



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

EFEITOS DA ADIÇÃO DA CMC E DA CALCITA NAS PROPRIEDADES DE FILTRAÇÃO DE FLUIDOS ARGILOSOS

Karine Castro Nóbrega

Campina Grande Fevereiro/2015

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

EFEITOS DA ADIÇÃO DA CMC E DA CALCITA NAS PROPRIEDADES DE FILTRAÇÃO DE FLUIDOS ARGILOSOS

Karine Castro Nóbrega

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

Orientadora: Dr^a. Luciana Viana Amorim Agência Financiadora: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

> Campina Grande Fevereiro/2015

FICHA CATAL OGRÁFICA EL ABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

N754e Nóbrega, Karine Castro. Efeitos da adição da CMC e da calcita nas propriedades de filtração de fluidos argilosos / Karine Castro Nóbrega. - Campina Grande, 2015. 85 f. : il. color. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.
"Orientação: Prof.ª Drª. Luciana Viana Amorim". Referências.
1. Aditivos Poliméricos. 2. Filtrado. 3. Interações. 4. Granulometria. I. Amorim, Luciana Viana. II. Título.

EFEITOS DA ADIÇÃO DA CMC E DA CALCITA NAS PROPRIEDADES DE FILTRAÇÃO DE FLUIDOS ARGILOSOS

KARINE CASTRO NÓBREGA

Dissertação Aprovada em 23/02/2015 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Dr^a. Luciana Viana Amorim (Orientadora) PPG-CEMat/UAEM/UFCG

Dr. Hélio de Lucena Lira (Examinador Interno) PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Dr. Francisco Cézar Costa Nogueira (Examinador Externo) PPGEM/UFCG

"Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes".

(Marthin Luther King)

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente e sempre, por ter me dado força e saúde, por ter me capacitado e ter sido meu fiel amigo em todas as horas, me encorajando e fazendo-me acreditar que eu tinha potencial suficiente para superar meus próprios limites e assim finalizar este trabalho.

Aos meus pais, Marcelo e Silvana, pelo grande amor a mim dedicado, por sempre estarem me mostrando os valores da vida e me ensinando que sonhos podem sim ser concretizados quando lutamos por eles de forma humilde e colocando Deus sempre a frente das nossas decisões.

Em especial, ao meu noivo Kleilton Leal, agradeço pela sua fidelidade, dedicação, paciência, por acreditar no meu potencial e por me estimular nos momentos mais difíceis. Agradeço acima de tudo pelo amor e apoio incondicional.

À minha irmã Camila e ao meu cunhado Wagner, por serem exemplos de força e determinação.

À minha sobrinha Maria Fernanda, pelo seu sorriso e carinho sincero de criança. O seu olhar seguro e intenso me acolhe, suas palavras simples e seu jeito delicado de demostrar que me ama só fazem aumentar o amor que eu sinto por você.

A minha eterna gratidão a minha família, pelas orações, amor e paciência que tiveram comigo nos momentos que eu me senti triste e preocupada com os problemas da vida.

Á minha amiga Paula, primeiramente por ser muito mais do que uma amiga, uma irmã. Muito obrigada pela sua amizade, carinho e precioso apoio nos momentos mais importantes da minha vida.

À professora Luciana Amorim, pela orientação competente, compreensão, críticas construtivas, análise e revisão do texto, bem como pelo apoio e confiança em mim depositada durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Raquel, por toda dedicação, paciência e ajuda durante a realização da parte experimental deste trabalho.

À todos que fazem parte do grupo de fluidos de perfuração - PeFLab, especialmente à Caline, pela constante presença amiga, pelos momentos partilhados, ensinamentos transferidos e apoio mútuo. À Carol e Yuri pelas alegres conversas, incentivo e companheirismo no laboratório.

Aos participantes da banca examinadora, Prof. Hélio de Lucena Lira e Prof. Francisco Cézar Costa Nogueira, pela disponibilidade em participar da avaliação deste trabalho e pelas contribuições prestadas.

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

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

Ao LABDES - Laboratório de Referência em Dessalinização e ao PeFLab - Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração, pela infraestrutura cedida para realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Tecnologia de Materiais e ao Laboratório de Caracterização de Materiais, pela realização da caracterização das amostras de minerais.

Às empresas Bentonit União Nordeste Ltda (BUN), pelo fornecimento da amostra de argila bentonítica, *System Mud an Imdex Limited Company* e PETROBRAS pelo fornecimento das amostras de calcita.

Ao IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, pelo suporte financeiro para a compra dos aditivos poliméricos.

Por fim, desejo expressar a minha gratidão a todos aqueles, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e a mim desejaram sucesso na vida acadêmica.

CURRICULUM VITAE

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande -UFCG (2013).

PUBLICAÇÃO SOBRE O TEMA DA DISSERTAÇÃO

Artigo No Prelo

- K. C. Nóbrega, L. V. Amorim. Influência da massa molar da CMC no comportamento reológico e de filtração de suspensões argilosas, Revista Cerâmica, 2015.

RESUMO

A perfuração de poços de petróleo pode danificar fortemente a formação, incluindo a região de interesse: o reservatório. Perfurar sem que se danifique o reservatório caracteriza-se como um grande desafio, e por isso, tem sido estimulado o desenvolvimento de tecnologias de fluidos e otimização de processos de perfuração, incluindo, por exemplo, o uso de fluidos argilosos com vistas à minimização de perdas excessivas de filtrado para as formações permeáveis. Desta forma, este trabalho teve como obietivo avaliar a influência dos aditivos carboximetilcelulose (CMC) e calcita (CaCO₃) e suas interações nas propriedades de filtração de fluidos de perfuração argilosos. Para tanto, foi utilizada uma amostra de argila bentonítica, comercialmente conhecida por Volclay, duas amostras de CMC com diferentes massas molares (CMC 1 (9,0 x 10^{4} g/mol) e CMC 2 (2,5 x 10^{5} g/mol)) e mesmo grau de substituição (DS = 0,7) e, duas amostras de calcita (CaCO₃), com diferentes diâmetros médios de partículas e curvas de distribuição em tamanho. Foram realizadas a caracterização física e mineralógica da amostra de argila e a caracterização granulométrica das amostras de calcita, em seguida determinadas as propriedades reológicas (viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), limite de escoamento (LE) e forca gel (FG)) e de filtração (volume de filtrado (VF), volume de filtrado corrigido (VFcorr), spurt loss (SPL), espessura (h) e permeabilidade (k) do reboco e poder de retenção (R)) dos fluidos argilosos estudados. Os resultados evidenciaram que os fluidos estudados apresentaram comportamento pseudoplástico e os fluidos argilosos preparados com elevada concentração de CMC 2 (2g/350mL de água) apresentaram melhores valores propriedades reológicas, pois estas propriedades são fortemente de influenciadas pelo grau médio de polimerização dos aditivos poliméricos. A aditivação de fluidos argilosos com carboximetilcelulose de baixa massa molar e com calcita de granulometria fina conferiu aos fluidos melhor desempenho na melhoria das propriedades de filtração. Isto aconteceu, porque no meio aguoso a CMC 1 em elevada concentração associada a calcita 1 conduziu a menores valores de VF, h e k e, elevados valores de R.

Palavras-chave: filtrado, interações, aditivos poliméricos, granulometria.

ABSTRACT

The drilling of oil wells can greatly damage the formation, including the region of interest: the reservoir. Drilling without damaging the reservoir is characterized as a big challenge, and therefore, has been stimulated the development of fluid technologies and optimization of drilling processes, including, for example, the clay fluids use aiming at minimization excessive losses of the filtrate into the permeable formations. Thus, this study aimed to evaluate the influence of additives carboxymethylcellulose (CMC) and calcite (CaCO₃) and their interactions in the filtration properties of clay drilling fluids. For this, it was used a sample of bentonite clay, commercially known by Volclay, two samples of CMC with different molecular weight (CMC 1 (9,0 x 10^4 g/mol) and CMC 2 (2,5 x 10^5 g/mol)) and the same degree of substitution (DS = 0,7) and two samples of calcite (CaCO₃) with different average diameters of particles and size distribution curves. It was done the physical and mineralogical characterization of the clay sample and the particle size characterization of the calcite samples it was also determined the rheological properties (apparent viscosity (AV) and plastic (PV), yield limit (YL) and gel strength (GS)) and of filtration (filtrate volume (FV), filtrate volume corrected (FV_{corr}), spurt loss (SPL), cake thickness (h) and permeability (k) and retaining power (R)) of the studied clay fluids. The results showed that the studied fluids showed pseudoplastic behavior and clay fluids prepared with high concentration of CMC 2 (2g/350mL of water) showed better values of rheological properties, because these properties are strongly influenced by the average degree of polymerization of polymeric additives. The additived clay fluids with low molecular weight carboxymethylcellulose and with fine granulometry calcite gave the fluids best performance in improving the filtration properties. This happened because in the aqueous medium the CMC 1 in high concentration associated at calcite 1 led at lower values of FV, h and k and high values of R.

Keywords: filtrate, interactions, polymeric additives, granulometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado do sistema de circulação durante a perfuração
de um poço terrestre
Figura 2 - Fluido de perfuração argiloso25
Figura 3 - Diagrama esquemático da estrutura da argila esmectítica
Figura 4 - Representação esquemática dos mecanismos floculação-
defloculação e
Figura 5 - Ilustração do processo de filtração estática e dinâmica durante a
etapa de perfuração de poços de petróleo 30
Figura 6 - Esquema das zonas observadas durante a filtração de fluidos de
perfuração
Figura 7 - Estrutura da carboximetilcelulose
Figura 8 - Estabilização de suspensões de minerais: (a) eletrostática; (b)
estérica e (c) combinação de estabilização estérica e eletrostática
Figura 9 - Diagrama esquemático da configuração de uma molécula polimérica
adsorvida à superfície de uma partícula sólida
Figura 10 - Distribuição granulométrica do carbonato de cálcio 2-44µm,
caracterizando o D10 e D90
Figura 11 - Estrutura da calcita, CaCO ₃
Figura 12 - Fluxograma com as etapas experimentais do estudo 44
Figura 13 - Agitador Hamilton Beach
Figura 14 - Viscosímetro Fann 35A 49
Figura 15 - Filtro-prensa API Fann 50
Figura 16 - Extensômetro51
Figura 17 - Composição granulométrica da argila Volclay: (a) volume
acumulado; (b) histograma
Figura 18 - Difratrogramas de raios-X da argila Volclay com e sem tratamento
com etileno glicol
Figura 19 - Composição granulométrica das amostras de calcita 56
Figura 20 - Curvas de fluxo dos fluidos argilosos estudados 57
Figura 21 - Curvas de spurt loss para os fluidos argilosos estudados 70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações dos fluidos de perfuração argilosos.47
Tabela 2 - Parâmetros da composição granulométrica por difração de laser da
argila Volclay53
Tabela 3 - Frações granulométricas por tamanho de partículas da argila
Volclay53
Tabela 4 - Composição química da argila Volclay54
Tabela 5 - Parâmetros obtidos na caracterização granulométrica das amostras
de calcita
Tabela 6 - Equações e parâmetros das equações matemáticas das curvas de
fluxo dos fluidos argilosos estudados60
Tabela 7 - Propriedades reológicas dos fluidos argilosos estudados
Tabela 8 - Propriedades de filtração dos fluidos argilosos estudados
Tabela 8 - Propriedades de filtração dos fluidos argilosos estudados

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AE Área Específica
- AG Análise Granulométrica por Difração de Laser
- API Instituto Americano de Petróleo
- BUN Bentonit União Nordeste Ltda
- C Caulinita
- CaCO₃ Carbonato de Cálcio
- CMC Carboximetilcelulose
- CTC Capacidade de Troca de Cátions
- DRX Difração de Raios-X
- DP Grau Médio de Polimerização
- DS Grau Médio de Substituição
- E Grupo da Esmectita
- EDS Espectroscopia de Energia Dispersiva
- EG Etileno Glicol
- FG Força Gel, N/m²
- FRX Flourescência de Raios-X

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

- h Espessura de Reboco, mm
- HTHP Alta Pressão e Alta Temperatura
- I Ilita
- k Permeabilidade do Reboco, mD
- K Índice de Consistência do Fluido
- LABDES Laboratório de Referência em Dessalinização
- LE Limite de Escoamento, N/m²
- MBT Teste de Azul de Metileno
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- n Índice de Comportamento de Fluxo
- Na₂CO₃ Carbonato de Sódio
- OBFs Oil Based Drilling Fluids
- PeFLab Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração

PPGEM - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

PPG-CEMat - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

- PSD Distribuição de Tamanho de Partícula
- Q Quartzo
- R Poder de Retenção
- R² Coeficiente de Determinação
- SBFs Synthetic Based Drilling Fluids
- SPL Spurt Loss
- UAEM Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica
- UAEMa Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
- VA Viscosidade Aparente, cP
- VF Volume de Filtrado, mL
- VF_{corr} Volume de Filtrado Corrigido
- VP Viscosidade Plástica
- WBFs Water Based Drilling Fluids

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Justificativa	18
1.2 Objetivos	20
1.2.1 Objetivo Geral	20
1.2.2 Objetivos Específicos	20
CAPÍTULO 2	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Fluidos de Perfuração	21
2.1.1 Classificação dos Fluidos de Perfuração	23
2.2 Fluidos de Perfuração Argilosos	24
2.2.1 Argilas Bentoníticas	26
2.3 Processo de Filtração Presente na Perfuração de Poços	28
2.3.1 Mecanismo de Obstrução	32
2.3.2 Controle da Filtração por Aditivos	33
2.3.2.1 Carboximetilcelulose (CMC)	34
2.3.2.2 Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	38
2.4 Estudos Relacionados às Propriedades de Filtração dos Fluidos Aque	osos.
	40
CAPÍTULO 3	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 Materiais	44
3.2 Métodos	44
3.2.1 Caracterização Física e Mineralógica da Amostra de Argila	45
3.2.1.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Área Específica (AE)	45
3.2.1.2 Análise Granulométrica por Difração de Laser (AG)	45
3.2.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)	46
3.2.1.4 Difração de Raios-X (DRX)	46
3.2.2 Caracterização Granulométrica das Amostras de Calcita	46
3.2.3 Formulação dos Fluidos de Perfuração	46
3.2.4 Preparação dos Fluidos Argilosos	47

3.2.5 Propriedades Reológicas	48
3.2.6 Propriedades de Filtração	49
3.2.6.1 Volume de Filtrado	49
3.2.6.2 Filtrado Inicial (<i>spurt loss</i>)	49
3.2.6.3 Espessura de Reboco	50
3.2.6.4 Permeabilidade do Reboco	51
3.2.6.5 Poder de Retenção	51
CAPÍTULO 4	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 Caracterização Física e Mineralógica da Amostra de Argila	52
4.1.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Área Específica (AE)	52
4.1.2 Análise Granulométrica por Difração de Laser (AG)	52
4.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)	54
4.1.4 Difração de Raios-X (DRX)	54
4.2 Caracterização Granulométrica das Amostras de Calcita	55
4.3 Avaliação das Propriedades Reológicas	57
4.4 Avaliação das Propriedades de Filtração	64
CAPÍTULO 5	73
5 CONCLUSÕES	73
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Na perfuração de poços para extração de petróleo e gás são utilizados fluidos de perfuração compostos por diversos produtos químicos com finalidades específicas em função das características de cada poço. O aumento da preocupação com possíveis danos ambientais levou a indústria do petróleo a trabalhar com composições de fluidos de perfuração ambientalmente seguros e que, ao mesmo tempo, apresentem desempenhos semelhantes aos fluidos anteriormente usados à base de óleo diesel (TERAMOTO et al., 2014).

Os fluidos de perfuração devem ser cuidadosamente formulados com propriedades físico-químicas adequadas, capazes de exercer pressão hidrostática sobre as formações permeáveis, de modo a evitar a invasão descontrolada de fluidos da formação para o interior do poço durante as operações de perfuração, impedindo assim a ocorrência de um *kick*, que se não combatido com a devida segurança implicará em um fenômeno conhecido na perfuração como *blowout*, culminando em perda da sonda e de vidas, além de prejuízo ao meio ambiente (MEDEIROS, 2010; SANTOS, 2012).

A escolha de um fluido para perfurar um determinado tipo de formação rochosa considera alguns significativos requisitos como custo, disponibilidade de água, pressão da formação, inclinação do poço e preservação do meio ambiente (NASCIMENTO et al., 2013). Por isto, tem-se procurado desenvolver fluidos argilosos com produtos que atendam as crescentes exigências técnicas, ambientais (baixa toxidade, biodegradabilidade e baixa bioacumulação) e econômicas.

Durante a perfuração de um poço de petróleo em condições sobre balanceadas (pressão no interior do poço superior à pressão de poros da rocha), o contato do fluido de perfuração com as formações rochosas permeáveis expostas pela broca promove a formação de uma camada de partículas sólidas úmidas sobre as paredes do poço, denominada de reboco. O processo de invasão da fase líquida do fluido, devido ao diferencial de pressão positivo entre o poço e a formação, seguida de depósito do reboco sobre as paredes do poço, é conhecido por filtração. Este processo tem importância fundamental no sucesso da perfuração e da completação do poço (LOMBA, 2010). Segundo Hamida, Kuru e Pickard (2010), a invasão de filtrado na rocha reservatório é conhecida por ser uma das principais causas da redução da produtividade do poço. A capacidade produtiva é prejudicada por interações complexas entre o fluido e a rocha que reduzem a permeabilidade do óleo e gás, causam danos à formação e contribuem para avaliações equivocadas sobre o perfil da formação rochosa.

De acordo com Lomba (2010), a intensidade do fenômeno da filtração pode ser minimizada com a introdução de aditivos controladores de filtrado (argilas coloidais – bentonita; agentes dispersantes e defloculantes – polímeros, lignosulfonatos e lignitos; polímeros modificados – carboximetilcelulose (CMC) e hidroxipropilamido; polímeros naturais – amidos de mandioca e de milho; sólidos de granulometria apropriada e solúveis em ácidos – calcita (CaCO₃) e, sólidos solúveis em água, cristais de sal com granulometria definida).

O mecanismo de atuação da carboximetilcelulose como controlador de filtrado em fluidos de perfuração argilosos ainda não é totalmente compreendido na literatura (PEIXOTO e BALABAN, 2013). A redução do volume de filtrado é alcançada pela adsorção das cadeias poliméricas da CMC às superfícies das partículas de argilas bentoníticas com elevadas forças iônicas, evitando o fenômeno de floculação através do mecanismo de estabilização (AMORIM et al., 2005).

O papel da carboximetilcelulose em associação com a calcita na maioria dos fluidos de perfuração base água é reduzir a perda de fluido para a formação. Outra função essencial é promover propriedades reológicas capazes de manter em suspensão os cascalhos durante as operações de perfuração (SANTANA, 2014). Dessa forma, é absolutamente essencial correlacionar a estrutura química do polímero com a distribuição granulométrica da calcita, de forma a obter fluidos argilosos com propriedades de filtração específicas e que sejam, ainda, menos agressivos ao meio ambiente e de baixo custo.

1.1 Justificativa

As atividades de perfuração são extremamente importantes para a explotação de petróleo, já que o poço caracteriza-se como meio de ligação entre o reservatório e a superfície. A minimização do tempo de perfuração e do dano à zona produtora tem estimulado o constante desenvolvimento em tecnologia de fluidos de perfuração.

Os fluidos utilizados em cada etapa de perfuração são determinados de acordo com as necessidades do poço. A composição do fluido é selecionada de modo a obter as propriedades ideais, como viscosidade, consistência de gel, controle de filtrado, reboco, inibição de argilas hidratáveis e coeficiente de lubricidade. Nos cenários da perfuração de poços, as exigências ambientais estão cada vez mais rigorosas, sendo, portanto, um fator determinante. Com isso, apesar do progresso da perfuração, consequência das formações geológicas de difícil perfuração e do aumento crescente da pressão e temperatura no fundo do poço, os fluidos aquosos continuam sendo utilizados de forma crescente, uma vez que fluidos oleosos, embora apresentem desempenho superior e sejam mais estáveis a altas pressões e temperaturas, são altamente tóxicos e de custo elevado.

Dentre os fluidos aquosos, destacam-se os argilosos. Estes são menos agressivos ao meio ambiente e mais baratos do que os demais tipos de fluidos. Além da argila bentonítica, são comumente empregados na composição dos fluidos argilosos, aditivos químicos com o objetivo de melhorar ou controlar suas propriedades reológicas e de filtração.

Uma das funções básicas do fluido de perfuração é exercer pressão hidrostática sobre as formações permeáveis, de modo a evitar a perda de filtrado excessiva para a formação e/ou a invasão descontrolada de fluidos da formação para o interior do poço durante as operações de perfuração.

A invasão de filtrado e o crescimento do reboco, se não forem controlados adequadamente, poderão causar diversos problemas, como: invasões excessivas de filtrado nas formações geológicas, o que pode comprometer a viabilidade da produção do poço, pois um dos principais problemas ocasionados pela presença de filtrado em zonas produtoras de óleo e gás é o significativo decréscimo nas permeabilidades relativas e consequentemente a redução da produtividade do poço; desmoronamento de formações permeáveis, pois argilas podem ser hidratadas pelo

filtrado de um fluido aquoso; avaliações equivocadas da formação que está sendo perfurada, o processo de perfilagem do poço pode ser comprometido devido à contaminação do fluido no reservatório; redução do diâmetro do poço e aprisionamento da coluna de perfuração no caso de um crescimento descontrolado do reboco.

Para garantir a funcionalidade eficaz do fluido de perfuração em paralelo à total segurança operacional e produtiva da rocha reservatório e do poço, respectivamente, aditivos como os controladores de filtrado (argila, carboximetilcelulose e calcita) devem ser utilizados na formulação de fluidos de perfuração. Estes aditivos quando adicionados aos fluidos em concentrações adequadas, além de conferir aos mesmos propriedades reológicas capazes de manter em suspensão os cascalhos durante as operações de perfuração, formam um reboco de baixa permeabilidade, capaz de impedir a elevada invasão da fase líquida do fluido para as formações permeáveis.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência dos aditivos carboximetilcelulose e calcita e suas interações nas propriedades de filtração de fluidos de perfuração argilosos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudar os efeitos da concentração de CMC e calcita nas propriedades reológicas e de filtração dos fluidos argilosos;
- Avaliar o uso de controladores de filtrado (argila, CMC 1, CMC 2 e calcita) no controle eficiente das propriedades de filtração de fluidos argilosos, com ênfase na estrutura química das CMCs e na granulometria da calcita e,
- Analisar as possíveis interações (CMC-argila e CMC-calcita) que mais influenciaram significativamente as propriedades do fluido argiloso.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fluidos de Perfuração

O fluido de perfuração é o elemento vital no controle do poço perfurado (SANTOS, 2012). De acordo com o Instituto Americano de Petróleo (API), um fluido de perfuração é definido como um fluido circulante, utilizado na perfuração rotativa para realizar várias funções exigidas nas operações de perfuração (FINK, 2012). Contudo, Thomas (2001) considera os fluidos de perfuração, também chamados de lamas, como misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases, utilizados para auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo, poços tubulares e operações de sondagem, desempenhando uma série de funções.

Do ponto de vista químico, os fluidos de perfuração podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes. E do ponto de vista físico, eles assumem comportamentos de fluidos não newtonianos, ou seja, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é constante (MACHADO, 2002).

A maior parte do fluido utilizado em uma operação de perfuração é recirculada em um ciclo contínuo (MELO, 2008). A Figura 1 ilustra o sistema de circulação na perfuração terrestre (*onshore*). Este tipo de perfuração foi a primeira a ser desenvolvida, é mais barata e necessita de engenharia menos complexa em relação à perfuração marítima (também denominada submarina ou *offshore*) (ROCHA, 2010).

O sistema de circulação pode ser esquematizado da seguinte maneira: o fluido de perfuração que se encontra no tanque (denotado pela letra B na Figura 1) é impulsionado pela bomba (A) para dentro do poço através da tubulação (C). O fluido é então conduzido para a coluna de perfuração (D) com uma broca (E) em sua extremidade. O fluido circula primeiramente pelo interior da coluna, passando pela broca e retornando pela região anular entre a coluna e o poço (F). Os cascalhos originados na perfuração são então transportados pelo fluido, através da região anular, até a linha de retorno (G). Os cascalhos são na sequência separados do fluido nos equipamentos de tratamento (H), e, em seguida, armazenados para

descarte (I). O fluido tratado (com baixa concentração de sólidos) retorna ao tanque e o ciclo recomeça com a sucção do fluido pela bomba (ROCHA, 2010).



Figura 1 - Esquema simplificado do sistema de circulação durante a perfuração de um poço terrestre.

Fonte: ROCHA, 2010.

Um fluido de perfuração se comporta de maneira sistemática e dinâmica. Devido às constantes mudanças nas condições de perfuração, um fluido pode ser constantemente reformulado com uma série de aditivos químicos na intenção de não interferir na produtividade do fluido contido na formação, não resultar em métodos caros de completação do poço perfurado, não causar desgaste excessivo nos equipamentos de perfuração, não causar problemas de saúde nas pessoas que estão executando as operações e nem ser prejudicial ou ofensivo para o meio ambiente (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011; SOUZA, 2012).

Os fluidos de perfuração são indispensáveis durante as operações de perfuração, pois desempenham uma série de funções, como transportar os detritos de perfuração e permitir sua separação na superfície; resfriar, limpar e lubrificar a broca; reduzir o atrito entre a coluna de perfuração e as paredes do poço; manter a estabilidade do poço (a pressão hidrostática da coluna de fluido tem que ser maior que a pressão do fluido nos poros da formação a fim de garantir a mínima perda de fluido para o interior das formações permeáveis); formar um filme de baixa permeabilidade (reboco) nas paredes do poço; auxiliar as avaliações sobre os detritos e as formações perfuração e as partículas inertes da própria fase dispersa (GHIUBA, MAHMOUD e DARDIR, 2010; CAENN, DARLEY e GRAY, 2011; ABDOU, AL-SABAGH e DARDIR, 2013).

Os principais fatores externos que determinam a escolha de um fluido de perfuração são: tipos de formações rochosas, profundidade, zonas variáveis de pressão e temperatura, condições de segurança, regulamentos ambientais, logística e questões econômicas. Para atender a esses fatores os fluidos de perfuração devem apresentar um conjunto complexo de propriedades físicas e químicas correlacionadas (FALODE, EHINOLA e NEBEIFE, 2008).

A responsabilidade pela execução de um processo de perfuração bemsucedida é assumida na sonda em conjunto pela equipe de engenharia de fluidos e a equipe que dirige as operações de perfuração. As principais responsabilidades das equipes que trabalham na sonda é garantir que as propriedades do fluido estejam corretas para o objetivo, que é alcançar a área de interesse contendo óleo/gás enquanto se perfura, e também recomendar, quando necessário, alterações nas práticas de perfuração que ajudem a alcançar o objetivo (SANTOS, 2012).

2.1.1 Classificação dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração são classificados, de acordo com o principal constituinte da fase contínua (ou dispersante), em fluidos de perfuração à base de gás, fluidos de perfuração à base de água (*water based drilling fluids* - WBFs), fluidos de perfuração à base de óleo (*oil based drilling fluids* - OBFs) e fluidos de perfuração de base sintética (*synthetic based drilling fluids* - SBFs) (NEFF, MCKELVIE e AYERS JR, 2000).

De acordo com Caenn, Darley e Gray (2011), nos fluidos de base gás, os cascalhos da perfuração são removidos por um fluxo de alta velocidade de ar ou gás natural. Agentes espumantes são adicionados para remover pequenos influxos de água. Nos fluidos de base aquosa, partículas sólidas ficam suspensas em água ou em salmoura e o óleo pode estar emulsionado em água, caso em que a água é chamada de fase contínua. E nos fluidos de base não aquosa, partículas sólidas ficam suspensas em óleo e a água ou salmoura é emulsionada no óleo, isto é, o óleo é a fase contínua.

Nos fluidos à base de água, os sólidos consistem em argilas e colóides orgânicos (por exemplo, polímeros de celulose e acrílicos) adicionados para fornecer as viscosidades e propriedades de filtração necessárias, quando minérios pesados e sólidos provenientes da formação se dispersam nos mesmos no decorrer da perfuração. A água contém sais dissolvidos (por exemplo, cloreto de sódio e cloreto de magnésio) derivados da contaminação com água de formação ou adicionados para várias finalidades (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

Os fluidos aquosos são os mais comumente usados na indústria de petróleo em virtude do seu baixo impacto ambiental e menor custo inicial. Estes fluidos auxiliam na perfuração de formações superficiais, facilitam a detecção de gás no poço, possibilitam maior taxa de penetração, permitem a execução de um maior número de perfis e combatem a perda de circulação com mais facilidade (GUIMARÃES e ROSSI, 2008).

Fluidos à base de óleo têm sido escolhidos para perfuração de formações com folhelhos altamente reativos e com sal, formações de alta densidade, poços sujeitos a altas pressões e temperaturas e, poços direcionais (FRIEDHEIM e SHINNIE, 1991; MAHMOUD e DARDIR, 2011). Geralmente, os OBFs proporcionam excelente estabilidade de poço e de temperatura e permitem boa lubrificação. No entanto, o seu uso torna-se limitado por regulamentos ambientais, de modo que há uma grande necessidade do desenvolvimento de tecnologias ecologicamente corretas voltadas para o aperfeiçoamento dos WBFs (KHODJA et al., 2010; MENG et al., 2012).

A fim de suprir as lacunas deixadas pelos fluidos aquosos, desenvolveu-se como alternativa, os fluidos sintéticos, que apresentam desempenhos de perfuração e propriedades de funcionamento semelhantes aos fluidos oleosos, além de causarem um menor impacto ambiental, uma vez que são menos tóxicos e mais biodegradáveis (BURKE e VEIL, 1995). No entanto, estes fluidos apresentam um elevado custo.

2.2 Fluidos de Perfuração Argilosos

Dentre os vários fluidos aquosos utilizados, destacam-se os fluidos argilosos (Figura 2), constituídos essencialmente por água e argila. Esses fluidos geralmente são utilizados na perfuração de camadas rochosas superficiais, compostas na maioria das vezes de sedimentos inconsolidados, sendo empregada a argila bentonítica sódica em sua preparação devido à sua elevada capacidade de hidratação (THOMAS, 2001).

Quando a perfuração de poços em busca de petróleo e gás se dá em ambientes mais profundos, altas temperaturas são frequentemente encontradas (>100°C) e sob estas condições as suspensões de bentonita (fluidos argilosos) podem gelificar, formando um gel rígido e elástico. Este efeito causado pela associação das partículas de argila provoca um aumento da viscosidade e o controle das propriedades de filtração é então comprometido, causando danos não apenas as atividades de perfuração, como também a futura atividade de produção (KELESSIDIS, PAPANICOLAOU e FOSCOLOS, 2009).

Segundo Lummus e Azar (1986), em perfurações simples e pouco profundas um fluido constituído de água e argila bentonítica é adequado e em situações de difícil perfuração e/ou grandes profundidades é necessário um fluido mais elaborado, com introdução de um ou vários aditivos para estabilizar as suspensões de bentonita a uma temperatura elevada (KELESSIDIS, PAPANICOLAOU e FOSCOLOS, 2009).

A alta concentração de bentonita em fluidos de perfuração argilosos pode causar grandes problemas como floculação, perda do controle das propriedades reológicas e atrito excessivo. Estes problemas podem ser atenuados com a utilização de polímeros que atuam, dependendo das suas características, como viscosificante, redutor de filtrado, lubrificante, inibidor e/ou encapsulador de argilas hidratáveis. Em alguns casos, um determinado polímero pode satisfazer várias destas funções. Mas, geralmente, uma combinação de polímeros é adicionada para satisfazer as funções acima mencionadas (AMORIM, BARBOSA e FERREIRA, 2008; MENEZES et al., 2010; KELESSIDIS, ZOGRAFOU e CHATZISTAMOU, 2013).



Figura 2 - Fluido de perfuração argiloso.

Fonte: FARIAS, 2005.

2.2.1 Argilas Bentoníticas

Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico e por alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, mica e feldspato), formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência (SOUZA SANTOS, 1992).

As bentonitas referem-se a um tipo de argila muito utilizada na indústria, por apresentar propriedades como: (a) granulometria muito fina; (b) elevada área específica (área da superfície externa das partículas - até 800m²/g); (c) alta capacidade de troca de cátions (CTC), que segundo Souza Santos (1992), é de 80 a 150meq/100g, sendo superior aos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40meq/100g; (d) alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interlamelares de até 100Å e (e) tixotropia (MELO, 2008; SILVA e FERREIRA, 2008)

Segundo Paiva, Morales e Díaz (2007), citado por Silva e Ferreira (2008), o grupo das esmectitas constitui uma classe de argilominerais trifórmicos (2:1), cujas camadas (também chamadas de lamelas) são constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e os cátions trocáveis, que podem ser Na⁺, K⁺, Ca²⁺e/ou Mg²⁺. Se o cátion predominante é o Ca²⁺, a argila é denominada de bentonita cálcica e se o cátion é o Na⁺, recebe a denominação de bentonita sódica. No entanto, quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, cátions como sódio, cálcio, potássio e outros podem estar presentes no espaço interlamelar em teores equiparados. Argilas desse tipo são denominadas de bentonitas policatiônicas (AMORIM et al., 2006).

A argila sódica sofre expansões mais elevadas do que a argila cálcica devido a menor força atrativa que o cátion de sódio oferece às camadas tetraédricas de silício se comparada ao cátion de cálcio. Sendo assim, oferecendo uma força atrativa menos intensa, maiores volumes de água penetram entre as camadas da argila sódica, o que provoca uma expansão superior a da argila cálcica (LUMMUS e AZAR, 1986). Argilas do tipo 2:1, como a esmectita, possuem deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. Estas substituições podem ser do Si⁴⁺ pelo Al³⁺ nos sítios tetraédricos e do Al³⁺ pelo Mg²⁺ nos sítios octaédricos. O excesso de cargas negativas resultante é contrabalanceado por cátions trocáveis que existem na região entre as camadas da argila, como representado no diagrama esquemático da Figura 3. A CTC dos minerais de argila depende do tamanho dos cristais, do pH e do tipo de cátion trocável (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009; ANDERSON et al., 2010).



Figura 3 - Diagrama esquemático da estrutura da argila esmectítica.

Fonte: Adaptada de TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009.

As argilas bentoníticas formam agregados em pacotes laminares que ao entrarem em contato com a água vão se separando, causando um efeito chamado de dispersão. Nos fluidos de perfuração as argilas podem associar-se de diferentes maneiras, influenciando diretamente na qualidade e na eficiência dos mesmos. Os quatro efeitos causados pelas diferentes associações das argilas são a agregação, dispersão (estado pretendido pelo fluido, inverso da agregação), floculação (abrupto aumento da viscosidade, alta gelificação) e defloculação (inverso da floculação).

(GUIMARÃES e ROSSI, 2008). A Figura 4 ilustra a representação esquemática dos mecanismos floculação-defloculação e agregação-dispersão.



Figura 4 - Representação esquemática dos mecanismos floculação-defloculação e agregação-dispersão.

Fonte: Adaptada de CAENN, DARLEY e GRAY, 2011.

A bentonita é a argila comercial mais utilizada em fluidos à base de água doce, sendo adicionada para desempenhar uma ou várias das seguintes funções: aumentar a capacidade de limpeza do poço pelo aumento da viscosidade do fluido, lubrificar a broca, reduzir as infiltrações nas formações permeáveis pela formação de uma membrana de baixa permeabilidade (reboco), promover a estabilidade do poço aplicando uma pressão hidrostática superior à pressão da formação rochosa, evitar ou controlar a perda de circulação e manter os detritos em suspensão durante as conexões e manobras. Esta última função é alcançada pela capacidade da argila de formar géis tixotrópicos (AMORIM, 2003; KELESSIDIS, PAPANICOLAOU e FOSCOLOS, 2009; NASCIMENTO et al., 2013).

2.3 Processo de Filtração Presente na Perfuração de Poços

O entendimento dos processos de filtração do fluido de perfuração e sua influência nos mecanismos de formação do reboco e dano à formação tem atraído interesse contínuo na engenharia de petróleo. O controle da filtração tem um

considerável impacto nos custos das operações de perfuração e na produtividade do poço (ARAÚJO, 2010).

Durante a perfuração, o diferencial de pressão entre o fluido (Pm) e a formação (Pf), desde que Pm>Pf, é o responsável por pressionar o fluido contra a superfície das paredes das camadas rochosas perfuradas (NERY e MACARI, 2005). Segundo Carter (1957), citado por Santana (2003), este diferencial origina um processo de filtração, o qual consiste de duas fases distintas:

 - uma fase inicial que antecede a formação do reboco (*spurt loss*), na qual podem ocorrer taxas elevadas de filtração. Nesta fase ocorre apenas a invasão do filtrado na formação, deslocando e comprimindo os fluidos existentes e,

- uma segunda fase que sucede a formação e a consolidação do reboco sobre a superfície do meio filtrante. O crescimento do reboco está diretamente associado à velocidade de filtração. Nesta fase, o fluxo de fluido para a formação é controlado pela resistência do reboco.

Para se formar o reboco, é essencial que o fluido tenha uma fração razoável de partículas sólidas com dimensões ligeiramente menores que as dimensões dos poros das rochas expostas. Quando existem partículas sólidas com dimensões adequadas, a obstrução dos poros é rápida e somente o filtrado invade a formação. Dessa forma, a perda de fluido para a formação pode ser controlada pela adição de sólidos apropriados para formar um substrato poroso e permeável, de baixa permeabilidade, através do qual somente a fase dispersante pode passar (LOMBA, 2010).

Segundo Waldmann (2006), citado por Araújo (2010), verifica-se nas operações de perfuração de poços de petróleo a ocorrência de dois tipos de processos de filtração: a filtração estática e a filtração dinâmica, conforme mostra a Figura 5. Quando há a necessidade de uma parada no bombeamento de fluido, o modo de filtração que prevalece é a estática (ou plana). Enquanto as brocas estão perfurando, o modo de filtração presente é a dinâmica (ou cruzada). As taxas de filtração dinâmica são muito mais altas do que as taxas de filtração estática, e a maior parte de filtrado que invade as formações na subsuperfície ocorre sob condições dinâmicas (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

Figura 5 - Ilustração do processo de filtração estática e dinâmica durante a etapa de perfuração de poços de petróleo.



Fonte: MOREIRA, 2014.

Sob a condição de filtração dinâmica, o crescimento do reboco é limitado pela ação erosiva do fluxo do fluido. Quando a superfície da rocha é exposta pela primeira vez, a taxa de filtração é muito alta e o reboco cresce rapidamente. Entretanto, a taxa de crescimento diminui à medida que o tempo passa, até que finalmente se iguala à taxa de erosão; depois disso, a espessura do reboco é constante. Sob condições de equilíbrio dinâmico, portanto, a taxa de filtração depende da espessura e permeabilidade do reboco enquanto, sob condições estáticas, a espessura do reboco aumenta indefinidamente (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

Segundo Massarani (1985), citado por Calçada et al. (2011), durante a filtração estática e dinâmica muitos fatores que são difíceis de quantificar podem afetar a formação do reboco interno e externo. Ele pode ser afetado, por exemplo, pelas propriedades físico-químicas da suspensão sólido-líquido e entupimentos causados pela migração de partículas pequenas através do reboco. Em outras palavras, as características do mecanismo de filtração e acúmulo de reboco são afetadas por diversos fatores como: propriedades do fluido de perfuração, configuração do fluxo de fluido na rocha, propriedades da formação rochosa e as condições de filtração.

O conhecimento do mecanismo de crescimento de reboco e seu controle são de fundamental importância para o processo de perfuração e completação de poços.

Dois parâmetros podem ser avaliados neste sentido: a espessura e a permeabilidade (LOMBA, 2010).

A espessura do reboco é considerada como sendo proporcional à perda de filtrado. Portanto, somente a determinação do volume de filtrado é suficiente para a avaliação do potencial de perda por filtração de um fluido. Na verdade, apesar da espessura do reboco estar relacionada com a perda de filtrado, esta relação varia de um fluido para outro, porque o valor da relação volume de filtrado/volume de reboco (Qw/Qc), depende da concentração de sólidos no fluido e da quantidade de água retida no reboco. O volume de filtrado decresce com o acréscimo da concentração de sólidos, enquanto o volume de reboco aumenta (LOMBA, 2010; CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

A permeabilidade do reboco é o parâmetro fundamental que controla a filtração estática e a dinâmica. A permeabilidade permite avaliar as propriedades de filtração de fluidos com diferentes concentrações de sólidos (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

Os fluidos de perfuração e de completação devem ser tratados para manter a permeabilidade do reboco tão baixa quanto possível, de modo a estabilizar as paredes do poço e reduzir a invasão de filtrado. Além disso, permeabilidades elevadas resultam em reboco com espessura elevada, podendo causar diversos problemas, como: invasões excessivas de filtrado nas formações geológicas; desmoronamento de formações hidratáveis; danos às formações aquíferas; avaliações equivocadas da formação que está sendo perfurada; redução do diâmetro do poço e aprisionamento da coluna de perfuração, que contribui fortemente para o processo de prisão diferencial. Grande parte desses problemas é causada principalmente pela espessura elevada do reboco. Os únicos problemas causados pelo excesso de perda de fluido são os erros de avaliação da formação e os danos sofridos pela formação (FARIAS et al., 2006; LOMBA, 2010).

Do ponto de vista da rocha, a invasão da fase líquida do fluido pode causar sensíveis alterações nas suas propriedades (permeabilidade, porosidade e plasticidade). Sob esse aspecto, se a rocha é portadora de hidrocarbonetos e for danificada, com redução de sua permeabilidade, sua capacidade produtiva será reduzida (LOMBA, 2010).

Diversos estudos teóricos e experimentais sobre as propriedades de filtração de fluidos de perfuração à base água, sob condições estáticas e dinâmicas, têm sido

conduzidos em função do tipo de fluido, pH, forma e tamanho das partículas, concentração de sólidos, pressão e taxa de cisalhamento. O objetivo final de tais estudos é definir a composição e as propriedades do fluido ótimas para a perfuração de uma determinada fase do poço (FERRAZ, 2014).

2.3.1 Mecanismo de Obstrução

O processo de filtração de um fluido contendo sólidos suspensos apresenta duas etapas distintas. No início da filtração, os poros do meio filtrante estão totalmente desobstruídos, ou seja, totalmente permeáveis, de forma que ocorre uma perda inicial do fluido através desse meio. A essa etapa inicial, dá-se o nome de *spurt loss*, sendo nela que ocorre a invasão dos sólidos de granulometria ligeiramente inferior aos poros do meio filtrante e a consequente retenção daqueles pela malha sinuosa que o meio apresenta. A esse mecanismo de obstrução interna, dá-se o nome de *surge loss* (MEDEIROS, 2010). Durante esta etapa um reboco interno é formado nos primeiros centímetros invadidos da formação e a taxa de invasão decresce rapidamente (HERZHAFT et al., 2001).

A partir do momento que os poros internos estão obstruídos, inicia-se a deposição de sólidos na superfície do meio filtrante e consequentemente a formação do reboco externo. A esse processo dá-se o nome de *transition loss*, uma vez que ela representa o limiar entre a filtração inicial (*spurt loss*) e a filtração propriamente dita, segunda etapa da filtração estática e a qual já apresenta seu reboco devidamente estável e incompressível (MEDEIROS, 2010).

A fim de formar uma base eficaz para um reboco, um fluido deve conter partículas obturantes primárias variando em tamanho um pouco menor do que a maior abertura dos poros na formação prestes a ser perfurada até cerca de um terço desse tamanho. Além disso, deve haver partículas menores variando até o tamanho coloidal, para obturar os menores poros na formação e os interstícios entre as partículas obturantes mais grosseiras (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

Como resultado desse processo, estabelecem-se três zonas distintas durante a filtração: (i) um reboco externo sobre as paredes do poço; (ii) a zona de obstrução; e (iii) a zona invadida pelo filtrado durante o período do *spurt loss*, a qual vai ser tão reduzida tanto quanto for eficiente a formação de um reboco impermeável, conforme ilustra a Figura 6 (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).



Figura 6 - Esquema das zonas observadas durante a filtração de fluidos de perfuração.

2.3.2 Controle da Filtração por Aditivos

A aditivação do fluido ocorre durante sua preparação nos tanques de lama ou mesmo durante as operações de perfuração quando é detectada a necessidade de adequação/melhoria das suas propriedades (AMORIM, BARBOSA e FERREIRA, 2008). Cada aditivo tem uma função específica, sendo o custo do fluido de perfuração diretamente proporcional à quantidade e tipos de aditivos utilizados. Ainda que responsável por uma significativa porcentagem dos custos da perfuração de poços, um fluido de perfuração adequado, mesmo que seja de custo elevado, pode significar grande economia se evitar alguns dos problemas de instabilidade, normalmente encontrados (FARIAS e SENA, 2011).

Os aditivos utilizados para o controle da filtração denominados de controladores de filtrado, normalmente são sólidos pulverizados e com granulometria pré-estabelecida para desempenhar com eficiência a sua função. A habilidade desses sólidos em formar um reboco de baixa permeabilidade e impedir a invasão da fase líquida do fluido para as formações permeáveis os caracteriza como controlador de filtrado (LOMBA, 2010).

Segundo Lomba (2010), os fluidos de perfuração e de completação utilizam um número variado de aditivos sólidos para controlar o filtrado. Existem basicamente duas classes de aditivos usados para reduzir a taxa de filtração:

- Aditivos insolúveis, assim denominados por serem insolúveis ou pouco solúveis nos ácidos inorgânicos comuns (HCI e HF, por exemplo), são amplamente usados

Fonte: MEDEIROS, 2010.

na composição dos fluidos de perfuração e podem danificar permanentemente as formações produtoras se o raio de invasão desses sólidos for elevado.;

 Aditivos solúveis, assim denominados por apresentarem elevada solubilidade em ácidos ou em óleo, são bastante usados na composição dos fluidos de completação e não danificam permanentemente o reservatório por invasão de sólidos porque a própria produção do poço ou um tratamento com ácido elimina o dano.

Dentre os aditivos mais comuns e rotineiramente utilizados em fluidos de perfuração como redutor de filtrado destacam-se a carboximetilcelulose e a calcita. O uso desses aditivos reduz as perdas por filtração e produz rebocos menos espessos e capazes de impedir o escoamento do fluido através das formações geológicas que estão sendo perfuradas, além de aumentar a viscosidade do fluido e manter as propriedades de fluxo adequadas mesmo em condições de alta pressão, temperatura e salinidade (MENEZES et al., 2010; LUCENA, LIRA e AMORIM, 2014).

2.3.2.1 Carboximetilcelulose (CMC)

Dentre os produtos obtidos através de modificações químicas de celulose, a carboximetilcelulose (CMC) é um dos que mais se destaca em função da sua importância econômica como agente espessante e pela variedade de aplicações (CARASCHI e CAMPANA FILHO, 1999; BAYARRI, GONZÁLES-TOMÁS e COSTELL, 2009; PRADO e MATULEWICZ, 2014).

A carboximetilcelulose, derivada da celulose, é um polímero natural insolúvel em água. Para tornar-se solúvel, é modificado para a forma de polieletrólito. Esta modificação envolve uma alteração da unidade de repetição do polímero pela introdução do grupo carboximetil aniônico (CH₂OCH₂COO⁻Na⁺). Este polímero é então obtido através da reação entre a celulose, o hidróxido de sódio (NaOH), formando a álcali-celulose, e o ácido monocloroacético (CICH₂COOH). Nesta reação tem-se a substituição dos hidrogênios das hidroxilas da celulose por grupos carboximetil (–CH₂COO⁻Na⁺). A substituição geralmente ocorre no grupo hidrometil (–CH₂OH), formando o polieletrólito solúvel (AMORIM, 2003; ALSABAGH et al., 2014). A Figura 7 apresenta a estrutura da carboximetilcelulose.
Figura 7 - Estrutura da carboximetilcelulose.



Fonte: LASKOWSKI, LIU e O'CONNOR, 2007.

Segundo Caraschi e Campana Filho (1999), este derivado é, em geral, preparado e utilizado na forma sódica (CMCNa) que, uma vez dissolvido em água, apresenta as características típicas de polieletrólitos.

Polieletrólitos são polímeros preferencialmente hidrossolúveis que, por conterem grupamentos fortemente polares ou espécies ionizáveis, solubilizam-se em meios aquosos a partir de dissociação iônica. Tais características são fundamentais para a aplicação em fluidos aquosos (VIDAL et al., 2007).

As propriedades físico-químicas e aplicações da CMC dependem, essencialmente, da viscosidade de suas soluções aquosas, do grau médio de substituição (DS), grau médio de polimerização (DP), uniformidade da substituição e pureza do produto (CARASCHI e CAMPANA FILHO 1999; AMORIM, 2003).

O DS é definido como o número médio de grupos carboximetílicos substituídos por unidade monomérica; seu valor pode atingir um máximo de 3,0, mas na prática, são atingidos valores máximos entre 1,2 e 1,4. A solubilidade da CMC é função direta do DS; para DS maiores que 0,45 as CMCs são considerados solúveis em água. As CMCs comerciais apresentam DS entre 0,7 e 0,8, quanto maior o DS, maior a solubilidade da CMC e a estabilidade da viscosidade a pH baixo e na presença de sal. O DP é definido como o número médio de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica; quanto maior DP, maior será o peso molecular e a viscosidade do polímero (AMORIM, 2003; ENARTIS, 2009).

De acordo com Yang et al. (2009), a carboximetilcelulose é um produto químico muito utilizado nos fluidos de perfuração como controlador de filtrado e agente viscosificante. A eficácia nas propriedades de redução do volume de filtrado e aumento de viscosidade diminuem com o aumento da concentração de sal (por exemplo, NaCl) adicionado à solução de CMC, além disso a viscosidade intrínseca e resistência à temperatura deste polímero são limitadas pelo seu peso molecular.

A concentração e estrutura molecular do polímero, o grau total de substituição, a massa molar, a temperatura, o teor de sal, o pH e a presença de surfactantes tem um efeito considerável sobre as propriedades reológicas de soluções de CMC (BAYARRI, GONZÁLES-TOMÁS e COSTELL, 2009).

A ação viscosificante da CMC em fluidos argilosos deve-se à hidratação do polímero (grupo carboximetil-CH₂OCH₂COONa) que, quando em solução aquosa, libera o íon Na⁺ tornando-se aniônico e livre pra hidratar-se. Desta forma, moléculas de água são adsorvidas às cadeias do polímero, que adquirem uma configuração alongada e elevam a viscosidade do sistema (AMORIM, 2003).

A utilização da carboximetilcelulose em dispersões argilosas forma um filme de baixa permeabilidade nas paredes do poço, controlando a quantidade de filtrado que invade a rocha e a espessura do reboco. As partículas de argila adsorvem o polímero e ajudam a dar consistência ao reboco formado, tornando o mesmo menos permeável (FARIAS, 2005; LOMBA, 2010).

A adsorção de polímeros na superfície de sólidos dispersos em solução aquosa conduz a formação de uma camada protetora em torno das partículas sólidas, e como esta camada adsorvida é hidrofílica, irá interagir fortemente com a água através de ligações de hidrogênio, minimizando assim a possibilidade de formação de agregados. Alguns polímeros iônicos, tais como a carboximetilcelulose, podem proporcionar a combinação dos mecanismos de estabilização estérica e eletrostática, como mostra a Figura 8 (c) (LASKOWSKI, LIU e O'CONNOR, 2007).

Segundo Oliveira et al. (2000), a estabilização estérica ocorre quando as partículas são recobertas com uma camada de polímero de cadeia molecular suficientemente longa para dificultar, por impedimento físico, que as partículas se aproximem da região de forte atuação das forças de *Van der Waals*. Na estabilização eletroestérica, as forças de repulsão são originárias da adsorção específica de polieletrólitos na superfície das partículas. Os íons provenientes da dissociação dos grupos ionizáveis dos polieletrólitos somam ao efeito estérico uma barreira eletrostática e, desta forma, além de produzirem uma película que impede a aglomeração do sistema pelo aumento da distância mínima de separação entre as partículas, também estabilizam as suspensões pela interação de caráter elétrico entre as cadeias carregadas.





Fonte: LASKOWSKI, LIU e O'CONNOR, 2007.

A principal diferença entre polímeros adsorvidos ou ancorados sobre uma partícula coloidal, e polímeros livre em solução é a mudança de sua configuração. Quando em contato com partículas sólidas um polímero, como a CMC, podem apresentar três possíveis configurações: estirada (*trains*), alça (*loops*) e cauda (*tails*), conforme ilustra a Figura 9 (SUEYOSHI, 1994; LUCKHAM e ROSSI, 1999).

Figura 9 - Diagrama esquemático da configuração de uma molécula polimérica adsorvida à superfície de uma partícula sólida.



Fonte: SUEYOSHI, 1994.

A configuração estirada caracteriza-se como uma série de segmentos consecutivos em contato com a superfície. A configuração do tipo alça consiste de segmentos em contato apenas com o meio líquido (solvente), delimitada pelas configurações do tipo estirada, enquanto que a do tipo cauda é a terminação delimitada pelo segmento com configuração do tipo alça e com movimentação livre na solução. Estas configurações dependem de parâmetros como a qualidade do solvente, a energia livre de adsorção por segmento, o peso molecular do polímero e sua estrutura molecular (LUCKHAM e ROSSI, 1999).

2.3.2.2 Carbonato de Cálcio (CaCO₃)

É prática comum na indústria do petróleo a adição de carbonato de cálcio (CaCO₃) ou calcita nos fluidos de perfuração como adensante ou obturante. Este aditivo quando utilizado como agente obturante auxilia na formação de uma película de menor espessura e baixa permeabilidade (reboco) junto à parede do poço minimizando a invasão de fluido no reservatório (GONZÁLEZ et al., 2011; MOREIRA, AROUCA e DAMASCENO, 2012; NORONHA et al., 2013; SILVA et al., 2014).

As perdas por filtração de fluidos aquosos podem ser reduzidas utilizando concentrações adequadas de agentes obturantes, os quais devem apresentar uma distribuição granulométrica larga contendo partículas com um menor diâmetro médio e um elevado teor de fração coloidal.

As aplicações do CaCO₃ são determinadas por um número de parâmetros bem definidos (por exemplo, morfologia, estrutura, tamanho, brilho, adsorção de óleo e pureza química). Um dos parâmetros mais importantes é a morfologia das partículas (CHEN et al., 2010).

Segundo Moreira, Arouca e Damasceno (2012) e Ferraz (2014), citado por Waldmann et al. (2008), os obturantes devem ser projetados para sobrepor a curva de garganta de poros da formação rochosa. De acordo com os autores, baseado na experiência de campo, duas práticas tem sido adotadas para minimização da invasão do filtrado do fluido de perfuração no que diz respeito à adição de sólidos obturantes, são elas:

- Em reservatórios com permeabilidade variando entre 500 e 3000mD, a prática comum é adição de carbonato de cálcio com a granulometria variando entre 2 e 44µm (D10 = 2µm e D90 = 44µm) e concentração de 30 ou 40lb/bbl. A Figura 10 ilustra uma distribuição típica deste material. Sendo D10 diâmetro máximo apresentado por 10% das partículas e D90 diâmetro máximo apresentado por 90% das partículas.
- Em reservatórios com permeabilidade variando entre 3000 e 8000mD, a prática comum é adição de uma mistura de carbonato de cálcio com 75% da granulometria variando entre 2 e 44µm (D10 = 2µm e D90 = 44µm) e 25% da granulometria variando entre 44 e 74µm (D10 = 44µm e D90 = 74µm).



Figura 10 - Distribuição granulométrica do carbonato de cálcio 2-44µm, caracterizando o D10 e D90.

Fonte: FERRAZ, 2014.

Os complexos aniônicos dos carbonatos (CO₃)⁻² são unidades com ligações muito fortes e não compartilham átomos de oxigênio entre si. Os grupos triangulares de carbonatos são as unidades básicas de todos os minerais deste grupo e são responsáveis pelas propriedades específicas desses minerais (KLEIN e DUTROW, 2012).

Apesar de a ligação entre o carbono central e os seus átomos de oxigênio no grupo (CO₃) ser muito forte, ela não é tão forte quanto a ligação covalente em CO₂. Na presença do íon hidrogênio, o grupo dos carbonatos se torna instável e se decompõe em CO₂ e água, de acordo com a reação: $2H^+ + CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$ (KLEIN e DUTROW, 2012).

Na calcita, os grupos carbonatos (CO₃) se combinam com os íons cálcio de tal forma que são produzidas camadas de cátions e ânions. Cada íon cálcio está coordenado em relação a seis íons oxigênio e cada íon oxigênio está coordenado a dois íons cálcio. O carbono está situado no centro do grupo carbonato, conforme mostrado na Figura 11 (DANA, 1974).





Fonte: KLEIN e DUTROW, 2012.

O processo de adsorção do polieletrólito na superfície do carbonato de cálcio é responsável pelo aumento do volume aparente da partícula e, consequentemente, maior interação entre as partículas de carbonato. Esse efeito representa uma das justificativas para o entendimento da cinética de filtração (PEIXOTO, 2013).

2.4 Estudos Relacionados às Propriedades de Filtração dos Fluidos Aquosos

Atualmente existem muitas publicações disponíveis na literatura sobre as propriedades de filtração de fluidos de perfuração para poços de petróleo. No entanto, são raros os trabalhos específicos que relatam o comportamento de filtração de fluidos argilosos, envolvendo os efeitos dos componentes sólidos presentes no fluido nas características do reboco (espessura e permeabilidade) e no volume de filtrado. Cabe ressaltar também, que nos últimos anos muitos pesquisadores têm desenvolvido modelos para simular a invasão do fluido de perfuração no poço e avaliar os possíveis danos ao longo do mesmo (PARN-ANURAK e ENGLER, 2005; WINDARTO et al., 2011; EL'TSOV, NESTEROVA e KASHEVAROV, 2012).

Benna et al. (2001) estudaram o efeito do teor de argila nas propriedades de filtração estática de suspensões de montmorilonita sódica purificada em duas diferentes pressões. De acordo com os autores, quando o teor de argila é aumentado na suspensão, a espessura do reboco formado tende a aumentar, conduzindo a uma menor perda de água e, consequentemente, a uma diminuição da permeabilidade. A microtextura do reboco depende do teor inicial de argila, o qual influencia no estado de hidratação da mesma nas suspensões que, por sua vez, afeta diretamente os parâmetros de filtração (espessura, retenção de água e permeabilidade).

Nystrom e colaboradores (2003) investigaram as interações entre o amido catiônico e calcita, variando o grau de substituição (0,2; 0,35 e 0,5) e a massa molar (3800 e 2x10⁶ g/mol) do amido, além da temperatura (25, 35 e 45°C). Foi observado que a entropia e a baixa solubilidade do amido são os principais responsáveis pelo processo de adsorção e que a característica catiônica, tanto da calcita quanto do amido, gera uma força eletrostática de repulsão que dificulta a adsorção. Existe também a repulsão entre os substituintes catiônicos no amido, que entre outros fatores dita a solubilidade deste em solução aquosa, e é influenciada pela adição de

eletrólitos, que aumentam a densidade de adsorção do amido na calcita, bem como sua floculação. Quanto à massa molar, os autores observaram que quanto maior este parâmetro maior a adsorção do amido em calcita.

Nascimento, Amorim e Santana (2010) desenvolveram fluidos aquosos com baixo teor de sólidos e propriedades reológicas, de filtração e lubricidade adequadas à perfuração de poços de petróleo *onshore*. Os fluidos foram formulados utilizando em sua composição bentonita sódica industrializada, aditivos poliméricos e lubrificantes, em diferentes concentrações. Os autores observaram que os fluidos argilosos apresentaram comportamento de fluidos binghamianos e quando aditivados com polímeros e lubrificantes, comportamento pseudoplástico. Ficou evidenciado também que os aditivos poliméricos e lubrificantes utilizados no desenvolvimento dos fluidos de perfuração desempenharam com êxito suas funções de modificadores reológicos, redutores de filtrado e agente lubrificante.

Kelessidis, Poulakakis e Chatzistamou (2011) estudaram os efeitos da adição de polímeros (carboximetilcelulose de alta massa molecular e Carbopol 980 (poliacrilato)) sobre os parâmetros reológicos de dispersões aquosas de bentonita de sódio. Os resultaram indicaram que as dispersões aquosas contendo bentonita de sódio exibiram um comportamento reológico de fluidos não-newtonianos (modelo de Herschell-Buckley). A adição de CMC e Carbopol 980 em dispersões de bentonita diminuiu o limite de escoamento e o índice de consistência de fluxo devido aos efeitos estéricos causados pela adsorção do polímero nas partículas de argila.

Peixoto (2013) realizou um estudo sobre a interação/adsorção da carboximetilcelulose sobre calcitas (fina e micronizada), com diferentes granulometrias, e sua efetiva contribuição na filtração dos fluidos, utilizando medidas reológicas como método de quantificação. Segundo discussões do autor, baseadas na literatura, a viscosidade da solução polimérica aumenta com o aumento da concentração de CMC no meio e diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando este polímero como agente modificador reológico com características pseudoplásticas. E o aumento do volume aparente da partícula (carbonato de cálcio + polímero), que leva a uma diminuição dos espaços vazios presentes na formação, aliado com a formação de um reboco de baixa permeabilidade, devido à formação de um complexo com a CMC (CMC-Ca²⁺), são os responsáveis pela diminuição do volume de filtrado.

Santos e Amorim (2013) estudaram e avaliaram as propriedades de filtração de fluidos de perfuração argilosos com base na caracterização e concentração de argilas bentoníticas. Duas amostras de argila foram utilizadas, Volclay PA e Brasgel PA, ambas nas concentrações de 20 e de 25g/350mL de água deionizada. De acordo com os autores, as propriedades de filtração são influenciadas pelo tipo de dispersão, a quantidade e a distribuição do tamanho das partículas. O aumento da concentração de argila conduz as dispersões ao estado floculado gel, resultando em maiores espessuras de reboco e melhores valores de poder de retenção e volume de filtrado.

Leite, Nascimento e Amorim (2014) avaliaram a influência de aditivos dispersantes (poliacrilato de sódio e polifosfato de sódio) na interação entre partículas de argila bentonítica sódica em dispersão aquosa. Foram realizadas medidas de viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) em viscosímetro Fann 35A com as dispersões antes e após aditivação, à temperatura ambiente e após envelhecimento térmico. Nesse estudo, observou-se que as dispersões preparadas com argila e dispersante a temperatura ambiente apresentaram, muito provavelmente, associações entre partículas do tipo face-a-face, caracterizado pelos baixos valores de viscosidade quando comparados aos das dispersões contendo apenas argila. Comparando as dispersões a temperatura ambiente com as envelhecidas, observou-se aumento de VA e VP estando, portanto, a dispersão no estado floculado, com associações do tipo face-a-aresta e/ou aresta-a-aresta.

Rugang e colaboradores (2014) realizaram um estudo experimental baseado na estrutura do reboco de fluidos de perfuração. A distribuição espacial da estrutura física e química das camadas do reboco foi caracterizada por várias técnicas analíticas, incluindo teste de filtração a alta pressão e temperatura (HTHP), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), distribuição de tamanho de partícula (PSD), difração de raios-X (DRX) e teste de azul de metileno (MBT). Os resultados proporcionaram uma nova visão sobre a estrutura da camada do reboco e sugerem que o mesmo é heterogêneo não só em estrutura, mas também em composição. A estrutura e composição das camadas do reboco alteram significativamente a partir do topo para as camadas inferiores.

Santana (2014) estudou os mecanismos de adsorção da CMC sobre a superfície do CaCO₃ e da argila em fluidos de perfuração aquosos. Foram utilizadas no estudo três amostras de carboximetilcelulose com diferentes massas molares e

graus de substituição e três amostras de calcita, com diferentes diâmetros médios de partículas e curvas de distribuição em tamanho. Segundo a autora, o aumento do grau de substituição da CMC contribuiu para o aumento da densidade de carga do polímero e, dessa forma, reduziu sua estabilidade em salmoura, promovendo agregação, ocasionando um aumento do volume de filtrado dos fluidos. Por sua vez, o aumento da massa molar promoveu um aumento das propriedades reológicas com a redução do volume de filtrado. A granulometria das partículas do CaCO₃ influenciou não somente as propriedades reológicas, devido à adsorção de polímeros em sua superfície, mas também as propriedades de filtração. A análise conjunta dos resultados experimentais indicou que altas massas molares da CMC propiciam melhores resultados no controle das propriedades reológicas, de filtração e de inchamento de argilas, entretanto, efeito contrário é observado com o aumento do grau de substituição. E a calcita apresenta melhores resultados com a diminuição do diâmetro médio das partículas e aumento da distribuição em tamanho.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a preparação dos fluidos de perfuração argilosos, foram utilizados os seguintes aditivos: uma amostra de argila bentonítica naturalmente sódica e proveniente dos Estados Unidos, comercialmente conhecida por Volclay, fornecida pela Empresa Bentonit União Nordeste Ltda - BUN, situada em Campina Grande/PB; duas amostras de CMC com diferentes massas molares (CMC 1 (9,0 x 10^4 g/mol) e CMC 2 (2,5 x 10^5 g/mol)) e mesmo grau de substituição (DS = 0,7), adquiridas na Empresa Sigma Aldrich Brasil Ltda/SP e, duas amostras de calcita (calcita 1 e calcita 2, respectivamente) com diferentes diâmetros médios de partículas e curvas de distribuição em tamanho, fornecidas pela PETROBRAS e pela Empresa *System Mud an Imdex Limited Company*, Itajaí/SC.

3.2 Métodos

Para o desenvolvimento dos estudos experimentais deste trabalho, foram realizadas as seguintes etapas de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 12.





3.2.1 Caracterização Física e Mineralógica da Amostra de Argila

3.2.1.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Área Específica (AE)

A determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica da amostra de argila bentonítica foi realizada pelo método de adsorção de azul de metileno empregando uma suspensão aquosa com 0,5g de bentonita e 300mL de água deionizada. Em seguida, adicionou-se gota a gota das soluções de NaOH⁻ e/ou HCI⁻ até atingir pH neutro. Titulou-se a suspensão com a solução padrão de 37g/L de azul de metileno contido numa bureta que foi adicionada inicialmente de 2,0 em 2,0mL. Após cada adição de azul de metileno, a suspensão de argila foi agitada continuamente durante 5min e com auxílio de um bastão de vidro pingou-se uma gota da suspensão em papel de filtro *whatmman*, número 50. Este procedimento foi realizado até o surgimento de uma leve coloração ao redor do círculo formado pelas partículas de argila (CHEN et al., 1974).

Para o cálculo da CTC e AE das argilas foi utilizada as seguintes expressões:

CTC = V X C X 100/m(1)

$$AE = CTC \times fc$$
 (2)

Onde, CTC é dada em meq/100g do argilomineral; V é o volume da solução de azul de metileno gasto até atingir o ponto de viragem, dado em mL; C é a concentração da solução de azul de metileno, dado em N; m é a massa da argila, dada em g; AE é dada em m²/g; e fc é o fator de correção, com valor adimensional de 7,8043.

3.2.1.2 Análise Granulométrica por Difração de Laser (AG)

A análise granulométrica da amostra de argila foi realizada para determinação da distribuição de tamanho de partículas por difração de laser. Para realização desta caracterização, a argila bentonítica foi passada em peneira ABNT nº200 (0,074mm) posteriormente dispersa em 250mL de água deionizada em um agitador *Hamilton Beach* N5000 a velocidade de 17.000rpm por 10min e deixada em repouso por 24h. Logo em seguida, a dispersão foi agitada por 5min e colocada em um equipamento

CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 170 unidades de difração/área de incidência.

3.2.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise química da amostra de argila por fluorescência de raios-X foi realizada pelo método semiquantitativo, sob atmosfera de nitrogênio. O material fornecido foi quarteado e prensado em prensa manual em forma de pastilha, com diâmetro de aproximadamente 10mm. A análise foi conduzida em um equipamento modelo EDX-720 da marca *Shimadzu*.

3.2.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi conduzida em um aparelho XRD-6000 da *Shimadzu*, utilizando-se radiação K α do cobre (λ = 1,541Å), tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 20 de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

3.2.2 Caracterização Granulométrica das Amostras de Calcita

A análise granulométrica das amostras de calcita foi realizada segundo a mesma metodologia descrita no Item 3.2.1.2.

Os ensaios de CTC e AE foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração – PeFLab, os ensaios de AG foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais da UAEMa, ambos os laboratórios pertencentes a UFCG/PB. E os ensaios de FRX e DRX foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG.

3.2.3 Formulação dos Fluidos de Perfuração

Foram preparadas trinta e uma (31) formulações de fluidos de perfuração argilosos com concentração fixa (10g) de argila bentonítica e diferentes concentrações de CMC (0 a 2g) e calcita (0 a 20g). As formulações estão apresentadas na Tabela 1.

Fluidos	Concentração de Argila	Concentração de CMC 1	Concentração de CMC 2	Concentração de Calcita 1	Concentração de Calcita 2
1	10,0	-	-	-	-
2	10,0	1,0	-	-	-
3	10,0	1,5	-	-	-
4	10,0	2,0	-	-	-
5	10,0	1,0	-	10,0	-
6	10,0	1,5	-	10,0	-
7	10,0	2,0	-	10,0	-
8	10,0	1,0	-	20,0	-
9	10,0	1,5	-	20,0	-
10	10,0	2,0	-	20,0	-
11	10,0	1,0	-	-	10,0
12	10,0	1,5	-	-	10,0
13	10,0	2,0	-	-	10,0
14	10,0	1,0	-	-	20,0
15	10,0	1,5	-	-	20,0
16	10,0	2,0	-	-	20,0
17	10,0	-	1,0	-	-
18	10,0	-	1,5	-	-
19	10,0	-	2,0	-	-
20	10,0	-	1,0	10,0	-
21	10,0	-	1,5	10,0	-
22	10,0	-	2,0	10,0	-
23	10,0	-	1,0	20,0	-
24	10,0	-	1,5	20,0	-
25	10,0	-	2,0	20,0	-
26	10,0	-	1,0	-	10,0
27	10,0	-	1,5	-	10,0
28	10,0	-	2,0	-	10,0
29	10,0	-	1,0	-	20,0
30	10,0	-	1,5	-	20,0
31	10,0	-	2,0	-	20,0

Tabela 1 - Formulações dos fluidos de perfuração argilosos.

*Concentrações (g/350 mL de água deionizada)

3.2.4 Preparação dos Fluidos Argilosos

Para preparação dos fluidos argilosos, os aditivos foram adicionados de acordo com as concentrações apresentadas na Tabela 1, a 350mL de água deionizada, sob agitação constante a uma velocidade de 13.000rpm em agitador *Hamilton Beach*, modelo 936 (Figura 13). Após adição dos aditivos, a velocidade do agitador foi aumentada para 17.000rpm, permanecendo por 20min sob agitação.

Figura 13 - Agitador Hamilton Beach.



3.2.5 Propriedades Reológicas

Para o estudo do comportamento reológico, após 24h de repouso, o fluido foi agitado durante 5min em agitador mecânico *Hamilton Beach* modelo 936 na velocidade de 17.000rpm. Em seguida, o fluido foi transferido para o recipiente do viscosímetro Fann modelo 35A (Figura 14). Neste equipamento, seis valores de torque foram lidos com taxas de cisalhamento variando de 5,1 a 1022s⁻¹. O viscosímetro foi acionado na velocidade de 600rpm durante 2min e efetuou-se a leitura. Logo após, foi mudada para a velocidade de 300rpm, efetuando a leitura após 15seg. Novamente, foi mudada a velocidade para 200rpm. Após a estabilização do sistema, realizou-se a leitura. O mesmo procedimento foi utilizado para as velocidades de 100, 6 e 3 rpm. Com os dados de leitura e após tratamento matemático, foram traçadas as curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) dos fluidos estudados.

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

Com os dados das leituras obtidas no viscosímetro, calculou-se a viscosidade aparente (VA), a viscosidade plástica (VP), o limite de escoamento (LE) e a força gel (FG) segundo a Norma EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011). A viscosidade aparente é o valor obtido na leitura a 600rpm dividido por 2, dada em cP, e a viscosidade plástica é a diferença das leituras obtidas a 600rpm e a 300rpm, dada também em cP. O limite de escoamento é a diferença entre a leitura obtida a 300rpm e a viscosidade plástica (VP), dada N/m², e a força gel é a diferença das leituras obtidas para a força gel final e a força gel inicial, dada também em N/m².



Figura 14 - Viscosímetro Fann 35A.

3.2.6 Propriedades de Filtração

3.2.6.1 Volume de Filtrado

O volume de filtrado (VF) foi determinado em filtro-prensa API Fann (Figura 15). O fluido foi agitado por 1min em agitação constante, em seguida, o mesmo foi transferido para o recipiente do filtro-prensa, com aplicação de uma pressão na ordem de 100psi (7,0kgf/cm²) durante 30min. E o volume de filtrado API corrigido (VF_{corr}) foi obtido de acordo com a Equação 3.

$$VF_{corr} = VF - SPL$$
 (3)

Onde, VF_{corr} é dado em mL; VF é o volume da fase líquida cedida (filtrado) durante o tempo t, dado em mL; e SPL é o filtrado inicial (*spurt loss*), dado também em mL.

3.2.6.2 Filtrado Inicial (spurt loss)

O filtrado inicial (SPL) foi determinado conforme a Norma ANSI/API 13I (2009). O filtrado foi coletado em filtro-prensa API Fann nos tempos de 1min; 5min; 7,5min; 10min; 15min; 25min e 30min. Através dos valores encontrados para o

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

Figura 15 - Filtro-prensa API Fann.



3.2.6.3 Espessura de Reboco

Para a determinação da espessura do reboco (h) foi seguida a metodologia desenvolvida por Farias (2005), que consiste nas etapas apresentadas a seguir. Inicialmente, foi coletado o papel de filtro com o reboco após a realização do ensaio para a determinação do volume de filtrado. Em seguida, esse papel de filtro foi lavado três vezes a uma vazão de aproximadamente 110L/h com o auxílio de um recipiente de nível constante com vazão regulável, a uma distância de aproximadamente 7,0cm do controlador de vazão com diâmetro de 15mm e com ângulo de ataque do fluxo da água de aproximadamente 45º. Após a lavagem para a retirada do excesso do fluido na superfície do reboco, o papel de filtro foi colocado entre duas lâminas de vidro. A seguir, o papel de filtro com o reboco entre as lâminas de vidro foi submetido a uma pressão de aproximadamente 277,6N/m² por um período de 2 minutos com a finalidade de uniformizar a superfície do reboco. Após esse período mediu-se a espessura do reboco com o auxílio de um extensômetro (Figura 16). Foram feitas cinco medidas das espessuras das lâminas de vidro e do papel de filtro com o reboco em pontos distintos. Após obtenção das medidas, foi feita uma média aritmética das cinco determinações e descontada a

espessura das duas placas de vidro e do papel molhado, sendo determinada a espessura do reboco em milímetros com aproximação em centésimos.



Figura 16 - Extensômetro.

3.2.6.4 Permeabilidade do Reboco

A permeabilidade do reboco (k) foi determinada segundo a Norma ANSI/API 13I (2009), de acordo com a Equação 4.

$$k = Q_{f} \cdot \epsilon \cdot \mu \cdot 8,95 \times 10^{-5}$$
 (4)

Onde, k é dada em mD; Q_f é o volume de filtrado, dado em cm³; ϵ é a espessura do reboco, dada em mm; e μ é a viscosidade da fase líquida do fluido, dada em cP.

3.2.6.5 Poder de Retenção

O poder de retenção (R) foi obtido pela razão entre o volume da suspensão argilosa com o volume de filtrado, como mostra a equação a seguir:

$$R = \underline{Q_L}$$
(5)
$$Q_f$$

Onde, QL é o volume da fase dispersante na unidade de fluido, dado em mL; e Q_f é o volume da fase líquida cedida (filtrado) durante um tempo t, dado também em mL (LOMBA, 2010).

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Física e Mineralógica da Amostra de Argila

4.1.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Área Específica (AE)

A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150meq/100g de argila, sendo superior à dos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40meq/100g da argila (SOUZA SANTOS, 1992). A argila Volclay analisada quando submetida ao procedimento de troca catiônica, através do método de azul de metileno, apresentou valor de CTC correspondente a 92meq/100g, ou seja, dentro do esperado de acordo com a faixa citada por Souza Santos (1992). Este comportamento deve-se ao fato de que esta argila, por ser uma bentonita naturalmente sódica, apresenta maior capacidade de dispersão e consequente maior capacidade de adsorver o azul de metileno.

Segundo classificação realizada por Souza Santos (1992), a argila Volclay apresentou um valor de área específica (718m²/g) dentro dos valores típicos de argilas bentoníticas (700 a 800 m²/g). O elevado valor de AE pode ser justificado, provavelmente, pela presença de uma grande quantidade de fração argila (com tamanho médio de partícula < 2µm), conforme análise granulométrica apresentada no item seguinte.

4.1.2 Análise Granulométrica por Difração de Laser (AG)

Na Figura 17 e nas Tabelas 2 e 3, estão apresentados os resultados da análise granulométrica por difração a laser da argila bentonítica estudada, após ter sido passada em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersa em água deionizada.



Figura 17 - Composição granulométrica da argila Volclay: (a) volume acumulado; (b) histograma.

Tabela 2 - Parâmetros da composição granulométrica por difração de laser da argila Volclay.

Diâmetro Médio	Diâmetro a 10%	Diâmetro a 50%	Diâmetro a 90%	
(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	
3,08	0,68	2,25	6,57	

Tabela 3 - Frações granulométricas por tamanho de partículas da argila Volclay.

Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	
x<2 μm	2 μm <x<20 td="" μm<=""><td colspan="2">x>20 μm</td></x<20>	x>20 μm	
45,13	54,87	0	

x = fração acumulada

Analisando a Figura 17, observa-se que a amostra de argila apresenta uma distribuição de partículas larga e monomodal. De acordo com dados numéricos expostos nas Tabelas acima sobre as características granulométricas da argila Volclay, observa-se que o diâmetro médio das partículas é de 3,08µm, apresentando 45,13% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2µm, que corresponde à fração argila, diâmetro a 50% de 2,25µm e maior concentração de partículas entre 0,68 e 6,57µm.

A presença de frações com tamanhos superiores a 2µm, referentes às frações de silte (54,87%), podem ser aglomerados de argila presentes mesmo após a dispersão da amostra.

Uma análise conjunta destes resultados evidencia coerência com os dados já mostrados anteriormente, nos quais uma granulometria com grande presença de finos propicia elevados valores de CTC e AE (FERREIRA, 2009).

4.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Tabela 4 apresenta a composição química, obtida por fluorescência de raios-X, da argila bentonítica estudada.

Óxidos (%)								
SiO ₂	AI_2O_3	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	K ₂ O	Outros
64,23	23,91	4,48	2,76	1,52	1,43	0,20	0,54	0,94

Tabela 4 - Composição química da argila Volclay.

De acordo com os resultados de análise química da argila Volclay é possível observar que o silício está presente em quantidades significativamente maiores do que o alumínio, isso se apresenta característico nos filossilicatos (silicatos cristalinos com estrutura em camadas lamelares) (SOUZA SANTOS, 1989).

O baixo teor de óxido de ferro (Fe₂O₃) determinado na argila em estudo provavelmente justifica a sua coloração mais clara ou cinzenta. Sabe-se que a argila Volclay é uma bentonita naturalmente sódica oriunda de Wyoming – EUA. Dessa forma, a mesma não necessitou ser ativada com carbonato de sódio (Na₂CO₃) ou barrilha para uso em fluidos de perfuração. A presença do íon sódio na argila confere à mesma propriedades coloidais especiais e uma elevada capacidade de intercâmbio iônico (JAREK et al., 2009).

Os teores de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos são semelhantes aos observados em bentonitas sul-americanas (MENEZES et al., 2009; JAREK et al., 2009; BOYLU et al., 2010).

4.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X da argila bentonítica estudada, seca a 60°C e tratada com etileno glicol (EG), podem ser observados na Figura 18. A simbologia existente nos gráficos é referente aos seguintes minerais: E - Grupo da Esmectita; C - Caulinita; Q - Quartzo; I - Ilita.



Figura 18 - Difratrogramas de raios-X da argila Volclay com e sem tratamento com etileno glicol.

Analisando os difratogramas da argila Volclay, Figura 18, observa-se pico a 14,25Å com deslocamento para 16,06Å, para amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita, picos a 7,52 e 4,47Å característico da presença de caulinita e picos a 3,33, 3,21 e 3,11Å referentes à presença de quartzo e ilita, respectivamente.

revelaram Em resumo, OS difratogramas que а argila Volclay é predominantemente composta por argilominerais do grupo da esmectita. provavelmente montmoriloníticos ou membros da série nontronita-beidelita. Além disso, o baixo teor de minerais acessórios identificados confirma a elevada CTC apresentada por essa argila bentonítica. Difratogramas semelhantes foram obtidos por Amorim (2003), Besq e colaboradores (2003) e Mariani, Villalba e Anaissi (2013).

4.2 Caracterização Granulométrica das Amostras de Calcita

Na Figura 19 e na Tabela 5, estão apresentados os resultados da análise granulométrica por difração a laser das amostras de calcita, após terem sido passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersas em água deionizada.



Figura 19 - Composição granulométrica das amostras de calcita.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos na caracterização granulométrica das amostras de calcita.

Amostras de	Diâmetro Médio	Diâmetro a 10%	Diâmetro a 50%	Diâmetro a 90%	Massa Acumulada (%) – diâmetro
Calcita	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	abaixo de 2µm
Calcita 1	13,88	0,92	10,04	33,81	20,20
Calcita 2	16,54	1,36	14,91	33,48	12,99

Com base na Figura 19 pode-se observar que as amostras de calcita apresentaram distribuição granulométrica multimodal, de forma mais acentuada na Calcita 1 e de forma mais suave na Calcita 2.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5, nota-se que a Calcita 1 é constituída por partículas com diâmetro médio de 13,88µm, apresentando 20,20% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2µm, diâmetro a 50% de 10,04µm e maior concentração de partículas entre 0,92 e 33,81µm.

A Calcita 2 é formada por partículas com um maior diâmetro (16,64µm) em relação a Calcita 1, o que reflete na sua menor massa acumulada (12,99%) com diâmetro abaixo de 2µm. Verifica-se ainda que este mineral apresenta 50% das partículas com diâmetro abaixo de 14,91µm e uma maior concentração de partículas entre 1,36 e 33,48µm.

Segundo Lomba (2010), a permeabilidade do reboco decresce com a redução do diâmetro médio da partícula e com o aumento do intervalo de variação dos diâmetros das partículas, ou seja, com o decréscimo da uniformidade da distribuição granulométrica. Dessa forma, fazendo uma análise comparativa dos resultados obtidos por meio da caracterização granulométrica das amostras de calcita pode-se inferir que a Calcita 1 provavelmente terá uma influência significativa nas propriedades de filtração dos fluidos de perfuração argilosos, pois a mesma apresentou maiores quantidades de partículas finas e melhores características granulométricas necessárias para a obtenção de um reboco com baixa permeabilidade.

4.3 Avaliação das Propriedades Reológicas

Na Figura 20 estão apresentadas as curvas de fluxo dos fluidos de perfuração argilosos preparados de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 1.







Analisando as curvas de fluxo apresentadas na Figura 20 pode-se observar todos os fluidos argilosos formulados, independente do tipo que de carboximetilcelulose utilizada, apresentaram comportamento pseudoplástico com limite de escoamento. Este tipo de comportamento pode ser causado por diversos fatores, dentre os quais: as características físicas das partículas, como sua área superficial, formato e dimensões; o tipo de interação entre as partículas (atração ou repulsão); e a concentração, peso molecular e conformação de moléculas de dispersante presentes no meio líquido (OLIVEIRA et al., 2000).

O comportamento pseudoplástico observado nos fluidos estudados pode ser explicado pela mudança na conformação das cadeias dos polímeros com o aumento do gradiente de velocidade. Estas cadeias tendem a se alinhar paralelamente à direção do fluxo, diminuindo a resistência ao escoamento (NASCIMENTO, 2013).

Comparando a curva de fluxo do fluido F1, que continha apenas 10g de argila em sua composição, com as curvas dos fluidos que continham em sua composição CMC 1 (F2, F3, F4) ou CMC 2 (F17, F18 e F19), é possível visualizar o aumento da tensão de cisalhamento. Esse comportamento pode ser justificado pela presença da carboximetilcelulose com diferentes massas molares, a qual confere maior viscosidade aos fluidos argilosos.

De acordo com as curvas de fluxo verifica-se ainda, que a tensão de cisalhamento aumenta com a concentração de polímero, independende da sua massa molar. No entanto, a variação das concentrações de calcita (10 e 20g) com diferentes granulometrias não influenciou o comportamento pseudoplástico dos fluidos formulados com argila, CMC 1 e calcita 1 ou 2 (F5 ao F16) e, dos fluidos formulados com argila, CMC 2 e calcita 1 ou 2 (F20 ao F31).

Os parâmetros das curvas de fluxo dos fluidos de perfuração foram determinados através da equação da curva de fluxo, que representa a Lei da Potência. As equações das curvas, os coeficientes de determinação (R²), os índices de comportamento de fluxo (n) e os índices de consistência do fluido (K) dos fluidos argilosos estudados estão apresentados na Tabela 6.

O coeficiente de determinação (R²) variou de 0,9614 para o fluido F1 a 0,9992 para o fluido F16, estes valores por serem muito próximos de 1, representam uma correlação satisfatória dos dados experimentais com o modelo matemático proposto (Modelo de Ostwald de Waale ou Lei da Potência).

Os fluidos pseudoplásticos seguem o modelo da potência, em que **n**, neste modelo, assume valores menores que 1 e maiores que 0. O índice do comportamento de fluxo (n) variou de 0,3101 para o fluido F1 a 0,6432 para o fluido F16. Esse índice indica o quanto o comportamento de fluxo do fluido se afasta do comportamento newtoniano; fluidos com valores próximos da unidade apresentam comportamento próximo de um fluido newtoniano.

Fluidos	Equação	R ²	n	К
F1	$y = 0,7062x^{0,3101}$	0,9614	0,3101	0,7062
F2	$y = 0,4574x^{0,4224}$	0,9892	0,4224	0,4574
F3	$y = 0,3984x^{0,4994}$	0,9944	0,4994	0,3984
F4	$y = 0,3444x^{0,5414}$	0,9948	0,5414	0,3444
F5	$y = 0,4605x^{0,453}$	0,9942	0,453	0,4605
F6	$y = 0,355x^{0,5032}$	0,9846	0,5032	0,355
F7	$y = 0,3748x^{0,5203}$	0,9864	0,5203	0,3748
F8	$y = 0,4527x^{0,4596}$	0,9928	0,4596	0,4527
F9	$y = 0,4067x^{0,4831}$	0,9883	0,4831	0,4067
F10	$y = 0,2991x^{0,5625}$	0,9918	0,5625	0,2991
F11	$y = 0,4672x^{0,4426}$	0,9903	0,4426	0,4672
F12	$y = 0,207x^{0,5877}$	0,9928	0,5877	0,207
F13	y = 0,3791x ^{0,5208}	0,9921	0,5208	0,3791
F14	$y = 0,5592x^{0,4307}$	0,9894	0,4307	0,5592
F15	$y = 0,3536x^{0,5172}$	0,982	0,5172	0,3536
F16	$y = 0,1639x^{0,6432}$	0,9992	0,6432	0,1639
F17	$y = 0,9068x^{0,4596}$	0,9967	0,4596	0,9068
F18	$y = 0,9646x^{0,4898}$	0,9927	0,4898	0,9646
F19	$y = 1,2894x^{0,4851}$	0,9933	0,4851	1,2894
F20	$y = 0,7x^{0,4804}$	0,9936	0,4804	0,7
F21	$y = 0,7797x^{0,5139}$	0,997	0,5139	0,7797
F22	$y = 0,9468x^{0,5201}$	0,9965	0,5201	0,9468
F23	$y = 0,8015x^{0,4743}$	0,9925	0,4743	0,8015
F24	y = 0,9631x ^{0,4881}	0,9914	0,4881	0,9631
F25	$y = 1,3033x^{0,4801}$	0,9935	0,4801	1,3033
F26	$y = 0,689x^{0,4885}$	0,9939	0,4885	0,689
F27	$y = 0,9518x^{0,4865}$	0,9966	0,4865	0,9518
F28	$y = 1,189x^{0,4885}$	0,9944	0,4885	1,189
F29	$y = 0,6837x^{0,4933}$	0,9944	0,4933	0,6837
F30	$y = 0,979x^{0,4833}$	0,9932	0,4833	0,979
F31	$y = 1,1945x^{0,4866}$	0,9946	0,4866	1,1945

Tabela 6 - Equações e parâmetros das equações matemáticas das curvas de fluxo dos fluidos argilosos estudados.

O índice de consistência do fluido (K) variou de 0,1639 para o fluido F16 a 1,3033 para o fluido F25. Esse índice, por sua vez, 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. O fluido F25 apresenta em sua formulação uma maior concentração de CMC 2 e calcita 1, justificando assim o maior valor do índice de consistência observado, consequentemente maior sua resistência ao escoamento.

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados das propriedades reológicas (Viscosidade Aparente - VA, Viscosidade Plástica - VP, Limite de Escoamento - LE e Força Gel - FG) obtidas para os fluidos argilosos preparados de acordo com a Tabela 1.

Conforme análise dos resultados da Tabela 7, pode-se observar melhoria nas propriedades reológicas dos fluidos aditivados com CMC 1 ou 2, quando comparados ao fluido F1 preparado apenas com argila. Os melhores resultados foram obtidos para os fluidos preparados com maior concentração de CMC 2 (2g/350mL de água), como é o caso dos fluidos F19 e F25, que apresentaram valores mais elevados para a viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel, sendo estes valores para VA de 41,8 e 40,5cP; para VP de 28,5 e 27,0cP; para LE de 26,5 e 27,0N/m² e para FG de 29,5 e 29,0N/m², respectivamente.

O aumento da viscosidade dos fluidos aditivados com polímeros deve-se à dispersão e, consequente, hidratação das cadeias poliméricas pelas moléculas de água. Neste caso, o polímero possui maior volume hidrodinâmico em virtude da configuração alongada assumida após hidratação, implicando em maior viscosidade da solução (NASCIMENTO, 2013; MELO, DANTAS e BARROS NETO, 2013).

O fluido F1 desenvolveu um sistema disperso e defloculado (as partículas argilosas estão dispersas no meio líquido), traduzido pelos menores valores de VA, VP e LE, sendo estes valores de 7,5cP para a VA, 5,0cP para a VP e 5,0N/m² para o LE. De acordo com os resultados apresentados no Item 4.1, a argila Volclay é naturalmente sódica, apresenta elevada CTC e AE, alto teor de partículas coloidais e quantidade reduzida de minerais acessórios. Tais características aliadas ao baixo teor de argila utilizada contribuem para que os fluidos formulados apresentem baixa viscosidade.

Fluidos	VA (cP)	VP (cP)	LE (N/m ²)	FG (N/m²)
F1	7,5	5,0	5,0	3,0
F2	11,0	7,0	8,0	2,0
F3	14,5	10,5	8,0	2,5
F4	17,0	13,0	8,0	2,0
F5	12,0	8,0	8,0	4,0
F6	13,5	10,0	7,0	1,5
F7	16,5	12,0	9,0	2,0
F8	12,5	8,5	8,0	4,0
F9	14,0	11,0	6,0	3,5
F10	16,8	12,5	8,5	2,0
F11	11,8	8,5	6,5	2,5
F12	13,5	10,0	7,0	2,0
F13	16,5	12,5	8,0	2,0
F14	12,8	8,5	8,5	3,5
F15	14,8	10,5	8,5	3,0
F16	15,8	13,0	5,5	1,0
F17	24,3	15,5	17,5	14,5
F18	32,0	21,5	21,0	21,0
F19	41,8	28,5	26,5	29,5
F20	21,8	15,0	13,5	18,5
F21	30,3	21,0	18,5	21,5
F22	37,8	25,0	25,5	31,5
F23	24,0	16,0	16,0	18,5
F24	32,0	22,0	20,0	25,0
F25	40,5	27,0	27,0	29,0
F26	22,5	15,0	15,0	17,0
F27	30,8	20,5	20,5	22,0
F28	39,0	26,0	26,0	29,5
F29	23,0	15,5	15,0	17,0
F30	30,8	20,5	20,5	25,5
F31	38,8	26,5	24,5	29,0

Tabela 7 - Propriedades reológicas dos fluidos argilosos estudados.

A aditivação com calcita embora tenha aumentado a concentração de sólidos nos fluidos argilosos, pouco afetou o desempenho reológico dos mesmos, isto aconteceu provavelmente porque a calcita é um sólido inerte e pouco solúvel em água, a qual foi adicionada nos fluidos em estudo com o objetivo principal de reduzir as perdas por filtração.

Os fluidos argilosos preparados com carboximetilcelulose e calcita (F5 ao F16 e F20 ao F31) apresentaram estado disperso e floculado. Este estado provavelmente foi favorecido pela associação face-a-aresta das partículas de argila e pelo mecanismo de adsorção do polímero na argila.

Os fluidos preparados com argila e CMC 1 (F2, F3 e F4) e, os fluidos preparados com argila, CMC 1 e calcita 1 ou 2 (F5 ao F16) apresentam redução nos valores das propriedades reológicas, comparados aos resultados obtidos de todos os fluidos preparados com CMC 2 (F17 ao F31). Esse comportamento deve-se ao fato da CMC 1 ser um polímero de cadeia curta, que possui como principal função reduzir a taxa de filtração. Polímeros de cadeia curta agem geralmente como defloculantes, pois proporcionam neutralização de parte das cargas positivas das partículas de argila, uma a uma, recobrindo-as nas extremidades e aumentando a distância entre elas (BARBOSA, AMORIM e FERREIRA, 2007).

A adição da CMC 2 conduziu os fluidos a um maior estado de floculação, caracterizado pelos elevados valores reológicos observados. Este comportamento sugere que a adição de polímero de maior massa molar e, portanto, cadeia mais longa, diminui a distância entre as partículas de argila através dos efeitos de encapsulamento e formação de pontes, favorecendo a floculação e não agindo como colóide protetor (AMORIM, 2003). Segundo Heller e Keren (2002), polímeros de cadeia longa formam estruturas tridimensionais com as partículas de argila, evidenciado pelo forte efeito exercido sobre a VA dos fluidos argilosos.

Através dos resultados apresentados acima, observa-se que quanto maior o grau médio de polimerização (DP) do aditivo polimérico, maior o estado de floculação dos fluidos. Como a ação viscosificante da CMC 1 foi menos pronunciada em relação ao CMC 2, sugere-se o uso deste aditivo em concentração superior a 2g/350mL, a fim de proporcionar ganho nas viscosidades dos fluidos argilosos.

Assim, de forma geral, pode-se observar que as propriedades reológicas dos fluidos argilosos preparados com aditivos poliméricos são fortemente dependentes

da interação bentonita/polímero e esta, por sua vez, é dependente do grau de viscosidade e tamanho da cadeia do polímero.

4.4 Avaliação das Propriedades de Filtração

Na Tabela 8 encontram-se os resultados das propriedades de filtração (Volume de Filtrado - VF; Volume de Filtrado Corrigido - VF_{corr}; Espessura de Reboco - h; Permeabilidade do Reboco - k e Poder de Retenção - R) obtidas para os fluidos argilosos preparados de acordo com a Tabela 1.

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 8, observou-se que o fluido F1 apresentou maior valor de VF (23,0mL), provavelmente devido a maior quantidade de água livre no sistema. Além disso, a composição deste fluido não continha os controladores de filtrado carboximetilcelulose ou calcita.

Comparando o valor do VF dos fluidos que continham em sua composição argila e CMC 1 (F2, F3 e F4) e argila e CMC 2 (F17, F18 e F19), respectivamente, com o fluido F1 que continha em sua composição apenas argila, observou-se que os aditivos poliméricos atuaram de forma efetiva em sua função de reduzir as perdas por filtração. Esta redução foi mais pronunciada com a adição da máxima concentração de CMC 2 estudada (2g/350 mL de água), onde o VF foi reduzido de 23,0mL (F1) para 9,7mL (F19). Este resultado era esperado, uma vez que, a CMC de maior massa molar em elevada concentração age aumentando a viscosidade e reduzindo o filtrado. Portanto, conforme resultados reológicos analisados anteriormente percebe-se que o fluido F19 apresentou maior viscosidade em relação aos demais fluidos argilosos estudados, justificando assim o seu menor valor de VF.

Os fluidos argilosos aditivados com polímeros tendem a apresentar melhor comportamento reológico e menor perda por filtração. Isto acontece, porque no meio aquoso, as cadeias poliméricas se alongam devido à hidratação das cadeias poliméricas, diminuindo a água livre presente no sistema e como consequência temse o aumento da viscosidade e redução no VF. Esse fenômeno torna-se mais pronunciado quando da presença de argila bentonítica no fluido. O polímero interage com a argila, devido à formação da camada de solvatação entre as cargas negativas do polímero e as cargas positivas presentes nas arestas das partículas de argila (NASCIMENTO, 2013).

Fluidos	VF (mL)	VF _{corr} (mL)	h (mm)	k (10 ⁻³ mD)	R
F1	23,0	23,3	1,101	2,266	15,22
F2	12,0	13,2	0,906	0,973	29,17
F3	11,6	11,8	0,929	0,964	30,17
F4	10,7	10,8	1,094	1,048	32,71
F5	10,2	11,3	0,971	0,886	34,31
F6	9,0	10,0	1,013	0,816	38,89
F7	7,7	8,8	1,103	0,760	45,45
F8	10,7	11,8	0,858	0,822	32,71
F9	8,0	9,1	0,930	0,666	43,75
F10	7,4	8,5	0,938	0,621	47,30
F11	10,8	11,5	0,869	0,840	32,41
F12	9,3	10,0	0,920	0,766	37,63
F13	9,3	10,2	0,971	0,808	37,63
F14	10,5	11,2	1,132	1,064	33,33
F15	9,2	10,2	1,179	0,971	38,04
F16	8,5	9,4	1,456	1,108	41,18
F17	10,6	11,2	1,827	1,733	33,02
F18	10,1	10,7	1,934	1,748	34,65
F19	9,7	10,1	2,126	1,846	36,08
F20	9,9	10,9	1,104	0,978	35,35
F21	8,9	9,9	1,870	1,490	39,33
F22	8,8	9,7	1,989	1,567	39,77
F23	8,9	10,1	1,701	1,355	39,33
F24	8,5	9,5	1,736	1,321	41,18
F25	8,1	9,1	2,089	1,514	43,21
F26	10,1	10,8	1,493	1,350	34,65
F27	9,5	10,2	1,798	1,529	36,84
F28	8,9	9,4	2,013	1,603	39,33
F29	9,6	10,0	1,760	1,512	36,46
F30	8,8	9,4	2,221	1,749	39,77
F31	8,7	9,3	2,246	1,749	40,23

Tabela 8 - Propriedades de filtração dos fluidos argilosos estudados.

De acordo com a Tabela 8, pode-se observar que os fluidos F7 e F10 apresentaram menores valores de VF, e, portanto melhores, sendo estes correspondentes aos valores de 7,7 e 7,4mL, respectivamente. Esses valores eram esperados, visto que os fluidos argilosos F7 e F10 foram preparados com concentração máxima de CMC 1 (2g/350 mL de água) e variáveis concentrações de calcita 1 (10 e 20g/350 mL de água). Percebe-se então, que a ação combinada entre as partículas de argila, polímero de cadeia curta (CMC 1) e calcita com granulometria mais fina (calcita 1) favorece a redução de perda da fase líquida do fluido para as formações permeáveis, visto que a adsorção de polímero na superfície de partículas sólidas associada à viscosidade do fluido argiloso influenciam os menores valores obtidos para o VF.

Segundo Oliveira et al. (2000), a redução do volume de filtrado pela introdução de aditivos poliméricos em fluidos de perfuração argilosos é explicada através dos mecanismos de estabilização eletrostática e de estabilização eletroestérica, de acordo com a Figura 8 apresentada no Item 2.3.2.1. A estabilização eletrostática ocorre como consequência da repulsão entre as cadeias do polímero ligadas às partículas de argila, enquanto que, a estabilização eletroestérica ocorre como consequência do aumento da distância mínima de separação entre as partículas de argila que estão envolvidas pelas cadeias poliméricas e pelas interações de caráter elétrico repulsivo entre as cadeias do polímero. Estes mecanismos provavelmente favoreceram o menor estado de floculação apresentado pelos fluidos argilosos preparadas com CMC 1 e calcita (F5 ao F16), obtendo-se um sistema disperso e floculado.

Segundo Luckham e Rossi (1999), uma vantagem da estabilização estérica sobre a estabilização eletroestérica é sua relativa insensibilidade à presença de eletrólitos, ou seja, a floculação das partículas de argila pela presença de eletrólitos pode ser evitada se estas estiverem envolvidas pelas cadeias do polímero.

De acordo com a literatura, polímeros de baixa massa molar adsorvidos às superfícies das partículas de argila e calcita promovem a maior dispersão destas partículas colaborando para a redução do filtrado. No entanto, alguns autores enfatizam que esta redução do volume de filtrado é alcançada principalmente pelos polímeros não adsorvidos às partículas coloidais que preenchem os poros do reboco, reduzindo as taxas de filtração.

É possível minimizar os danos causados pela invasão de filtrado, pelo correto dimensionamento da distribuição das partículas do fluido de perfuração. Os minerais utilizados no preparo dos fluidos argilosos conduziram a menores taxas de filtração em virtude das suas características físicas individuas, visto que, a argila Volclay e a calcita 1 apresentam elevada área específica, partículas com baixo diâmetro médio, maior distribuição de tamanho de partículas e alto teor de fração fina.

Assim, ainda de acordo com os resultados de VF, foi possível verificar que o volume de filtrado em geral foi reduzido com o aumento da concentração de aditivo polimérico nos fluidos (argila, CMC 1 e calcita 1 ou 2; argila, CMC 2 e calcita 1 ou 2) em relação aos fluidos (argila e CMC 1 ou 2). Também observa-se que a variação das concentrações das calcitas 1 e 2 pouco reduziu o VF.

A aditivação dos fluidos argilosos com a calcita 2 provocou o aumento do VF em relação aos fluidos formulados com a calcita 1. Esse comportamento deve-se ao fato de que a calcita 2 apresenta maior diâmetro médio e menor distribuição de tamanho de partículas. A adsorção da CMC na superfície da calcita 2 provavelmente foi limitada pela sua granulometria mais grosseira e menor área específica, com isso o volume aparente da partícula (polímero + calcita 2) foi menor em relação ao volume apresentado pela partícula quando da adsorção do polímero na calcita 1. Neste caso, o aumento da taxa de filtração foi influenciado pelo reduzido volume aparente da partícula, o qual provocou a formação de um reboco de maior permeabilidade em relação aos fluidos argilosos preparados com CMC e calcita 1.

Além do processo de adsorção ter influenciado o maior valor de VF apresentado pelos fluidos formulados com calcita 2, estes valores podem ser justificados devido ao fato de que partículas maiores do que as aberturas dos poros não podem entrar no poro, e são arrastadas pelo fluido de perfuração. Partículas consideravelmente menores do que as aberturas dos poros devem invadir a formação, tamponando a superfície dos poros. Uma vez que o reboco é formado na parede do poço partículas sucessivamente menores ficam presas e só fluido base invade a formação (FERRAZ, 2014).

O volume de filtrado corrigido considera a perda de filtrado para a formação rochosa antes da formação do reboco, no tempo igual a zero, ou seja, é o VF total. Dessa forma, os valores obtidos para VF_{corr} de todos os fluidos estudados apresentaram pequenas variações em relação aos valores de VF, como esperado, visto que todos os valores de *spurt loss* dos fluidos argilosos analisados foram

negativos. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato que no início da filtração, alguns fluidos têm a formação do reboco quase que instantaneamente, com isso, não dá tempo da fase contínua do fluido passar através do mesmo.

De acordo com Ferraz (2014), a formação de reboco de pequena espessura e impermeável ao longo das paredes do poço é fator decisivo ao bom desempenho do fluido de perfuração. O reboco é constituído pelos sólidos gerados durante a perfuração e pelos sólidos existentes no próprio fluido de perfuração e tem a finalidade de consolidar as paredes do poço, minimizar os riscos de desmoronamentos e reduzir a filtração frente às camadas que estão sendo perfuradas, evitando perda da fase contínua do fluido através das formações rochosas permeáveis.

Para a espessura de reboco, verificou-se que os fluidos argilosos F8 e F11 apresentaram os menores valores de h, sendo estes valores de 0,858 e 0,869mm, respectivamente. Estes fluidos apresentam em sua composição o CMC 1, o qual em baixa concentração (1g/350mL de água) favoreceu a formação de um reboco com menor espessura.

Pode-se observar também que os fluidos argilosos F30 e F31 apresentaram elevados valores de h quando comparados aos demais, sendo estes valores de 2,221 e 2,246mm, respectivamente. Com base na composição destes fluidos percebeu-se que os fluidos F30 e F31 foram preparados com as maiores concentrações de CMC 2 (1,5 e 2g/350mL de água), respectivamente e com concentração máxima de calcita 2 (20g/350mL de água). O CMC 2 conferiu aos fluidos maiores valores de viscosidade e a calcita 2 de acordo com a sua análise granulométrica é constituída por partículas mais grosseiras em relação a calcita 1, sendo assim, por isso os fluidos F30 e F31 apresentaram alto valor de h.

Segundo Lomba (2010), a permeabilidade do reboco é influenciada pela natureza das partículas coloidais existentes no sistema, tanto quanto pelo tamanho e forma. Dessa forma, os rebocos formados com suspensões de bentonita em água tem permeabilidades excepcionalmente baixas devido à forma planar das partículas, que facilita a deposição normal à direção do fluxo. Polímeros orgânicos, como os polieletrólitos (CMC), são adsorvidos nas partículas sólidas dispersas no fluido e obstruem parcialmente os poros do reboco. Os fluidos F9 e F10 que continham CMC 1 e calcita 1 em sua composição apresentaram valores de k, sendo estes valores de

0,666 e 0,621x10⁻³mD, inferiores quando comparados aos demais fluidos argilosos estudados.

Ainda de acordo com a Tabela 8, observou-se que os fluidos F1 e F31 apresentaram elevados valores de permeabilidade, sendo estes valores de 2,266 e 2,246x10⁻³mD, respectivamente, quando comparado com os demais fluidos argilosos. A elevada permeabilidade neste caso está relacionada com os altos valores de VF e h, uma vez que a permeabilidade do reboco é fortemente influenciada por essas duas propriedades de filtração.

Diante disto, a ação combinada entre as partículas de argila, aditivo polimérico de maior massa molar e calcita com maior distribuição de tamanho de partículas favorece a formação de um reboco de baixa permeabilidade no processo de tamponamento dos vários tamanhos e formatos de poros da formação.

O poder de retenção é inversamente proporcional ao volume de filtrado, quanto menor o volume de filtrado, maior será o poder de retenção, ocasionando em menores danos à formação rochosa. Portanto, os fluidos F7 e F10 apresentaram maiores valores de R, sendo estes valores de 45,45 e 47,30, respectivamente. Conforme resultado elevado de R, fica evidenciado que a presença da calcita 1 associada a argila bentonítica nestes fluidos apresentam partículas menores que o diâmetro médio dos poros do meio filtrante, as quais formarão um reboco interno e externo de forma a possibilitar a invasão de filtrado para o interior da formação rochosa de forma controlada.

A partir dos valores encontrados para o volume de filtrado, em diferentes tempos, foram plotados os gráficos para determinar a perda de filtrado inicial, *spurt loss.* Os gráficos estão apresentados na Figura 21. E na Tabela 9 encontram-se as equações das curvas, os coeficientes de determinação (R²) e os valores do *spurt loss* para os fluidos argilosos estudados.

O coeficiente de determinação (R²) de todos os fluidos argilosos estudados foi da ordem de 0,99, valor muito próximo de 1, o que representa uma ótima correlação dos dados experimentais com o modelo matemático proposto (Modelo Linear).

Segundo Bourgoyne Júnior et al. (1986), a filtração ocorre em duas fases. A primeira, denominada de filtração inicial, reúne dois estágios: o primeiro, conhecido por *surge loss* é definido pela invasão de partículas sólidas no meio poroso, com a formação de um reboco interno, sem, no entanto, ocorrer deposição de sólidos sobre a superfície porosa; o segundo, conhecido por *transition loss* se inicia com o

depósito de partículas sólidas sobre a superfície porosa e se encerra no momento em que o reboco se torna uniforme, isto é, no momento em que a influência do depósito de partículas sobre o processo de filtração passa a ser negligenciável. A segunda e última fase de filtração, denominada de filtração propriamente dita, é reconhecida a partir do momento em que o volume acumulado de filtrado varia linearmente com a raiz quadrada do intervalo de tempo e o gradiente de pressão, através do reboco, se torna essencialmente constante.



Figura 21 - Curvas de spurt loss para os fluidos argilosos estudados.
Fluidos	Equação	R ²	Spurt loss
F1	y = 4,2515x - 0,2521	0,9999	-0,25
F2	y = 2,4202x - 1,2076	0,9992	-1,21
F3	y = 2,1392x - 0,1924	0,9998	-0,19
F4	y = 1,9465x - 0,0604	0,9996	-0,06
F5	y = 2,0581x - 1,1207	0,9988	-1,12
F6	y = 1,8168 - 1,0396	0,9987	-1,04
F7	y = 1,5847x - 1,0605	0,9988	-1,06
F8	y = 2,1272x - 1,0522	0,999	-1,05
F9	y = 1,6395x - 1,0877	0,9979	-1,09
F10	y = 1,5042x - 1,1192	0,9929	-1,12
F11	y = 2,0988x - 0,6576	0,9998	-0,66
F12	y = 1,7946x - 0,6793	0,9989	-0,68
F13	y = 1,8411x - 0,8923	0,9993	-0,89
F14	y = 2,045x - 0,7372	0,9997	-0,66
F15	y = 1,8597x - 0,9981	0,9999	-1,00
F16	y = 1,711x - 0,9414	0,9993	-0,94
F17	y = 2,0376x - 0,5804	0,9999	-0,58
F18	y = 1,9483x - 0,6383	0,9939	-0,64
F19	y = 0,8608x - 0,4301	0,9999	-0,43
F20	y = 1,989x - 1,0176	0,9999	-1,02
F21	y = 1,7997x - 1,0255	0,9985	-1,03
F22	y = 1,7645x - 0,8785	0,9998	-0,88
F23	y = 1,8409x - 1,1492	0,9996	-1,15
F24	y = 1,738x - 0,9895	0,9997	-0,99
F25	y = 1,6687x - 1,0286	0,9998	-1,03
F26	y = 2,0988x - 0,6576	0,9998	-0,66
F27	y = 1,8667x - 0,7211	0,9997	-0,72
F28	y = 1,7067x - 0,4988	0,9987	-0,50
F29	y = 1,8207 - 0,3522	0,9999	-0,35
F30	y = 1,6682x - 0,5984	0,997	-0,60
F31	y = 1,6653x - 0,6023	0,998	-0,60

Tabela 9 - Equações, parâmetros e valores de *spurt loss* dos fluidos argilosos estudados.

Todos os valores encontrados para o *spurt loss* foram negativos, isto significa que os poros do papel de filtro foram bloqueados quase que instantaneamente quando da aplicação da pressão. Diante disto, o segundo estágio da primeira fase, o *transition loss,* iniciou logo após a aplicação da pressão. Os valores negativos apresentados pelos fluidos argilosos estudados são normais e representam o volume compreendido entre o papel de filtro e a válvula de escape do equipamento (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

De acordo com Macedo et. al. (2009), valores negativos para o *spurt loss*, não têm significado físico e confirma o volume nulo de filtrado obtido experimentalmente no instante em que começou a filtração.

5 CONCLUSÕES

Com o objetivo de avaliar a influência dos aditivos carboximetilcelulose e calcita e suas interações nas propriedades de filtração de fluidos de perfuração argilosos, conclui-se que:

- A argila Volclay apresentou capacidade de troca de cátions e área específica características de argilas bentoníticas;
- A argila Volclay apresentou um alto teor de partículas finas, provavelmente associdado ao fato da mesma ser uma bentonita naturalmente sódica, o que faz com que tenha maior capacidade de dispersão, facilitando a quebra dos aglomerados durante o ensaio de determinação da distribuição granulométrica;
- A argila Volclay apresentou composição mineralógica e difratogramas de raios-X semelhante às bentonitas de Boa Vista, PB;
- A Calcita 1 apresentou partículas com menor diâmetro médio e maior distribuição de partículas em relação a Calcita 2;
- Todos os fluidos argilosos estudados apresentaram comportamento de fluido não newtoniano e pseudoplástico, uma vez que houve diminuição da viscosidade aparente em função do aumento da taxa de cisalhamento aplicada;
- Mudanças nas propriedades reológicas foram observadas com a variação das concentrações de CMC, sendo estas propriedades influenciadas diretamente pelo grau médio de polimerização dos aditivos poliméricos;
- Os fluidos argilosos preparados com elevada concentração de CMC 2 (2g/350mL de água) apresentaram melhores valores de propriedades reológicas;

- O volume de filtrado (VF) é sensível ao tipo de polímero e ao tipo de calcita utilizada, sendo os menores valores obtidos quando da aditivação com a concentração máxima de CMC 1 (2g/350mL de água) e variáveis concentrações de calcita 1 (10 e 20g/350mL de água);
- Menores valores de espessura de reboco (h) foram obtidos com os fluidos argilosos preparados com menor concentração de CMC 1 (1g/350mL de água);
- Menores valores de permeabilidade (k) podem ser obtidos quando da preparação do fluido argiloso com maiores concentrações de CMC 1 (1,5 e 2g/350mL de água) e calcita 1 (20g/350mL de água);
- Elevados valores de poder de retenção (R) foram obtidos para os fluidos argilosos aditivados com CMC 1 e calcita 1;
- Todos os fluidos argilosos estudados apresentaram valor de spurt loss negativo.

Em resumo, a aditivação de fluidos argilosos com carboximetilcelulose de baixa massa molar e com calcita de granulometria fina confere aos fluidos melhor desempenho na melhoria das propriedades de filtração. Isto acontece, porque no meio aquoso a CMC 1 em elevada concentração associada a calcita 1 conduz a menores valores de VF, h e k e, elevados valores de R.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando contribuir com pesquisas futuras que permitam a extensão deste trabalho de dissertação, são sugeridos os seguintes pontos:

 Realizar um estudo sobre a interação/adsorção de diferentes polímeros sobre minerais e a sua efetiva contribuição nas propriedades físico-químicas dos fluidos aquosos;

 Verificar os prováveis mecanismos de adsorção de polímeros (adsorvato) sobre os minerais utilizados como adsorventes através da técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);

 Controlar o pH das dispersões aquosas contendo minerais e aditivos poliméricos, a fim de propiciar a adsorção máxima do aditivo sobre os minerais, com diferentes distribuições granulométricas;

- Caracterizar a microestrutura do reboco por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e realizar uma microanálise química do mesmo por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOU, M. I.; AL-SABAGH, A. M.; DARDIR, M. M. Evaluation of Egyptian bentonite and nano-bentonite as drilling mud. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, p. 53–59, 2013.

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

AMORIM, L. V. Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo. 2003. 326f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

AMORIM, L. V.; FARIAS, K. V.; VIANA, J. D.; BARBOSA, M. I. R.; PEREIRA, E.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas, **Cerâmica**, v. 51, p. 128-138, 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/ce/v51n318/25590.pdf. Acesso: em 26 de janeiro de 2015.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba, **Revista Matéria**, v. 11, n. 1, p. 30-40, 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/rmat/v11n1/a06v11n1.pdf. Acesso: em 20 de maio de 2014.

AMORIM, L. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Desenvolvimento de compostos bentonita/polímeros para aplicação em fluidos de perfuração – Parte 2, **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 209-219, 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/rmat/v13n1/a26v13n1.pdf. Acesso: em 27 de janeiro de 2015.

ANDERSON, R. L.; RATCLIFFE, I.; GREENWELL, H. C.; WILLIAMS, P. A.; CLIFFE, S.; COVENEY, P. V. Clay swelling - a challenge in the oilfield, **Earth-Science Reviews**, v. 98, p. 201-216, 2010.

ANSI/API, **Recommended Practice for Laboratory Testing of Drilling Fluids 13I**, Eighth Edition, 2009.

ARAÚJO, C. A. O. **Estudo da filtração cruzada em geometria cilíndrica**. 2010. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

ARAÚJO, P. A. S.; FORMIGA, F. L.; MACÊDO, D. A.; CELA, B.; SALDANHA, K. M. Influência da variação de temperatura no volume de filtrado de fluidos de perfuração à base de água. In: 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2010, Ceará. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/5/publicacoes/repositorio/trabalhos/8282009.1 9.1.2.pdf. Acesso: em 05 de junho de 2014. BARBOSA, M. I. R.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. Avaliação de bentonitas aditivadas com compostos poliméricos para utilização em fluidos base água. In: 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2007, Campinas. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_2_0058-1.pdf. Acesso: em 18 de fevereiro de 2015.

BAYARRI, S.; GONZÁLEZ-TOMÁS, L.; COSTELL, E. Viscoelastic properties of aqueous and milk systems with carboxymethyl cellulose. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 441-450, 2009.

BENNA, M.; KBIR-ARIGUIB, N.; CLINARD, C.; BERGAYA, F. Static filtration of purified sodium bentonite clay suspensions. Effect of clay content. **Applied Clay Science**, v. 19, p. 103-120, 2001.

BESQ, A.; MALFOY, C.; PANTET, A.; MONNET, P.; RIGH, D. Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds. **Applied Clay Science**, v. 23, p. 275-286, 2003.

BOURGOYNE JÚNIOR, A. T.; MILLHEIM, K. K.; CHENEVERT, M. E.; YOUNG JÚNIOR, F. S. **Applied drilling engineering**. vol. 2. Texas: SPE Textbook Series, 1986. 502p.

BOYLU, F.; ÇINKU, K.; ESENLI, F.; ÇELIK, M. S. The separation efficiency of Nabentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products, **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, p. 196-202, 2010.

BURKE, C. J.; VEIL, J. A. Potential environmental benefits from regulatory consideration of synthetic drilling muds. 1995. 29f. U.S. Department of Energy Office of Policy.

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

CALÇADA, L. A.; SCHEID, C. M.; ARAÚJO, C. A. O.; WALDMANN, A. T. A.; MARTINS, A. AL. Analysis of dynamic and static filtration and determination of mud cake parameters, **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 5, n. 3, p. 159-170, 2011.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P. Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de carboximetilcelulose em solução aquosa, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1999. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/po/v9n2/7939.pdf. Acesso: em 05 de junho de 2014.

CHEN, Y.; JI, X.; ZHAO, G.; WANG, X. Facile preparation of cubic calcium carbonate nanoparticles with hydrophobic properties via a carbonation route. **Powder Technology**, v. 200 p. 144-148, 2010.

CHEN, T. J.; SOUZA SANTOS, P.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas, **Cerâmica**, v. 20, p. 79, 1974.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. vol. 2. Rio de Janeiro: Livros Técnico e Científicos Editora S.A., 1974, 642p.

Disponível em: http://www.enartis.com.pt/download/Cellogum.pdf. Acesso: em 29 de janeiro de 2015.

EL'TSOV, I. N.; NESTEROVA, G. V.; KASHEVAROV, A. A. Invasion zone modeling using water- and oil-based muds, **Journal of Applied Mechanics and Technical Physics**, v. 53, n. 4, p. 552-558, 2012.

FALODE, O. A.; EHINOLA, O. A.; NEBEIFE, P. C. Evaluation of local bentonitic clay as oil well drilling fluids in Nigeria. **Applied Clay Science**, v. 39, p. 19-27, 2008.

FARIAS, K. V. Influência de umectante aniônico na reologia e espessura do reboco de fluidos hidroargilosos. 2005. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

FARIAS, K. V.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C.; PEREIRA, E. Estudo da reologia e espessura do reboco de fluidos de perfuração: influência de dispersantes e umectante aniônicos, **Cerâmica**, v. 52, p. 307-314, 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/ce/v52n324/14.pdf. Acesso: em 20 de maio de 2014.

FARIAS, K. V.; SENA, M. R. S. Avaliação do efeito da temperatura nas propriedades reológicas e de filtração de fluidos de perfuração aquosos para poços de petróleo. In: 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2011, Florianopólis. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/6/publicacoes/repositorio/trabalhos/482502070 72011102.pdf. Acesso: em 20 de maio de 2014.

FERRAZ, A. S. F. S. Efeito da distribuição granulométrica de partículas sólidas e de polímeros aniônicos na formação da torta de filtração e no volume de filtrado. 2014. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

FERREIRA, H. S. Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos. 2009. 111f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

FIALHO, P. F. **Cascalho de perfuração de poços de petróleo e gás. Estudo do potencial de aplicação em concreto**. 2012. 192f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

FINK, J. K. **Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids**.United States: First Edition: Gulf Professional Publishing, 2012, 785p.

FRIEDHEIM, J. E.; SHINNIE, J. R. New oil-base mud additive reduces oil discharged on cuttings, **Society of Petroleum Engineers**, p. 391, 1991. Disponível em: https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-21941-MS. Acesso: em 05 de junho de 2014

GHIUBA, F. M.; MAHMOUD, S. A.; DARDIR, M. M. Synthesis and evaluation of novel polymeric phosphate surfactants for oil-based muds. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 31, p. 1011-1018, 2010.

GONZÁLEZ, J. M.; QUINTERO, F.; ARELLANO, J.E.; MÁRQUEZ, R.L.; SÁNCHEZ, C.; PERNÍA, D. Effects of interactions between solids and surfactants on the tribological properties of water-based drilling fluids, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 391, p. 216-223, 2011.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. S. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. In: **XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2008, Recife. Disponível em: http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/congressos/Estudo%20dos%20Co nstituintes%20dos%20Fluidos%20de%20Perfura%E7%E3o%20proposta%20de%20 uma%20Formula%E7%E3o%20Otimizada%20e%20Ambientalmente%20Correta%2 0COBEQ%202008.pdf. Acesso: em 20 de maio de 2014.

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

HELLER, H.; KEREN, R. Anionic polyacrylamide polymers effect on rheological behavior of sodium-montmorillonite suspensions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, n. 1, p. 19-25, 2002.

HERZHAFT, B.; AUDIBERT-HAYET, A.; SANDFORD, R.; FRECHE, P. Optimization of SBM formulations for minimum damage. **In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, 2001, Texas.

ISÇI, E.; TURUTOGLU, S. Ì. Stabilization of the mixture of bentonite and sepiolite as a water based drilling fluid, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 76, p. 1-5, 2011.

JAREK, F.; REIS, D. M.; MAULER, R. S.; BARBOSA, R. V.; KLOSS, J. R. Caracterização de argilas naturais e quimicamente modificadas para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. In: 10º Congresso Brasileiro de Iguacu. Polímeros. 2009. Foz do Disponível em: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/ Public/41/120/41120127.pdf. Acesso: em 05 de junho de 2014.

KELESSIDIS, V. C.; PAPANICOLAOU, C.; FOSCOLOS, A. Application of greek lignite as an additive for controlling rheological and filtration properties of waterbentonite suspensions at high temperatures: a review, **International Journal of Coal Geology**, v. 77, p. 394-400, 2009.

KELESSIDIS, V. C.; POULAKAKIS, E.; CHATZISTAMOU, V. Use of carbopol 980 and carboxymethyl cellulose polymers as rheology modifiers of sodium-bentonite water dispersions. **Applied Clay Science**, v. 54, p. 63-69, 2011.

KELESSIDIS, V. C.; ZOGRAFOU, M.; CHATZISTAMOU, V. Optimization of drilling fluid rheological and fluid loss properties utilizing PHPA polymer. **In: SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference**, 2013, Manama.

KHODJA, M.; CANSELIER, J. P.; BERGAYA, F.; FOURAR, K.; KHODJA, M.; COHAUT, N.; BENMOUNAH, A. Shale problems and water-based drilling fluid optimisation in the Hassi Messaoud Algerian oil field. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 383-393, 2010.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. Tradução de Rualdo Menegat. 23 ed. Porto Alegre: Bookman, 2012, 706p.

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

LEITE, R. S.; NASCIMENTO, R. C. A. M.; AMORIM, L. V. Study of the interaction between particles of bentonite: use of dispersant additives, **Materials Science Forum**, v. 798-799, p. 659-664, 2014.

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

LUCENA, D. V.; LIRA, H. L.; AMORIM, L. V. Efeitos de aditivos poliméricos nas propriedades reológicas e de filtração de fluidos de perfuração, **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 11, n. 1, p. 66-73, 2014. Disponível em: http://tecnologiammm.com.br/files/v11n1/v11n1a09.pdf. Acesso: em 28 de maio de 2014.

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

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. Drilling Fluids Optimization A Practical Field Approach. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1986, 283p.

MACEDO, D. A.; ARAÚJO, P. A. S.; CELA, B.; CESÁRIO, M. R.; NASCIMENTO, L. A.; ANDRADE, F. L. F. Influência do tratamento químico nas propriedades reológicas e de filtrado de fluidos de perfuração à base de água contaminados com cimento. In: 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2009, Ceará. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/5/publicacoes/repositorio/trabalhos/2762009.1 9.1.2.pdf. Acesso: em 09 de fevereiro de 2015.

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

MAHMOUD, S. A.; DARDIR, M. M. Synthesis and evaluation of a new cationic surfactant for oil-well drilling fluid, **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 14, p.123-130, 2011.

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Caracterização estrutural de argilas utilizando DRX com luz síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA, **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 1-8, 2013.

MEDEIROS, B. E. A. **Efeito de viscosificantes na filtração de fluidos de perfuração à base água**. 2010. 20f. Monografia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ANP/PRH-14, Natal.

MELO, K. C. **Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água**. 2008. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MELO, K. C.; DANTAS, T. N. C.; BARROS NETO, E. L. Influência da temperatura na reologia de fluidos de perfuração preparados com carboximetilcelulose, goma xantana e bentonita, **Holos**, v. 5, p. 3-18, 2013. Disponível em: http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1631/722. Acesso: em 05 de fevereiro de 2015.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: caracterização física e mineralógica, **Cerâmica**, v. 55, p. 163-169, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/ce/v55n334/08.pdf. Acesso: em 20 de maio de 2014.

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

MENG, X.; ZHANG, Y.; ZHOU, F.; CHU, P. K. Effects of carbon ash on rheological properties of water-based drilling fluids, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 100, p. 1-8, 2012.

MOREIRA, B. A.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R. Avaliação da permeabilidade de meios porosos constituídos por carbonato de cálcio utilizado como agente obturante em processos de perfuração de poços de petróleo, **Exacta**, v. 10, n. 3, p. 341-348, 2012. Disponível em: http://www.redalyc.org/pdf/810/81024949004.pdf. Acesso: em 05 de junho de 2014.

MOREIRA, B. A. **Estudo da sedimentação em suspensões de fluidos com** características reológicas pseudoplásticas. 2014. 173f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais.

NASCIMENTO, R. C. A. M. Estudo do fenômeno de prisão diferencial e da estabilidade térmica de fluidos argilosos. 2013. 138f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

NASCIMENTO, R. C. A. M.; MAGALHÃES, J.; PEREIRA, E.; AMORIM, L. V. Degradação térmica de fluidos de perfuração argilosos aditivados com polímeros e lubrificante, **Revista Matéria**, v. 18, n. 2, p. 1329-1339, 2013. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/rmat/v18n2/09.pdf. Acesso: em 20 de maio de 2014.

NEFF, J. M.; MCKELVIE, S.; AYERS JR, R. C. **Environmental impacts of synthetic based drilling fluids**. 2000. 121f. U.S. Department of the Interior Minerals Management Service Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans.

NERY, G. G.; MACARI, R. Os fluidos de perfuração usados na indústria da água subterrânea e sua influência sobre os perfis geofísicos de princípio elétrico, **Águas Subterrâneas**, vol. 19, n. 1, p. 49-60, 2005. Disponível em: http://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/1351/1108. Acesso: em 20 de maio de 2014.

NYSTROM, R.; BACKFOLK, K.; ROSENHOLM, J. B.; NURMI, K. Flocculation of calcite dispersions induced by the adsorption of highly cationic starch, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 219, p. 55-66, 2003.

NORONHA, E. V. N.; MAGALHÃES, S. C.; CALÇADA, L. A.; SCHEID, C. M. Determinação da concentração de sólidos suspensos em fluidos de perfuração base água por meio de ultrassom. In: X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, 2013, Rio de Janeiro. Disponível em: http://www.proceedings.blucher.com.br/pdf/chemicalengineeringproceedings/cobec-ic/02-ft-059.pdf. Acesso: em 31 de janeiro de 2015.

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

PARN-ANURAK, S.; ENGLER, T. W. Modeling of fluid filtration and near-welbore damage along horizontal well, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 46, p. 149-160, 2005.

PEIXOTO, R. D. L. Adsorção de carboximetilcelulose sobre calcita e o seu efeito na filtração de fluidos de perfuração aquosos. 2013. 39f. Monografia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ANP/PRHPB-22, Natal.

PEIXOTO, R. D. L.; BALABAN, R. C. A. Adsorção de carboximetilcelulose sobre calcita e o seu efeito na filtração de fluidos de perfuração aquosos. In: 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2013, Sergipe. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/7/publicacoes/repositorio/trabalhos/351606300 820133492.pdf. Acesso: em 26 de janeiro de 2015.

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

PRADO, H. J.; MATULEWICZ, M. C. Cationization of polysaccharides: a path to greener derivatives with many industrial applications. **European Polymer Journal**, v. 52, p. 53-75, 2014.

ROCHA, L. L. V. **Modelagem do reinício do escoamento de um fluido de perfuração tixotrópico**.176f. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

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

SANTANA, K. R. Interações entre a carboximetilcelulose, carbonato de cálcio e bentonita: repercussões sobre as propriedades dos fluidos de perfuração aquosos. 2014. 93f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SANTANA, V. C. **Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de faturamento hidráulico biocompatível.** 2003. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SANTOS, M. B. Perfuração de poços de petróleo: fluidos de perfuração, **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 2, n. 1, p. 121-127, 2012. Disponível em: http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/view/2403/129 2. Acesso: em 20 de maio de 2014.

SANTOS, T. T.; AMORIM, L. V. Caracterização de argilas bentoníticas e avaliação das propriedades de filtração de fluidos de perfuração argilosos. In: 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2013, Sergipe. Disponível em:

http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/7/publicacoes/repositorio/trabalhos/282705090 620133757.pdf. Acesso: em 05 de junho de 2014.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: Conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3.2, p. 26-35, 2008. Disponível em: http://cct.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/77/91. Acesso: em 20 de maio de 2014.

SILVA, D. B. R.; MAGIONI, A. Q.; OLIVEIRA JUNIOR, H.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R. Influência da percolação de altas pressões na obtenção de permeabilidade em meios porosos. In: XIX Jornada em Engenharia Química, 2014, Minas Gerais. Disponível em: http://www.peteq.feq.ufu.br/jorneq/anais2014/trabalhos/S54.pdf. Acesso: em 31 de janeiro de 2015.

SOUZA, M. R. Avaliação do ciclo de vida dos constituintes dos fluidos de **perfuração de poços de petróleo**. 2012. 158f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. vol. 1. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1989. 408p.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas**. vol. 1 e 3. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1992.

SUEYOSHI, K. H. **Propriedades coloidais e reológicas de suspensões de bentonita aditivadas com poliacrilamida e cloreto de sódio**. 1994. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

TERAMOTO, E. H.; OLIVEIRA, E.; KIANG, C. H.; WALDMANN, A. T. A.; VAQUEIRO, R. L. C.; SANTOS, H. Simulação numérica multifásica de fluido de perfuração e de transporte benzeno em poço de petróleo na Bahia, Brasil, **Águas Subterrâneas**, vol. 28, n. 1, p. 47-61, 2014. Disponível em: http://igce.rc.unesp.br/Home/Departamentos47/geologiaaplicada/lebac/27431-102660-1-pb.pdf. Acesso: em 26 de janeiro de 2015.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado, **Química Nova**, vol. 32, n. 3, p. 809-817, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a23v32n3.pdf. Acesso: em 20 de maio de 2014.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2001, 271p.

VIDAL, E. L. F.; FÉLIX, T. F.; GARCIA, R. B.; COSTA, M.; GIRÃO, J. H. S. Aplicação de novos polímeros catiônicos como inibidores de argila em fluidos de perfuração à base de água. In: 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2007, São Paulo. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_2_0455-1.pdf. Acesso: em 29 de janeiro de 2015.

WINDARTO; GUNAWAN, A. Y.; SUKARNO, P.; SOEWONO, E. Modeling of mud filtrate invasion and damage zone formation, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 77, p. 359-364, 2011.

YANG, F.; LI, G.; HE, Y.; REN, F.; WANG, G. Synthesis, characterization, and applied properties of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 95-99, 2009.