_2^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \quad (29)$$

$$\text{Para fluidos newtonianos: } n = 1 \Rightarrow \left. \frac{dV_\theta}{dr} \right|_{r=R_1} = \frac{2\Omega R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$$

Na parede do cilindro interno $r = R_2$

$$\left. \frac{dV_\theta}{dr} \right|_{r=R_2} = \frac{2\Omega}{n} \frac{R_1^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \quad (30)$$

Para fluidos newtonianos: $n = 1 \Rightarrow \left. \frac{dV_\theta}{dr} \right|_{r=R_2} = \frac{2\Omega R_1^2}{R_2^2 - R_1^2}$

*O componente z do torque necessário para manter o cilindro externo em movimento:

$$T_z = (-\tau_{r\theta})\Big|_{r=R_2} \cdot 2\pi R_2 L \cdot R_2$$

Como $\tau_{r\theta} = -m \left[r \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\theta}{r} \right) \right]^n$

$$T_z = m \left(\frac{2\Omega}{n} \cdot \frac{R_1^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \right)^n 2\pi R_2^2 L$$

$$\therefore T_z = 2\pi m R_2^2 L \left(\frac{2\Omega}{n} \cdot \frac{R_1^{2/n}}{R_2^{2/n} - R_1^{2/n}} \right)^n \quad (31)$$