



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS
MATERIAIS

AMANDA BRITO DE CARVALHO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DE GLICERINA BIDEUTILADA COMO AGENTE VISCOSIFICANTE,
TIXOTRÓPICO E REDUTOR DE FILTRADO EM FLUIDOS BASE ÁGUA
COMPOSTOS POR ARGILA BENTONÍTICA DO TIPO VERDE-LODO
PREVIAMENTE BENEFICIADA**

JOÃO PESSOA/PB

2020

AMANDA BRITO DE CARVALHO

**AVALIAÇÃO DE GLICERINA BI-DESTILADA COMO AGENTE VISCOSIFICANTE,
TIXOTRÓPICO E REDUTOR DE FILTRADO EM FLUIDOS BASE ÁGUA
COMPOSTOS POR ARGILA BENTONÍTICA DO TIPO VERDE-LODO
PREVIAMENTE BENEFICIADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

JOÃO PESSOA/PB

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Ata da defesa de dissertação de mestrado apresentada pela
aluna AMANDA BRITO DE CARVALHO, no dia 24 de julho de 2020.

Às nove horas do 24 de julho de 2020, em ambiente remoto específico (link: <https://meet.google.com/tjm-dzwi-tfy>), em virtude da impossibilidade de reunião presencial por ocasião da pandemia do COVID-19, reuniram-se os membros da banca examinadora composta pelos Professores: Prof. Dr. HEBER SIVINI FERREIRA - UFPB/PPECM (Presidente, Orientador), Prof. Dr. RAMON ALVES TORQUATO - UFPB/PPECM (Examinador Interno), Prof^a. Dra. FABIOLA DIAS DA SILVA CURBELO - (Examinadora Externa ao Programa), Prof. Msc. GLAUCO SOARES BRAGA (Examinador externo à Instituição), Prof. Dr. JULIO CEZAR DE OLIVEIRA FREITAS (Examinador externo à Instituição), a fim de avaliarem a dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com título "AVALIAÇÃO DE GLICERINA BIDEUTILADA COMO AGENTE VISCOSIFICANTE, TIXOTRÓPICO E REDUTOR DE FILTRADO EM FLUIDOS BASE ÁGUA COMPOSTOS POR ARGILA BENTONÍTICA DO TIPO VERDE-LODO PREVIAMENTE BENEFICIADA" de autoria da aluna AMANDA BRITO DE CARVALHO, matrícula 20181020638. A reunião foi aberta pelo Presidente da banca, que deu início aos trabalhos autorizando o candidato a iniciar sua apresentação. Concluídos os trabalhos de apresentação e de arguição, a Comissão Examinadora emitiu o seguinte parecer:

A aluna foi APROVADA.

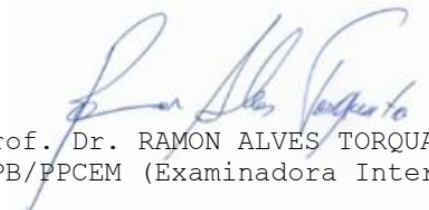
Terá prazo de 30 dias para apresentar as correções.

A aluna é obrigada a realizar as sugestões da banca. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora além do referido discente que apresentou a defesa de seu mestrado.

Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira
UFPB/CT/DEMat
SIAPE - 1644533



Prof. Dr. HEBER SIVINI FERREIRA
UFPB/PPCEM (Presidente, Orientadora)



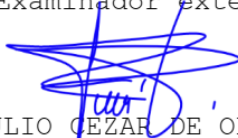
Prof. Dr. RAMON ALVES TORQUATO
UFPB/PPCEM (Examinadora Interna)



Profª. Dra. FABIOLA DIAS DA SILVA CURBELO
(Examinadora Externa ao Programa)



Prof. Msc. GLAUCO SOARES BRAGA
(Examinador externo)



Prof. Dr. JULIO CEZAR DE OLIVEIRA FREITAS
(Examinador externo)



AMANDA BRITO DE CARVALHO
(Discente)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C331a Carvalho, Amanda Brito de.

AVALIAÇÃO DE GLICERINA BIDEUTILADA COMO AGENTE
VISCOSIFICANTE, TIXOTRÓPICO E REDUTOR DE FILTRADO EM
FLUIDOS BASE ÁGUA COMPOSTOS POR ARGILA BENTONÍTICA DO
TIPO VERDE-LOGO PREVIAMENTE BENEFICIADA / Amanda Brito
de Carvalho. - João Pessoa, 2020.

131 f. : il.

Orientação: HEBER SIVINI FERREIRA.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT/TECNOLOGIA.

1. ARGILAS BENTONÍTICAS. 2. FLUIDOS DE PERFURAÇÃO. 3.
GLICERINA. 4. PURIFICAÇÃO. 5. REOLOGIA. I. FERREIRA,
HEBER SIVINI. II. Título.

UFPB/BC

Dedico este trabalho a Deus, para que Ele transforme estas palavras científicas em algo bom para o mundo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser minha luz e salvação, sem O qual sequer eu existiria;

Aos meus pais, pela criação moral e intelectual e por me apoiarem (sem ressalvas) em tudo que preciso;

A minha irmã e outros familiares, por reconhecerem meus esforços e torcerem pelo meu sucesso;

Ao meu orientador Héber, por ter me acolhido na Pós-graduação de Ciência e Engenharia de Materiais sem nem me conhecer e, ainda, por nunca ter se omitido de suas responsabilidades como orientador e professor;

Aos meus amigos Matheus e Wênnya, por não terem deixado faltar alegria e carinho dentro do laboratório LAPAMA e por terem me auxiliado na execução deste projeto;

Aos técnicos de laboratório da UFPB, em especial, Larissa e Meyson, por sempre trabalhar de forma proativa, eficiente e feliz;

Ao meu namorado Salles, por sempre escutar e ser solícito às minhas aflições;

Ao CNPQ e FAPESQ pela bolsa concedida.

RESUMO

Métodos de purificação e ativação têm se mostrado excelentes alternativas para melhorar as propriedades de argilas bentoníticas menos nobres, de forma a atender as necessidades do mercado. Estudos sobre materiais alternativos e biodegradáveis estão progressivamente mais presentes na aplicação de diversos segmentos industriais, a exemplo da área de fluidos de perfuração. A glicerina, por sua vez, é um composto orgânico ambientalmente correto - coproduto do processo de geração do biodiesel - e apresenta propriedades muito interessantes, as quais a torna muito versátil e atraente para o ramo petrolífero. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo principal avaliar o efeito da glicerina como agente viscosificante, tixotrópico e redutor de filtrado em fluidos hidroargilosos. Paralelamente a isso, estudar a influência de tratamentos físicos, químicos e térmicos nas propriedades reológicas e de filtrado de argila do tipo verde-lodo - que irão compor os fluidos aquosos glicerinados. As argilas passaram por processo de purificação dado em cinco etapas físicas e, em seguida, foram caracterizadas física, química e mineralogicamente. As caracterizações, bem como a avaliação de VA, VP e VF, revelaram eficiência do método de purificação utilizado. Apenas após purificação física, os valores de VA aumentaram em 187,1%, VP em 57,1% e o VF reduziu em 21,1%. Em seguida, diferentes combinações de concentração de Na_2CO_3 e tratamentos térmicos foram realizados. Após análise de VA, VP e VF, a combinação de 100 mEq envelhecida por 24h à temperatura ambiente foi escolhida para a formulação do fluido com aditivo glicerina. Por fim, as proporções mássicas de 0:100, 10:90, 20:80, 30:70; 40:60 e 50:50 m glicerina/m água foram testadas na preparação dos fluidos. As propriedades reológicas, de filtrado e pH foram analisadas. Observou-se que glicerina desempenhou as funções de agente viscosificante, tixotrópico e redutor de filtrado, e que as lamas se comportaram como pseudoplásticas com limite de escoamento, bem ajustadas ao modelo de Herschel-Bulkley ($R^2 > 0,99$). A presença de 50% m/m do aditivo glicerina provocou acréscimo em VA (40%), em VP (320%), na tixotropia (2.300%), além de uma redução de 65% no VF.

Palavras-chave: Argilas bentoníticas. Fluidos de perfuração. Glicerina. Purificação. Reologia

ABSTRACT

Purification and activation methods have proved to be excellent alternatives to improve the properties of less noble bentonite clays, in order to meet the needs of the market. Studies on alternative and biodegradable materials are progressively more present in the application of several industrial segments, for example drilling fluids area. Glycerin, in turn, is an environmentally friendly organic compound - a byproduct of the biodiesel generation process - and has very interesting properties, which make it very versatile and attractive for the oil industry. Thus, this work has as main objective to evaluate the effect of glycerin as a viscosifying agent, thixotropic and filtrate reducer in hydro-clay fluids. Parallel to this, to study the influence of physical, chemical and thermal treatments on the rheological properties and of mud-green clay filtrate - which will compose the glycerinated aqueous fluids. The clays underwent a purification process given in five physical steps and then were characterized physically, chemically and mineralogically. The characterizations, as well as the evaluation of VA, VP and VF, revealed efficiency of the purification method used. Only after physical purification, the VA values increased by 187.1%, PV by 57.1% and the VF decreased by 21.1%. Then, different combinations of Na₂CO₃ concentration and heat treatments were performed. After analysis of VA, VP and VF, the combination of 100 mEq aged for 24 hours at room temperature was chosen for the formulation of the fluid with glycerin additive. Finally, the mass proportions of 0: 100, 10:90, 20:80, 30:70; 40:60 and 50:50 m glycerin / m water were tested in the preparation of fluids. The rheological, filtrate and pH properties were analyzed. It was observed that glycerin performed the functions of viscosifying agent, thixotropic and filtrate reducer, and that the sludge behaved as pseudoplastic with flow limit, well adjusted to the Herschel-Bulkley model ($R^2 > 0.99$). The presence of 50% w / w of the additive glycerin caused an increase in VA (40%), in VP (320%), thixotropy (2.300%), in addition to a 65% reduction in VF.

Keywords: Bentonite clays. Drilling fluids. Glycerin. Purification. Rheology

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita	21
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita	21
Figura 3 - Esquema representando a esfoliação da montmorillonita em meio aquoso	29
Figura 4 - Representação esquemática de uma argila de 3 camadas em expansão	35
Figura 5 - Água de hidratação de montmorilonita sódica e cálcica.....	36
Figura 6 - Interação entre partículas coloidais de argilominerais.....	38
Figura 7 - Representação esquemática dos mecanismos de floculação-defloculação e de agregação-dispersão.....	42
Figura 8 - Esquema de operação de perfuração de poço de petróleo.....	43
Figura 9 - Formação da torta de filtração	46
Figura 10 - Fórmula estrutural plana da glicerina	52
Figura 11 - Transesterificação de triglicerídeos na produção de biodiesel.....	53
Figura 12 - Representação gráfica do fluxo sob uma tensão cisalhante	57
Figura 13 - Representação gráfica da taxa de cisalhamento no fluxo	57
Figura 14 - Curvas de viscosidade (a) e de fluxo (b) de fluido newtoniano	59
Figura 15 - Curvas de fluxo de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento	61
Figura 16 - Representação esquemática do fenômeno da tixotropia.	65
Figura 17 - Curva de escoamento de fluidos com propriedades dependentes do tempo	67
Figura 18 - Análise granulométrica das argilas a) bruta e b) purificada.....	78
Figura 19 - Difractogramas das argilas a) bruta e b) purificada.....	80
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura da argila bruta: a) 2000x e b)10000x	82
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura da argila purificada: a) 5000x e b)20000x	83
Figura 22 - Análise térmica da argila bruta.....	84
Figura 23 - Análise térmica da argila purificada.....	84

Figura 24 - Viscosidade aparente, viscosidade plástica e volume de filtrado para as dispersões de argila verde-lodo em água bruta (#200) e purificada.....	86
Figura 25 - Comportamento da viscosidade aparente em função da concentração de Na_2CO_3 para dispersões envelhecidas à temperatura de 25, 40, 60 e 80°C	87
Figura 26 - Comportamento da viscosidade plástica em função da concentração de Na_2CO_3 para dispersões envelhecidas à temperatura de 25, 40, 60 e 80°C	90
Figura 27 - Comportamento do volume de filtrado em função da concentração de Na_2CO_3 para dispersões envelhecidas à temperatura de 25, 40, 60 e 80°C	93
Figura 28 - Resultados para viscosidade aparente (VA) dos fluidos aditivados em diferentes proporções de glicerina bidestilada	97
Figura 29 - Resultados para viscosidade plástica (VP) dos fluidos aditivados em diferentes proporções de glicerina bidestilada	98
Figura 30 - Resultados para volume de filtrado dos fluidos aditivados em diferentes proporções de glicerina bidestilada	101
Figura 31 - Volume de filtrado (mL) versus tempo (min) para fluido aditivado com 10% de glicerina (m/m).....	102
Figura 32 - Volume de filtrado (mL) versus tempo (min) para fluido aditivado com 20% de glicerina (m/m).....	103
Figura 33 - Volume de filtrado (mL) versus tempo (min) para fluido aditivado com 30% de glicerina (m/m).....	103
Figura 34 - Volume de filtrado (mL) versus tempo (min) para fluido aditivado com 40% de glicerina (m/m).....	104
Figura 35 - Volume de filtrado (mL) versus tempo (min) para fluido aditivado com 50% de glicerina (m/m).....	104
Figura 36 - Curva de fluxo de fluido sem aditivo.....	107
Figura 37 - Curva de fluxo de fluido aditivado com 10% de glicerina m/m.	108
Figura 38 - Curva de fluxo de fluido aditivado com 20% de glicerina m/m.	108
Figura 39 - Curva de fluxo de fluido aditivado com 30% de glicerina m/m.	109
Figura 40 - Curva de fluxo de fluido aditivado com 40% de glicerina m/m.	109
Figura 41 - Curva de fluxo de fluido aditivado com 50% de glicerina m/m.	110
Figura 42 - Curva de fluxo para glicerina bidestilada.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades específicas da glicerina	52
Tabela 2 - Modelos matemáticos de fluidos não-newtonianos independentes do tempo	63
Tabela 3 - Etapas de purificação e variáveis operacionais	69
Tabela 4 - Condições de envelhecimento após aditivação com Na_2CO_3	73
Tabela 5 - Diâmetro das partículas das argilas.....	78
Tabela 6 - Percentual de óxidos das argilas	81
Tabela 7 - Capacidade de troca catiônica (CTC) das argilas.....	85
Tabela 8 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para viscosidade aparente de fluidos ativados com diferentes concentrações de Na_2CO_3 e envelhecidos em temperatura determinada – análise por coluna	88
Tabela 9 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para viscosidade aparente de fluidos ativados em determinada concentração de Na_2CO_3 e envelhecidos em diferentes temperaturas.....	89
Tabela 10 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para viscosidade plástica de fluidos ativados com diferentes concentrações de Na_2CO_3 e envelhecidos em temperatura determinada – análise por coluna	91
Tabela 11 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para viscosidade plástica de fluidos ativados em determinada concentração de Na_2CO_3 e envelhecidos em diferentes temperaturas.....	92
Tabela 12 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para viscosidade plástica de fluidos ativados com diferentes concentrações de Na_2CO_3 e envelhecidos em temperatura determinada – análise por coluna	94
Tabela 13 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para volume de filtrado de fluidos ativados em determinada concentração de Na_2CO_3 e envelhecidos em diferentes temperaturas.....	96
Tabela 14 - Resultados para as propriedades reológicas e de volume de filtrado das dispersões hidroargilosas ativadas com 100 mEq de Na_2CO_3 , envelhecidas por 24h a temperatura ambiente e aditivadas com diferentes teores (m/m) de glicerina	97
Tabela 15 - Derivada primeira dos ajustes lineares obtidos para fluidos aditivados em diferentes concentrações de glicerina	105

Tabela 16 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para pH de fluidos aditivados em diferentes proporções (m/m) de glicerina	106
Tabela 17 - Equação referente ao modelo matemático de Herschel-Bulkley ajustado às curvas de fluxo de lamas de perfuração aditivadas com glicerina bidestilada em diferentes proporções mássicas.....	110

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

CTC	- Capacidade de Troca de Cátions
CMC	- Carboximetilcelulose
cP	- Centipoise
DRX	- Difração de Raios X
DTA	- Análise Térmica Diferencial
FRX	- Fluorescência de Raios X
G _o	- gel inicial, lb/100ft ²
G _f	- gel final, lb/100ft ²
K	- índice de consistência, (Pa.s) ⁿ
mEq	- Miliequivalente
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
n	- índice de fluxo
TG	- Análise termogravimétrica
VA	- Viscosidade Aparente, cP
VF	- Volume de Filtrado
VP	- Viscosidade Plástica, cP
τ	- tensão de cisalhamento, Pa
$\tau_0 = \tau_L$	- limite de escoamento real, Pa
γ	- taxa de cisalhamento, s ⁻¹
γ_0	- correção da taxa de cisalhamento, s ⁻¹
μ	- viscosidade dinâmica absoluta, Pa.s
μ_{ap}	- viscosidade aparente, Pa.s
μ_p	- viscosidade plástica, Pa.s
μ_∞	- viscosidade limite para altas taxas de cisalhamento, Pa.s

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 Argilas bentoníticas	20
3.1.1 Capacidade de Troca de Cátions	23
3.2 PURIFICAÇÃO	25
3.2.1 O papel das operações unitárias na purificação de bentonitas	28
3.2.1.1 Agitação e Mistura.....	29
3.2.1.2 Ultrassom	29
3.2.1.3 Centrifugação	30
3.3 PROCESSOS DE ATIVAÇÃO.....	30
3.3.1 Ativação Ácida.....	30
3.3.2 Ativação Térmica.....	31
3.3.3 Ativação com Sais Carbonáticos.....	33
3.4 SISTEMA ARGILA-ÁGUA	34
3.4.1 Mecanismo de Hidratação de Bentonitas	35
3.4.2 Influência dos Cátions no Sistema Argila-Água.....	37
3.5 INTERAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS	38
3.6 ASSOCIAÇÃO DE PARTÍCULAS	39
3.7 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	42
3.7.1 Tratamento Térmico de Fluidos.....	47
3.7.2 Aditivos de Fluidos de Perfuração	50
3.7.2.1 Glicerina	51
3.7.3 Reologia de Fluidos.....	56
3.7.3.1 Tensão de Cisalhamento (τ)	57
3.7.3.2 Taxa de cisalhamento (γ).....	57
3.7.3.3 Viscosidade	58
3.7.4 Fluidos newtonianos e não-newtonianos.....	58
3.7.5 Fluidos independentes do tempo	60
3.7.5.1 Fluidos de Potência.....	61

3.7.5.2 Modelos matemáticos - Herschel-Bulkley.....	62
3.7.6 Fluidos dependentes do tempo	65
4 METODOLOGIA	69
4.1 MATERIAIS	69
4.2 MÉTODOS	69
4.2.1 Etapa 1: Purificação de argila bentonítica	69
4.2.1.1 Caracterização das Argilas.....	70
4.2.2 Etapa 2: Aditivação com Na ₂ CO ₃ em diferentes concentrações (mEq) e temperaturas de envelhecimento	72
4.2.3 Etapa 3: Adição de glicerina em diferentes proporções	73
4.3 ESTUDO REOLÓGICO DAS DISPERSÕES	74
4.4 FILTRAÇÃO	76
4.5 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)	76
4.6 TESTE TUKEY	77
5 RESULTADOS.....	78
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS	78
5.1.1 Análise granulométrica.....	78
5.1.2 Difração de raios-X.....	79
5.1.3 Fluorescência de Raios-X	81
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura	82
5.1.5 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG)	83
5.1.6 Capacidade de troca catiônica	85
5.2 ATIVAÇÃO COM Na ₂ CO ₃ E TRATAMENTO TÉRMICO	86
5.3 PROPRIEDADES DOS FLUIDOS ADITIVADOS COM GLICERINA	97
5.3.1 Viscosidade plástica, aparente e tixotropia	97
5.3.2 Volume de filtrado e taxa de filtração	101
5.3.3 Modelo Reológico.....	106
6 CONCLUSÃO	115
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
REFERÊNCIAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

A exploração de poços de petróleo requer o desenvolvimento de tecnologias avançadas de perfuração, de modo a garantir que o fluido desempenhe, adequadamente, as funções de resfriamento e limpeza da broca; retirada dos cascalhos produzidos; formação, nas paredes do poço, de camada fina e com baixa permeabilidade e redução da fricção mecânica entre a broca e a formação rochosa (DARLEY; GRAY, 1988).

Os fluidos de base oleosa, utilizados, especialmente, para perfuração em folhetos reativos ou em poços de altas pressões e temperaturas, possuem vantagens em relação aos de base aquosa por apresentem boa estabilidade a temperaturas elevadas, adequada lubricidade e fricção mecânica (AZAR; LUMMUS, 1986).

Entretanto, com a crescente preocupação ambiental, surgiu a necessidade de substituí-los por fluidos oleosos sintéticos. Estes, embora menos tóxicos e mais biodegradáveis, ainda encontram limitações referentes ao descarte (LEAL, 2015; SAID; EL-SAYED, 2018).

Os fluidos aquosos correspondem à necessidade de um fluido ambientalmente mais seguro, entretanto, não apresentam boa estabilidade a elevadas temperaturas e, geralmente, apresentam baixa viscosidade em sua forma não aditivada (THOMAS et al., 2004). Dessa maneira, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com a intenção de otimizar suas propriedades reológicas e estabilidade.

Dispersões de bentonita sódica (ou ativadas com Na_2CO_3) são comumente utilizadas em fluidos hidroargilosos, visto sua capacidade de formar fluidos não newtonianos (YILDIZ et al., 1999; SILVA et al., 2014; LUO et al., 2017; DA SILVA et al., 2019). A concentração do cátion sódio entre lâminas de argila, por sua vez, é um dos fatores mais relevantes no melhoramento das propriedades reológicas (MAGZOUN et al., 2017).

As bentonitas consistem, principalmente, de montmorilonita (MMT), entretanto, outros minerais acessórios como quartzo, calcita e feldspato estão presentes e limitam sua aplicabilidade (GONG et al., 2016), por isso, metodologias de purificação de argilas foram e continuam sendo desenvolvidas atualmente (LUO et al., 2017). No que diz respeito às argilas de Boa Vista – PB, tendo em vista que as reservas de boa qualidade estão em processo de exaustão, torna-se importante pensar neste tipo de

beneficiamento – a fim de que tais matérias-primas possam competir comercialmente e atender às expectativas de qualquer que seja a aplicação.

Além da purificação física e do tratamento químico da bentonita com carbonato de sódio, o tratamento térmico pode melhorar parâmetros reológicos, uma vez que, o aquecimento pode causar a expansão das partículas de bentonita, permitindo que a água invada suas camadas e aumente a capacidade de formação de gel (LIN et al., 2016; AHMAD et al., 2018).

Uma outra alternativa para otimizar as propriedades reológicas de fluidos aquosos é a utilização de aditivos poliméricos (fluidos aquosos inibidos), como por exemplo goma xantana, scleroglucan, sodium carboxymethylcellulose (CMC) e polyvinyl alcohol (DARLEY; GRAY, 1988). No entanto, apesar de serem capazes de reduzir a perda de filtrado para a formação e aumentar a viscosidade dos fluidos, o uso de polímeros está sujeito à degradação e modificações estruturais nas cadeias carbônicas mediante o avanço da temperatura, o que compromete o desempenho da operação (BENSLIMANE et al., 2016).

Recentemente, o glicerol, subproduto da obtenção do biodiesel e popularmente chamado de glicerina, surgiu como protagonista na substituição do óleo e de outros aditivos, a depender da necessidade da perfuração e do fluido utilizado (MALGARESI et al., 2018). Ele é um composto orgânico solúvel - na forma de um tri-álcool (HAYNES, 2014), que apresenta toxicidade e biodegradabilidade inferior à maior parte das bases oleosas sintéticas utilizadas; além disso, é uma matéria-prima abundante e de baixo custo no território brasileiro.

O estudo acerca do uso da glicerina como parte da formulação de fluidos de perfuração, embora promissor, é bastante incipiente. Tendo em vista a importância do tema e a lacuna no conhecimento, este trabalho é pioneiro e tem como objetivo avaliar, além dos efeitos reológicos decorrentes da purificação física da argila; da aditivação à quente com Na_2CO_3 em diferentes concentrações e do tratamento térmico em diferentes tempos e temperaturas, a influência da adição de glicerina bidestilada (10, 20, 30, 40 e 50% m/m) como agente viscosificante, tixotrópico (através da avaliação de propriedades reológicas) e redutor de filtrado em fluido hidroargiloso, composto por bentonita do tipo verde-lodo, sem nenhum outro aditivo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as propriedades da glicerina bidestilada como aditivo viscosificante e redutor de filtrado em fluido hidroargiloso composto por bentonita do tipo verde-lodo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Purificar fisicamente argila do tipo verde-lodo;
- Avaliar o efeito da purificação nas propriedades de viscosidade (VA e VP) e volume de filtrado (VF) das dispersões argilosas;
- Estudar a ativação com Na_2CO_3 mediante diferentes condições de concentração (mEq) e temperatura em termos de VA, VP e VF;
- Avaliar a influência da adição de glicerina em diferentes proporções (m/m) nas propriedades reológicas e de filtrado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ARGILAS BENTONÍICAS

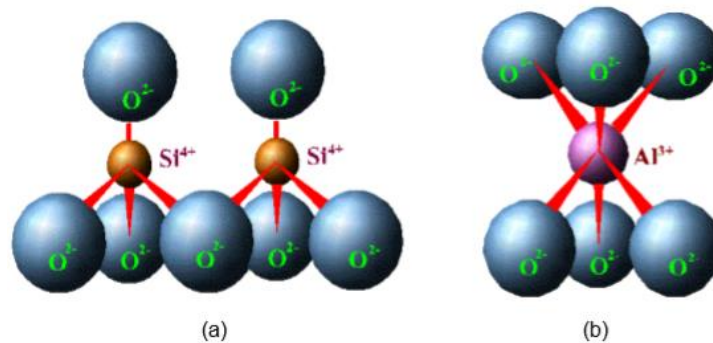
A argila é um material natural, terroso e de granulação fina; ela adquire, normalmente, certa plasticidade quando umedecida com a água e é composta, majoritariamente, por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Uma argila pode ser composta por um único tipo de partícula cristalina extremamente pequena – o argilomineral – ou por uma mistura de diversos deles. Além dos argilominerais, há uma porcentagem de elementos alcalinos, alcalinos-terrosos, de sais solúveis e de partículas residuais como quartzo, pirita, mica, calcita e dolomita; ainda, podem apresentar um teor de minerais amorfos (SOUZA SANTOS, 1989). A presença de minerais residuais, também conhecidos como minerais acessórios, podem limitar sua aplicabilidade (GONG et al., 2016).

As argilas bentoníticas, por sua vez, são rochas geradas a partir da alteração de cinzas vulcânicas, mais precisamente pela desvitrificação e posterior alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, cujos principais minerais são esmectíticos – usualmente montmorilonita (ROSS; SHANNON, 1926; HASSAN; ABDEL-KHALEK, 1998).

Os argilominerais do grupo esmectita (montmorilonita, nontronita, volconscoíta, sauconita, saponita e hectorita), representantes dos filossilicatos, são constituídos por unidade estrutural em lamelas do tipo 2:1 - duas folhas de silicato tetraédricas com uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. Eles possuem uma área superficial da ordem de 150 a 800 m²/g, considerada elevada, devido em parte às pequenas dimensões das partículas, mas também devido à estrutura lamelar dos silicatos, que resultam em mais áreas externas, internas e de extremidades (SOUZA SANTOS, 1989).

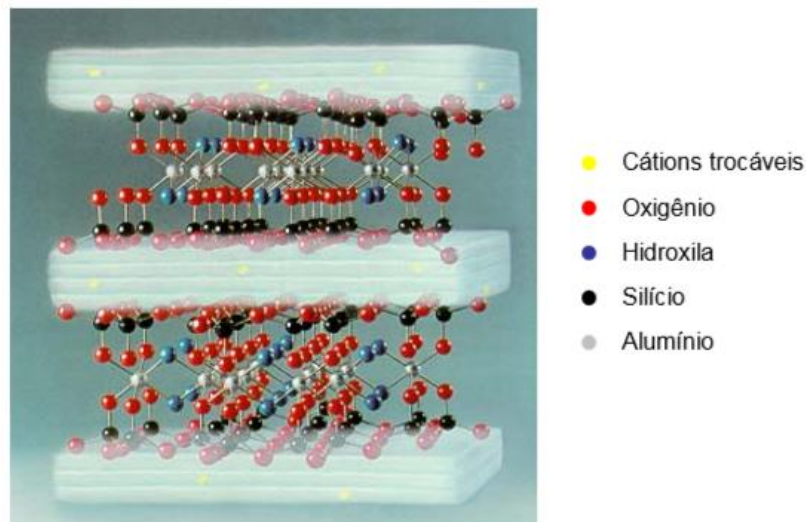
As Figuras 1 (a) e 1 (b) apresentam, respectivamente, a folha de silicato tetraédrica e a folha central octaédrica, e a Figura 2 apresenta a estrutura da montmorilonita. As camadas são contínuas nas direções dos eixos a e b e seu empilhamento pode ser ao acaso ou com alguma ordenação. Suas camadas sucessivas estão ligadas frouxamente entre si, e camadas de água podem penetrar entre elas, distanciando-as ou deixando-as livres, se a distância interplanar foi superior à 40 Å (SOUZA SANTOS, 1989).

Figura 1 - Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita



Fonte: VALENZUELA DÍAZ (2003)

Figura 2 - Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita



Fonte: VALENZUELA DÍAZ (2003)

Devido a um desbalanceamento de cargas nas arestas das partículas e às possíveis substituições isomórficas nas folhas dos tetraedros e octaedros, as esmectitas possuem boa capacidade de troca de cátions, o que as torna atraente para diversas aplicações (GRIM; GÜVEN, 2011). As bentonitas podem ser classificadas de acordo com seus cátions trocáveis em: homocatiônicas e policatiônicas. No primeiro caso, se o cátion trocável for sódio ou cálcio, ela é chamada de bentonita sódica (Na-Mt) ou cálcica (Ca-Mt), respectivamente; no segundo caso, não há predominância de um cátion trocável (OLPHEN, 1977).

Bentonitas sódicas, por exemplo, apresentam uma distribuição não-homogênea de carga elétrica na superfície, diferenciando o somatório de cargas nas

faces e nas bordas das camadas de argila. As faces apresentam carga elétrica permanentemente negativa, decorrente das substituições isomórficas de íons Si^{+4} e Al^{+3} por cátion de valência inferior (no caso citado, o Na^+), enquanto as bordas podem apresentar carga positiva ou negativa, de acordo com variações no potencial hidrogeniônico (pH) do meio. Este desequilíbrio elétrico entre as faces e as bordas das partículas de bentonita caracteriza os tipos de interações de partículas de argila com outras substâncias (LAGALY, 1989).

Dispersões aquosas de bentonita possuem diversas aplicações industriais, de modo que o estudo deste tipo de argila, bem como sua interação com a água, é muito relevante para uma multiplicidade de processos. As argilas esmetíticas foram introduzidas como aditivos de fluidos de perfuração de poços de petróleo pela primeira vez no início do século XX (CAENN; CHILLINGAR, 1996), com a intenção elevar a viscosidade requerida das lamas e reduzir a perda de volume de filtrado (BLEIER, 1990).

Bentonitas sódicas (Na-Mt) possuem boa capacidade de adsorção de água, provocando aumento da viscosidade e formação de suspensões tixotrópicas com alta força gel; enquanto isso, bentoníticas cálcicas apresentam baixa capacidade de inchamento e formam suspensões instáveis com alta taxa de sedimentação, devido à natureza do cátion bivalente (LABEDENKO, 1988).

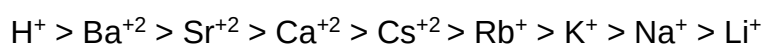
Gong et al. (2016), ao realizar a purificação física de bentonitas a partir da sequência: agitação, dispersão e centrifugação, obtiveram, na condição de 60 minutos de agitação, 1% de dispersante e 2 minutos de rotação na centrífuga a 700 rpm, aumento de 42,5% na porcentagem de montmorillonita (MMT), revelando uma alta eficiência na eliminação de minerais acessórios por meio da metodologia utilizada.

Magzoub et al. (2017), ao propor tratamento termoquímico composto de purificação, aditivação com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e aquecimento sob agitação de suspensões hidroargilosas, com a finalidade de aplicá-las em fluidos de perfuração de poços de petróleo, observaram que a bentonita cálcica tratada termoquimicamente apresentou melhores resultados de viscosidade, elasticidade, volume de filtrado e capacidade de inchamento que as bentonitas sódicas comerciais.

3.1.1 Capacidade de Troca de Cátions

O grupo das esmectitas é um dos mais importantes economicamente dentre os argilominerais; esse destaque está relacionado a sua capacidade de troca de cátions (CTC) e aos seus cátions trocáveis (SOUZA SANTOS, 1989). A CTC possibilita a determinação das propriedades físicas e químicas de argilas e minerais de argila, como, por exemplo, a troca e transporte de cátions; a hidratação; o inchamento; a plasticidade; a atividade catalítica e, no caso de fluidos de perfuração, o desempenho reológico (SILVA et al., 2016).

A reação de troca de cátions é governada, primeiramente, pela concentração relativa de íons em cada uma das fases (DARLEY; GRAY, 1988). Quando dois íons estão presentes, aquele com maior valência é, geralmente, adsorvido preferencialmente. A ordem da preferência é dada por Hendrics et al, (1940):



As argilas do grupo da MMT apresentam CTC elevada, porque, além de trocarem cátions em sua superfície externa, também adsorvem cátions entre as camadas estruturais. Os cátions naturalmente fixados são H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e Al^{+3} , podendo eles ser trocáveis por outros cátions, como, por exemplo: NH_4^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} . Ainda, segundo Ross; Hendricks (1945), o cátion monovalente de sódio é totalmente trocado pelo cátion bivalente de cálcio natural.

A maioria dos argilominerais tem a capacidade de trocar cátions em torno de 40mEq/100g, mas a capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas supera esse valor, variando geralmente entre 80 e 150mEq/100g de argila seca (SOUZA SANTOS, 1989). Essa facilidade de trocar cátions depende de fatores como valência, concentração, ativação ácida e processos de aquecimento (PINNAVAIA, 1983; CHRISTIDIS, 1997).

A troca de cátions ocorre geralmente pelas imperfeições na estrutura, pela quebra de ligações ou ainda pela remoção de hidroxilas estruturais, que podem ocorrer por calcinação, ataques ácidos ou ativações carbonáticas (SOUZA SANTOS, 1989). O ácido clorídrico, por exemplo, não promove a troca da hidroxila pelo ânion cloreto, mas pode promover a troca dos íons Mg^{2+} , Fe^{3+} , K^+ e Na^+ pelos íons H_3O^+ (RODRIGUES et al., 1999).

Baseando-nos nas hipóteses de Ross e Hendricks (1945) para os argilominerais do grupo das esmectitas, os íons Ca^{+2} , K^{+} e Na^{+} são todos trocáveis e não fazem parte da estrutura cristalina do material esmectítico, enquanto os íons Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} e Mg^{+2} fazem parte da estrutura cristalina; todo o silício acha-se na camada tetraédrica e todo o magnésio determinado quimicamente é estrutural e não trocável.

Estudos referentes à capacidade de troca de cátions de argilas vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas e alguns deixaram contribuições relevantes. Önal (2007), observou que a CTC decresceu com o aumento da temperatura utilizada em tratamento prévio, assim como a capacidade de inchamento (SWE) da argila; da mesma forma, CTC e SWE reduziram com o aumento da concentração do ácido sulfúrico (H_2SO_4), que fora utilizado na ativação ácida.

Boylu (2010), relacionou a CTC com a eficiência da separação/purificação de Na-bentonitas por hidrociclonagem em multiestágio e constatou que, em certa condição, foi possível aumentar a CTC de 78mEq/100g para 98mEq/100g, adequando-as às argilas comerciais utilizadas em fluidos de perfuração.

Pálková (2017) estudou, entre outros aspectos, a intercalação de cátions de montmorilonita por grandes moléculas orgânicas de tensoativos. Ele observou que, após a intercalação dos surfactantes por reação de troca iônica, o Na^{+} hidratado foi substituído por íons alquilamônio e alquilfosfônio mais volumosos, o que aumentou o espaçamento basal. Estudos dessa natureza nos auxiliam a avaliar as propriedades reológicas de lamas argilosas à base de água.

A determinação da CTC de argilas pode ser um desafio devido à presença de minerais acessórios solúveis, por exemplo, carbonatos, e/ou devido ao enriquecimento de sais solúveis a partir da sua aplicação. A capacidade de troca de cátions das argilas é, geralmente, determinada através da técnica de adsorção de azul de metileno, descrito por Ferreira et al. (1972); Chen et al. (1974).

Recentemente, Bohác e colaboradores (2019) estudaram a CTC e os cátions trocáveis $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ da bentonita “Calcigel” em misturas de cloreto de sódio (NaCl) para simular as amostras que são submetidas a aplicações geotécnicas em ambientes salinos. A CTC não foi medida pela técnica tradicional do azul de metileno, mas pelo método “Cu-trien”, desenvolvido por Meier; Kahr (1999), acrescido de algumas modificações com base nos trabalhos de Steudel et al. (2009). Eles observaram que para adições iguais ou superiores a 2,5%wt de NaCl, a CTC da mistura Calcigel/NaCl

diminuiu. Além disso, discutiram sobre a relevância da presença do sal na determinação e solubilidade dos cátions trocáveis.

3.2 PURIFICAÇÃO

No Brasil existem diversas jazidas de argilas bentoníticas, destacando-se as dos estados de São Paulo, Bahia, Paraná e Paraíba. Em 2014, o município de Boa Vista-PB foi o responsável pelo fornecimento de 79,3% de toda argila bruta e beneficiada do Brasil (LIMA, 2014). Atualmente, devido à intensa exploração das jazidas de Boa Vista, as variedades de argilas de melhor qualidade estão em processo de exaustão, de modo que se faz necessário o desenvolvimento de metodologias que possibilitem o beneficiamento das bentonitas de menor qualidade, tornando-as compatíveis com as exigências do mercado nacional a fim de evitar o ônus da importação.

No que diz respeito à aplicação em fluidos para perfuração de poços de petróleo (contexto do presente trabalho), as argilas de Boa Vista-PB comumente apresentam viscosidades plásticas próximas a 4 mPa.s. Isto constitui um ponto preocupante, visto que 4 mPa.s é o limite inferior de viscosidade plástica segundo a norma da Petrobrás (EP-1EP-00011-A, 2011).

Bentonitas consistem, principalmente, de montmorilonita (MMT), entretanto, outros minerais acessórios (minerais grosseiros) como quartzo, calcita, feldspato e mica, também chamados de impurezas, estão presentes e limitam sua aplicabilidade (THUC et al., 2010; GONG et al., 2016; MAGZOUN et al., 2017). Um exemplo dessas limitações pode ser observado quando fluidos base água são formulados sem o beneficiamento prévio da matéria-prima argilosa (BOYLU et al., 2010).

O uso das argilas *in natura* em determinados processos torna-se, portanto, inviável pelos seguintes fatores:

- (i) As impurezas não esmectíticas alteram as propriedades da argila;
- (ii) A baixa concentração de montmorilonita pode ser insuficiente para prover às bentonitas suas propriedades mais importantes;
- (iii) As composições químicas e mineralógicas, quando heterogêneas e inconstantes, impedem a reprodutibilidade de suas características principais, tornando-as inaptas a aplicações mais específicas.

Na intenção de melhorar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração à base de água constituídos por bentonitas, diversas metodologias foram e continuam sendo desenvolvidas, como processos de purificação física e/ou química, uso de líquidos iônicos, compostos orgânicos, polímeros ou resíduos industriais, tratamentos térmicos, entre outros (ALVER et al., 2012; MENG et al., 2014; GONG et al., 2016; ZHUANG et al., 2016; LUO et al., 2017).

Dentre os processos conhecidos, a purificação física da bentonita é uma metodologia muito simples, quando comparada às demais, rápida e eficiente, de modo que se torna muito interessante para a indústria, que procura praticidade. Além disso, diferencia-se da purificação química porque não utiliza reagentes químicos prejudiciais à saúde humana. Alguns trabalhos desenvolvidos na área de beneficiamento de argilas, estão descritos abaixo.

Boylu et al. (2010), avaliaram a eficiência de separação (purificação) de bentonitas sódicas através de um sistema de hidrociclonagem em dois estágios, sem tratamento químico. A porcentagem de esmectita em todas as amostras avaliadas aumentou de, aproximadamente, 35 para 85%. A CTC foi considerada o melhor parâmetro para avaliar o controle de qualidade dos produtos obtidos na saída dos hidrociclones.

Thuc et al. (2010), avaliaram três métodos para a purificação de bentonitas. O primeiro método foi utilizando apenas a centrifugação; o segundo, tratamento ultrassônico seguido de sedimentação (avaliada em diferentes tempos) e o terceiro, tratamento ultrassônico e sedimentação seguida de centrifugação. Esta última metodologia possibilitou a obtenção de maior razão MMT/quartzo, com 98% de pureza e 62% de produção m/m de MMT. As condições de operação foram: tempo de sedimentação igual a 55h, tempo e velocidade de centrifugação igual a 10 min e 900 rpm, respectivamente.

Yesilyut et al. (2014), avaliaram as condições de purificação de bentonita modificada (organobentonita) através do uso das técnicas de sedimentação, centrifugação e flotação. Eles observaram que os resultados da purificação da argila modificada eram diferentes dos da argila bruta, e que estas poderiam ter a operação de centrifugação conduzida em forças “g” mais baixas. Além disso, o processo de purificação e modificação poderiam ser realizados simultaneamente, seguidos apenas de uma etapa de flotação para tratamento de impurezas secundárias provenientes do

atrito com o próprio maquinário. Em condições determinadas, os autores conseguiram obter 97% de MMT com rendimento de 71%.

Gong et al. (2016), desenvolveram um método de purificação de bentonita com as etapas de moagem, dispersão e centrifugação, a fim de otimizar o tempo de moagem, a quantidade de dispersante e a velocidade de centrifugação, de modo a obter uma bentonita de alta pureza e em grande quantidade. Ele observou que para o tempo de moagem igual a 60 min, concentração de dispersante igual a 1% m/v e velocidade de rotação igual a 700 rpm (durante 2 minutos), foi possível aumentar a pureza da bentonita de 44 para 96,5%, com rendimento de 71%.

Marques et al. (2015), por sua vez, avaliaram a influência da hidrociclonagem e da secagem por spray dryer nas propriedades reológicas de argilas bentoníticas. Eles observaram uma melhora dessas propriedades em decorrência da eliminação de minerais acessórios e aglomerados de argilominerais no underflow do hidrociclone.

O uso de dispersantes (por exemplo, hexafluorofosfato de sódio - $\text{Na}(\text{PF}_6)$), conforme observado nos trabalhos de Gong et al. (2016), torna o processo de separação um processo químico e, embora o $\text{Na}(\text{PF}_6)$ tenha como vantagem facilitar a separação dos minerais acessórios, possui a desvantagem de contaminar a MMT (produto desejado), uma vez que, mesmo com lavagens posteriores, a sua eliminação por completo é bastante improvável.

Bahranowski et al. (2017) estudaram a influência da purificação de Na montmorilonita nas propriedades morfológicas de compósitos minerais argilosos com nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2). Foi realizado um tratamento prévio de agitação, sedimentação, decantação e troca catiônica com solução de cloreto de sódio (NaCl). Após isso, cada um dos produtos finais obtidos foi purificado por diálise ou por múltiplas centrifugações, até que se obtivesse um resultado negativo para a reação com AgNO_3 (em ambos os casos).

Eles observaram que a diálise apresentou resultados positivos para a aplicação, enquanto as centrifugações não foram favoráveis; isto foi justificado pelas perdas de partículas de MMT provavelmente devido às altas forças centrífugas. Por outro lado, é relevante a crítica à aceitação passiva deste resultado, uma vez que, conforme demonstrando por Gong et al. (2016), o ajuste dos parâmetros de tempo e velocidade de rotação da centrífuga podem evitar perdas de MMT, mantendo-as no sobrenadante.

Uma outra preocupação no que diz respeito ao beneficiamento de argilas bentoníticas é a remoção de ferro e óxidos de ferro +2 e +3. Os óxidos podem ser removidos, mais efetivamente, através de processos reacionais ou biológicos (CONLEY; LLOYDS, 1970; ZEGEYE et al., 2013), entretanto isso pode gerar outros contaminantes ao produto final, o que não é atraente para a indústria de cerâmicas. Por outro lado, boa parte do ferro que não pertence à estrutura lamelar pode ser removido fisicamente por força magnética ou eletromagnética (BARRACHINA et al., 2017).

Em 1953, Aguilera e Jackson propuseram o uso de sulfato de sódio e citrato de sódio em pH ajustado entre 7,3 e 10 por meio de hidróxido de sódio, para uma rápida remoção de óxidos de ferro. Próximo à publicação, em 1956, uma prática mais conveniente – com a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ a cada 1g de pó seco – foi reportada por Mehra e Jackson. Entretanto, a ausência de NaOH neste caso dificultava a manutenção do valor do pH.

Assim, em 1956, Mehra e Jackson, otimizaram a técnica e passaram a utilizar o bicarbonato de sódio (NaHCO_3) para a estabilização do pH em torno de 7,3, possibilitando uma melhor remoção dos óxidos, visto que um pH desequilibrado poderia resultar em precipitações desfavoráveis ou até mesmo na ausência da precipitação desejada. O bicarbonato de sódio desempenha esse papel com muito mais eficiência.

No que diz respeito a purificação por via física, que é a mais desejável, Barrachina et al. (2017), estudaram a remoção de impurezas de ferro (hematita e siderita) através das etapas de peneiramento a úmido, hidrociclonagem e filtração eletromagnética. Os autores obtiveram resultado bastante satisfatório com a redução de 80% m/v do teor de ferro na amostra.

3.2.1 O papel das operações unitárias na purificação de bentonitas

Os trabalhos supracitados nesta secção, que se referem à purificação de argilas bentoníticas para aplicações, especialmente, em fluidos de perfuração, não utilizaram de metodologia especial para a remoção de impurezas ferrosas. O presente trabalho, porém, acrescentou esta etapa a fim de aprimorar a técnica de purificação utilizada. Assim, a metodologia de purificação de argila bentonítica desenvolvida no

presente trabalho seguiu-se das seguintes etapas sequenciadas: agitação mecânica, ultrassom, centrifugação e agitação magnética.

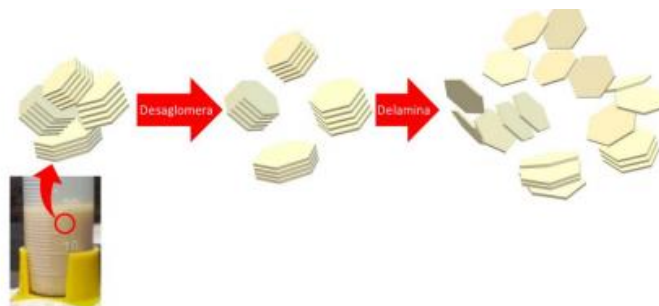
3.2.1.1 Agitação e Mistura

A etapa de agitação se faz relevante como etapa preliminar de purificação, uma vez que, quando as bentonitas são dispersas em água, a montmorilonita despreende-se como partículas finas e livres (o diâmetro médio de uma partícula de MMT é de 0,5 micrômetros); por outro lado, os minerais acessórios, como quartzo e feldspato, se acumulam formando uma fração dita grosseira. Caso esta etapa seja mal-sucedida, partículas de impurezas que não foram dispersas corretamente podem se alojar entre as camadas da argila, de modo que sua separação posterior, por centrifugação ou qualquer outro método, seja ineficiente (GONG et al., 2016).

3.2.1.2 Ultrassom

Segundo Pérez-Rodríguez et al. (2006), o tratamento ultrassônico pode atuar como técnica de separação por meio do uso de frequência. A sonificação dos minerais de argila produz a desaglomeração e delaminação das partículas maiores, levando a uma redução do tamanho das partículas e aumento da área superficial. A etapa 1 (desaglomeração) das plaquetas e a etapa 2 (delaminação das partículas) foram bem representadas por Chen (2017), conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema representando a esfoliação da montmorillonita em meio aquoso



Fonte: Adaptado de CHEN (2017)

Graças, especialmente, ao processo de desaglomeração dado pela frequência (Hz), minerais como quartzo, mica e feldspato – considerados, no caso em questão,

como impurezas, podem “soltar”/ “despreender-se” das partículas de MMT. Assim, fica teoricamente esclarecido o uso da técnica como meio de purificação de argilas bentoníticas (THUC, 2010; MATTOSO, 2018).

3.2.1.3 Centrifugação

A centrifugação pode ser entendida como uma operação de separação mecânica que permite acelerar o fenômeno de decantação por meio da imposição de movimento de rotação em uma suspensão líquido-partículas. A força centrífuga faz com que as partículas se afastem radialmente do eixo de rotação e tenham sua velocidade terminal aumentada. A centrifugação tem por base a separação de partículas por diferença de tamanho, de massa específica ou de ambos, uma vez que a equação de Stokes considera informações tanto de diâmetro de partículas quanto de massa específica (FOUST, 1982; CREMASCO, 2014).

Assim, quando a centrifugação (ou outra técnica de separação por gravidade) é realizada em misturas de argilas bentoníticas brutas, é natural que os mineirais de maiores diâmetros (como quartzo) se depositem no fundo do recipiente, enquanto que as pequenas partículas de MMT purificadas (0,1 a 2 μm) fiquem no sobrenadante (YESILYUT et al., 2014; GONG et al., 2016; BAHRANOWSKI, 2017).

3.3 PROCESSOS DE ATIVAÇÃO

Sabendo que as argilas, em sua forma natural, não apresentam bom desempenho em determinados processos tecnológicos e a fim de melhorar algumas de suas propriedades para futuras aplicações, elas passam, comumente, por prévios tratamentos. Dentre esses processos, tem-se, por exemplo, a ativação por ataque ácido, por aquecimento e pelo uso de sais carbonáticos (KRUPSKAYA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2019).

3.3.1 Ativação Ácida

Quando a bentonita se destina à aplicação em processos industriais, como catálise, clarificação de óleos comestíveis e bebidas, produção de papel e de fármacos, é feita uma ativação ácida usando ácido clorídrico ou sulfúrico. A ativação

ácida modifica a estrutura do material bentonítico, possibilitando, na maioria dos casos, alterações em suas propriedades adsorventes e catalíticas (BREEN et al., 1995; KOOLI, 2009; PENTRAK, 2018).

Ela é caracterizada pelo uso de ácidos inorgânicos concentrados e, usualmente, altas temperaturas. A transformação da MMT natural para a ácida acontece através da substituição de cátions mono e bivalentes (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} e outros) pelo íon hidroxônio proveniente do ácido em solução aquosa (H_3O^+). Nessa ativação, parte do hidroxônio é substituído pelo Al^{+3} presente na estrutura, com destruição parcial do argilomineral (BERGAYA; LAGALY, 2013).

O aumento da área superficial específica e da porosidade, é uma consequência comum para esse tipo de ativação; além disso, observa-se a eliminação de várias impurezas e dissolução parcial de camadas externas. A modificação da área superficial específica e estrutura porosa das argilas devido ao tratamento ácido depende do argilomineral em particular, do tipo de cátions entre as camadas, do tipo de ácido, da temperatura do processo e do tempo (BERGAYA, 2013).

Muitos estudos já foram e continuam sendo desenvolvidos nesta área. D'AMICO et al. (2014), estudaram as modificações de argilas bentoníticas ocasionadas por reação de troca catiônica, sililação e ativação ácida. Eles observaram que, quando uma amostra de bentonita sililada e ativada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi modificada por reação de troca catiônica, foram obtidos maiores espaçamento basal e quantidade absorvida de cátions surfactantes durante a reação de troca.

Mais recentemente, Kruspskaya et al. (2019), estudaram a influência do ataque com ácido nítrico (HNO_3) em diferentes concentrações e temperaturas, na estrutura e propriedades superficiais de bentonitas. O trabalho revelou efeitos de lixiviação de cátions octaédricos, mudanças na distribuição granulométrica, alterações na área superficial específica, e enfraquecimento da basicidade da superfície. Também foi observado que a temperatura possui efeito mais forte sobre a transformação estrutural da montmorilonita do que a concentração de ácido duração do tratamento.

3.3.2 Ativação Térmica

Com o tratamento térmico de cozedura ou calcinação, realizam-se as transformações necessárias para que as propriedades, a composição e a microestrutura finais da argila sejam as mais adequadas possíveis ao tipo de

aplicação. Atingir esses objetivos depende de parâmetros como temperatura, pressão, velocidade de aquecimento e a natureza da atmosfera. A cozedura dos produtos cerâmicos ocorre de modo controlado, em equipamentos específicos – os fornos (FONSECA, 2000).

A calcinação é um tratamento endotérmico de remoção de água, CO₂ e de outros gases ligados fortemente a uma substância – geralmente composta por hidratos e carbonatos. As temperaturas de calcinação são variadas e o calcinado sofre modificações com a exposição ao calor tão mais profundas quanto maior forem a temperatura e a duração do processo, podendo chegar a reduzir a reatividade de alguns produtos calcinados (PINHEIRO; HOLANDA, 2010). Durante este processo, observam-se perdas de massa, variações polimórficas, alteração na forma dos poros, aumento da densidade específica, entre outros (KINGERY, 1976).

A evolução térmica diferencial para as argilas esmectíticas submetidas à calcinação foi largamente explanada por Souza Santos (1989). Ele diz em seu livro:

“Entre 100°C e 250°C, há um pico endotérmico intenso de perda de água adsorvida (...). Entre 400°C e 700°C há perda de hidroxilas estruturais; nas MMT ricas em ferro, o pico ocorre a cerca de 500°C – 550°C; nas MMT sem ferro, o pico ocorre a 700°C (...). A estrutura cristalina é preservada até 800°C no caso das MMT di-octaédricas; a perda de hidroxilas destrói a estrutura cristalina das MMT tri-octaédricas. Acima de 800°C há um pico duplo, endo-exotérmico, cujos máximos estão a cerca de 880°C e a 930°C, respectivamente; o primeiro pico é o da destruição do retículo cristalino; o segundo é o da formação do quartzo-alfa ou beta de mulita (...). Pequenos teores de potássio adsorvidos eliminam os picos de temperaturas elevadas e os picos endotérmico baixam para 500°C; a retração de queima começa em 800°C e atinge o máximo a cerca de 900°C, principalmente se o teor de ferro e de cátions alcalinos e alcalinos-terrosos for elevado; a 1400°C – 1500°C há fusão completa” (SOUZA SANTOS, 1989).

Corroborando com as informações supracitadas, Oliveira et al. (2019), estudaram o equilíbrio cinético da adsorção de cafeína a partir de soluções de bentonita verde-lodo termicamente modificada através do aquecimento em mufla a 500°C durante 24h. Os autores observaram que a verde-lodo calcinada era estável e mostrava-se uma excelente adsorvente para cafeína, sugerindo que o material pode ser avaliado como adsorvente para outros compostos farmacêuticos.

3.3.3 Ativação com Sais Carbonáticos

Para diferentes aplicações, demanda-se um material com características específicas, que só podem ser atendidas pela seleção e beneficiamento cuidadosos da matéria-prima. No caso de uso de fluidos hidroargilosos para perfuração de poços de petróleo, as bentonitas devem ser sódicas e/ou com alto grau de inchamento para que as propriedades tixotrópicas das dispersões sejam adequadas (HOFMANN; ENDELL, 1936; FOSTER, 1953; BALTAR; DA LUZ, 2003; MAGZOUN et al., 2017). Entretanto, poucas bentonitas apresentam predominantemente o Na^+ como cátion trocável, como as famosas Wyoming (GRIM; GUVEN, 1978).

As bentonitas cálcicas, podem passar por um processo de ativação usando carbonato de sódio (barrilha – Na_2CO_3) para a troca dos cátions interlamelares de Ca^{2+} por Na^+ . Esse processo de troca iônica foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, em 1933, pela empresa Erbsloh & Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural (BALTAR, 2003), embora outras metodologias já estejam sendo utilizadas para a otimização dessa ativação (FERREIRA et al., 2013).

A distância interlamelar nas bentonitas é maior quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de maior raio atômico e menor valência, permitindo a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas. Isso explica porque a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica, pois o íon Na^+ hidrata-se mais que o Ca^{2+} (SOUZA SANTOS, 1989).

A CTC está intimamente relacionada à quantidade de cátions de Ca^{+2} trocáveis por Na^+ , de modo que, quanto maior for a CTC e a eficiência da troca iônica, melhores serão as propriedades de hidratação e inchamento das argilas bentônicas (BOHAC, 2019). Isso justifica, mais uma vez, a importância das etapas prévias de purificação, visto que elas possibilitam o aumento da CTC graças à eliminação de minerais acessórios (GONG et al., 2016).

Segundo Kaulfhold et al. (2013), distinguir uma bentonita sódica natural de uma ativada com Na_2CO_3 não é uma tarefa simples, mas possível. Ele estudou métodos para essa diferenciação e concluiu que, até em casos mais complexos como os de ativação parcial, as técnicas de análise térmica simultânea, espectroscopia de massa e análise do gás carbônico liberado, em conjunto (STA-MS- CO_2), puderam prestar

informações significativas sobre o caso concreto de diferenciação das bentonitas. Ainda foi confirmado que os valores de pH das argilas naturais ou modificadas não apresentam alterações significativas.

Outros pesquisadores, como Lin et al. (2018), se dedicaram a estudar o efeito da ativação química em propriedades importantes para aplicações industriais. Eles estudaram o efeito do pré-tratamento de bentonita com íons de sódio e cálcio na adsorção de fosfatos por bentonitas modificadas com zircônio. Foi observado que o pré-tratamento com Na^+ diminuiu a capacidade de adsorção do fosfato, enquanto que o tratamento com Ca^{+2} aumentou esta capacidade. Observa-se, portanto, um comportamento inverso ao daquele observado nas propriedades de fluidos de perfuração, que se beneficia quanto maior for a concentração de Na^+ trocados.

3.4 SISTEMA ARGILA-ÁGUA

A relação da argila com a água possibilita o desenvolvimento de propriedades como plasticidade, resistência mecânica, compactação, tixotropia e viscosidade de barbotinas aquosas (SOUZA SANTOS, 1989; NEEDA et al., 2016). No que diz respeito a fluidos de perfuração, sua habilidade para desempenhar as funções requeridas é dependente da natureza coloidal dos materiais utilizados em sua formação, e os materiais tipicamente utilizados nos fluidos mais simples são água e argilas hidratáveis (LUMMUS; AZAR, 1986; THOMAS et al., 2004).

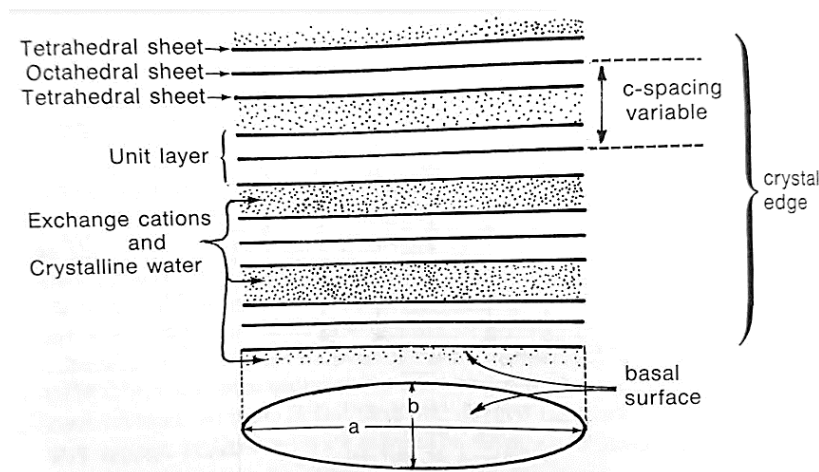
Coloides são partículas cujos tamanhos variam de 1 a $0,001 \mu\text{m}$ (OLIVEIRA et al., 2000). Na verdade, é mais correto falar sobre sistemas coloidais, já que as interações entre duas fases (sólido e líquido ou líquido e líquido) são uma parte essencial do comportamento coloidal. Uma característica desses sistemas é o fato de manterem as partículas em suspensão, indefinidamente, através do “bombardeamento” de moléculas de água: fenômeno conhecido como movimento browniano (DARLEY; GRAY, 1988).

Todas as classes de materiais argilosos adsorvem água, mas esmectitas conseguem adsorver, entre as camadas, muito mais água que as demais classes graças ao aumento de sua distância interlamelar (DARLEY; GRAY, 1988). Por essa razão, a maioria dos estudos sobre inchamento (hidratação) e propriedades coloidais de argilas vêm sendo desenvolvidos com esmectíticas, particularmente com a montmorilonita (BHARAT; GAPAK, 2018).

Na rede cristalina da MMT, a folha tetraédrica de uma camada é adjacente à folha tetraédrica da próxima, e como a ligação entre as camadas é fraca, a clivagem é fácil. Por causa da fraca ligação e, em parte, por causa dos altos potenciais repulsivos na superfície das camadas – devido a substituições isomórficas, a água pode penetrar e promover o aumento do espaçamento interlamelar (Fig.4) (SOUZA SANTOS, 1989).

Assim, as esmectitas têm uma rede em expansão que possibilita o aumento da sua superfície específica e gera ótimas propriedades coloidais. Todas as superfícies da camada, em vez de apenas as superfícies externas, estão agora disponíveis para hidratação e troca de cátions (LOW, 1961).

Figura 4 - Representação esquemática de uma argila de 3 camadas em expansão



Fonte: Darley; Gray (1988)

3.4.1 Mecanismo de Hidratação de Bentonitas

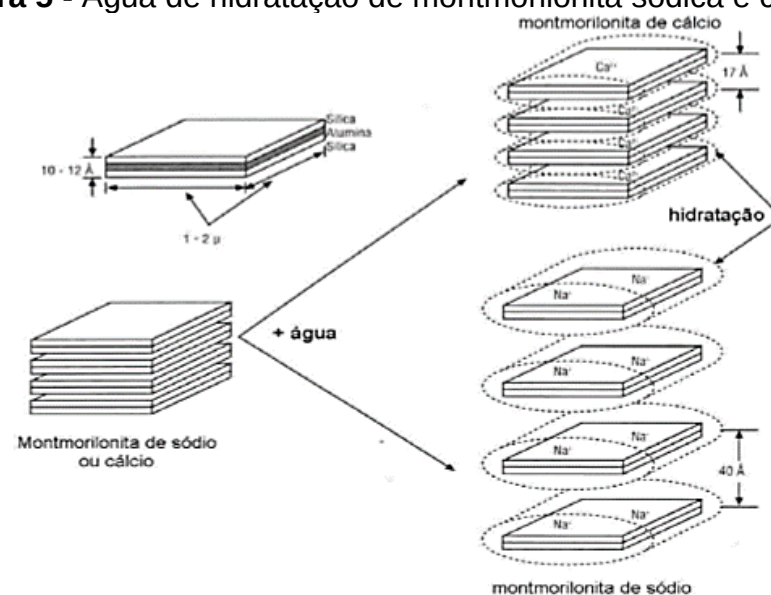
Existem dois mecanismos básicos de hidratação de argilas: cristalino e osmótico. O primeiro é conhecido como hidratação de superfície e resulta da adsorção monomolecular de camadas de água nas superfícies do cristal por forças intermoleculares – em ambas as superfícies: a externa e, no caso de distância interlamelar expansível, também na superfície entre as camadas. Já o mecanismo osmótico ocorre porque a concentração de cátions entre as camadas é superior à sua concentração na solução; conseqüentemente, a água é introduzida à estrutura, por osmose, para reduzir a diferença de concentração entre os meios (DARLEY; GRAY, 1988).

A hidratação por osmose colabora muito mais significativamente com a expansão do que aquela por adsorção. Por exemplo, uma MMT sódica adsorve cerca de 0,5g de água por grama de argila seca, dobrando o volume na região de hidratação cristalina; por outro lado, na área de hidratação osmótica, tem-se 10g de água por grama de argila seca, possibilitando um aumento de vinte vezes no volume dessa região (DARLEY; GRAY, 1988).

Lang (2019) realizou estudos nesta área a fim de esclarecer o comportamento de sucção de água em repositórios geológicos profundos. Ele observou um aumento da sucção total na bentonita saturada com solução salina, em relação à bentonita saturada com solução aquosa comum. Ele defendeu que este comportamento é atribuído à elevação da sucção osmótica causada pelo aumento de sais dissolvidos no fluido.

O grau de aumento da distância interlamelar depende dos cátions presentes nas estruturas de MMT (LANG et al., 2019). Se o cátion for o Na^+ , a distância interlamelar pode progredir de 9,8 Å até 40 Å, se totalmente hidratada; mas se o cátion trocável for o Ca^{+2} , então essa distância progride de 11,8 Å a 18 Å no máximo (ROWLAND et al, 1955), como ilustrado na Fig.5. O autor do livro *Drilling Fluid Optimization* (LUMMUS; AZAR, 1986) cita ainda que alguns estudos apontaram ser necessário uma quantidade três ou quatro vezes maior de bentonita cálcica para atingir os mesmos valores de viscosidade das bentonitas sódicas.

Figura 5 - Água de hidratação de montmorilonita sódica e cálcica



Fonte: Lummus; Azar (1986)

3.4.2 Influência dos Cátions no Sistema Argila-Água

Quando um argilomineral entra em contato com a água através de um agente dispersante ou defloculante como o hidróxido de sódio (NaOH), o cátion Na^+ permanece em solução, enquanto os ânions (OH^-) direcionam-se à superfície, carregando-a negativamente. As partículas de argila funcionam como condensadores elétricos carregados, de modo que há uma repulsão entre elas; esta repulsão provoca a dispersão do meio originando um estado sol coloidal, geralmente muito viscoso (WEAVER; POLLARD, 1973; SOUZA SANTOS, 1989).

Quando a carga dos cátions no meio é aumentada, por exemplo, com a adição de Ca^{+2} ou Mg^{+2} , o potencial eletro-cinético da partícula do argilomineral e a repulsão entre as partículas diminuem, colaborando para a formação de aglomerados de partículas, que sedimentam sob ação da própria massa (fenômeno de precipitação ou floculação). De modo geral, os cátions polivalentes têm uma tendência maior de ligar as partículas entre si, isto é, têm maior poder flocculante (SOUZA SANTOS, 1989).

Os íons Ca^{+2} , Mg^{+2} e H^+ , adsorvidos, podem se tornar hidratados em solução, existindo, portanto, na forma de íons complexos – $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ e $[\text{H}_3\text{O}]^+$. Essa água coordenada aos íons é dita “rígida” e tem uma configuração geométrica definida (alta cristalinidade); por isso, mesmo baixos teores de água podem exercer uma força de ligação considerável (SOUZA SANTOS, 1989).

Os cátions de cálcio e magnésio hidratados parecem diminuir a espessura da camada de água adsorvida pela sua maior carga e pequeno raio iônico (SOUZA SANTOS, 1989). Eles tendem a manter diversas camadas cristalinas unidas pela maior carga em relação ao sódio. Assim, aumenta-se o teor de água necessário para se ter água líquida. Uma MMT cálcica é menos plástica que uma sódica (SOUZA SANTOS, 1989).

Por outro lado, argilas sódicas têm, na superfície do argilomineral, água rígida ou orientada formando uma partícula bastante espessa, mas com baixo “grau de cristalinidade”, ou seja, uma “água frouxa” que exerce pouca força de ligação entre as partículas dos argilominerais. Isso significa um menor teor de água necessário para obter plasticidade em comparação com a forma cálcica, uma vez que o sódio reduz a rigidez da água adsorvida e da força de ligação com as partículas. Com a diminuição da força de ligação, diminui a força de cisalhamento necessária para o deslizamento das partículas lamelares (SOUZA SANTOS, 1989).

3.5 INTERAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS

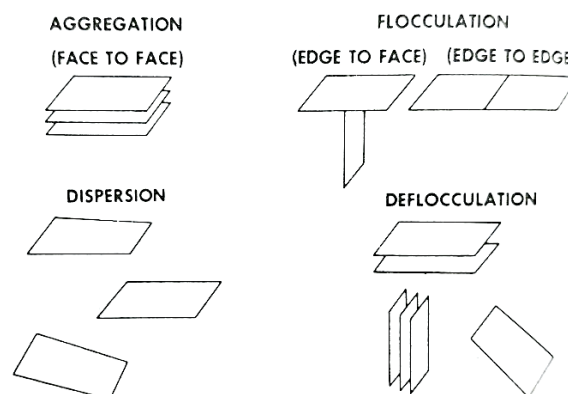
Existem dois fatores principais que interferem na estabilidade de suspensões coloidais: o grau de adsorção de líquidos e as cargas elétricas associadas às partículas (LIN; LUO, 2018). A bentonita - coloide de maior interesse para a indústria de fluidos de perfuração, é composta por partículas planas, semelhantes a placas, com duas superfícies diferentes. A superfície da face ou planar é carregada negativamente e a superfície da borda ou aresta é carregada positivamente. Além disso, elas possuem também cátions ao redor de sua molécula (LUMMUS; AZAR, 1986).

As combinações dos cátions, com as cargas negativas e positivas associadas à estrutura, originam um campo elétrico em torno das partículas de argila, o que determina como elas interagem. A bentonita tem mais superfície planar exposta e, portanto, mais cargas negativas; assim, o campo elétrico que envolve sua molécula é predominantemente negativo, produzindo um efeito líquido de repulsão de partículas (LUMMUS; AZAR, 1986).

Segundo Souza Santos (1989), a interação (relação entre forças de atração e repulsão) entre duas partículas coloidais de argilominerais pode ser realizada de três modos, conforme Fig. 6:

- (i) Interação entre as faces maiores (face-to-face). Vale salientar que as partículas nunca se tocam devido à camada de água de solvatação e aos cátions superficiais;
- (ii) Interação face maior – face menor (face-to-edge);
- (iii) Interação face menor – face menor (edge-to-edge);

Figura 6 - Interação entre partículas coloidais de argilominerais



Fonte: Lummus; Azar (1986)

As interações face-to-face (negativo com negativo) e edge-to-edge (positivo com positivo) são mais fracas que a face-to edge, uma vez que esta última tem natureza atrativa graças à presença das cargas opostas. Essas características conferem propriedades especiais de floculação e defloculação ao sistema argila-água.

Lin et al. (2016) estudaram o comportamento reológico de suspensões de bentonitas e kaolinitas, mediante variações de temperatura (3-25°C), à luz das interações entre partículas. Ele observou que propriedades reológicas como limite de escoamento aumentavam com o aumento da temperatura. De acordo com os autores, a justificativa para esse fato se dá pelo entendimento de que o potencial eletrostático repulsivo entre as partículas de argila carregadas negativamente (face-to-face) eleva-se com o aumento da temperatura.

3.6 ASSOCIAÇÃO DE PARTÍCULAS

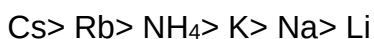
Como mencionado anteriormente, partículas coloidais permanecem indefinidamente em suspensão devido ao seu tamanho extremamente pequeno, a não ser que elas se aglomerem em unidades maiores – caso em que terão taxas de sedimentação finitas (FAVERO et al., 2019).

Quando suspensas em água pura, elas não podem aglomerar por causa da interferência entre as camadas duplas altamente difusas¹. Entretanto, se um eletrólito é adicionado, as camadas duplas são comprimidas, podendo, a depender da concentração do eletrólito, aproximar-se umas das outras tão intimamente que a força atrativa predomina, e as partículas aglomeram (MEKHAMER, 2010; XU et al., 2018). Esse fenômeno é conhecido como floculação, e a concentração crítica de eletrólito em que ele ocorre é conhecida como o valor da floculação (DARLEY; GRAY, 1988).

¹ O potencial elétrico originado na superfície das partículas sólidas (cristalina ou vítrea) atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária (contra-íons) ao seu redor. Devido as dimensões finitas, apenas um número limitado dos contra-íons consegue se adsorver na superfície da partícula. Essa adsorção mantém os contra-íons rigidamente fixos à partícula, formando a denominada camada de Stern ao seu redor. (...) Assim como o potencial de superfície, o potencial de Stern também atrai contra-íons para regiões próximas à partícula. Nesse caso, no entanto, os contra-íons são apenas fracamente ligados às partículas devido ao efeito repulsivo dos íons de mesma carga na camada de Stern e ao movimento browniano das moléculas (...). Desse modo, a concentração de contra-íons que circundam a camada de Stern se reduz suavemente em função da distância, originando a chamada camada difusa. (...) A região de desequilíbrio de cargas na interface partícula/líquido que engloba a camada superficial de cargas da partícula (1° camada) e os contra-íons presentes nas camadas de Stern e difusa (2° camada) é conhecida como dupla camada elétrica da partícula” (OLIVEIRA et al, 2000).

A mudança de uma suspensão defloculada para uma floculada é clara. Antes da floculação, as partículas mais grosseiras podem sedimentar, mas o fluido sobrenadante permanece turvo. Na floculação, aglomerados de partículas grandes o suficiente para serem vistos a olho nu são formados e sedimentam, tornando clarificado o líquido sobrenadante (DARLEY; GRAY, 1988).

A floculação depende do argilominerais, dos cátions trocáveis e o tipo de sal adicionado (MISSANA et al., 2018; SCHEID et al., 2019). Quanto maior a valência dos cátions, menor o valor de floculação. Assim, a MMT sódica flocula-se em torno de 15 meq / L de cloreto de sódio (NaCl), enquanto que a MMT cálcica necessita de apenas 0,2 meq / l de cloreto de cálcio (CaCl₂) para flocular. Existe uma pequena diferença no poder floculante dos sais monovalentes:



Esta série é conhecida como a série Hoffmeister ou como a série liotrópica. Se a concentração de argila em uma suspensão for alta o suficiente, a floculação causará a formação de uma estrutura de gel contínuo em vez de flocos individuais (LUCKHAM e ROSSI, 1999). Os géis comumente observados em fluidos de perfuração aquosos são o resultado da floculação por sais solúveis, que estão sempre presentes em concentrações suficientes para causar pelo menos um grau médio de floculação.

As estruturas de gel se acumulam lentamente com o tempo, à medida que as partículas se orientam em posições de energia livre mínima sob a influência do movimento browniano das moléculas de água (uma posição de energia livre mínima seria obtida, por exemplo, por uma borda positiva em uma partícula se movendo em direção à superfície negativa em outra). Variações nas estruturas gelificadas podem, também, alterar a atividade catalítica de compostos, como estudado por JIANG et al., 2017; GUO et al., 2019) .

O gel, ocasionado pelo fenômeno da gelificação, retém todo o líquido nos espaços vazios. Ele tem uma estrutura semelhante a de cartas de baralho, conhecida pela expressão “house of cards”; é uma estrutura metaestável que pode ser destruída por agitação e que se refaz quando o sistema é deixado em repouso. A esta transformação isotérmica sol-gel reversível dá-se o nome de tixotropia. (SOUZA SANTOS, 1989).

A floculação de suspensões de argila tem sido referenciada como consequência das associações face-a-aresta e aresta-a-aresta, responsáveis pela

estrutura de gel nas suspensões de argilas montmoriloníticas (LUCKHAM; ROSSI, 1999).

A floculação pode ser evitada ou revertida pela adição dos sais de sódio de certos ânions complexos (GONG et al., 2016). Se cerca de 0,5% de hexameta-fosfato de sódio for adicionado a uma suspensão diluída de sódio, por exemplo, o valor da floculação aumenta para 400 meq / L, conforme aponta os ensaios de Hauser e Reed (1937).

Estudos mostraram também que quantidade semelhante de um polifosfato poderá liquefazer uma lama gelatinosa espessa. Esta ação é conhecida como peptização ou defloculação e os sais relevantes são chamados de defloculantes ou “thinners” (KANIA et al., 2018). Sabe-se também, segundo Favero (2019), que as propriedades de gel de bentonitas são reduzidas na presença de ácidos e aumentadas na presença de bases.

Kania et al. (2018), estudaram o efeito de ésteres poli-hidroxilados não-iônicos como diluentes (thinners) e lubrificantes de fluidos. Os resultados mostraram que os ésteres de poliol reduziram as propriedades reológicas da lama, como limite de escoamento e força gel, após o “*hot rolling test*” a 135 °C. Os dados de reologia foram ajustados ao modelo de Herschel-Bulkley para descrever o comportamento de “afinamento” de lama de perfuração.

Baseando-se em Darley; Gray (1988), no que se refere ao mecanismo de gelificação, podem ser elencadas as seguintes possibilidades:

- (i) Ligação cruzada entre placas paralelas: borda positiva se liga à superfície negativa para formar uma estrutura de “house of cards”;
- (ii) Associação borda a borda para formar fitas cruzadas. A teoria é proposta devido ao potencial repulsivo relativamente alto entre as superfícies basais, de modo que a orientação preferida das plaquetas seja paralela à associação de borda a borda;
- (iii) Associação paralela de placas, unidas pela água quase cristalina entre elas.

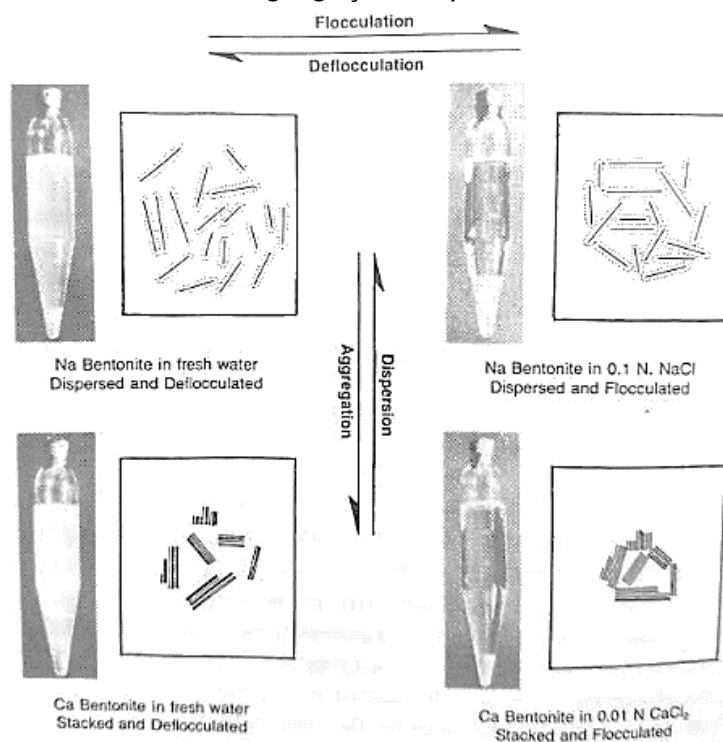
Embora todas as formas de associação de partículas sejam denominadas floculação na química coloidal clássica, na tecnologia de fluidos de perfuração é necessário distinguir entre duas formas de associação, pois elas têm efeito diferente na reologia dos suspensões.

O termo floculação é limitado à associação “frouxa” de plaquetas de argila que forma flocos ou estruturas de gel; já o termo agregação refere-se ao colapso das camadas duplas difusas e à formação de agregados de plaquetas paralelas

espaçadas de 20 Å ou menos (DARLEY; GRAY, 1988). Assim, enquanto a floculação causa um aumento na força do gel, a agregação causa uma diminuição, porque reduz o número de unidades disponíveis para construir estruturas de gel e a área de superfície disponível para a interação de partículas. A gelificação é, ainda, influenciada pela temperatura do meio (BENSLIMANE et. al., 2016).

O termo dispersão é comumente utilizado para descrever a subdivisão de agregados de partículas em uma suspensão, geralmente por meios mecânicos. Garrison (1940) propôs estender o termo para a “subdivisão de pilhas de plaquetas de argila”, e assim possibilitar a distinção entre processos de “agregação - dispersão” e “defloculação - floculação”. Na literatura técnica, o termo dispersão ainda é, por vezes, aplicado como sinônimo de defloculação. A diferença entre os processos citados está ilustrada esquematicamente na Fig. 7.

Figura 7 - Representação esquemática dos mecanismos de floculação-defloculação e de agregação-dispersão



Fonte: Darley; Gray (1988)

3.7 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

A perfuração de poços de petróleo pode acontecer em terra (onshore) ou no mar (offshore). Para a realização dessas atividades, utilizam-se sondas de perfuração

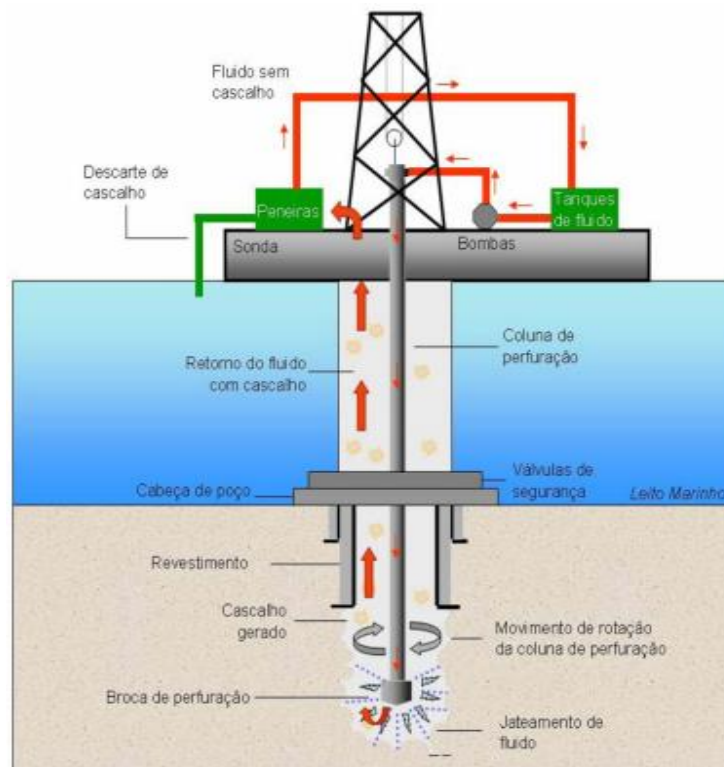
- conjunto complexo e variado de equipamentos, que podem ser terrestres ou marítimas, conforme o local de operação.

O sucesso da perfuração está ligado a diversos fatores, dentre eles a qualidade e natureza do fluido utilizado. A tecnologia que envolve a perfuração de poços deu um salto na última década, permitindo, atualmente, o alcance de profundidades acima de 6.000 metros e o desenvolvimento de fluidos sintéticos para casos mais extremos (SOUSA et al., 2012).

As rochas reservatório são perfuradas pela ação rotativa de uma broca que está acoplada à extremidade de uma coluna de perfuração. Os fragmentos de rocha (que contêm o óleo desejado guardado em seus poros) são removidos pela ação de um fluido, que é injetado por bombeamento nesta coluna (THOMAS et al., 2004).

Ao atingir a profundidade planejada, a coluna de perfuração é retirada e é inserida uma outra coluna: a de revestimento – cujo diâmetro é inferior ao da perfuração. Após isso, é realizada a cimentação entre os espaços anulares (uniões) dos tubos de revestimento. Em seguida, a coluna de perfuração é novamente descida ao poço com uma nova broca de menor diâmetro, e assim sucessivamente até o final do procedimento, conforme ilustrado na Fig. 8 (THOMAS et al., 2004).

Figura 8 - Esquema de operação de perfuração de poço de petróleo.



Fonte: DOS ANJOS (2014)

Os fluidos, também conhecidos como lamas de perfuração, são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases, que podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes (STRACHAN; KINGSTON, 2012).

Eles possuem as funções básicas de limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados e transportá-los até a superfície, bem como de exercer pressão hidrostática sobre as formações, resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca (Petrobras, 1991). Baseando-se no constituinte principal da fase contínua ou dispersante dos fluidos de perfuração, é feita a seguinte classificação: fluidos à base de água, à base de óleo e à base de ar ou gás (THOMAS et al., 2004).

Os fluidos de base oleosa utilizados, especialmente, para perfuração em folhetos reativos ou em poços de altas pressões e temperaturas, possuem vantagens em relação aos de base aquosa por apresentarem boa estabilidade a temperaturas elevadas, adequada lubricidade e fricção mecânica (Azar; Lummus, 1986). Entretanto, com a crescente preocupação ambiental, surgiu a necessidade de substituí-los por fluidos oleosos sintéticos. Estes, embora menos tóxicos e mais biodegradáveis, ainda encontram limitações referentes ao descarte e ao custo (LEAL, 2015; SAID; EL-SAYED, 2018).

Os fluidos aquosos correspondem à necessidade de um fluido ambientalmente mais seguro, entretanto, não apresentam boa estabilidade a elevadas temperaturas e, geralmente, apresentam baixa viscosidade por não contar com um composto oleoso (THOMAS et al., 2004). Dessa forma, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com a intenção de otimizar suas propriedades reológicas e estabilidade, pois quando não apresentam bom desempenho, as lamas podem causar problemas como perda da circulação; instabilidade do poço e danos de formação. Estes problemas tornam-se mais graves em águas profundas, devido às altas temperatura e pressões (SONG et al., 2016).

De acordo com Darley; Gray (1988), o fluido deve apresentar as seguintes características:

- ser estável quimicamente;
- estabilizar as paredes do poço, mecânica e quimicamente;
- facilitar a separação dos cascalhos na superfície;
- manter os sólidos em suspensão quando estiver em repouso (propriedade tixotrópica);

- ser inerte a danos em relação as rochas produtoras;
- aceitar qualquer tratamento físico ou químico;
- ser bombeável;
- apresentar baixo grau de corrosão e de abrasão em relação a coluna de perfuração e demais equipamentos do sistema de circulação;
- facilitar as interpretações geológicas do material retirado do poço;
- apresentar custo compatível com a perfuração.

A composição do fluido de perfuração pode ser muito simples ou complexa, dependendo da profundidade da rocha a ser perfurada e de sua composição; da temperatura; pressão e salinidade do meio (CLARK et al., 1976). Para perfurações rasas, a composição do fluido de perfuração pode ser apenas uma mistura de água e bentonita API, sendo esta o ingrediente mais importante de lama de perfuração, pois produz o comportamento reológico e tixotrópico desejado (BRISCOE et al., 1992; SEHLY et al., 2015).

Cabe destacar também, de acordo com Stefan (1966), referenciado por Souza Santos (1989), que a quantidade de sólido que pode ser misturada à água para tornar uma lama bombeável depende do grau de hidratação e solvatação das partículas sólidas e da distribuição granulométrica. Se o material utilizado for coloidal (bentonita sódica, por exemplo), então 7 a 9% de sólidos será o máximo que poderá ser tolerado sem tratamento.

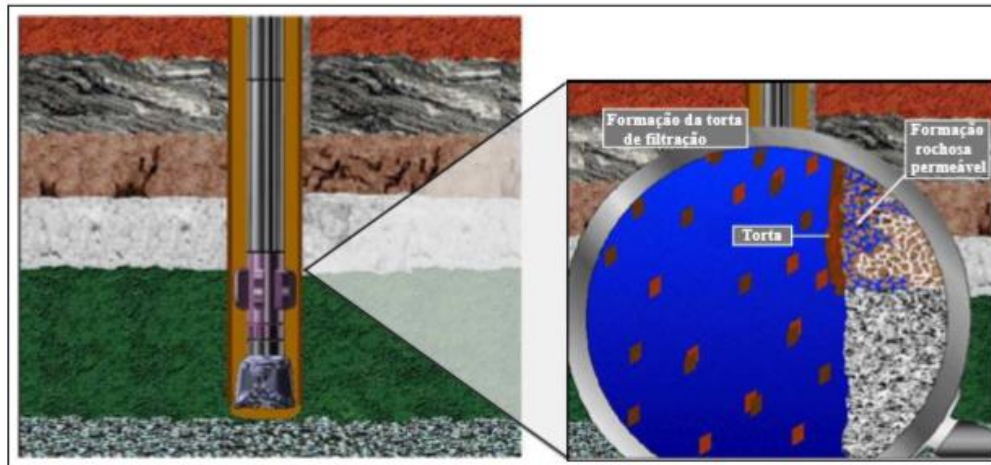
Geralmente, quando formulada de modo correto, a lama de bentonita dispensa a necessidade de muitos outros ingredientes, como sal de potássio e aditivos de prevenção de perda de fluido. Uma lama de perfuração típica, além da bentonita e da água, conterá o agente densificante, como barita API, o dispersante, inibidor de corrosão, antioxidante, aditivos para prevenção de perda de fluido, modificador de pH e sal (BLOYES et al., 1994; SKALLE, 2011).

Dentre as propriedades dos fluidos, cabe destacar as de filtração, visto que ocupam um lugar importante nos resultados do presente trabalho. A capacidade da lama para “selar” formações permeáveis - expostas pela broca - com um reboco fino de baixa permeabilidade é outro requisito importante para a conclusão bem sucedida da perfuração e completação do poço (CHILINGARIAN; VORABUTR, 1983).

Para o reboco se formar, é essencial que a lama contenha algumas partículas de tamanho apenas um pouco menor que as aberturas dos poros da formação rochosa. A maior parte das partículas fica presa nos poros da superfície, enquanto as

partículas mais finas são, a princípio, transportadas mais profundamente na formação (Fig.9). Os suspensos de partículas finas que entram na formação enquanto o reboco se forma são conhecidos como “mud spurt” (surto de lama), e o líquido que entra em seguida é conhecido como o filtrado (DARLEY; GRAY, 1988).

Figura 9 - Formação da torta de filtração



Fonte: Catarina (2011)

Quando a lama é estática, o volume do filtrado e a espessura da torta aumentam proporcionalmente à raiz quadrada do tempo (portanto, uma taxa decrescente). Sob condições dinâmicas, a superfície da torta é submetida a erosão a uma taxa constante, e quando sua taxa de crescimento se torna igual à taxa de erosão, obtêm-se espessura e taxa de filtração constantes. As argilas bentoníticas, por sua vez, têm uma excelente distribuição de tamanho de partícula e estabilidade térmica, por isso também é considerada um bom agente controlador de perda de filtrado (LUMMUS; AZAR, 1986).

Desde muito tempo, os fluidos de perfuração, principalmente no que diz respeito às suas propriedades reológicas (como viscosidade plástica e aparente), volume de filtrado e aditivos, vêm sendo estudados. Na Paraíba, Silva et al. (2013) estudaram o potencial de argilas esmectíticas da região para serem utilizadas em fluidos aquosos. Como resultado, obtiveram uma adequação parcial às normas da Petrobrás.

Temraz; Hassanien (2016), estudaram a reologia de bentonitas egípcias para aplicação em fluidos de perfuração. Os fluidos foram preparados com diferentes tipos de aditivos: soda cáustica, carboximetilcelulose (CMC) e polímero de celulose

polianiónica (PACR). Eles observaram que após a adição dos aditivos, as propriedades reológicas e de filtrado da bentonita se adequaram para perfurar poços de profundidade média.

Xie et al. (2018), decidiram formular um fluido à base de água sem a presença de bentonita (*bentonite-free fluids*). Neste estudo, o novo viscosificador de polímero (SDKP) foi preparado sob ótimas condições de síntese através da copolimerização de N-vinilcaprolactama e sódio 2-sulfonato de acrilamido-2-metilpropano. Os resultados mostraram que o SDKP pode otimizar propriedades reológicas de fluidos livres de bentonita. O comportamento desse fluido sintético foi revelado com base na investigação da morfologia da SDKP através de “Experimento de Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental”.

Ahmad et al. (2018), desenvolveram um trabalho muito interessante, que avaliou o efeito da presença de diferentes polímeros em lamas hidroargilosas por meio da análise morfológica da torta (por meio da técnica de caracterização de microscopia eletrônica de varredura - MEV) e cálculos da permeabilidade da torta, conforme a equação de Darcy. Eles concluíram que quanto maior o grau de hidroxilação do polímero, menor era a permeabilidade da torta formada; além disso, a estrutura da torta – revelada por imagens de MEV, se mostrava mais compacta com o aumento do grau de hidroxilação. Esses resultados foram comparados também com o fluido sem adição de polímeros.

Muitos outros pesquisadores investem, hodiernamente, na produção de nanopartículas para serem utilizadas como viscosificantes ou redutoras de filtrado, obtendo sucesso na maioria das vezes (BAYAT et al., 2018; DEJTARADON et al., 2019). Entretanto, diante da grande variedade da matéria-prima argilosa, do seu baixo custo e excelente potencial para aplicação em fluidos, os esforços para aprimorar suas propriedades são sempre de grande valor (GONG et al., 2016; MAGZOUN et al., 2017; SCHEID et al., 2019).

3.7.1 Tratamento Térmico de Fluidos

As lamas de perfuração, às quais se incluem os fluidos hidroargilosos, sofrem variações em suas propriedades reológicas e de volume de filtrado mediante mudanças no gradiente de temperatura (ANNIS, 1967). Tanto as lamas comerciais utilizadas nas colunas de perfuração quanto as lamas em fase de formulação podem

sofrer alterações de acordo com a condição térmica. As normas EP-1EP-00011-A (2011) e API 13A (1993) não definem ensaios preliminares obrigatórios que contemplem variações na temperatura; todos os ensaios são realizados em temperatura ambiente de 25°C, o que possibilita inferir certa fragilidade da norma nesse aspecto.

Atualmente, o meio mais convencional para controlar as viscosidades, forças géis e propriedades de filtração de fluidos à base de água em poços profundos se dá pelo uso de polímeros solúveis em água ou polímeros sintéticos como aditivos. Entretanto, existem problemas corriqueiros relacionados a estes compostos no que diz respeito à degradação térmica e geração de viscosidades muito elevadas (AUDIBERT et al., 1999; DIAS et al., 2015).

O controle da reologia e do filtrado de fluidos aquosos em altas temperaturas continua sendo um problema técnico. As altas pressões, por outro lado, não parecem interferir tanto nessas propriedades, como observa Alderman et al. (1988). Assim, a indústria procura, cada vez mais, formular fluidos multifuncionais, termicamente estáveis e ambientalmente seguros (HAN et al., 2014).

O aquecimento é um parâmetro importante que controla o movimento browniano e as forças gerais de atração / repulsão entre as partículas coloidais presentes nos fluidos com argilas esmectíticas. Espera-se que o aquecimento cause a expansão das partículas de bentonita e permita que a água invada suas camadas delaminadas e aumente a capacidade de formação de gel (LIN et al., 2016; AHMAD et al., 2018).

De acordo com Darley; Gray (1988), a temperatura pode influenciar as lamelas de bentonitas de diferentes formas:

- a) Fisicamente, porque um aumento na temperatura faz diminuir a viscosidade da fase líquida;
- b) Quimicamente, porque todos os hidróxidos reagem com minerais argilosos em temperaturas acima de 90°C; em baixas alcalinidades esse efeito pode ser desconsiderado, mas em altas alcalinidades ele pode ser severo;
- c) Eletroquimicamente, porque um aumento de temperatura provoca um aumento na atividade iônica de qualquer eletrólito e na solubilidade dos sais solúveis presentes na dispersão.

No que diz respeito ao uso da temperatura como condição para formulação de fluidos, muito já foi estudando: os “tempos de cura”, o “envelhecimento térmico” e o

uso do “*hot rolling oven*”. Kiminami et al. (1981), por exemplo, estudaram a técnica de cura em câmara climatizada em diferentes temperaturas e umidades relativas e sua influência nas propriedades reológicas de argilas esmectíticas vermelha e verde clara, visando suas aplicações como fluidos tixotrópicos. Observaram que as argilas vermelhas se adequaram às normas da Petrobrás (1968) quando curadas em intervalos de 3 a 9h, com umidades relativas de 70 ou 90% e temperaturas de 40 a 50°C.

Já Benslimane et al. (2016), estudaram o comportamento térmico de soluções aquosas com CMC e de misturas de bentonita-CMC, desde 20°C a 80°C, utilizando análise reológica. Medições de viscosidade mostram que, para ambas as soluções de CMC e dispersões de bentonita-CMC, mudanças repentinas na viscosidade ocorriam à medida que a temperatura aumentava. A viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura até certo ponto – que foi chamado ponto de turbidez ou temperatura de gelificação; após isso, a viscosidade aumentou dramaticamente com a temperatura.

Azouz et al. (2016), também analisaram o efeito da temperatura nas propriedades reológicas das dispersões de bentonita em solução aquosa de CMC. A concentração de bentonita foi fixada em 5% m/m enquanto o polímero variou de 0,5 a 1% m/m. Para tensões menores que a tensão de escoamento, os sistemas se comportaram como um gel e, acima da tensão de escoamento, fluíram como líquidos. As amostras foram caracterizadas em fluxo de cisalhamento permanente e oscilatório.

Azouz et al. (2016), observaram também que, no regime líquido, a viscosidade dos fluidos diminuiu com o aumento da temperatura; no regime sólido, quando a temperatura aumentou, os resultados experimentais mostraram comportamentos incomuns da viscosidade e do módulo de cisalhamento. Segundo os autores, o aumento da mobilidade da cadeia da CMC induzida pelo movimento browniano combinado com uma dissociação dos agregados de partículas poderia resultar na formação de uma rede elástica com mais ligações cruzadas. Isso explicaria o porquê do aumento dramático do caráter sólido das dispersões.

Vryzas et al. (2017) estudaram o efeito da temperatura (de 25 a 80°C) nas propriedades reológicas de dispersões com bentonitas sódicas (7% m/v), a fim de compreender tais mecanismos. Ele constatou que, a baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade plástica decresceu exponencialmente, a tensão de cisalhamento aumentou de forma significativa e o limite de escoamento aumentou linearmente com

o aumento da temperatura. Entretanto, a altas taxas de cisalhamento, tais efeitos foram diminuídos.

Percebemos, com isso, que a compreensão do comportamento dos fluidos de perfuração diante de um perfil de temperatura ainda está longe de ser alcançada em sua totalidade, pois cada matéria-prima possui certas especificidades, tornando a lama de perfuração um conjunto complexo a ser estudado.

3.7.2 Aditivos de Fluidos de Perfuração

Os aditivos utilizados em fluidos de perfuração são os mais variados possíveis e não existe uma regra engessada sobre seu uso, visto que, a presença e quantidade de cada um desses componentes irá variar de acordo com as características do poço e as necessidades da perfuração (AMORIM et al., 2005; HUMOOD et al., 2019).

Existem, teoricamente, sete classificações para os aditivos, são elas: viscosificantes, densificantes, redutores químicos de viscosidade, redutores de perda de filtrado, emulsificantes, redutores de perda de circulação e aditivos especiais (como os controladores de corrosão, de pH e os flocculantes). As bentonitas, segundo Darley; Gray (1988), são consideradas viscosificantes e redutoras de filtrado tanto para fluidos aquosos quanto para fluidos oleosos – nesse último caso, deverão ser tratadas previamente.

Atualmente, além de avaliar o efeito dos aditivos nas propriedades de lamas de perfuração, cresce o interesse pelos aditivos sintéticos; através da síntese de um novo material torna-se possível alcançar melhorias diversas e mais significativas que aquelas alcançadas pelo uso de aditivos convencionais. Alguns desses fluidos estão sendo chamados hoje de “fluidos de alta performance” (AHDAYA e IMQAM, 2019).

Da Luz et al. (2019), sintetizaram um nano-material composto por sílica e quitosana e avaliaram seus efeitos na viscosidade e volume de filtrado de fluidos aquosos. Eles observaram que o uso do produto sintetizado provocou um aumento da viscosidade aparente do fluido, bem como a formação de tortas menos permeáveis em duas temperaturas (25°C e 90°C). Como consequência da menor permeabilidade das tortas, obtiveram menores volumes de filtrado.

Humood et al. (2019), estudaram o efeito de três aditivos diferentes, em fluidos oleosos, como redutores de atrito e, por conseguinte, de corrosão. Eles concluíram que os aditivos líquidos com longas caudas de hidrocarbonetos e cabeças polares

obtiveram melhor desempenho que os aditivos que continham di-alquil-di-tiocarbamato de molibdênio.

Ahmad et al. (2018), avaliaram o efeito da adição de diferentes polímeros nas propriedades reológicas de fluido de perfuração à base de água. Os experimentos revelaram que a solução de polímero contendo um maior grau de hidrólise (polímero 3) apresentou melhor propriedades reológicas. Ele frizou que o polímero 3 apresentou a menor viscosidade em água desionizada, no entanto, quando usada em na dispersão de bentonita, apresentou a maior viscosidade.

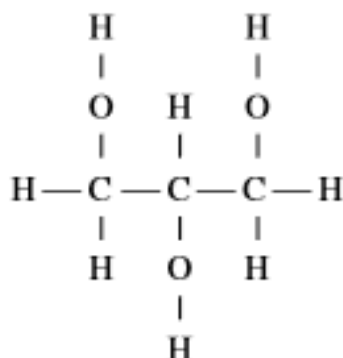
O glicerol (glicerina após purificação) – co-produto do biodiesel - vem despertando, aos poucos, o interesse de pesquisadores graças às suas características físico-químicas, abundância no território brasileiro e baixo custo. No que se refere a aditivos de fluidos de perfuração, ele parece desempenhar papel de viscosificante e redutor de filtrado – essas propriedades são de grande interesse para a indústria petrolífera e, por isso, foram avaliadas neste trabalho.

Este novo sistema de fluido aquoso/base de glicerina bruta é caracterizado como fluido de base aquosa, mas apresenta comportamento de um fluido base oleosa sintética e, portanto, pode ser utilizado em vários cenários de perfuração (CORRÊA, 2016).

3.7.2.1 Glicerina

Glicerol é um termo oriundo do grego “Glycks” que significa doce. Da mesma raiz etimológica deriva-se “glicerina”, termo lançado por Michel-Eugène Chevreul em 1855, e que denuncia o sabor adocicado da substância. O primeiro registro histórico de obtenção da glicerina foi realizado por Carl Wilhem Scheele, em 1799, enquanto sua fórmula estrutural foi descoberta por Charles-Adolph Wurtz em 1855 (MORRISON, 2000).

Glicerina, glicerol ou glicil álcool são nomes usuais para designar o 1, 2, 3 – propanotriol ($C_3H_8O_3$), conforme apresentado na Fig. 10.

Figura 10 - Fórmula estrutural plana da glicerina

Fonte: CASTELLÓ (2009)

A presença de três grupos de hidroxila na estrutura do glicerol é responsável pela alta solubilidade em água e natureza higroscópica, de modo que se caracteriza por ser uma molécula bastante flexível, capaz de formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (DASHNAU, 2006).

Suas propriedades organolépticas incluem, além do saber adocicado, o aspecto de líquido oleoso, viscoso, inodoro, incolor e sem toxicidade, nas condições padrão (PERRY, 1997). Por ser um fluido viscoso (1499 cP a 20°C) e não tóxico, o seu uso vem se tornando bastante promissor na indústria petrolífera (DA SILVA VELOSO, 2014). As propriedades específicas da glicerina estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades específicas da glicerina

Propriedade	Valor
Massa molar	92,09 kg/kmol
Ponto de fusão a 760 mmHg	18°C
Ponto de ebulição a 760 mmHg	290°C
Temperatura crítica	492,2°C
Pressão de vapor a 20°C	<1mmHg
Massa específica a 25°C	1,261 g/cm ³
Viscosidade (20°C)	1499 cP
Tensão Superficial (20°C)	63,4 D/cm

Fonte: Adaptado de Ficha técnica da Oswaldo Cruz (2003)

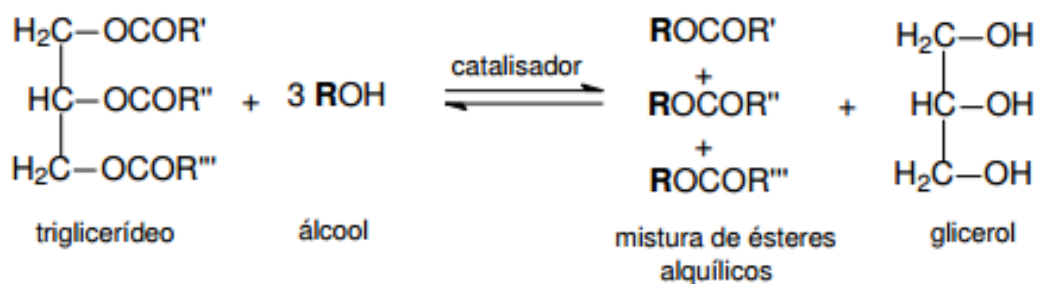
Segundo ficha técnica da Oswaldo Cruz (2003), quando lançado no solo e na água este material se biodegrada facilmente. No solo, não evapora significativamente, não bioacumula. No ar, degrada-se moderadamente pela reação com radicais hidroxila produzidos fotoquimicamente e é removido por deposição. No que diz respeito à ecotoxicidade, pode-se dizer que não é tóxico para a vida aquática.

O uso da glicerina vem sendo bastante estimulado porque ela é o co-produto de uma reação que, a cada dia, ganha força na economia: a transesterificação de triglicerídeos para formação de biodiesel. A produção de biodiesel no Brasil cresce cada vez mais, pois está inserida no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel que regulamenta, pela Lei 13.263 de 23 de março de 2016, a adição de um percentual mínimo obrigatório de 10% de biodiesel ao óleo diesel comercializado em qualquer parte do território nacional.

Nesse contexto, a produção glicerina aumenta paralelamente. Ela representa aproximadamente 10% em volume da produção de biodiesel; este volume está bem acima da demanda de consumo, que é estimada em 40 mil toneladas/ano. Estes fatos, numericamente relatados, confirma que se faz necessário evoluir na pesquisa para reaproveitamento da glicerina.

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de cadeia longa. Suas rotas de produção variam, mas a matéria-prima é geralmente oriunda de óleos ou gorduras vegetais e animais. Os triglicerídeos, na presença de 3 mols de álcool, por hidrólise, dão origem a ácidos carboxílicos que, se submetidos a uma saponificação, originam ésteres metálicos, mas, se esterificados com álcoois, produzem o biodiesel e a glicerina (CASTELLÓ, 2009). A reação de transesterificação está representada na Fig. 11.

Figura 11 - Transesterificação de triglicerídeos na produção de biodiesel



Fonte: RICACZESKI (2006)

Grande parte da bioglicerina gerada nas plantas de biodiesel é queimada em fornos e caldeiras para geração de energia calorífica em unidades industriais e, apesar desta atividade ser uma alternativa ambientalmente correta, porque a bioglicerina substitui a lenha e combustíveis fósseis, ela não gera produto com alto valor agregado (CORRÊA, 2016).

Devido à combinação de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e de odor, o glicerol é uma substância com grande variedade de aplicações (CHADWICK, 1988). Segundo Mota e colaboradores (2009), a maior aplicação do uso da glicerina era referente a cosméticos, saboaria e fármacos – somando juntos um percentual de 28%.

Além das aplicações mais tradicionais nas indústrias de cosméticos e farmacêuticas, ou na obtenção de substâncias químicas com alto valor agregado, alguns pesquisadores têm se dedicado a estudar viabilidade do uso da glicerina em processos de recuperação secundária de petróleo (CURBELO et al., 2019 e 2020) e, mais recentemente, como aditivo para fluidos base água ambientalmente corretos (MALGARESI et al., 2018). Esta alternativa é bastante viável, pois valoriza fortemente o resíduo – confere-o um valor agregado. As novas diretrizes, inclusive, implicam a gestão responsável como parte necessária ao processo de perfuração de poços, o que inclui o monitoramento contínuo de todas as fases de operação na sonda e as restrições de descarte de efluentes (SADIQ et al., 2003; LIU et al., 2019).

Um dos ramos de trabalho quando se trata do uso da glicerina bruta como produtor de valor agregado, refere-se ao estudo de sua purificação. As técnicas de purificação são as mais diversas – seja através de simples operações unitárias, como a destilação, até tratamentos químicos complexos e separação por membrana (SADHUKHAN; SARKAR, 2016; CHOL et al., 2018; LOPES et al., 2019).

Chol et al. (2018), se dedicaram a estudar a purificação da glicerina bruta por uma estratégia combinada de tratamento físico-químico e ultra filtração semi-contínua por membrana. O produto bruto, que tinha pureza de 40%, passou para 93,7% de pureza ao final do processo, sendo que a maior parte do beneficiamento ocorreu durante o tratamento físico-químico. Eles também realizaram um estudo de viabilidade econômica e concluíram que o processo era viável.

Tao et al. (2019), estudaram o mecanismo de oxidação aeróbica do glicerol em ácido láctico catalisado por polioxometalatos (POMs) com diferentes cátions, visto ser esse procedimento promissor para aumentar a pureza e o valor agregado da glicerina

bruta (segundo os autores). Após análise detalhada das possíveis rotas, chegaram a um resultado otimizado: rendimento de 88% de ácido láctico na conversão do glicerol (maior que 97%) dentro de 6 horas.

Malgaresi et al. (2018), por sua vez, utilizaram a glicerina na formulação de fluido aquoso. Houve substituição de 50% da água por glicerina bruta e ajustare os parâmetros à norma API a partir do uso de aditivos. Uma série de experimentos foram conduzidos em arenito para medir a quantidade de fluido invasor e a formação de danos sob fluxo de retorno. A lama à base de glicerina apresentou vazamento menor que o fluido de perfuração 100% base água; além disso, o tempo de estabilização da torta filtrante é menor para o fluido de perfuração à base de glicerina e a permeabilidade do retorno é maior para o fluido de perfuração glicerinado. Os três itens acima, segundo o autor, constituem as vantagens de um novo fluido de perfuração sobre a lama tradicional à base de água.

Este trabalho de Mestrado, diferentemente do que foi realizado por Malgaresi et al. (2018), se dedicará aos efeitos de reologia e de volume de filtrado provocados pelo uso da glicerina (em diferentes proporções) em fluido aquoso composto por argilas bentoníticas (previamente beneficiadas por metodologia própria). Além disso, não utilizará qualquer outro tipo de aditivo de lamas de perfuração na intenção de ajustar as propriedades avaliadas.

Considerando as semelhanças existentes entre o etileno glicol e a glicerina, acredita-se que a adição deste tri-álcool na lama hidroargilosa atuaria no aumento do espaçamento interlamelar do aluminossilicato, uma vez que a presença de grupos hidroxila ao redor de sua cadeia favore uma forte interação com as lamelas da argila e de água. Assim, espera-se que a glicerina seja promissora na expansão e hidratação das lamelas, o que provavelmente será observado pelas mudanças nos valores de viscosidade do fluido. (BONZANNI; GONÇALVES, 2006; LARA; SALCEDO, 2016; CURBELO et al., 2020).

Considera-se que devem existir interações eletrostáticas importantes entre os grupos hidroxilas da glicerina e os sítios iônicos e polares da argila, além das interações intermoleculares por pontes de hidrogênio entre glicerina e água – que já são mais conhecidas (SANTANA, 2014). Como exemplo tem-se a possibilidade de a glicerina adsorver na dupla camada iônica, podendo alterar estados de agregação, dispersão, floculação e defloculação do sistema. Para se obter uma suspensão

estável, evitando a sedimentação de aglomerados de partículas, o objetivo é maximizar as forças de repulsão entre as partículas (RODRIGUES, 2018).

Dessa forma, devido a glicerina possuir afinidade tanto com a argila quanto com o solvente água, existe ainda uma provável possibilidade de o composto intermolecular fortemente ligado por até oito pontes de hidrogênio (glicerina-água) agir como estabilizante do sistema por mecanismo estérico, através da adsorção à superfície da partícula. Essa adsorção sobre a superfície pode vir a reduzir as forças de Van der Waals, que atuam no sentido da desestabilização das suspensões pela formação de aglomerados (SOUZA SANTOS, 1989; RODRIGUES, 2018).

Todavia, vale ressaltar que esse tipo de estudo mais detalhado acerca das interações da glicerina na dupla camada nunca foram desenvolvidos nem foram objeto de estudo da presente dissertação.

3.7.3 Reologia de Fluidos

Segundo Machado (2002), a reologia é uma subárea da Física que se dedica ao estudo dos corpos deformáveis, em outras palavras, é o estudo de como a matéria se deforma ou escoia quando está submetida a esforços originados por forças externas. Nesse contexto, independente do grau de complexidade envolvido, o comportamento reológico dos materiais é usualmente descrito através de relações matemáticas entre tensão aplicada (τ) e sua respectiva deformação ou fluxo (γ), além de suas variações em relação ao tempo (OLIVEIRA et al., 2000).

Na indústria de petróleo, os conhecimentos acerca da reologia irão auxiliar na análise do comportamento de diversos tipos de fluidos empregados nas etapas de perfuração, produção, transporte e refino. Sendo assim, o estudo reológico é de fundamental importância, pois permite analisar, em termos de perfil de velocidade do fluido, a viscosidade e a tensão de cisalhamento (AHMAD, 2018)

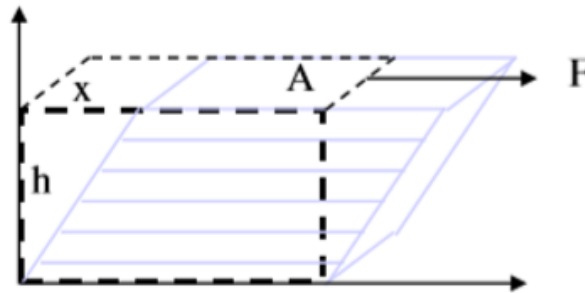
Vale ressaltar duas características básicas da deformação dos fluidos: o regime laminar e turbulento. No primeiro caso, o fluxo acontece em baixas velocidades, possui uma ordenação e a relação entre tensão e velocidade é função da viscosidade do fluido. Em contrapartida, no regime turbulento não há ordenação no escoamento do fluido e seu comportamento está atrelado a propriedades inerciais, de modo que as equações de fluxo são empíricas. Os estudos referentes à reologia de fluidos de perfuração consideram como pressuposto o regime laminar (DARLEY; GRAY, 1986).

3.7.3.1 Tensão de Cisalhamento (τ)

Segundo Machado (2002), tensão de cisalhamento (N/m^2 ou Pa) é a medida de força por unidade de área cisalhante necessária para manter o escoamento do fluido (Eq. 1). A resistência ao escoamento é que solicita esta tensão. Em outras palavras, a tensão de cisalhamento é gerada quando uma camada de fluido se move em relação às paredes planas, Fig.12.

$$\tau = (\text{força}) / (\text{área}) \quad (1)$$

Figura 12 - Representação gráfica do fluxo sob uma tensão cisalhante

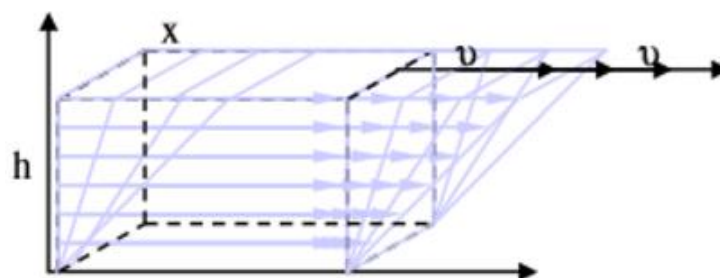


Fonte: MELO (2008)

3.7.3.2 Taxa de cisalhamento (γ)

A taxa de cisalhamento é a deformação, ou o movimento, a qual o material é submetido em resposta a uma tensão cisalhante (LUMMUS e AZAR, 1988; MACHADO, 2002) (Fig. 13).

Figura 13 - Representação gráfica da taxa de cisalhamento no fluxo



Fonte: MELO (2008)

Esta taxa é conhecida também como gradiente de velocidade entre as placas ou grau de deformação, conforme descrito pela Eq. 2.

$$\gamma = \frac{\Delta v}{\Delta y} = [s^{-1}] \quad (2)$$

Onde:

Δv : diferença de velocidade entre duas camadas de fluidos adjacentes;

Δy : distância entre elas.

3.7.3.3 Viscosidade

Viscosidade é o termo geral utilizado para definir a fricção interna gerada por um fluido quando uma força é aplicada para gerar um fluxo; quanto maior a resistência, maior será a viscosidade. Ela, no caso de fluidos ideais, também conhecidos como verdadeiros ou newtonianos, será uma constante de proporcionalidade relacionada à tensão e taxa de cisalhamento (LUMMUS; AZAR, 1988; MACHADO, 2002; SCHIROMA, 2012).

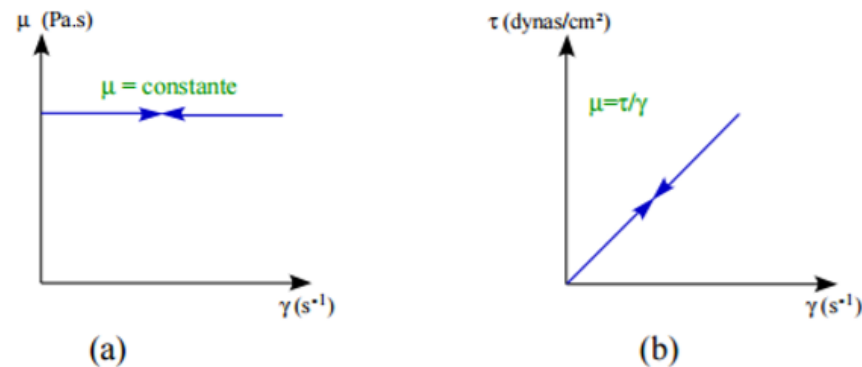
Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria descrevendo o comportamento de um fluxo de um líquido ideal. A viscosidade dinâmica absoluta (μ), em mPa.s, de fluidos newtonianos é expressa através da relação entre a tensão de cisalhamento (τ), em Pa, e a taxa de deformação (γ), em s⁻¹ (Eq. 3.):

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (3)$$

3.7.4 Fluidos newtonianos e não-newtonianos

Todos os fluidos que obedecem à equação de viscosimetria de Isaac Newton, como já fora mencionado, são fluidos newtonianos. Para um fluido ideal, a equação de viscosimetria representa uma linha reta com início na origem dos eixos, ou seja, a viscosidade seria constante e influenciada, somente, por temperatura e pressão; não pela taxa de cisalhamento (Fig.14). Os exemplos mais comuns de fluidos newtonianos são a água, o ar, o óleo, as soluções salinas, a glicerina, entre outros (MACHADO, 2002; CURBELO et al., 2019).

Figura 14 - Curvas de viscosidade (a) e de fluxo (b) de fluido newtoniano



Fonte: Schiroma (2012)

No entanto, a maioria dos fluidos utilizados na indústria petroquímica e nos demais processos tecnológicos apresenta uma correlação entre tensão e taxa de cisalhamento que difere da relação de proporcionalidade encontrada por Newton - ainda sob temperatura e pressão constantes e fluxo laminar (MACHADO, 2002); portanto, desviam-se do comportamento newtoniano (AHMAD et al., 2018; DU et al., 2018.).

A equação matemática $\tau \propto \gamma$ é conhecida como equação de fluxo, curva de fluxo ou curva de consistência. Uma curva de fluxo é, dessa forma, um registro gráfico que mostra como a tensão cisalhante varia em função da taxa cisalhante. Cada uma dessas curvas pode ser ajustada a modelos matemáticos específicos, que subdividem, por sua vez, os fluidos não-newtonianos em diversos grupos. Ainda, eles se subdividem em fluidos não-newtonianos independentes do tempo ou dependentes do tempo (DARLEY; GRAY, 1988; CAENN, 2017).

A temperatura pode influenciar no comportamento reológico de fluidos, de modo que em algumas temperaturas o fluido se comporte como newtoniano, mas em outras temperaturas se comporte como não newtoniano dependentes ou não do tempo. Carvalho et al. (2019), estudaram a reologia de sistemas microemulsionados nas temperaturas de 30 a 70°C e observaram que, a 30°C, o sistema foi considerado não newtoniano – ajustando-se a um modelo matemático específico, mas a partir de 40°C, ele comportou-se como newtoniano.

A viscosidade dos fluidos não newtonianos não é única (absoluta), mas varia com a taxa de cisalhamento e, por isso, é chamada de viscosidade aparente (μ_{ap}). Ela é medida em mPa.s como função de γ , em s^{-1} , e representa a viscosidade que o fluido

teria se fosse newtoniano, naquela condição de fluxo. Sempre que for citada, esta viscosidade deve vir acompanhada da taxa de cisalhamento correspondente (MACHADO, 2002).

$$\mu_{ap} = \tau/\gamma \quad (4)$$

Consoante Darley; Gray (1988), o efeito da viscosidade pode ser considerado pela composição de dois componentes: a viscosidade plástica, que corresponde à viscosidade de um fluido newtoniano, e a viscosidade estrutural, que representa a resistência ao cisalhamento causada pela tendência de as partículas construírem uma estrutura.

Alguns dos fluidos não newtonianos de interesse da indústria de petróleo são as dispersões de argila em água, as emulsões concentradas de óleo em água e água em óleo, as soluções de polímeros, os fluidos gelificados usados nas operações de perfuração e completação de poços, as pastas de cimento, e os petróleos e derivados muito viscosos, os asfaltos e as misturas asfálticas (MACHADO, 2002).

Para compreender o princípio do comportamento reológico nas dispersões de argila em água, pode-se pensar sobre o efeito da adição de partículas sobre a viscosidade de um líquido. As linhas de fluxo (Fig.12) encontrariam, neste caso, uma barreira ao escoamento do líquido - que deixa de se deslocar através de lâminas paralelas e passa a formar linhas de fluxo curvadas que contornam a partícula. Considerando que a viscosidade é uma medida da resistência que o fluido oferece ao escoamento, é razoável supor que a dificuldade imposta pelas partículas ao fluxo aumente a viscosidade do fluido (suspensão). (OLIVEIRA, 2000).

Outras barreiras maiores podem ser criadas pela presença de dispersantes em suspensões. Os dispersantes são adicionados ao meio líquido para se adsorverem à superfície de partículas de modo a impedir a formação de aglomerados. Isso acaba modificando as relações de $\tau \times \gamma$ de formas não padronizadas (OLIVEIRA, 2000).

3.7.5 Fluidos independentes do tempo

A classificação mais usual para fluidos não newtonianos independentes do tempo, segundo Oliveira (2000) e Machado (2002) é:

- a) Pseudoplástico;
- b) Dilatante;

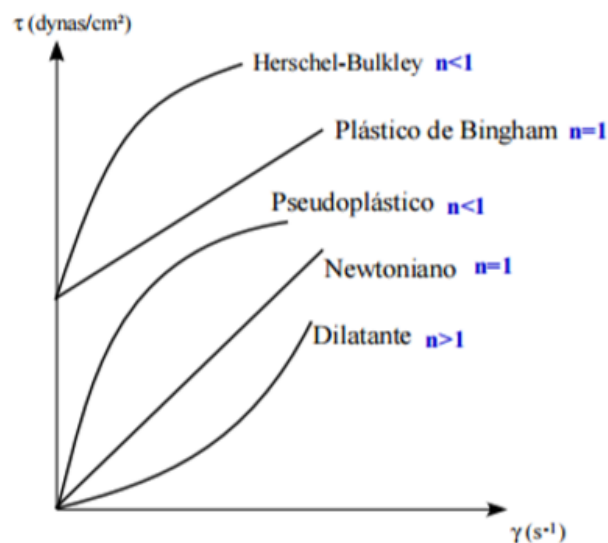
Esses dois grupos (a) e (b) são conhecidos como fluidos de potência (Power Law) ou Ostwald de Waale. O comportamento pseudoplástico ou dilatante será desencadeado pelos diferentes valores do índice de comportamento (n); este índice é uma medida de desvio de idealidade. Quando mais distante de um, mais longe do comportamento newtoniano ($n=1$).

Algumas das variações destes comportamentos podem originar dois outros tipos de comportamento, onde o fluido requer uma tensão mínima de escoamento para iniciar o fluxo (c) e (d). Outras classificações menos usuais ainda são conhecidas na literatura, conforme relatado por (CAVATORTA, 1987; MACHADO, 2002)

- c) newtoniano com tensão de escoamento (fluido de Bingham ou plástico ideal);
- d) pseudoplástico com tensão de escoamento (Herschel-Bulkley).

As curvas de fluxo comuns aos modelos mencionados e sua relação com o índice de comportamento (n) estão representadas na Fig. 15.

Figura 15 - Curvas de fluxo de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento



Fonte: Shiroma (2012)

3.7.5.1 Fluidos de Potência

Os fluidos de potência, representados pelo modelo “Power Law” ou Ostwald de Waale, podem ser pseudoplásticos ou dilatantes. Para casos em que “ n ”, na função de potência (Tabela 2), assume valores menores que um e maiores que zero, tem-se

fluidos pseudoplásticos; para casos em que “n” assume valores maiores que um, os fluidos são chamados de dilatantes. (BOURGOYNE et al., 1991).

O comportamento pseudoplástico é verificado quando a viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento. Na prática, fluidos que “afinam” quando a vazão aumenta são denominados pseudoplásticos. Esse comportamento é observado em grande parte das lamas de perfuração e dos sistemas emulsionados ou poliméricos presentes na indústria do petróleo (ANOOP, 2019).

Oliveira (2000); Machado (2002) explicam a existência desse “afinamento” de forma complementar. Segundo Oliveira (2000), considerando o modelo de “esferas rígidas”, em que o choque entre as partículas é perfeitamente elástico, o comportamento pseudoplástico é observado para taxas de cisalhamento intermediárias, como resultado da competição entre o movimento browniano (predominante em baixas taxas) e o ordenamento das forças hidrodinâmicas (predominante em taxas elevadas).

O efeito randômico do movimento browniano é influenciado pelo tamanho de partículas (aumenta quanto menor for o diâmetro), por isso, considera-se que a distribuição granulométrica apresenta um relevante efeito no comportamento pseudoplástico de suspensões, conforme estudado por Tadros (1986).

O ordenamento das forças hidrodinâmicas, por sua vez, é melhor esclarecido por Machado (2002). Ele diz que, com o aumento da taxa de cisalhamento, as partículas alinham-se em direção ao fluxo. Este alinhamento de partículas ou moléculas facilitam o deslizamento em fluxo, reduzindo a viscosidade.

Quando as partículas são esféricas, é razoável entender que elas podem se deformar e ter seu diâmetro alterado em certa direção, facilitando o escoamento. Por outro lado, a manifestação do “afinamento” é, usualmente, reversível; teoricamente, as partículas retornam ao estado natural de interação não orientada em relação à força de cisalhamento e readquirem sua forma esférica (MACHADO, 2002).

3.7.5.2 Modelos matemáticos - Herschel-Bulkley

Fluidos correspondentes ao modelo de Herschel-Bulkley são conhecidos como fluidos de potência com limite de escoamento, fluidos de potência modificados ou fluidos plásticos. O modelo de Herschel-Bulkley é representado pela Eq. 5. Dentre os

modelos usuais, este é considerado o mais completo, pois engloba três parâmetros (MACHADO, 2002; MSADOK et al 2020; MERAD et al, 2020):

τ_0 : limite de escoamento real, Pa;

K: índice de consistência, que indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento, (Pa.s)ⁿ;

n: índice de comportamento, que indica o afastamento do fluido do modelo newtoniano.

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

Os fluidos que se enquadram nesse modelo, segundo Machado (2002), são dispersões que em repouso podem formar uma rede estruturada interpartículas ou intermoléculas, devido a forças de atração polares e/ou forças de van der Waals. Estas forças restringem a mudança posicional de um elemento de volume e confere ao sistema uma estrutura semissólida de alta viscosidade.

Quando a força externa aplicada sobre o sistema é inferior à força equivalente que forma a rede, então ocorre apenas uma deformação elástica no sistema. Somente em casos em que a força externa é maior que a força da rede é que esta se desfaz e provoca uma mudança de posição irreversível em um elemento de volume. A tensão que ultrapassa este ponto é denominada de limite de escoamento real (τ_0) (MACHADO, 2002).

O comportamento de fluxo de um fluido é definido pelos parâmetros reológicos e são determinados por um modelo matemático particular. A tabela 2 resume as equações dos principais modelos matemáticos de fluidos não newtonianos independentes do tempo.

Tabela 2 - Modelos matemáticos de fluidos não-newtonianos independentes do tempo

Modelo	Equação	Parâmetros
Newton	$\tau = \mu\dot{\gamma}$	Viscosidade dinâmica absoluta
Bingham	$\tau = \mu_p\dot{\gamma} + \tau_L$	Viscosidade plástica e τ_L
Ostwald	$\tau = K\dot{\gamma}^n$	K e n
Herschell-Buckley	$\tau = K\dot{\gamma}^n + \tau_0$	K, n, τ_0
Robertson-Stiff	$\tau = a(\dot{\gamma} + \dot{\gamma}_0)^b$	a, b, $\dot{\gamma}_0$ (a e b são constantes)
Casson	$\tau^{1/2} = (\mu_\infty\dot{\gamma})^{1/2} + \tau_0^{1/2}$	μ_∞ e τ_0

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

O modelo de Robertson-Stiff, se comparado ao de Herschell-Buckley, apresenta como vantagem a produção de equações diferenciais de soluções possíveis e simples para cálculos de mecânica dos fluidos. Por outro lado, possui a grande desvantagem de utilizar parâmetros reológicos que não possuem significado físico familiar. Alguns trabalhos realizados na ampla área de reologia de fluidos de perfuração foram descritos abaixo.

Ahmad et al. (2018), estudaram o comportamento reológico de fluidos aquosos adivados com polímeros. Os dados foram ajustados ao modelo de Herschell-Buckley para temperaturas de 25°C e 75°C, obtendo-se os três parâmetros. Eles observaram que os valores de “n” a 25 ° C e 85 ° C foram menores que 1, diminuindo com o aumento da temperatura. O índice “K”, por sua vez, aumentou com o aumento da temperatura. Além disso, o aumento da temperatura aumentou a força do gel para todas as dispersões de bentonita/polímeros.

Du et al. (2018), avaliaram o efeito provocado pela presença de cascalhos na reologia de fluidos, visto este ser um problema real durante a perfuração. As propriedades reológicas dos fluidos de perfuração contendo diferentes tamanhos de partículas e quantidades de cascalhos foram medidas. Os resultados mostraram que as curvas de fluxo puderam ser bem representadas pelo modelo Herschel-Bulkley. O índice “K” aumentou com o aumento da quantidade de cascalhos e com a redução de diâmetro deles. Enquanto isso, o índice “n” diminuiu com o aumento da quantidade de cascalhos e com a diminuição da granulometria.

Vajargah; Van Oort (2015), fizeram uma crítica às medições que são realizadas em pressão atmosférica e temperatura padronizada, visto não serem representativas das condições reais. Os autores propuseram um novo método para determinar parâmetros reológicos de lama em tempo real usando dados do sensor de um “sensor de fundo”. O poço em si foi substituído por um viscosímetro de tubo grande, com pressão aferidas ao longo de seu comprimento utilizando múltiplos sensores colocados em posições estratégicas no coluna de perfuração.

A perda de pressão por fricção foi registrada em várias vazões, e os parâmetros associados ao modelo Herschel-Bulkley, que descreve com maior precisão a maioria dos fluidos de perfuração, foram obtidos derivadamente. Além disso, as características do fluido dependentes do tempo, como a força do gel, também puderam ser quantificadas pelo método proposto pelos autores. Lamas sintéticas foram usadas para validar a aplicabilidade do novo método no campo; as validações

mostraram que o método pode ser aplicado com sucesso quando os dados de pressão ao longo poço estão disponíveis.

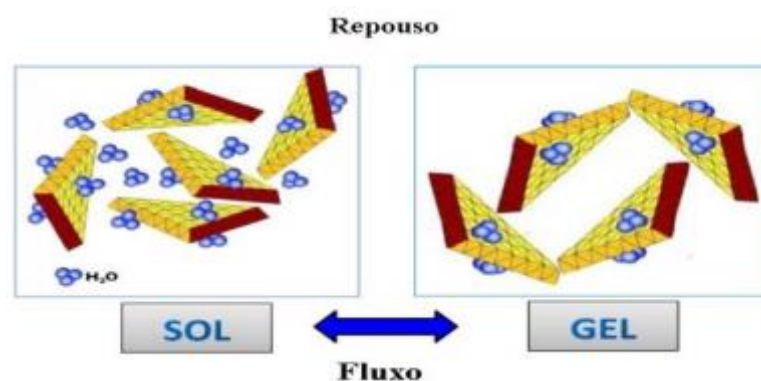
Embora a crítica e os estudos de Vajargah; Van Oort (2015), sejam relevantes, os ensaios realizados atualmente, em campo, para verificação da qualidade dos fluidos utilizados são bastante simples – seguindo os métodos de medição com viscosímetro Fann 35 A da norma internacional (API Spec 13B-1) ou nacional (EP-1EP-00011-A).

3.7.6 Fluidos dependentes do tempo

É conhecido que existem fluidos que apresentam variações da tensão cisalhante e, por conseguinte, da viscosidade com o tempo para uma mesma taxa de cisalhamento. De acordo com a Mecânica dos Fluidos, os fluidos dependentes do tempo são classificados como tixotrópicos ou reopéticos (MACHADO, 2002; CAENN, 2017).

O primeiro a estudar o fenômeno da tixotropia foi Freundlich em 1935. Ele relatava que se a força do gel de uma lama fosse medida imediatamente após ter sido cisalhada, e repetidamente após períodos cada vez mais longos de repouso, os valores obtidos seriam aumentados a uma taxa decrescente até que um valor máximo fosse atingido. Este comportamento é uma manifestação do fenômeno da tixotropia, definido por Freundlich (1935), como uma transformação isotérmica reversível de um sol coloidal em um gel (Fig 16). A definição original de Freudlich (1935) acerca da tixotropia foi estendida para mudanças isotérmicas reversíveis da viscosidade com o tempo a taxas constantes de cisalhamento (GOODEVE, 1939).

Figura 16 - Representação esquemática do fenômeno da tixotropia.



Fonte: AMORIM (2003)

A geração de uma estrutura tridimensional, denominada gel, suportada por ligações iônicas e pontes de hidrogênio, é a responsável pela elevação da viscosidade do fluido tixotrópico em repouso ou baixas taxas de cisalhamento. Tal estrutura pode, todavia, ser rompida (MACHADO, 2002). Azzar; Lummus (1986) trata o processo de gelificação como uma “estrutura interna que acumula força”.

No caso das lamas de perfuração, o fenômeno é causado pelas folhas de argila que se arranjam lentamente em posições de energia livre mínima para satisfazer as cargas superficiais da superfície electrostática. Após um período de repouso, uma lama tixotrópica não fluirá a menos que a tensão aplicada seja maior que a força da estrutura do gel. Em outras palavras, a força do gel se torna o limite de escoamento do fluido (DARLEY; GRAY, 1988; RAMSEY, 2019).

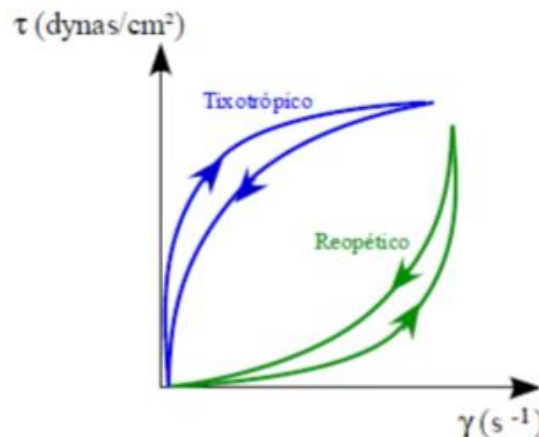
Como os fluidos tixotrópicos são, naturalmente, submetidos a uma taxa de cisalhamento constante, sua estrutura de gel se decompõe em um curto período de tempo e, portanto, as equações da lei de potência (ou lei de potência com limite de escoamento) podem ser utilizadas para aproximar seu comportamento de fluxo após a estrutura do gel ter sido dissipada (AZZAR; LUMMUS, 1986).

O valor de escoamento (limite de escoamento) de um fluido tixotrópico é obtido, em aproximação, extrapolando a porção em linha reta da curva de $\tau \times \gamma$ para o ponto de interseção com o eixo de tensão de cisalhamento. A viscosidade plástica de um fluido tixotrópico, por sua vez, é definida como a inclinação da porção em linha reta da curva $\tau \times \gamma$ (AZZAR; LUMMUS, 1986).

Por fim, Machado (2002), traz uma definição mais pragmática e diz que no caso da tixotropia, há uma diminuição da viscosidade aparente com o tempo de aplicação de uma certa taxa de cisalhamento; em contrapartida, no caso da reopetia (ou tixotropia negativa), a tensão cisalhante ou viscosidade aumentam com o passar do tempo para uma mesma taxa. A tixotropia é bastante comum em fluidos de perfuração, mas a reopetia não.

As curvas de fluxo de tixotropia e reopetia para fluidos não newtonianos estão representadas na Fig. 17. A área entre estas duas curvas é representa algo conhecido como histerese e define a magnitude da tixotropia do fluido. Se as curvas forem coincidentes a tixotropia é nula e o fluido é dito não-tixotrópico (MACHADO, 2002).

Figura 17 - Curva de escoamento de fluidos com propriedades dependentes do tempo



Fonte: Adaptado de SKELLAND (1967)

Os primeiros a investigar o efeito da tixotropia em fluidos argilosos foram Jones; Babson em 1935. Eles observaram a mudança no torque com o passar do tempo, quando as lamas tixotrópicas eram rotacionadas em taxa constante. As curvas mostraram que quando certa lama “gelatinosa” foi submetida a rotação de 189 rpm, o torque diminuiu acentuadamente durante os primeiros 15 minutos e diminuiu gradualmente até que o equilíbrio fosse atingido após cerca de uma hora.

Silva (2016), por sua vez, avaliou o comportamento de propriedades reológicas dependentes do tempo através de curvas de fluxo. Os resultados da tese mostraram que há comportamento tixotrópico, pois as curvas de “ida e de volta” não se coincidem, indicando presença de histerese. As curvas de fluxo dos fluidos aquosos foram obtidos no reômetro Brookfield e as do fluido não aquosos foram obtidas no viscosímetro Fann 35 A.

Existem outras formas, porém, para avaliar a presença de comportamento tixotrópico ou reopético de lamas argilosas, como por exemplo a observação das forças géis inicial e final (AZAR; LUMMUS, 1986; DARLEY; GRAY, 1988; AHMAD et al., 2018) e cálculo do parâmetro “hole cleaning efficiency”, sendo este último a medida da capacidade que um fluido tem de suspender e transportar os cascalhos provenientes da perfuração (MAGZOUB et al., 2017 ; BOYOU et al., 2019). Magzoub et al. (2017), por sua vez, propuseram um modelo matemático que relaciona o valor da tensão de limite de escoamento com a eficiência da limpeza do poço (HCE).

Encerra-se aqui a revisão bibliográfica. Foi realizado um estudo extenso da literatura clássica, bem como de artigos científicos com conceito satisfatório ou alto,

em especial dos últimos 5 anos, a fim de esclarecer e fundamentar as discussões dos resultados obtidos neste projeto de Mestrado.

A revisão inicia-se com a matéria-prima principal dos fluidos de perfuração aquosos: a argila bentonita. É discutido sobre sua estrutura, a capacidade de troca de cátions, suas propriedades mediante contato com a água (sistema argila-água) e também os efeitos dos tratamentos de purificação e ativação em suas propriedades reológicas, como viscosidade, força gel, volume de filtrado e tixotropia.

Avançando no entendimento do sistema argila-água, chega-se ao conceito de fluidos de perfuração. Neste ponto, são discutidos temas como as vantagens e desvantagens de fluidos aquosos e oleosos, bem como a importância dos aditivos de fluidos de perfuração e suas principais funções.

A glicerina é apresentada como um aditivo inovador, paralelamente ao uso de polímeros, que apresenta, supostamente, propriedades viscosificantes, redutoras de filtrado e de estabilização térmica. Seu uso é dito inovador, pois, conforme os trabalhos discutidos nas seções anteriores, pouco se conhece sobre o potencial de seu uso em fluidos aquosos.

Por fim, uma descrição mais profunda foi apresentada sobre a ciência da reologia, uma vez que é importante compreender o comportamento das lamas de perfuração por meio das curvas de fluxo e demais parâmetros reológicos. Além disso, foram apresentados modelos matemáticos (sendo o modelo de Herschell-Buckley o mais completo), na intenção de possibilitar um entendimento mais profundo dos fluidos ao longo de uma operação de perfuração de poços.

Todos os artigos científicos supracitados corroboram com a ideia de que o estudo sugerido pela presente dissertação é importante. Inseridos na tentativa de obtenção do melhor fluido glicerinado possível, estão os estudos complementares, como: a purificação da bentonita; a aditivação com Na_2CO_3 e o tratamento térmico. Esses estudos, apesar de complementares, constituem parte essencial do projeto, pois não foram encontrados, até hoje, na literatura, trabalhos que avaliassem todas essas etapas em conjunto com o uso da glicerina.

Por isso, justifica-se a intenção deste plano em estudar, detalhadamente, cada etapa de preparação do fluido e a forma como elas influenciam nas propriedades reológicas, desde a purificação das argilas bentoníticas até a adição da glicerina em diferentes proporções, para que seja possível desenvolver metodologia própria de formulação de fluidos para aplicação em poços rasos de perfuração.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa foram:

- (i) Argila bentonítica do tipo verde lodo: bentonita natural, não sódica, policatiônica, do beneficiador Bentonit União Nordeste (BUN), proveniente do município de Boa Vista, PB;
- (ii) Carbonato de sódio P.A. (Na_2CO_3) P.M.: 105,99 g/mol – Pureza: 99,0%;
- (iii) Glicerol bi-destilado, adquirido na Casa dos Químicos Comércio de Produtos/ Aparecida, SP – Pureza: 99,82%.

4.2 MÉTODOS

Foram realizadas, neste projeto, três etapas (1-3), em sequência, a fim de obter, ao final da última etapa, um fluido adequado para a perfuração de poços a partir de metodologia própria. Cada etapa possui parâmetros específicos de análise, que possibilitarão avaliar sua eficiência e relevância na formulação do fluido proposto.

4.2.1 Etapa 1: Purificação de argila bentonítica

A purificação da argila bruta se deu através de quatro etapas, uma seguida da outra. Os valores das variáveis operacionais foram determinados através de extenso estudo, anterior a esta dissertação, por meio de planejamento fatorial.

Tabela 3 - Etapas de purificação e variáveis operacionais

Etapas de purificação e variáveis operacionais	
Agitação (a)	18.000 rpm, 5 minutos
Banho ultrassônico (b)	20 KHz, 20 minutos
Centrifugação (c)	700 rpm, 1 minuto
Remoção magnética (d)	Ímãs de neodímio, 360 rpm, 10 horas

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Para a purificação, primeiramente, 30 g (6%) de argila bentonita do tipo verde lodo foram adicionadas a 500 mL de água destilada. O sistema foi agitado em um agitador da marca Marconi modelo MA147 a, aproximadamente, 18.000 rpm por 20 minutos e, então, mantido em repouso por 24h para completar a hidratação.

Após 24h de repouso, a dispersão foi novamente agitada por 5 minutos e submetida a banho ultrassônico por 20 minutos a uma frequência de 20KHz, em lavadora ultrassônica ECO-SONICS. Em seguida, o sistema foi centrifugado a 700 rpm, por 1 min em centrífuga da marca SP Labor e, por fim, a dispersão foi levada a um agitador (360 rpm, 10h) para ter os óxidos de ferro e ferro removidos com o auxílio de pequenos ímãs incorporados ao tambor (os ímãs eram retirados, em média, a cada duas horas para limpeza das impurezas aderidas e, depois, eram recolocados no tambor). O tempo para a remoção de ferro deve ser suficiente para que não se observe a aderência de impurezas no ímã. No caso deste trabalho, 10h foram o suficiente para o volume utilizado (2 bateladas de 20L cada).

Este processo de purificação (etapas a-d) se repetiu até ser alcançado um total de 40L de dispersão argilosa purificada e, então, foi feita a secagem em spray dryer LM SD 5.0 da Labmaq do Brasil, nas seguintes condições: injeção de ar comprimido em 35L/min, temperatura de saída em 60°C, vazão do soprador em 2,9 m³/min e vazão da bomba controlada em 5 L/h. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.2.1.1 Caracterização das Argilas

As argilas bruta e purificada foram caracterizadas física, química e mineralogicamente por meio das técnicas análise granulométrica (AG), difração de raios X (DRX), composição química por fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica diferencial (DTA), termogravimétrica (TG) e capacidade de troca de cátions (CTC).

(a) Análise granulométrica por difração a laser:

A análise granulométrica (AG) das argilas bruta e purificada foi realizada em granulômetro a laser da marca Cilas, modelo 1090-LD, em laboratório (LSR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Os pós de argila foram dispersos, durante 1 min, na cuba do equipamento com água destilada sob agitação mecânica e

bombeamento peristáltico contínuo em modo úmido até atingir 15% de obscuração. Após isto, o dispersor ultrassônico foi desligado e foram coletados os dados durante 1 min ainda sob agitação mecânica e bombeamento peristáltico contínuo. A distribuição do tamanho das partículas é obtida através da comparação das diferentes intensidades de luz nos diferentes ângulos.

b) Difração de raios-X:

Os ensaios de DRX foram realizados na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) em difratômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000. Foi utilizado tubo de radiação CuK α (comprimento de onda igual a 1,5418 Å), fendas 1, 1 e 0,2, tensão de 40 KV e corrente de 30 mA, na faixa de $2\theta = 5^\circ$ a $2\theta = 60^\circ$, velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$ e modo contínuo com *step* de $0,02^\circ$. A identificação das fases foi realizada pelo programa *X'pert HighScore Plus 3.0* e PDF2 do *software*.

c) Fluorescência de raios-X:

A técnica de fluorescência de raios X é não destrutiva e permite mapear a composição química das amostras com a composição de cada um de seus óxidos. Utilizou-se para a análise um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva da marca Shimadzu, modelo EDX-720, do Laboratório da Universidade Federal de Campina Grande. As amostras, em forma de pastilhas, foram secas em estufa por 24h para a realização do ensaio.

d) Microscopia eletrônica de varredura:

Este ensaio foi realizado no laboratório LSR da Universidade Federal da Paraíba em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zass, modelo LEO 1430. As amostras foram, inicialmente, dispersas em álcool isopropílico e dispostas sobre o suporte. Em seguida, secas e metalizadas com fina camada de ouro (24 nm), a uma corrente de 25 mA durante 3 minutos, para análise morfológica.

e) Análise térmica diferencial e termogravimétrica:

As argilas passaram por análise térmica diferencial e termogravimétrica, a fim de se observar os eventos térmicos e perdas de massa. Este ensaio foi realizado em equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60, no laboratório LSR da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). As condições utilizadas foram: taxa de aquecimento de $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ (de temperatura ambiente até 1000°C) e ar sintético com vazão de 50 mL/min.

f) Capacidade de troca de cátions:

A capacidade de troca de cátions das argilas bruta (passada em peneira ABNT nº 200 - 0,074 mm) e purificada foram determinadas pelo método de adsorção do azul de metileno, descrito por Ferreira et al (1972). O ensaio foi realizado no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) da Universidade Federal da Paraíba.

Quinhentos miligramas de argila foram adicionados a 300 mL de água destilada sob agitação constante, com auxílio de agitador magnético. O pH da solução foi ajustado, inicialmente, por solução de 1N Na₂CO₃ (até pH = 9) e, após 5 min sob agitação, por solução de 1N HCl (até pH = 3,5). Neste pH supõe-se que todo o azul de metileno esteja na forma monomolecular e apresente os melhores resultados.

Após ajuste do pH, foi realizada titulação com solução 0,01N de azul de metileno. Eram adicionados 2 mL do titulante a cada 5 min e coletadas, a cada intervalo, uma gota da suspensão com auxílio de pipeta de Pasteur; a gota era depositada em papel filtro Whatman nº 50. Quando foi observado caráter distinto do líquido azul absorvido no papel, passou a ser adicionado 1mL do titulante a cada 15 min, até ser observado um círculo azul em volta da gota - sendo este o ponto da virada. Assim, a partir do volume adicionado da solução, foi possível calcular a CTC, como mostra a Eq. 6.

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{\text{massa da amostra seca (g)}} \quad (6)$$

Onde:

CTC = capacidade de troca catiônica da amostra

V = volume gasto (mL)

C = concentração do azul de metileno (0,01N)

Massa da amostra seca = 0,5g

4.2.2 Etapa 2: Aditivção com Na₂CO₃ em diferentes concentrações (mEq) e temperaturas de envelhecimento

Foram preparadas as dispersões de argila verde lodo purificada na concentração mássica de 4,86%, segundo a norma internacional (API 13B-1). A água

destilada foi previamente aquecida a 80 °C para facilitar a troca catiônica (FERREIRA et al., 2013).

As dispersões de argila e água a 80°C foram agitadas em agitador da marca Marconi, modelo MA147 durante 20 minutos. Após os primeiros 5 minutos, porém, a agitação foi rapidamente interrompida para a adição da solução de Na₂CO₃ em diferentes proporções: 50, 75, 100 e 125 mEq/100g de argila seca; a concentração do carbonato de sódio era de 0,2 g/mL. Um grupo de quatro dispersões permaneceram em recipiente fechado a temperatura ambiente (25°C) por 24 horas, enquanto outro grupo de 12 dispersões seguiu para envelhecimento em estufa durante 24h nas temperaturas de 40, 60 e 80°C, conforme esclarecido pela Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de envelhecimento após aditivação com Na₂CO₃

mEq/100g	Temperatura variável e tempo fixo de 24 horas			
50	25°C	40°C	60°C	80°C
75	25°C	40°C	60°C	80°C
100	25°C	40°C	60°C	80°C
125	25°C	40°C	60°C	80°C

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Para avaliar a melhor condição de ativação/envelhecimento foram realizados ensaios reológicos no Viscosímetro Fann 35 A para obtenção dos valores de viscosidade plástica e aparente (VA e VP), bem como ensaios de filtração para análise do volume de filtrado (VF), conforme descrito nas seções (4.3 e 4.4). A condição escolhida nesta etapa (2) foi fixada e utilizada no preparo de todas dispersões seguintes. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.2.3 Etapa 3: Adição de glicerina em diferentes proporções

Foram preparadas seis dispersões nas seguintes proporções mássicas de glicerol e água: 0:100, 10:90, 20:80, 30:70; 40:60 e 50/50. Adicionou-se, inicialmente, 29,19g de argila purificada à água destilada (volume desejado a depender da proporção) previamente aquecida a 80°C, agitando por 5 min a 18.000 rpm em

agitador da marca Marconi, modelo MA147. Em seguida, as dispersões foram aditivadas com solução de Na_2CO_3 (na condição escolhida da etapa 2 – descrita anteriormente) e agitadas por mais 15 minutos.

Por último, a glicerina foi adicionada na proporção correta e o sistema agitado por 20 min a 18.000 rpm, com pausas de 10 em 10 min para verificar a homogeneização da lama (o volume total de glicerina e água somados será sempre igual a 600 mL, de modo que os 29,19 g de argila correspondam a 4,86%, seguindo a norma API 13B-1). O tempo de agitação após a adição da glicerina não é estabelecido por norma e foi escolhido pela autora. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Para avaliar o efeito da adição de glicerina, foi realizado o ensaio reológico completo do fluido, bem como medidas de volume de filtrado, forças géis, tixotropia e pH (descritos nas seções 4.3 e 4.4).

4.3 ESTUDO REOLÓGICO DAS DISPERSÕES

Os ensaios reológicos foram realizados de acordo com a norma API Spec 13-B-1 (2003), determinada pelo *American Petroleum Institute*. As medições dos valores de tensão e deformação foram obtidas a partir do viscosímetro Fann 35A; para isso, os fluidos foram mantidos em repouso por 24 horas após seu preparo e agitados por 5 minutos a uma velocidade de 18.000 rpm antes de ser despejado no copo do viscosímetro. A temperatura dos fluidos foram aferidas no momento da medição, de modo a garantir que variassem em torno da temperatura de 25°C.

As medições foram realizadas nas velocidades de 3, 6, 100, 200, 300 e 600 rpm. Tais rotações, por sua vez, correspondem às taxas de cisalhamento de 5,1, 10,21, 170,3, 340,6, 510,9 e 1021,8 s^{-1} . Essa conversão é importante para obtenção das curvas de fluxo.

As leituras obtidas e suas respectivas condições de tempo e rotação estão especificadas abaixo:

- (i) Liga-se o viscosímetro a 600 rpm e, após estabilização do ponteiro, registra-se o valor correspondente ao θ_{600} ;
- (ii) Altera-se a velocidade de rotação para 300 rpm e, após estabilização do ponteiro, registra-se o valor de θ_{300} ;

(iii) Reduz-se a velocidade de rotação para 200 rpm e, após a estabilização do ponteiro do viscosímetro, registra-se o valor de θ_{200} ;

O mesmo procedimento foi realizado para as velocidades de 100, 6 e 3 rpm, registrando, então, os valores de θ_{100} , θ_6 e θ_3 , respectivamente. Com os dados acima, foram obtidos os valores das viscosidades aparente (VA, em mPa.s ou cP), dividindo-se θ_{600} por 2, das viscosidades plásticas (VP, em mPa.s ou cP), subtraindo θ_{600} de θ_{300} e dos limites de escoamento (τ_0) dos fluidos, através da operação $\theta_{300} - VP$.

Além disso, foi possível gerar as curvas de fluxo ($\tau \times \dot{\gamma}$) e, através do ajuste ao modelo de Herschell-Buckley, obter os parâmetros de limite de escoamento (τ_0), índice de fluxo (n) e índice de consistência (K). Esses parâmetros podem também ser obtidos por equações aproximadas descritas em (MACHADO, 2002; SCHIROMA, 2012). Nesta pesquisa, as curvas de fluxo foram obtidas pelo software Origin Pro 8.0 através do modelo de potência ajustado ao modelo Herschell-Buckley. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Para entender melhor o comportamento tixotrópico dos fluidos, foram medidos os valores das forças gel inicial e final, seguindo os passos abaixo (norma API Spec 13-B-1, 2003):

- a) Liga-se o viscosímetro na velocidade de 600 rpm durante 10 segundos;
 - b) O fluido fica em repouso durante 10 segundos
 - c) Altera-se a velocidade para 3 rpm e mede-se o maior ângulo de deflexão; este será o valor de G_0 (gel inicial);
 - d) Em seguida, retorna à velocidade de 600 rpm, rotacionando por 10 segundos;
 - e) O fluido fica em repouso durante 10 minutos;
- Altera-se a velocidade para 3 rpm e mede-se o maior ângulo de deflexão; este será o valor de G_f (gel final);

Os valores da força gel inicial e final são obtidos Pascal ou lb/100ft². Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.4 FILTRAÇÃO

A medição do comportamento de filtração é fundamental para o controle e tratamento do fluido de perfuração. Essas características são afetadas pelos tipos e quantidades de sólidos no fluido e suas interações físicas e químicas que, por sua vez, são afetadas pela temperatura e pressão. Portanto, os testes são conduzidos a baixa pressão / baixa temperatura ou alta pressão / alta temperatura, e cada um requer equipamentos e técnicas diferentes (API Spec 13-B-1, 2003).

Por motivo de infraestrutura, apenas os testes a baixa pressão / baixa temperatura foram realizados. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

O ensaio foi realizado em um filtro prensa, contendo uma folha de papel de filtro Whatman nº 50. O volume de filtrado (VF, em mL), foi registrado ao final do período de 30 minutos, após a aplicação de 690 ± 35 kPa (100 ± 5 psi) de pressão (mantida constante). A lama analisada deve ser colocada na célula de filtração até que fique a 1,5 cm do topo aproximadamente. A temperatura dos fluidos foram aferidas, de modo a garantir que variassem em torno da temperatura de 25°C.

Para um melhor entendimento do processo de filtragem e formação de torta, ensaios complementares sugeridos pela norma internacional (API Spec 13B-1) foram realizados. Coletou-se, em proveta, o volume de filtrado nos intervalos de tempo de 1; 5; 7,5; 15 e 30 minutos. Posteriormente, foram plotados gráficos de volume acumulado (m^3) *versus* a tempo (min) para obtenção da taxa de filtração, a fim de avaliar o efeito da adição de glicerina na compactação da torta. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.5 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (PH)

Ajustes no pH são fundamentais para o controle do fluido de perfuração. As interações entre as partículas de argila, a solubilidade de contaminantes e a eficácia dos aditivos são todos dependentes de pH, assim como é o controle dos processos de corrosão API Spec 13B-1. Dessa forma, garantir que o pH esteja entre os valores estelecidos pela norma é fundamental. As medidas de pH foram registradas em

pHmetros digital e a temperatura dos fluidos foram aferidas, de modo a garantir que variassem em torno da temperatura de 25°C.

4.6 TESTE TUKEY

Para avaliar se as diferenças entre os tratamentos realizados ao longo das etapas são significados ou não, foi realizada análise estatística por meio do Teste Tukey (*teste post hoc* ou *a posteriori*).

O teste de Tukey permite testar qualquer contraste, sempre, entre duas médias de tratamentos, ou seja, ele consiste em comparações de pares para todas as diferentes combinações de grupos testados, baseando-se na diferença mínima significativa. Esse teste é recomendado quando os tamanhos das amostras são iguais e se tem certeza, ou quase certeza, de que as variâncias populacionais são semelhantes (RUI, 2011).

A estatística do teste é dada da seguinte forma (Eq. 7):

$$HSD = q_{k,gl,\alpha} \sqrt{\frac{QMR}{r}} \quad (7)$$

Onde:

$q_{(k,gl,\alpha)}$: amplitude estudentizada, que se encontra na tabela de amplitude estudentizada q, ao nível de significância α , para k tratamentos e gl graus de liberdade do resíduo da ANOVA. Neste trabalho, foi utilizado nível de significância igual a 5%;

QMR: quadrado médio do resíduo da análise de variância;

r: número de repetições de cada um dos grupos.

5 RESULTADOS

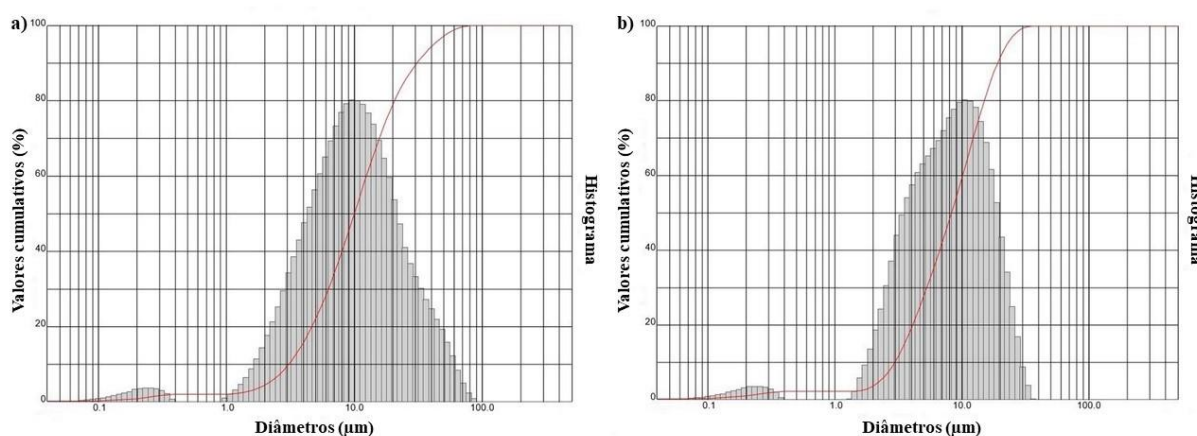
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

Amostras da argila verde-lodo bruta (peneirada em malha 200) e purificada passaram por ensaios de caracterização a fim de avaliar o efeito da purificação em suas propriedades físicas e mineralógicas.

5.1.1 Análise granulométrica

A Figura 18 (a) e (b) e a Tabela 5 apresentam os resultados para as análises granulométricas das argilas A e B.

Figura 18 - Análise granulométrica das argilas a) bruta e b) purificada



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Tabela 5 - Diâmetro das partículas das argilas

Argila	Diâmetro da partícula a 10% (µm)	Diâmetro da partícula a 50% (µm)	Diâmetro da partícula a 90% (µm)	Diâmetro médio das partículas (µm)
Bruta	3,07	9,99	30,86	14,01
Purificada	2,96	8,28	19,06	9,78

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Ao analisar a Figura 18, foi possível perceber que a distribuição de partículas, para ambas as amostras, é do tipo monomodal e apresenta boa simetria, podendo-se observar uma considerável redução do tamanho de partículas da amostra bruta (Fig. 18a) para a purificada (Fig. 18b).

Essa redução de tamanho de partículas é ratificada pelos valores apresentados na Tabela 5. Na amostra de argila bruta a 10%, tem-se um diâmetro de partícula de 3,07 μm , a 50% um diâmetro de 9,99 μm e a 90% um diâmetro de 30,86, sendo o diâmetro médio das partículas igual a 14,01 μm . Em contrapartida, os diâmetros de partículas para a argila purificada foi de 2,96 μm a 10%, 8,28 μm a 50% e 19,06 μm a 90%, sendo o diâmetro médio das partículas igual 9,78 μm .

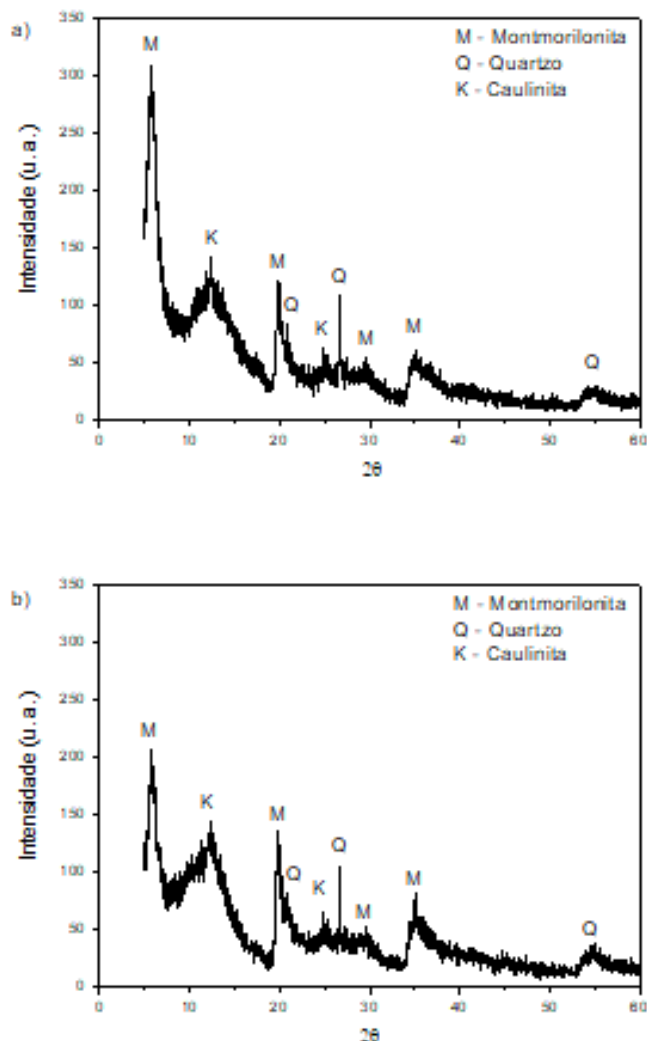
Ou seja, em todas as porcentagens cumulativas foram obtidos valores inferiores de diâmetro de partículas para a argila purificada – redução de diâmetro médio em torno de 30,19% – o que indica a eficiência do processo de purificação na diminuição do tamanho de partículas.

Conforme os valores obtidos, a argila verde-lodo purificada apresenta, em termos percentuais, diâmetro médio abaixo de 2 μm igual a 3,70%, o que corresponde à fração de montmorillonita. Esse valor está próximo ao obtido por Marques (2014); Brasileiro (2018); entretanto, está aquém do obtido por Gong et al. (2016). Conforme a literatura clássica e outros trabalhos já desenvolvidos, o tamanho de partícula médio da MMT está entre 0,1 e 2 μm (LAGALY; ZIESMER, 2003). Entretanto, vale salientar que, devido à fácil aglomeração, o que se afere no ensaio é normalmente o diâmetro de aglomerados e não o de partículas de MMT isoladas - isso pode justificar a baixa porcentagem de diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm (SOUZA SANTOS, 1989).

5.1.2 Difração de raios-X

A Figura 19 (a) e (b) apresenta os difratogramas de raios X para as amostras argilosas A e B.

Figura 19 - Difratogramas das argilas a) bruta e b) purificada



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Por meio dos difratogramas obtidos, foi possível constatar a presença predominante de argilomineral do grupo esmectita, mais precisamente da montmorilonita, e do mineral acessório quartzo, a partir de análise qualitativa utilizando as cartas cristalográficas de nº 00-029-1497 e nº 01-085-0335, respectivamente.

Para a argila bruta (Figura 19a), os picos referentes a montmorilonita foram identificados pelas distâncias interplanares de 15,52 Å ($2\theta = 5,69^\circ$), 7,49 Å ($2\theta = 11,79^\circ$), 4,47 Å ($2\theta = 19,85^\circ$) e 2,57 Å ($2\theta = 34,83^\circ$), já os picos relativos ao quartzo foram caracterizados pelas distâncias interplanares de 4,25 Å ($2\theta = 20,90^\circ$), 3,34 Å ($2\theta = 26,67^\circ$) e 1,67 Å ($2\theta = 54,80^\circ$). Para a argila purificada (Figura 19b), os picos relacionados a montmorilonita possuem distâncias interplanares de 15,13 Å ($2\theta =$

5,84°, 7,16 Å ($2\theta = 12,34^\circ$), 4,49 Å ($2\theta = 19,73^\circ$), 3,58 Å ($2\theta = 24,82^\circ$) e 2,56 Å ($2\theta = 35,00^\circ$), já os picos referentes ao quartzo têm distâncias interplanares de 4,26 Å ($2\theta = 20,84^\circ$), 3,34 Å ($2\theta = 26,63^\circ$) e 1,67 Å ($2\theta = 54,76^\circ$).

Os difratogramas obtidos são compatíveis com o esperado para uma argila bentonítica, o que pode ser corroborado pelos resultados de Brasileiro (2018), que avaliou a composição mineralógica das argilas verde-lodo bruta e purificada, e Silva (2016), que apresentou o difratograma para argila verde-lodo peneirada em malha nº 200. Por outro lado, Thuc et al. (2010); Gong et al. (2016), conseguiram observar melhor a redução do pico de quartzo após algumas etapas da purificação diferentes, em algum grau, das aqui apresentadas.

5.1.3 Fluorescência de Raios-X

Na Tabela 6 estão presentes os resultados de composição química para as argilas bruta (#200) e purificada, respectivamente, obtidos por fluorescência de raios X.

Tabela 6 - Percentual de óxidos das argilas

Argila	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MgO %	CaO %	K ₂ O %	TiO ₂ %	Outros óxidos %	PF %
Bruta	48,73	21,04	9,92	3,23	1,42	1,22	1,06	0,48	12,9
Purificada	48,68	20,92	9,47	3,32	1,24	1,25	1,18	0,24	13,7

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Inicialmente, foi possível aferir que a purificação, embora produza efeitos consideráveis em diversas propriedades, como foi e ainda será discutido ao longo deste texto, não influenciou consideravelmente a composição química da argila verde-lodo.

Nota-se que para as duas amostras se tem um elevado teor de SiO₂: 48,73% para a argila bruta e 48,68% para a argila purificada; o teor de Al₂O₃ ficou na faixa de, aproximadamente, 21% para ambas; o teor de Fe₂O₃ reduziu de 9,92% para 9,47% e a perda de fogo se deu acima de 10% tanto para a argila bruta peneirada quanto para a purificada.

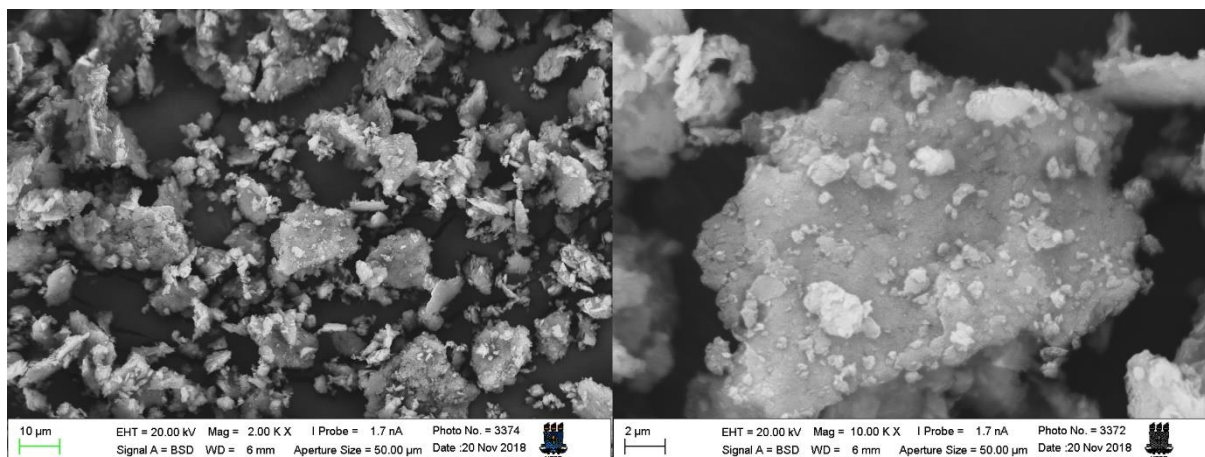
O alto teor de silicatos pode ser explicado por sua natural presença em argilominerais; e o alumínio presente encontra-se majoritariamente “combinado” para a formação do argilomineral da montomorilonita. A perda de fogo diz respeito à perda da água adsorvida, à desidroxilação dos argilominerais e à perda de matéria orgânica; já os demais óxidos (MgO , CaO , K_2O e TiO_2), conforme aponta a Tabela 6, encontram-se em teores baixos e podem estar presentes na forma de cátions trocáveis (SOUZA SANTOS, 1989).

Os resultados apresentados, obtidos por análise de fluorescência de raios-X, foram semelhantes aos de Huang et al. (2016), Vryzas et al. (2017), Brasileiro (2018) e Gong et al. (2016). Em todos os casos, os percentuais mais elevados para as amostras de bentonitas foram para o óxido de silício e, na sequência, para os óxidos de alumínio e ferro respectivamente. Gong et al. (2016), observaram, após processo de purificação física de argila, uma diminuição no teor de SiO_2 igual a 10,5% e um aumento no teor de Al_2O_3 de 12,3%, provavelmente devido à redução no teor de quartzo.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

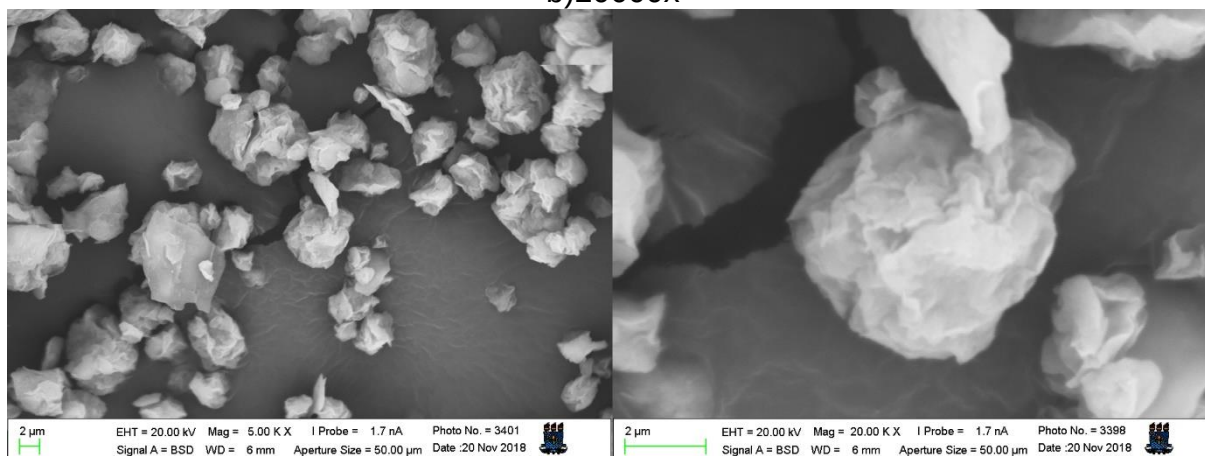
As Figuras 20 e 21 apresentam a morfologia das partículas das amostras argilosas A e B.

Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura da argila bruta: a) 2000x e b) 10000x



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura da argila purificada: a) 5000x e b) 20000x



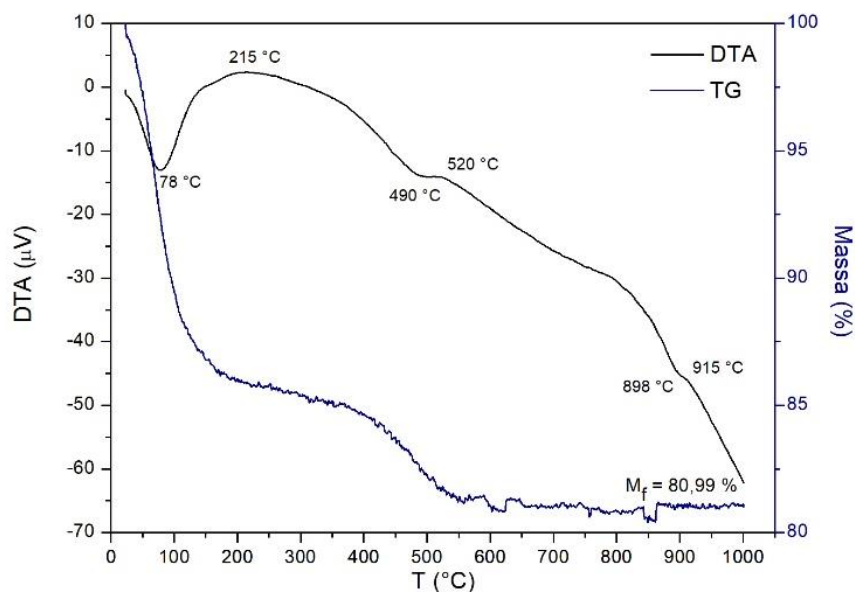
Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Na Figura 20, foi possível observar partículas distribuídas de formatos e tamanhos distintos, distribuídas de forma heterogênea - o que está em concordância com o reportado pela comunidade científica para bentonitas (JIN et al., 2016; HUANG, 2016).

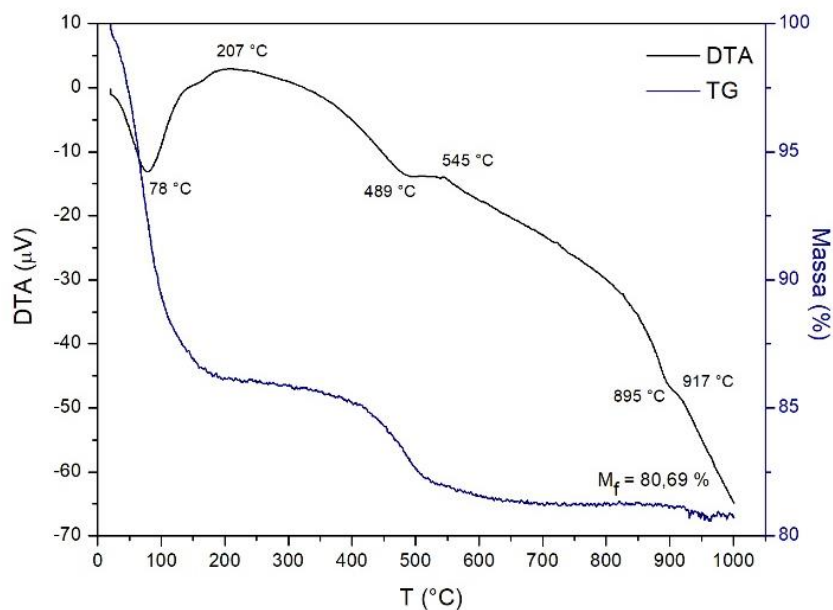
Na Figura 21, por sua vez, se observa um caráter distinto do anterior, uma vez que as partículas apresentam formatos mais definidos, em sua grande maioria esferoidal, além de tamanhos aproximados. Tal resultado é característico de amostras secas em atomizador do tipo *spray dryer*, como observado por Burgess; Ponsart (1988) e ratificado por Urruchurto et al. (2013). Esses resultados estão também em consonância com os obtidos por BRASILEIRO (2018).

5.1.5 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG)

As figuras 22 e 23 apresentam os resultados da análise térmica das argilas bruta (#200) e purificada, respectivamente.

Figura 22 - Análise térmica da argila bruta

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Figura 23 - Análise térmica da argila purificada

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

A partir das curvas DTA das argilas, foi observado, em ambos os casos, um pico endotérmico em 78 °C, proveniente da perda de água livre, e picos em 215 °C (argila bruta) e 207 °C (argila purificada), pela perda de hidróxidos e matéria orgânica. O evento térmico que ocorre entre 490 e 520 °C para a argila bruta e entre 489 e 545 °C para argila purificada corresponde à desidroxilação. Os eventos entre 898 °C e 915

°C, para a argila bruta, e entre 895 °C e 917°C, para a argila purificada, correspondem à destruição do retículo cristalino.

A massa obtida ao final do ensaio termogravimétrico para a argila bruta foi de 80,99% da massa inicial, evidenciando uma perda de massa igual a 19,01%; para a argila purificada, a massa final foi de 80,69% da massa inicial, ou seja, ocorreu uma perda de massa de 19,31%. Os resultados de DTA e TG aqui apresentados encontram-se semelhantes aos reportados por BRASILEIRO (2018), que também estudou argilas do tipo verde-lodo antes e após tratamento de purificação.

5.1.6 Capacidade de troca catiônica

A Tabela 7 apresenta os resultados de Capacidade de Troca de Cátions (CTC) para as duas amostras de argilas, obtidos pelo método de adsorção por azul de metileno. Conforme observado, a CTC das argilas aumentou em 30%: de 60 para 78 mEq/100 g. Esse aumento foi bastante satisfatório e pode ser relacionado à eficiência da purificação física, uma vez que, conforme já reportado por Kaufhold (2002) e Thuc et al. (2010), os valores de CTC podem ser considerados proporcionais à pureza da argila bentonita.

Esses resultados são semelhantes aos de Boylu et al. (2010), que obtiveram um valor de CTC para amostra de bentonita purificada por hidrociclonagem igual a 78 mEq/100g. Ainda, Brasileiro (2018) obteve um valor semelhante de CTC igual a 80 mEq/100g para argila verde-lodo purificada por método semelhante ao descrito no presente trabalho.

Tabela 7 - Capacidade de troca catiônica (CTC) das argilas

Argila	CTC (mEq/100g)
Bruta (peneira nº 200)	60
Purificada	78

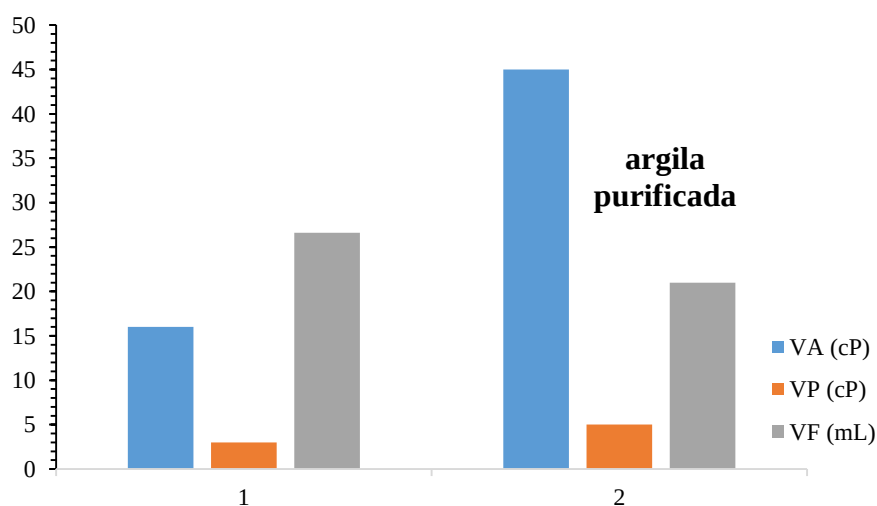
Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Os resultados de caracterização são importantes para compreender a eficiência do método de purificação utilizado; contudo, no que diz respeito a perfuração de poços

de petróleo, é ainda mais relevante observar o efeito dessa purificação em variáveis como viscosidade e volume de filtrado, como apresentado na Fig. 24.

Os resultados de reologia e da operação de filtração serão analisados mais profundamente a posteriori; entretanto, é claro desde já que a eliminação de impurezas, aumento de CTC e consequente melhoria na hidratação das argilas se relaciona com o aumento da viscosidade e com redução do volume de filtrado. Após purificação física das argilas, observou-se um aumento de 187,1% VA; 57,1% em VP e o VF reduziu em 21,1%.

Figura 24 - Viscosidade aparente, viscosidade plástica e volume de filtrado para as dispersões de argila verde-lodo em água bruta (#200) e purificada



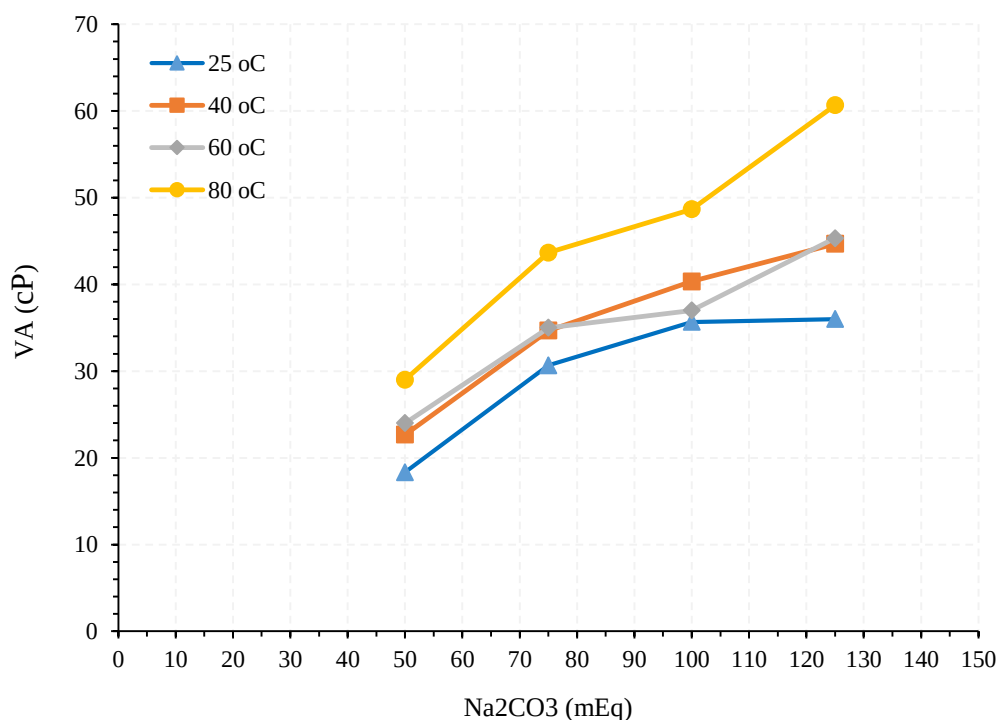
Fonte: Elaborado pela autora (2019)

5.2 ATIVAÇÃO COM Na_2CO_3 E TRATAMENTO TÉRMICO

Conforme explanado na metodologia, partindo da CTC da argila purificada, foram escolhidos quatro valores distintos de concentração de Na_2CO_3 (50, 75, 100, 125 mEq) para ativação da argila verde-lodo, uma vez que, mesmo purificada, ainda é uma argila cálcica. Tais ativações foram seguidas de envelhecimento térmico nas temperaturas de (25, 40, 60 e 80°C), por 24h, a fim de avaliar os efeitos desses tratamentos em VA, VP e VF. As Fig. 25 a 28 retratam o comportamento dessas propriedades em função do aumento do teor de sal (Na_2CO_3) para dadas temperaturas.

A Figura 25 apresenta os resultados de VA de lamaz ativadas com Na_2CO_3 nas concentrações de 50, 75, 100 e 125 mEq, após repouso por 24h à temperatura de 25, 40, 60 e 80°C.

Figura 25 - Comportamento da viscosidade aparente em função da concentração de Na_2CO_3 para dispersões envelhecidas à temperatura de 25, 40, 60 e 80°C



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Ao observar os resultados, foi possível notar um acréscimo nos valores de VA com o aumento da concentração de Na_2CO_3 em todas as temperaturas. O aumento de VA foi de 96,4% na temperatura de 25°C (Fig. 25); 97,1% nas temperaturas de 40°C (Fig. 25), 88,9% na temperatura de 60°C (Fig. 25); e 109,2% para as lamaz tratadas a 80°C (Fig. 25).

Como previsto, está claro que o Na_2CO_3 tende a aumentar a viscosidade aparente das lamaz hidroargilosas – o que é justificado pelo fato de os cátions Na^+ ligarem-se às posições de troca nas intercamadas do argilomineral, transformando-os em sódicos e, conseqüentemente, promovendo melhor hidratação e expansão das lamelas (SOUZA SANTOS, 1989) – o que leva ao aumento não só o caráter da viscosidade, como o da tixotropia (o que será discutido adiante). Essas observações são compatíveis com os estudos de Silva (2016); Bastos et al. (2017); Brasileiro

(2018). Entretanto, o presente trabalho obteve valores consideravelmente altos quando comparados aos demais.

Para ratificar os resultados e, em especial, inferir se os tratamentos produziram ou não resultados significativamente diferentes, foi realizado a análise estatística do Teste Tukey com confiança de 95%. Consoante a Tabela 8 representada abaixo, todos os valores de VA (média e desvio padrão) foram significativamente diferentes, exceto para as ativações em 100 e 125 mEq de Na_2CO_3 à temperatura de 25°C e 75 e 100 mEq de Na_2CO_3 a 60°C, que resultaram em valores estatisticamente iguais. Isso deixa claro, mais uma vez, que a aditivação com Na_2CO_3 , para uma temperatura fixa de envelhecimento, promove aumento significativo na viscosidade aparente de lamas hidroargilosas.

Tabela 8 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para viscosidade aparente de fluidos ativados com diferentes concentrações de Na_2CO_3 e envelhecidos em temperatura determinada – análise por coluna

VISCOSIDADE APARENTE	25°C	40°C	60°C	80°C
50 Meq	18,33 +- 0,58 A	22,67 +- 0,58 A	24,00 +- 1,00 A	29,00 +- 2,65 A
75 Meq	30,67 +- 1,53 B	34,67 +- 0,58 B	35,00 +- 2,00 B	43,67 +- 0,58 B
100 Meq	35,67 +- 0,58 C	40,33 +- 1,53 C	37,00 +- 1,73 B	48,67 +- 1,53 C
125 Meq	36,00 +- 1,73 C	44,67 +- 0,58 D	45,33 +- 1,53 D	60,67 +- 0,58 D

* Letras similares são estatisticamente similares por coluna.

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

No que se refere à análise dos valores a uma concentração fixa de Na_2CO_3 , variando a temperatura, a Fig. 25 revela que, para todas as concentrações de Na_2CO_3 , a VA cresceu em função do aumento da temperatura de envelhecimento. Para ativação com 50 mEq, houve um aumento de 58,2% no valor de VA; para 75 mEq, um aumento de 42,4%; para 100 mEq, aumento igual a 36,4% e, por fim, para ativação com 125 mEq de Na_2CO_3 , o aumento percentual alcançou o valor de 68,5%. Os altos percentuais revelam que a temperatura desempenha um papel relevante no que diz respeito ao comportamento de parâmetros reológicos.

Leal et al. (2013), estudaram o efeito do tratamento térmico em dispersões com diferentes concentrações de bentonita, nas temperaturas de 38, 58, 107, 156 e 176°C, durante 16h, e concluíram que altas temperaturas e altas concentrações de sólido

conduzem a elevados valores de VA – que caracterizam o estado de gelificação do sistema; o que também foi observado no presente trabalho. Lin et al. (2016) e Magzoub et al. (2017), por sua vez, reforçam a ideia de que é esperado que o aquecimento cause a expansão das partículas de bentonita, o que facilita a invasão de água por suas camadas, colaborando com a capacidade de formação de gel.

A Tabela 9 apresenta os resultados estatísticos por Teste Tukey com 95% de confiança para VA, sendo fixada a concentração de Na_2CO_3 e avaliando somente o efeito da variação da temperatura de envelhecimento. Nota-se que para todas as concentrações de Na_2CO_3 os resultados são, em sua maioria, significantes. Para ativação com 100 mEq de Na_2CO_3 , os valores de VA das lamas envelhecidas a 60°C foram estatisticamente iguais às envelhecidas na de 25°C e 40°C.

Assim, o efeito da gelificação com o aumento da temperatura pode ser melhor observado entre os extremos (25 e 80°C) que entre as temperaturas intermediárias (40 e 60°C). Isso significa que, entre temperaturas mais próximas, o efeito provocado na VA é, estatisticamente, menos importante que os efeitos observados entre temperaturas de envelhecimento consideravelmente distintas.

Tabela 9 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para viscosidade aparente de fluidos ativados em determinada concentração de Na_2CO_3 e envelhecidos em diferentes temperaturas

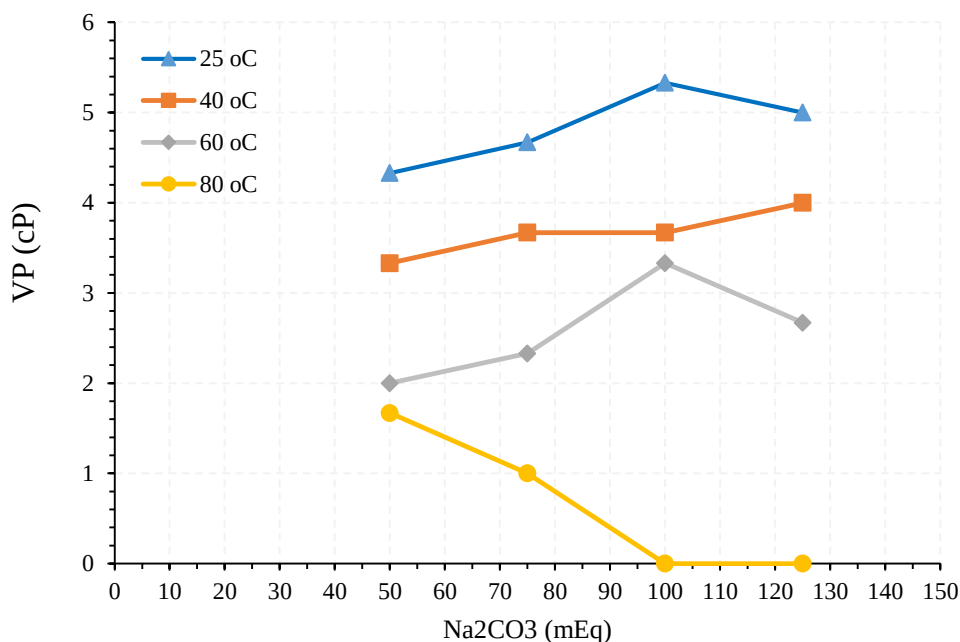
VISCOSIDADE APARENTE	50 Meq	75 Meq	100 Meq	125 Meq
25°C	18,33 +- 0,58 A	30,67 +- 1,53 A	35,67 +- 0,58 A	36,00 +- 1,73 A
40°C	22,67 +- 0,58 B	34,67 +- 0,58 B	40,33 +- 1,52 B	44,67 +- 0,58 B
60°C	24,00 +- 1,00 B	35,00 +- 2,00 B	37,00 +- 1,73 A,B	45,33 +- 1,53 B
80°C	29,00 +- 2,64 C	43,67 +- 0,58 C	48,67 +- 1,53 C	60,67 +- 0,58 C

* Letras similares são estatisticamente similares por coluna.

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

A Figura 26 apresenta os resultados de VP de lamas ativadas com Na_2CO_3 nas concentrações de 50, 75, 100 e 125 mEq, após repouso por 24h à temperatura de 25, 40, 60 e 80°C.

Figura 26 - Comportamento da viscosidade plástica em função da concentração de Na_2CO_3 para dispersões envelhecidas à temperatura de 25, 40, 60 e 80°C



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Em se tratando de VP, um resultado mais interessante foi observado para as lamas tratadas a 80°C – a partir da concentração de 100 mEq foi atingido o valor de 0 cP, como uma espécie de ausência de comportamento plástico – Fig. 26. A redução de VP com o aumento do teor de Na_2CO_3 foi observado também Amorim (2005) e Marques et al. (2015), que associaram este efeito a mudanças no estado floculado-gel.

Na prática, a ausência de comportamento plástico da lama de argila indica que, provavelmente, as partículas e/ou moléculas estão tão bem conectadas que o sistema não flui ou possui muita dificuldade para fluir. A rotação imposta para análise da viscosidade pode não ter sido suficiente para romper a estrutura de castelo de cartas. Ademais, percebendo que o resultados de ausência de comportamento plástico se dão a partir de 100 mEq e para os casos em que a temperatura de envelhecimento foi a mais elevada (80°C), infere-se mutuamente que neste ponto: o Na_2CO_3 já foi completamente trocado e que a temperatura favoreceu essa troca, por possibilitar o espaçamento entre as lamelas e entrada no cátion monovalente.

Estatisticamente (Tabela 10), foi possível aferir que, em sua maioria, os resultados foram estatisticamente iguais e, por isso, as alterações são ditas poucos expressivas. Dentre as exceções, tem-se os valores de VP nas concentrações de 50

e 75 mEq a 80°C sendo significativamente diferentes daqueles obtidos para 100 mEq e 125 mEq na mesma temperatura.

Tabela 10 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para viscosidade plástica de fluidos ativados com diferentes concentrações de Na_2CO_3 e envelhecidos em temperatura determinada – análise por coluna

VISCOSIDADE APARENTE	25°C	40°C	60°C	80°C
50 Meq	4,33 +- 0,58 A	3,33 +- 0,58 A	2,00 +- 0,00 A	1,67 +- 0,58 A
75 Meq	4,67 +- 1,53 A	3,67 +- 0,58 A	2,33 +- 0,58 A,B	1,33 +- 0,58 A
100 Meq	5,33 +- 0,58 A	3,67 +- 1,15 A	3,33 +- 0,58 B	0,00 +- 0,00 B
125 Meq	5,00 +- 1,00 A	4,00 +- 1,00 A	2,67 +- 0,58 A,B	0,00 +- 0,00 B

* Letras similares são estatisticamente similares por coluna.

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Análise, agora, o comportamento de VP com relação ao avanço da temperatura (Fig. 26), tem-se que este parâmetro, para todas as concentrações de Na_2CO_3 , a VP decresceu em função do aumento da temperatura de envelhecimento. Para ativação com 50 mEq, houve uma redução de VP aproximadamente igual a 61,4% e para 75 mEq, uma redução de 78,6%. Enquanto isso, para as lamas ativação com 100 e 125 mEq, o aumento da temperatura chegou a favorecer a formação de uma dispersão sem plasticidade ($\text{VP} = 0 \text{ cP}$).

Outros autores observaram este fenômeno, como Leal et al. (2013). Eles observaram a formação de um sistema floculado-gel – nesse estado as partículas de argila permanecem unidas através de interações elétricas e de massa, com associações do tipo face-a-aresta e aresta-a-aresta, gerando uma estrutura do tipo castelo-de-cartas, o que pode vir a reduzir a fricção resultante do choque de uma partícula com outra e, conseqüentemente, reduzir a VP. A gelificação do sistema, inclusive, pode ocorrer em intervalos de tempo mais curtos que os habituais (NEGRÃO et al., 2011; MERAH et al., 2017).

A Tabela 11 apresenta os resultados estatísticos por Teste Tukey com 95% de confiança para VP, sendo fixada a concentração de Na_2CO_3 e avaliando somente o efeito da variação da temperatura de envelhecimento.

Tabela 11 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para viscosidade plástica de fluidos ativados em determinada concentração de Na_2CO_3 e envelhecidos em diferentes temperaturas

VISCOSIDADE APARENTE	50 Meq	75 Meq	100 Meq	125 Meq
25°C	4,33 +- 0,58 A	4,67 +- 1,15 A	5,33 +- 0,58 A	5,00 +- 1,00 A
40°C	3,33 +- 0,58 A	3,67 +- 0,58 A,B	3,67 +- 1,15 A,B	4,00 +- 1,00 A,B
60°C	2,00 +- 0,00 B	2,33 +- 0,58 B,C	3,33 +- 0,58 B	2,67 +- 0,58 B
80°C	1,67 +- 0,58 B	1,00 +- 0,00 C	0,00 +- 0,00 C	0,00 +- 0,00 C

* Letras similares são estatisticamente similares por coluna.

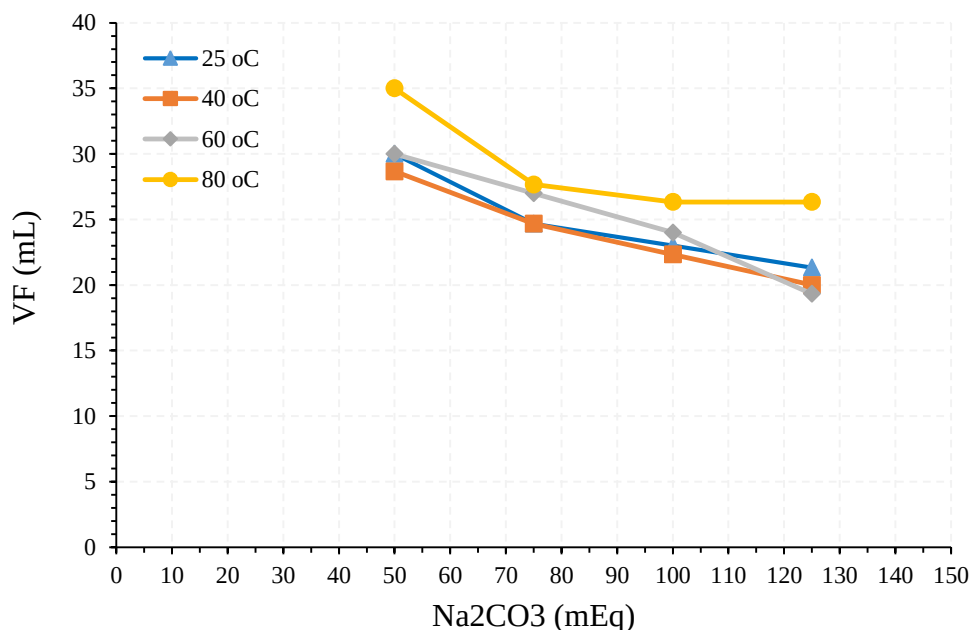
Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Segundo a Tabela 11, os valores obtidos para VP, na concentração de 50 mEq, foram estatisticamente iguais entre 25°C e 40°C e entre 60°C e 80°C. Na concentração de 75 mEq, os valores de VP em 25°C e 40°C foram semelhantes, assim como entre 40 e 60°C e entre 60 e 80°C; entretanto, os valores de VP obtidos nessa mesma concentração, a 25°C, foram estatisticamente diferentes dos obtidos a 60 e 80°C, assim como os obtidos na temperatura de 40°C foram diferentes dos obtidos a 80°C.

Para as concentrações de 100 e 125 mEq, os resultados obtidos na temperatura de 40°C foram estatisticamente iguais aos de 25°C e 60°C, enquanto que o valor obtido para a temperatura de 80°C foi distinto estatisticamente de todos os demais. Em suma, o efeito da temperatura em relação aos valores de VP podem ser melhor observados no maior intervalo de temperatura (entre 25 e 80°C). Isso significa que entre intervalos menores de temperatura a diferença entre os valores obtidos é, estatisticamente, menos importante, quando comparados a maiores intervalos de temperatura.

A Figura 27 apresenta os resultados de VF de lamas ativadas com Na_2CO_3 nas concentrações de 50, 75, 100 e 125 mEq, após repouso por 24h à temperatura de 25, 40, 60 e 80°C.

Figura 27 - Comportamento do volume de filtrado em função da concentração de Na_2CO_3 para dispersões envelhecidas à temperatura de 25, 40, 60 e 80°C



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Para envelhecimento à temperatura de 25°C (Fig. 27), na concentração de 50 mEq de Na_2CO_3 , foi obtido um VF aproximadamente igual a 30 mL, que veio a reduzir com o aumento da concentração de Na_2CO_3 ; essa redução do volume de filtrado, que é bastante positiva para a aplicação em fluidos de perfuração, foi maior de 50 para 75 mEq, onde houve redução de 17,8%; entretanto, a partir de 75mEq, tais efeitos foram menos pronunciados.

Considerando o valor da CTC da argila purificada igual a 78 mEq/100g, como mostra a Tabela 7, é possível compreender o fato de que os efeitos da redução de VF foram mais pronunciados entre 50 e 75 mEq de Na_2CO_3 que após 75 mEq. A presença do sódio monovalente atrai, por osmose, a água para entre as camadas de argila, pois, neste espaçamento, o meio está mais concentrado e precisa ser diluído (DARLEY; GRAY, 1988). Como consequência disso, há uma melhoria na hidratação/inchamento das argilas e redução do volume de água “livre” – aquela que é coletada como filtrado. Autores como Bastos et al. (2017) e Magzoub et al. (2017) observaram efeitos semelhantes. Todavia, adicionar Na_2CO_3 em concentrações superiores à CTC altera a distribuição das cargas e faz com que a água livre retorne ao sistema.

O comportamento do VF das lamas ativadas com sal carbonático, para as temperaturas de 40, 60 e 80°C, acompanhou os resultados apresentados nos ensaios realizados para temperatura de 25°C, ou seja, diminuiu com o aumento da concentração do sal – a redução calculada esteve em torno de 30,2%; 35,6% e 24,8% respectivamente (Fig. 27). O declínio observado nos valores de VF com o aumento do teor do sal Na_2CO_3 a uma temperatura fixa pode ser compreendido através do efeito da troca de cátions.

A Tabela 12 apresenta os resultados estatísticos do Teste Tukey para VF, sendo fixada a temperatura e avaliando somente o efeito da variação da concentração de Na_2CO_3 . Analisando os resultados de média e desvio padrão obtidos, percebeu-se que apenas a 60°C os valores analisados para todas as concentrações de Na_2CO_3 mostraram-se estatisticamente diferentes. A 25°C e a 80°C, apenas a concentração de 50 mEq apresentou resultado significativamente diferente dos demais; já na temperatura de 40°C, o valor de VF da lama ativada à 50 mEq se mostrou diferente dos demais, entretanto as lamas ativadas a 75 e 100 mEq, como as ativadas em 100 e 125 mEq, apresentaram VF estatisticamente iguais entre si. A partir desses valores, foi possível perceber, de modo geral, que a partir de 100 mEq, a diferença entre os resultados foi menos relevante, indicando que a troca de cátions atingiu um limite natural.

Tabela 12 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para viscosidade plástica de fluidos ativados com diferentes concentrações de Na_2CO_3 e envelhecidos em temperatura determinada – análise por coluna

VISCOSIDADE APARENTE	25°C	40°C	60°C	80°C
50 Meq	30,00 +- 2,00 A	28,67 +- 1,15 A	24,00 +- 1,00 A	35,00 +- 1,00 A
75 Meq	24,67 +- 1,15 B	24,67 +- 1,53 B	27,00 +- 1,00 B	27,67 +- 2,31 B
100 Meq	23,00 +- 1,00 B	22,33 +- 2,08 B,C	24,00 +- 1,00 C	26,33 +- 0,58 B
125 Meq	21,33 +- 1,15 B	20,00 +- 1,00 C	19,33 +- 0,57 D	26,33 +- 2,08 B

* Letras similares são estatisticamente similares por coluna.

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

A partir da Fig. 27, pode-se ainda observar a evolução do VF em função da temperatura. Para todas as concentrações de Na_2CO_3 , o VF cresceu em função do aumento da temperatura de envelhecimento. Para ativação com 50 mEq, houve um

aumento de 16,7% no valor de VF; para 75 mEq, um aumento de 12,1%; para 100 mEq, aumento igual a 14,5% e, por fim, para ativação com 125 mEq de Na_2CO_3 , aumento igual a 23,4%.

Leal et al. (2013), observaram efeito semelhante aos apresentados acima e apontam, baseando-se na literatura clássica (SOUZA SANTOS, 1989), que em sistemas floculado-gel, a fase líquida pode se encontrar “aprisionada” à estrutura do castelo-de-cartas. Quando são obtidos valores de VF elevados, bem como altos valores de VA e baixos valores de VP (como foi observado nos resultados até aqui apresentados – Fig. 25 a 27), tem-se o caso de um estado floculado-gel com separação de fases ou com fase líquida livre – que aparece sobrenadante na suspensão.

Ou seja, pode-se inferir que os reticulados formados pelas interações entre as partículas de argila retêm as moléculas de água a depender do grau de floculação da dispersão e que esse grau de floculação será produto também da temperatura de envelhecimento do sistema, já que esta influencia o equilíbrio eletroquímico (LEAL et al., 2013). Assim, é possível apresentar géis com grandes quantidades de água livre, resultando em elevados valores de filtrado, como observado no presente trabalho para altas temperaturas; e géis com menores quantidades de água livre, resultando em pequenos volumes de filtrado.

Por fim, em termos estatísticos de VF (Tabela 13), foi possível observar que as concentrações de 50 mEq e 125 mEq apresentaram o mesmo comportamento – em que os valores de VF obtidos nas temperaturas de 25, 40 e 60°C foram estatisticamente iguais, enquanto que distintos para 80°C. Na concentração de 75 mEq, todos os resultados obtidos, em todas as temperaturas estudadas, foram estatisticamente iguais.

Já na concentração de 100 mEq, o Teste Tukey revelou que os valores de VF para 40 e 80°C são significativamente diferentes entre si. Dessa forma, embora numericamente seja possível perceber que o aumento da temperatura provoca um incremento no volume de filtrado coletado, o que não é bom para a aplicação em fluidos de perfuração, as diferenças entre os valores mensurados, estatisticamente, não são muito relevantes.

Tabela 13 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para volume de filtrado de fluidos ativados em determinada concentração de Na_2CO_3 e envelhecidos em diferentes temperaturas

VISCOSIDADE APARENTE	50 Meq	75 Meq	100 Meq	125 Meq
25°C	30,00 +- 2,00 A	24,67 +- 1,15 A	23,00 +- 1,00 A,B	21,33 +- 1,15 A
40°C	28,67 +- 1,15 A	24,67 +- 1,53 A	22,33 +- 2,08 A	20,00 +- 1,00 A
60°C	30,00 +- 1,00 A	27,00 +- 1,00 A	24,00 +- 1,00 A,B	19,33 +- 0,58 A
80°C	35,00 +- 1,00 A	27,67 +- 2,31 A	26,33 +- 0,58 B	26,33 +- 2,08 B

* Letras similares são estatisticamente similares por coluna.

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Tomando como base os resultados apresentados na seção 5.2, especialmente no que diz respeito aos valores de VA, VP e VF, foi definido que a condição utilizada para preparação dos fluidos daqui em diante seria: aditivação com 100 mEq de Na_2CO_3 e repouso por 24h à temperatura ambiente (25°C), uma vez que, nessas condições, resultados minimamente satisfatórios foram obtidos para a aplicação em perfuração de poços de petróleo.

O uso do envelhecimento térmico em temperatura superior a de 25°C foi inteiramente descartado, pois como já mostrado e discutido, o aumento da temperatura promoveu forte redução nos valores de VP e aumento nos valores de VF – características negativas para a aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Mesmo na condição de envelhecimento a temperatura de 25°C e com a aditivação adequada (100 mEq de Na_2CO_3), os valores de VF (Tabela 13) se apresentaram ainda muito aquém ao estabelecido pela norma internacional, o que sugere a importância do uso da glicerina como redutor de filtrado nesse contexto.

Ressalta-se que o presente trabalho utiliza os valores de referência da norma API 13-A para prever se os fluidos aqui formulados podem ou não ser adequados para um processo de perfuração de poços. Entretanto, não é objetivo final desta dissertação basear suas conclusões em “dentro ou fora da norma”, uma vez que, os valores das propriedades reológicas desejáveis para os fluidos utilizados irão depender de diversos fatores, como: coeficiente geotérmico, formação rochosa, pressão do poço, salinidade, entre outros; sendo, assim, extremamente variáveis (MACHADO, 2002).

5.3 PROPRIEDADES DOS FLUIDOS ADITIVADOS COM GLICERINA

5.3.1 Viscosidade plástica, aparente e tixotropia

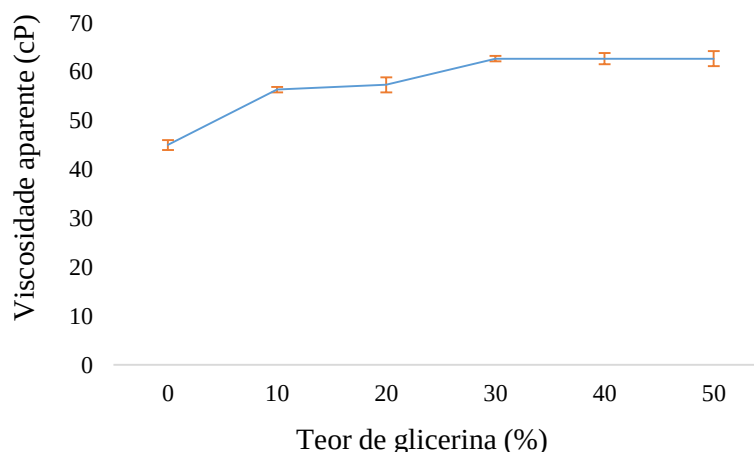
A Tabela 14 e as Figuras 28 a 30 apresentam os resultados das propriedades reológicas e de filtrado dos fluidos preparados com a argila verde-lodo purificada, ativada com Na_2CO_3 em concentração de 100 mEq (ativação à quente, mas envelhecimento em temperatura ambiente por 24h) e aditivada com diferentes proporções mássicas de glicerina/água (0:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60 e 50:50), considerando a densidade da glicerina bidestilada igual a $1,2\text{g/cm}^3$.

Tabela 14 - Resultados para as propriedades reológicas e de volume de filtrado das dispersões hidroargilosas ativadas com 100 mEq de Na_2CO_3 , envelhecidas por 24h a temperatura ambiente e aditivadas com diferentes teores (m/m) de glicerina

Teor de glicerina (%)	Viscosidade Aparente (cP)	Viscosidade Plástica (cP)	Tixotropia (lb/100ft ²)	
			$G_{10} - G_0$	Volume de Filtrado (mL)
0	45,00 +- 1,00 A	4,67 +- 0,58 A	3,0000 +- 1,0000 A	21,3 +- 0,61 A
10	56,33 +- 0,58 B	7,33 +- 0,58 A	29,0000 +- 1,0000 B	17,63 +- 1,12 B
20	57,33 +- 1,53 B	10,33 +- 0,58 B	35,6667 +- 1,1547 C	14,47 +- 0,42 C
30	62,67 +- 0,58 C	11,00 +- 2,00 B	42,3333 +- 2,5166 D	11,47 +- 0,67 D
40	62,67 +- 1,15 C	19,00 +- 1,00 C	54,6666 +- 2,0817 B	8,83 +- 0,25 E
50	62,67 +- 1,53 C	21,33 +- 0,58 C	72,3333 +- 2,5166 F	7,47 +- 0,45 E

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Figura 28 - Resultados para viscosidade aparente (VA) dos fluidos aditivados em diferentes proporções de glicerina bidestilada



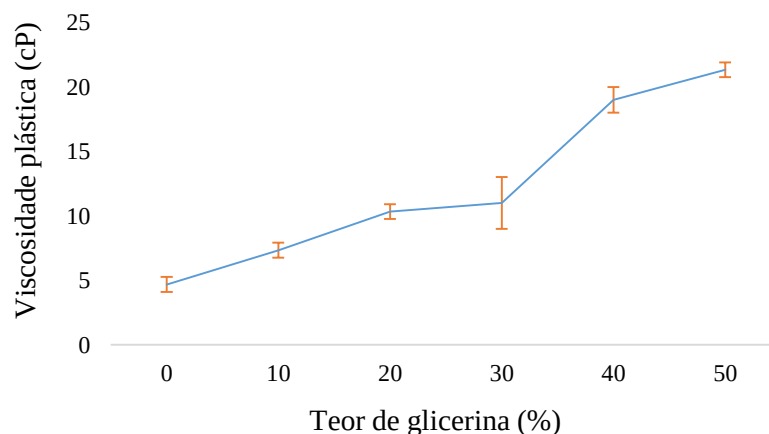
Fonte: Elaborado pela autora (2019)

A partir da Tabela 14 e da Figura 28, foi possível observar uma tendência crescente de VA com o aumento do teor de glicerina - alcançando um valor de aproximadamente 63 cP a partir da proporção 40:60 – 40% maior que o valor da lama sem aditivo. Esses resultados ratificam a ideia inicial de que a glicerina pode atuar como viscosificante de fluidos de perfuração.

Considerando as semelhanças existentes entre o etileno glicol e a glicerina, entende-se que a adição deste tri-álcool na lama hidroargilosa atua no aumento do espaçamento interlamelar do aluminossilicato, uma vez que a presença de grupos hidroxila ao redor de sua cadeia favorece uma forte interação com as lamelas da argila, além de também interagir com as moléculas de água – cada molécula de glicerina é capaz de “ligar-se” a oito moléculas de água por pontes de hidrogênio. Caso o conjunto intermolecular “glicerina-água” adentre no espaço interlamelar, há um aumento na expansão, devido ao relevante efeito estérico ocasionado pelo volume dessa estrutura. Isso favorece ao aumento da hidratação.

O efeito do aumento da VA em função da adição de glicerina foi menos observado a partir de 30%, o que nos leva a crer que o excesso de glicerina no sistema pode estar desencadeando outro tipo de comportamento no sistema argila-água, seja uma mudança de natureza eletrostática, seja uma mudança em termos de de conformação/rearranjo estrutural. Os resultados de VA descritos acima se mostraram superiores aos reportados em literatura para a adição de compósitos, nanocompósitos e copolímeros em fluidos de perfuração base água (JAIN et al, 2015; LUO et al., 2017).

Figura 29 - Resultados para viscosidade plástica (VP) dos fluidos aditivados em diferentes proporções de glicerina bidestilada



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Assim como ocorreu com VA, a VP também aumentou com o aumento da fração mássica de glicerina, como pode ser observado na Figura 29 e Tabela 14. Ao comparar a composição 0:100 (VP aproximadamente igual a 5 cP) e 50:50 (VP aproximadamente igual a 21 cP), foi possível verificar um crescimento na VP de 320% - resultado bastante expressivo e até inesperado, considerando a natureza das argilas bentoníticas de Boa Vista -PB.

O aumento de VP com o teor de glicerina pode estar relacionado à característica do próprio aditivo, que assim como a maioria dos polímeros, apresenta alta plasticidade (SABBAH et al., 2019; GAO et al., 2019). Assim como pode estar relacionado ao aumento da dificuldade de arraste das moléculas, uma vez que, provavelmente, as moléculas de glicerina encontram-se solvatadas por moléculas de água.

Davoodi et al. (2019), por sua vez, obtiveram resultados de VP entre 14 cP e 27,5 cP, a partir da utilização de um copolímero como aditivo em fluido aquoso; os fluidos preparados neste trabalho com 40% e 50% de glicerina apresentaram resultados também nesta faixa. No que diz respeito às argilas bentoníticas de Boa Vista – PB, não foi encontrado na literatura resultados tão altos em termos de VP (LEAL et al., 2013; MARQUES et al., 2015; BRASILEIRO et al., 2018); é sabido que, na forma natural, essas bentonitas não ultrapassam 4 cP e, por isso, esse resultado é tão satisfatório.

Para ratificar estatisticamente os valores de VA e VP das lamas aditivadas com glicerina, foi realizado Teste Tukey com 95% de confiança (Tabela 14). Levando em consideração o resultado da análise para VA, nota-se que para os teores mais altos de glicerina (30% a 50%) os valores foram estatisticamente semelhantes, assim como para os teores de 10 e 20%, já para 0% de aditivo o valor encontrado foi estatisticamente diferente dos demais.

No caso da VP, foram estatisticamente semelhantes as relações de 0% e 10%, de 20% e 30% e de 40% e 50%. De modo geral, o aumento de VA e VP com a adição de glicerina é melhor observado, estatisticamente, comparando valores mais baixos de glicerina com valores mais altos. Para valores intermediários, em que a diferença da proporção m/m de glicerina é de apenas 10%, essas diferenças são menos expressivas.

No consoante ao estudo da tixotropia, observa-se que existiu uma diferença entre as medidas de gel inicial e final – ou seja, apesar de gelificado, o sistema possui

boa capacidade de recuperar a fluidez e retornar ao estado “sol” com o aumento da taxa de cisalhamento, assim como possui a capacidade de manter os cascalhos suspensos durante o repouso (SOUZA SANTOS, 1989; THOMAS et al., 2004).

Foi possível observar um crescimento dos valores de tixotropia com aumento da proporção m/m de glicerina aditivada ao fluido – todos estatisticamente significativos (Tabela 14). Ou seja, a glicerina colaborou consideravelmente para o aumento do caráter tixotrópico da lama de perfuração – apenas 10% (m/m) de glicerina aditivada ao fluido foi capaz de incrementar em 866,6% a diferença entre os géis inicial e final, se comparada ao fluido sem aditivo (0:100).

Fica claro uma elevada tendência de gelificação do sistema, consoante o esperado para sistema do tipo floculado-gel. As interações do tipo face-aresta (F-E) e aresta-aresta (E-E) são fatos importantes para esse tipo de comportamento (BENAA ZAYANI, 2009). A associação do tipo F-F conduz a macroflocos de partículas, enquanto que as associações F-E e E-E conduzem a estruturas de “castelo de cartas” tridimensionais. Segundo a literatura clássica, no caso de montmorilonita sódica (1-3% em massa de Na_2CO_3), estas associações de floculação (F-E ou E-E) podem formar um gel rígido e elástico (fenômeno da gelificação) que prende todo o líquido nos vazios.

O termo floculação é limitado à associação “frouxa” de plaquetas de argila que forma flocos ou estruturas de gel; já o termo agregação refere-se ao colapso das camadas duplas difusas e à formação de agregados de plaquetas paralelas. Assim, enquanto a floculação causa um aumento na força do gel, a agregação causa uma diminuição, porque reduz o número de unidades disponíveis para construir estruturas de gel e a área de superfície disponível para a interação de partículas (BENSLIMANE, 2016) – o que não foi observado nos fluidos em análise.

Entretanto, embora fosse floculado-gel, o sistema não apresentou as características negativas que eram previstas: redução da VP aumento de VF em sistemas argila-água. A manutenção de altos valores de VP se deu provavelmente à alta plasticidade do aditivo e ao aumento da fricção entre as estruturas no arraste (como já discutido); enquanto os baixos números de VF se deram devido à compactação da torta (como ainda será apresentado – seção 5.3.2). Tem-se, aqui, mais um atrativo do uso da glicerina. Além disso, acredita-se que a adição da glicerina na lama hidroargilosa auxilia na expansão entre as camadas e consequente

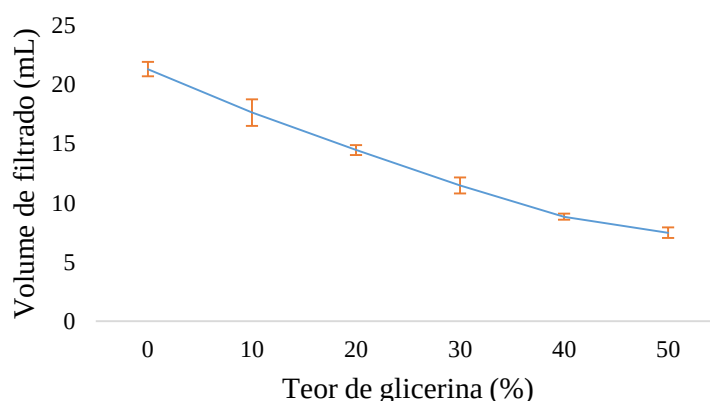
hidratação, de modo que colabore também com o aumento da tixotropia (BONZANNI; GONÇALVES, 2006).

Schiroma (2012); Brasileiro (2018) observaram o caráter tixotrópico dos fluidos estudados a partir da construção de curvas de fluxo crescentes e decrescentes (histerese). O presente trabalho, todavia, com a intenção de atenuar possíveis erros experimentais, optou por fazer esta avaliação através da diferença entre as medidas final e inicial dos géis, como já fora descrito por outros autores (AZAR; LUMMUS, 1986; DARLEY; GRAY, 1988; AHMAD et al., 2018).

5.3.2 Volume de filtrado e taxa de filtração

Por fim, a relação do aumento do percentual de aditivo no volume de filtrado foi avaliada (Fig. 30).

Figura 30 - Resultados para volume de filtrado dos fluidos aditivados em diferentes proporções de glicerina bidestilada



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Foi possível observar, a partir da Fig. 30, que a adição de glicerina provocou uma redução dos valores de VF (mL). Tal caráter foi observado por Malgaresi et al. (2018) - caso em que a adição da glicerina também possibilitou a diminuição do valor de VF para um fluido base água; entretanto, o fluido de Malgaresi et al. (2018) apresentava uma série de outros aditivos, ao contrário deste.

Consoante a norma API 13A (seção 6), os fluidos desenvolvidos com o aditivo glicerina a partir de 20% (m/m) já se enquadrariam, com limite prudencial, às exigências. Avaliando mais detalhadamente os valores contidos na Tabela 14 para VF, nota-se que um teor de glicerina igual a 20% (m/m) foi capaz de reduzir o VF em

32,1%, enquanto que o teor máximo analisado de 50% (m/m) reduziu o VF em 64,9%, quando comparados ao fluido sem aditivo.

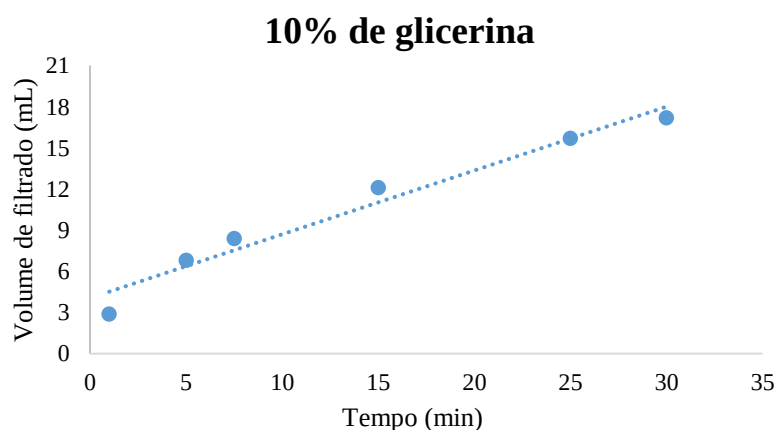
Tais resultados são muito interessantes, principalmente no que se trata da utilização de argilas bentoníticas de BOA VISTA/PB, e evidenciam que a glicerina pode ser utilizada, com grande potencial, como redutora de filtrado.

O glicerol, por conter três hidroxilas, ou seja, alta polaridade, forma pontes de hidrogênio com as moléculas de água (ligação intermolecular forte). Acredita-se que esse arranjo glicerol-água, por apresentar certa relevância estérica, colabore com o aumento da compactação da torta e reduza a mobilidade do filtrado pelos poros, o que justificaria a redução no volume de filtrado. Esse entendimento baseia-se nos estudos de Malgaresi et al. (2018); Ahmaad et al. (2018). Este último, a partir de análises morfológicas da torta e cálculos matemáticos de permeabilidade utilizando a Equação de Darcy, concluiu que quanto maior o grau de hidroxilação do polímero, menor era a permeabilidade da torta formada e maior seu grau de compactação.

Em termos estatísticos, tem-se que apenas os valores de 40% e 50% foram estatisticamente semelhantes (Tabela 14), enquanto os demais foram significativamente distintos. Assim, é razoável inferir que a glicerina influencia consideravelmente no volume de filtrado do fluido em questão.

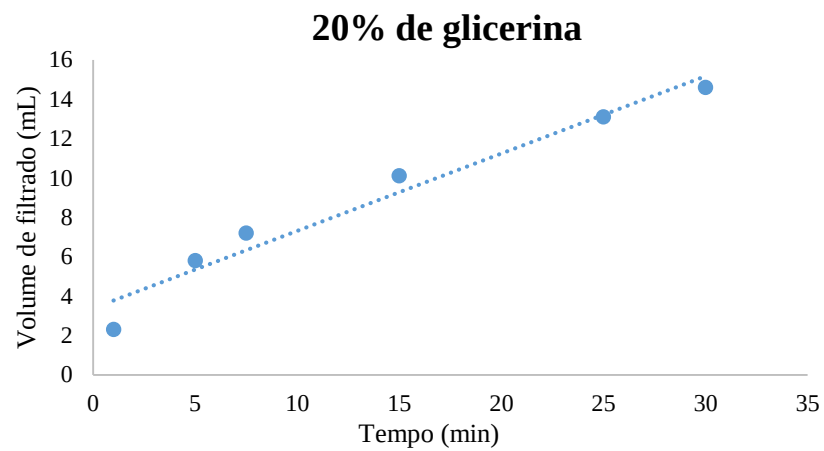
No que se refere à operação de filtração, outro aspecto ainda foi avaliado, tomando como base os estudos de Malgaresi (2018) – a derivada dos gráficos de volume de filtrado (mL) versus tempo (min), como apresentado nas Fig. 31 a 35 e na Tabela 15.

Figura 31 - Volume de filtrado (mL) versus tempo (min) para fluido aditivado com 10% de glicerina (m/m)



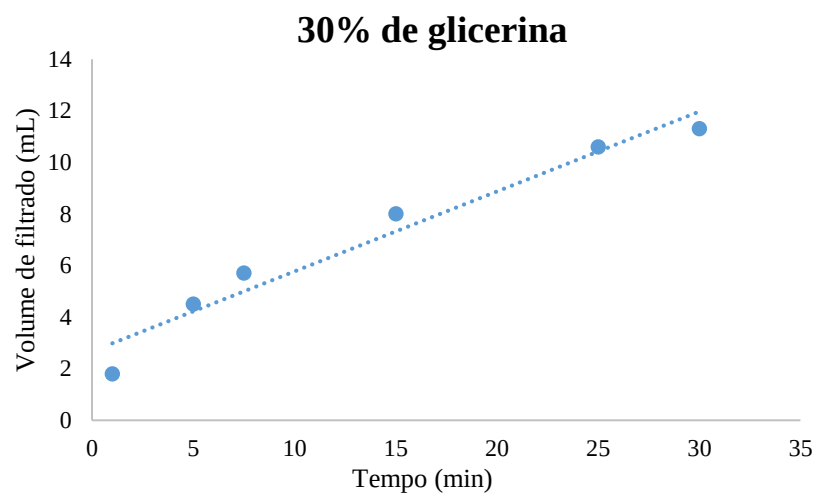
Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Figura 32 - Volume de filtrado (mL) versus tempo (min) para fluido aditivado com 20% de glicerina (m/m)



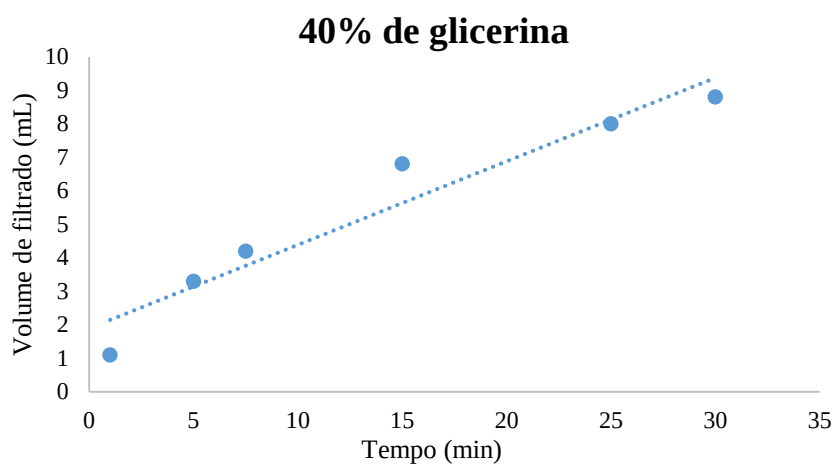
Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Figura 33 - Volume de filtrado (mL) versus tempo (min) para fluido aditivado com 30% de glicerina (m/m)



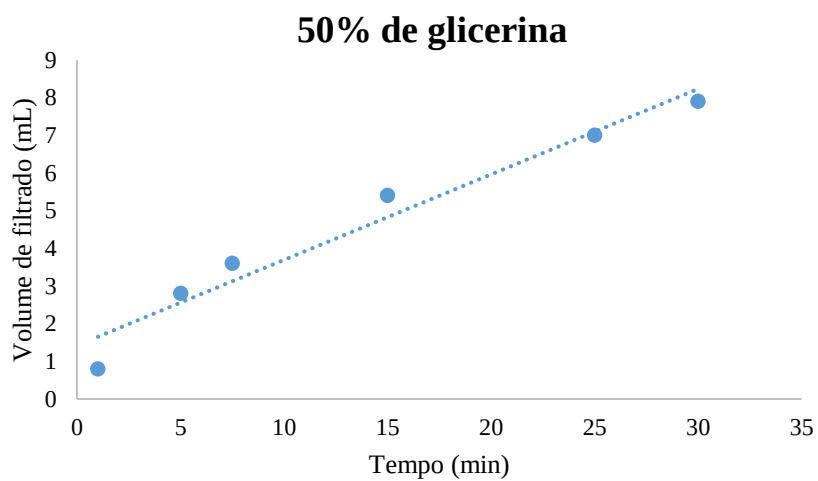
Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Figura 34 - Volume de filtrado (mL) versus tempo (min) para fluido aditivado com 40% de glicerina (m/m)



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Figura 35 - Volume de filtrado (mL) versus tempo (min) para fluido aditivado com 50% de glicerina (m/m)



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Tabela 15 - Derivada primeira dos ajustes lineares obtidos para fluidos aditivados em diferentes concentrações de glicerina

Porcentagem do aditivo no fluido (M/M)	Equação	R ²	Derivada Primeira (DV/DT)
10%	$y = 0,4652x + 4,0431$	0,9646	0,4652
20%	$y = 0,3929x + 3,3821$	0,9614	0,3929
30%	$y = 0,3103x + 2,6655$	0,9568	0,3103
40%	$y = 0,2492x + 1,8993$	0,9325	0,2492
50%	$y = 0,2269x + 1,4252$	0,9596	0,2269

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

A partir dos resultados apresentados foi possível perceber uma tendência de diminuição na velocidade de obtenção do volume de filtrado, uma vez que, com o aumento da porcentagem de glicerina no fluido, as derivadas primeiras diminuíram (Tabela 15). Esse comportamento corrobora com a defesa de que a torta se tornou mais compactada após a adição do aditivo, pois, além de o volume final de filtrado reduzir, a velocidade com que esse filtrado foi recolhido também reduziu, de modo a entender que a torta forneceu maior resistência à passagem do fluxo. Essas observações também foram estudadas e observadas por Malgaresi et al. (2018).

Por fim, os pH dos fluidos desenvolvidos foram aferidos e apresentados na Tabela 16. Nota-se que todos os resultados se encontram na faixa de 9,0 – valor adequado segundo a norma API 13A. Esse resultado é proveniente da utilização de Na₂CO₃ na etapa de ativação, que apresenta pH alcalino quando em solução aquosa, como também observado por Brasileiro (2018) e Hayakawa (2019). Manter o pH regulado é importante para inibir a corrosão da coluna de perfuração. Os resultados obtidos em triplicata foram avaliados estatisticamente por Teste Tukey.

Tabela 16 - Valores obtidos por Teste Tukey com 95% de confiança para pH de fluidos aditivados em diferentes proporções (m/m) de glicerina

ADITIVO GLICERINA	pH
0%	9,5567 +- 0,0058 _A
10%	9,4833 +- 0,0153 _B
20%	9,4533 +- 0,0058 _B
30%,	9,5567 +- 0,0057 _A
40%	9,5466 +- 0,0058 _A
50%	9,2733 +- 0,0305 _C

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Os resultados apresentados na Tabela 16 indicaram que apenas o fluido com 50:50 (glicerol:água) apresentou valor de pH significativamente distinto dos demais. Os fluidos aditivados na proporção 0:100, 30:70 e 40:60 apresentaram valores pH estatisticamente iguais entre si e os fluidos 10:90 e 20:80, apesar de serem estatisticamente iguais entre si, são significativamente diferentes dos demais.

Entretanto, vale ressaltar que, na prática, essas variações são muito sutis, de modo que não se pode relacionar variações no pH com o teor de glicerina no fluido. Todavia, tais distinções podem ser relacionadas ao Na_2CO_3 que, embora tenha sido adicionado, teoricamente, na mesma concentração (100 mEq) para todos os fluidos, sofreu diferenças experimentais na casa dos décimos de milímetros.

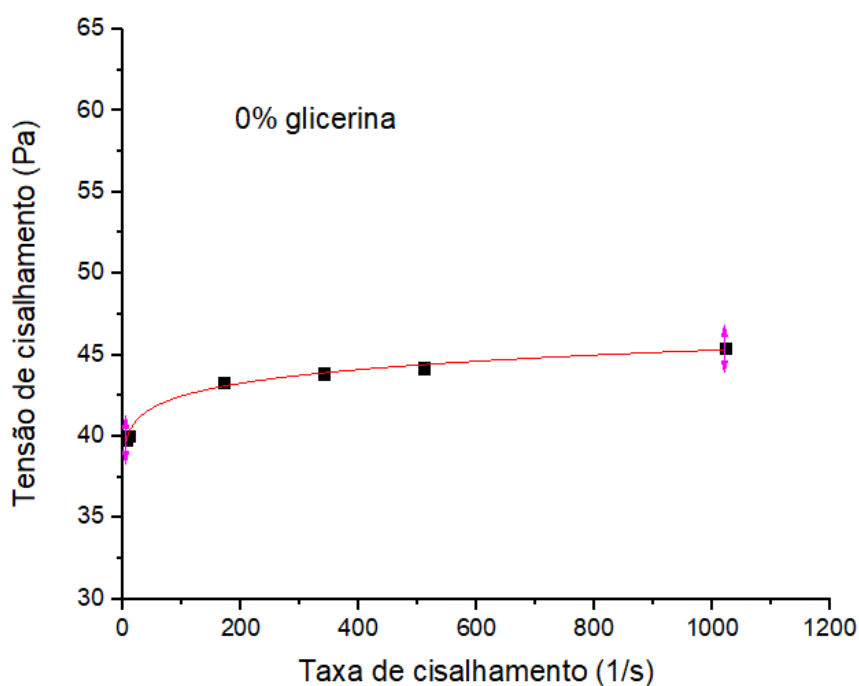
5.3.3 Modelo Reológico

Como esclarecido anteriormente, as lamelas de argila, água e glicerina apresentam comportamento tixotrópico, ratificando que os valores de viscosidade não são constantes, mas variam com o tempo; assim, teoricamente, segundo a literatura (MACHADO, 2002), o fluido, por ser dependente do tempo, deveria ser classificado como tixotrópico ou reopético.

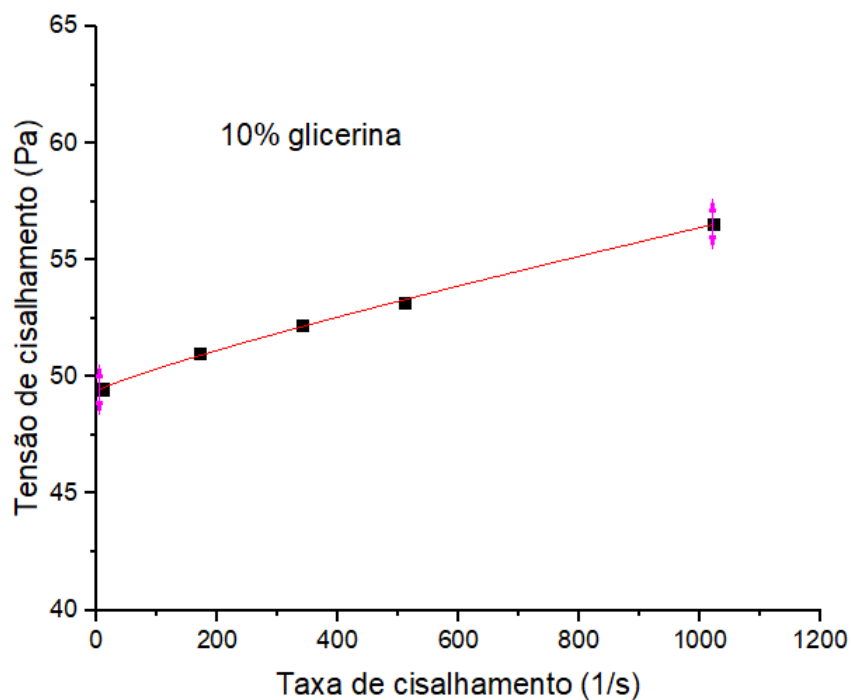
Entretanto, para melhor compreender o comportamento reológico das dispersões em estudo, considerou-se a aproximação de que estes parâmetros (tensão de cisalhamento ou viscosidade) permaneciam constantes com o tempo; sendo possível, portanto, ajustar os dados da curva de fluxo a um modelo reológico independente do tempo. No caso do presente trabalho, utilizou-se o modelo de Herschel-Bulkey (MERAD et al, 2020; MSADOK et al, 2020).

Vale salientar que o ajuste a um modelo pré-existente não é condição obrigatória para atestar a qualidade de lamas de perfuração, entretanto, o presente trabalho fez esta opção para facilitar a comparação dos parâmetros obtidos com o de outros pesquisadores; afinal, modelos mais complexos não trazem informações físicas relevantes para perfuração de poços de petróleo (PIVNICKA et al, 2015; De SOUZA MENDES et al, 2018; KIM et al, 2020). Os gráficos das curvas de fluxo para os fluidos com proporção mássica variável de glicerina bidestilada estão apresentados nas Fig. 36 a 41 e as equações dos ajustes ao modelo de Herschel-Bulkey estão descritas na Tabela 17.

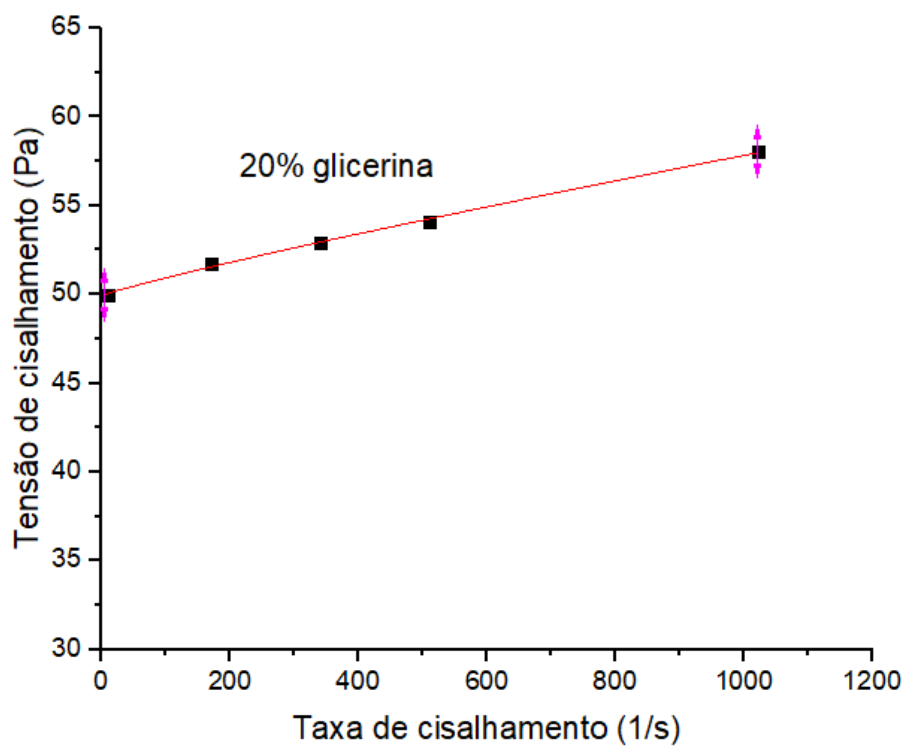
Figura 36 - Curva de fluxo de fluido sem aditivo.



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

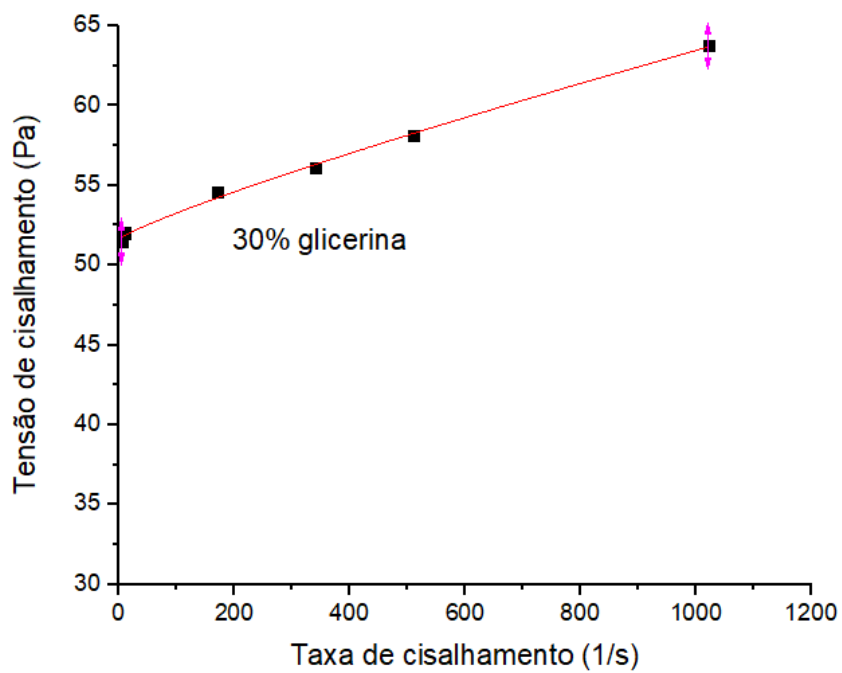
Figura 37 - Curva de fluxo de fluido aditivado com 10% de glicerina m/m.

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Figura 38 - Curva de fluxo de fluido aditivado com 20% de glicerina m/m.

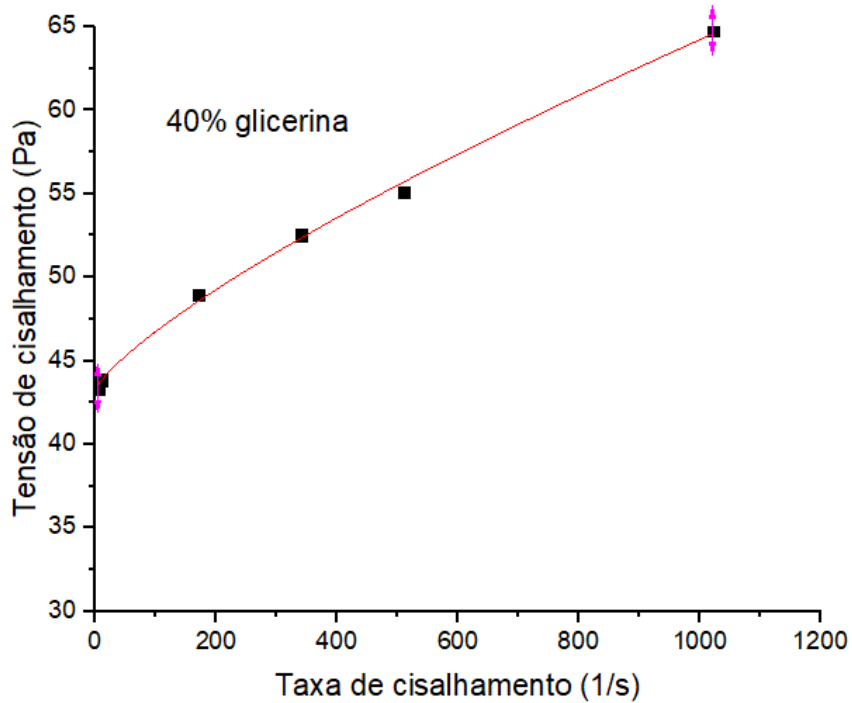
Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Figura 39 - Curva de fluxo de fluido aditivado com 30% de glicerina m/m.

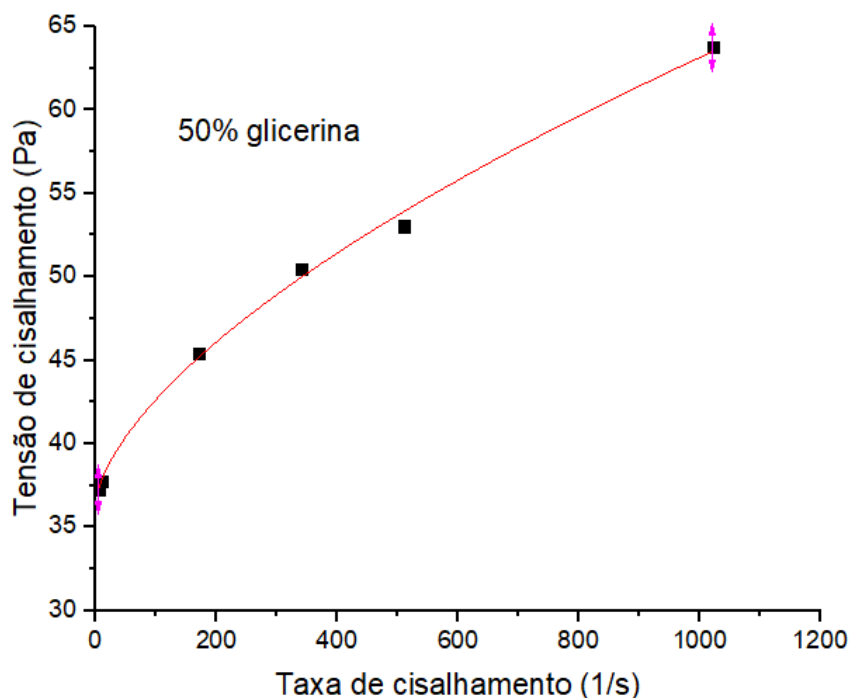


Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Figura 40 - Curva de fluxo de fluido aditivado com 40% de glicerina m/m.



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Figura 41 - Curva de fluxo de fluido aditivado com 50% de glicerina m/m.

Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Tabela 17 - Equação referente ao modelo matemático de Herschel-Bulkley ajustado às curvas de fluxo de lamas de perfuração aditivadas com glicerina bidestilada em diferentes proporções mássicas

Teor de glicerina (%m/m)	τ_0 (Pa)	K (Pa.s) ⁿ	n	R ²
0	30,74+- 9,40	7,63+- 8,95	0,09+- 0,07	0,9936
10	49,39+- 0,08	0,02+- 0,00	0,86+- 0,03	0,9991
20	49,91+- 0,12	0,02+- 0,00	0,89+- 0,05	0,9983
30	51,63+- 0,25	0,03+- 0,01	0,86+- 0,06	0,9954
40	43,19+- 0,41	0,10+- 0,03	0,77+- 0,05	0,9965
50	36,28+- 0,64	0,36+- 0,11	0,63+- 0,04	0,9961
Glicerina Bidestilada	0,81+- 0,29	0,02+- 0,00	1,00+- 0,04	0,9983

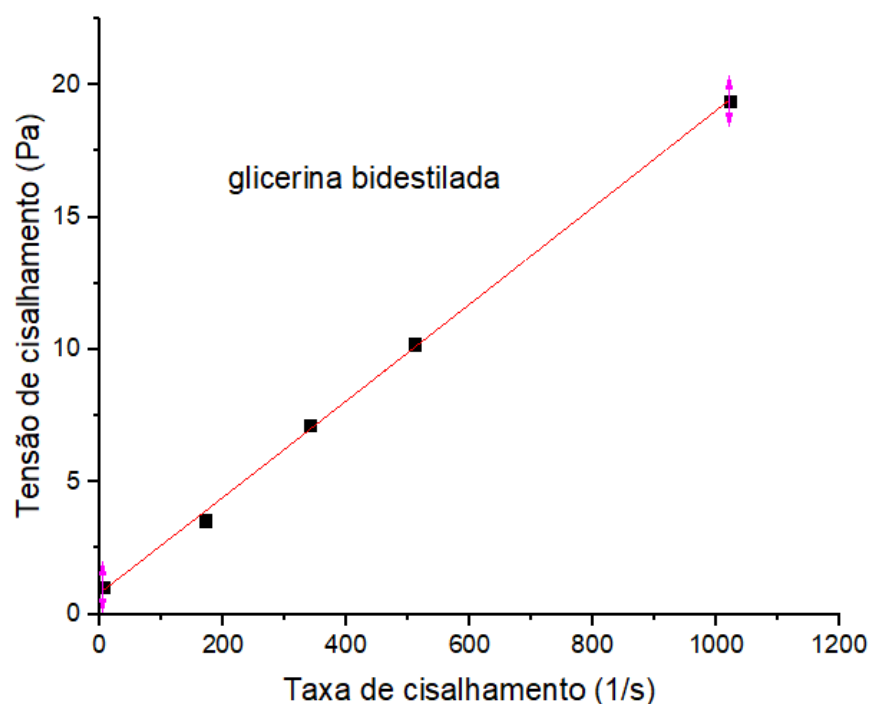
Fonte: Elaborado pela autora (2019)

Conforme os dados apresentados nas Fig. 36 a 41 e na Tabela 17, algumas informações importantes podem ser inferidas.

Os dados foram ajustados ao modelo de Herschel-Bulkley de forma satisfatória, o que pode ser comprovado pelos valores de R^2 (Tabela 17). O caráter não newtoniano pode ser observado através dos índices de fluxo (n) – todos diferentes de uma unidade. Além disso, por apresentarem $n < 1$ e τ_0 diferente de zero (Tabela 17), os fluidos foram classificados como de comportamento pseudoplástico com limite de escoamento. A adição de glicerina no sistema aproximou o fluido do comportamento newtoniano, uma vez que o valor obtido para índice de fluxo “ n ” do fluido sem aditivo distanciou-se da unidade muito mais que o dos fluidos aditivados (Tabela 17).

O índice de consistência (K) – que indica o grau de resistência do fluido ao escoamento – sofreu relevante diminuição a partir da introdução da glicerina no sistema. O fluido sem aditivo apresentou valor de K igual a $7,63 \text{ (Pa.s)}^n$, enquanto os demais (10:90, 20:80, 30:70, 40:60 e 50:50) apresentaram valores inferiores à cinco décimos (Tabela 17). Supostamente, a glicerina teria reduzido a resistência ao escoamento - Shiroma (2012), chegou a valores de K igual a 0,12 para a glicerina e o presente trabalho a valores de $K = 0,02$ para a glicerina bidestilada (Fig. 42).

Figura 42 - Curva de fluxo para glicerina bidestilada



Fonte: Elaborado pela autora (2019)

No que diz respeito aos valores de limite de escoamento, Magzoub et al. (2017) o relaciona com a HCE (eficiência de limpeza do poço) através da equação de uma reta e conclui que fluidos com maiores τ_0 promovem melhores limpezas de poço (%). Dessa forma, é possível inferir que a glicerina pode promover uma melhoria na HCE, uma vez que as τ_0 dos fluidos aditivados foram maiores que o do fluido sem aditivo.

Considerando as interações entre glicerina, partículas de argila e água, muito ainda pode ser averiguado a fim de compreender melhor os efeitos na reologia do fluido, uma vez que é possível haver diversas interações no meio que impliquem em mudanças reológicas. A exemplo: interações entre as camadas – que influenciam na expansão dos espaços interlamelares e hidratação das argilas; entre as faces e arestas das próprias partículas, que implicam nas alterações da formação dos géis; na dupla camada difusa – que pode gerar impactos nos estados de floculação do sistema; e especialmente as interações entre glicerina e água ou entre glicerina e outros cátions e ânions presentes no meio hidroargiloso – muito pouco conhecidas (SARRI et al., 2018).

Além disso, existe um possível fator estérico promovido pela formação de “composto intermolecular” de glicerina + água, que pode provocar mudanças na conformação e estrutura dos componentes envolvidos, o que reflete diretamente nas propriedades reológicas, como estudado por De Oliveira et al, 2020. Isso tudo pode ainda ser afetado pela temperatura do meio, que não fora rigidamente controlada na presente dissertação. Por fim, cabe ressaltar que, embora o modelo Herschel-Bulkley tenha sido amplamente utilizado por sua simplicidade e resultados de natureza muito prática ao longo dos anos, ele não fornece informações suficientes sobre o estado estrutural dos fluidos de perfuração, especialmente no que diz respeito a mudanças de conformação ao longo do tempo, como averiguado nos estudos de Merad et al, 2020.

Aqui se encerra a apresentação e discussão dos resultados. Em suma e na sequência metodológica, vimos que:

As argilas bentoníticas do tipo verde-lodo foram purificadas fisicamente pelas etapas de agitação mecânica, ultrassom, centrifugação e remoção magnética de ferro, com secagem em Spray Dryer, a fim de eliminar impurezas e melhorar as propriedades decorrentes de sua hidratação. Os valores de CTC para argila bruta e purificada foram 60 mEq/100g e 78 mEq/100g, respectivamente – indicando que o processo de purificação foi eficiente. Isto foi ratificado pela medição dos valores de

VA, VP e VF. Observou-se um aumento em 187,1% para VA, 57,1% para VP e uma redução de 21,1% no VF para a argila pura em relação à bruta. Resultado bastante expressivo.

Após este tratamento físico preliminar, foram averiguadas condição de aditivação à quente com Na_2CO_3 e envelhecimento térmico das lamaz hidroargilosas. Através dos resultados de VA, VP e VF, chegou-se à conclusão de que as lamaz seriam aditivadas a 100 mEq/100g (Na_2CO_3) e que não passariam por envelhecimento térmico com temperatura controlada em estufa, uma vez que, para temperaturas muito altas, apesar de terem sido obtidos elevados valores de VA, a VP decresceu e o VF aumentou – o que é bastante negativo para a aplicação em fluidos de perfuração. Quando são obtidos valores de VF elevados, bem como altos valores de VA e baixos valores de VP, tem-se o caso de um estado floculado-gel com separação de fases ou com fase líquida livre.

Embora os resultados das lamaz nas condições de 100 mEq/100g com repouso em temperatura ambiente por 24h tivessem sido os mais favoráveis, ainda não atingiam o mínimo esperado para aplicação em fluido em relação ao VF – o que ensejara o uso do aditivo glicerina. Assim, a glicerina foi aditivada na proporção mássica de 10, 20, 30, 40, 50% e os resultados reológicos, de filtrado e de pH foram analisados. Com a adição de 50% m/m de glicerina bidestilada, obteve-se um aumento de 40% em VA, 320% em VP e uma diminuição de 65% no VF.

A partir de 20% m/m do aditivo, os valores de VF já se adequaram às normas convencionais. Além disso, os elevados valores de VP obtidos na presente dissertação nunca foram antes observados para argilas bentoníticas de Boa Vista, PB. Como discutido, acredita-se que a glicerina tenha auxiliado na expansão das lamelas de argila, aumento da plasticidade e da fricção no arraste, bem como na compactação da torta de filtrado. Assim, embora o sistema tenha se comportado como floculado-gel, não foram observados os efeitos negativos de redução de VP e aumento do VF, que haviam sido observados na etapa anterior de envelhecimento térmico.

Para compreender melhor o efeito do aditivo na redução do filtrado foram plotados os gráficos de volume coletado (mL) versus tempo (min). As derivadas primeiras (que indicam velocidade ou taxa de filtração) comprovaram que o aumento no teor do aditivo provocou uma redução na taxa de filtração (mL/min) – indicando que a glicerina auxiliou no processo de compactação do reboco.

No que diz respeito à tixotropia, foram aferidos os valores entre os géis inicial e final. Observou-se que apenas 10% de aditivo, aumentou em 866,6% a tixotropia do fluido, indicando que a glicerina colabora fortemente com o processo de gelificação do sistema – o que pode estar atrelado às interações do tipo F-E e E-E, através da formação das estruturas de “castelo de cartas”. O caráter tixotrópico garante que o fluido mantenha em suspensão os cascalhos durante possível parada da perfuração. O pH, por sua vez, não sofreu forte influência com o aumento do tri-álcool no meio hidroargiloso. A principal modificadora nos valores no pH foi a concentração de Na_2CO_3 , que acabara por divergir um pouco durante a pesagem.

Por fim, foram geradas curvas de fluxo dos fluidos com e sem aditivo. Os fluidos comportaram-se como não-newtonianos, embora a adição da glicerina tenha aproximado o fluido do aspecto newtoniano, com “n” próximo a uma unidade. As lamas classificaram-se como pseudoplásticos com limite de escoamento e a glicerina provocou um aumento no limite de escoamento do fluido, se comparado ao fluido sem aditivo - indicando que seria uma boa alternativa para melhoria na limpeza do poço.

Ao final das discussões, observa-se que todos os objetivos propostos foram alcançados e que a glicerina atuou como agente viscosificante, tixotrópico e redutor de filtrado. Todavia, muito mais pode ser estudado a fim de compreender os mecanismos moleculares e eletrostáticos modificadores da reologia do fluido a partir de inserção da glicerina no sistema argila-água.

6 CONCLUSÃO

Consoante os objetivos propostos para o presente trabalho acadêmico, foi possível concluir que:

A bentonita do tipo verde-lodo, proveniente da jazida de BOA VISTA/PB, foi purificada fisicamente, sendo possível observar um claro efeito desta purificação em termos de CTC – que aumentou em 30%, e de reologia – VA aumentou em 187,1%; VP em 57,1% e o VF reduziu em 21,1%;

A partir da ativação à quente com Na_2CO_3 e envelhecimento térmico, foi possível inferir que as alterações provocadas em VA e VF pelo incremento do teor de Na_2CO_3 podem estar relacionadas à troca de cátions pelo sódio monovalente; enquanto que os altos valores VA e VF e baixos valores de VP, em função da temperatura, podem estar associados à formação de um sistema floculado-gel com fase líquida livre;

A partir da adição de glicerina (0:100 a 50:50), se observou um considerável aumento da VA (40%) e de VP (320%) e uma diminuição do VF (65%) – resultados atraentes para fluidos de perfuração de poços de petróleo e surpreendentes no que diz respeito às propriedades reológicas de argilas bentoníticas de BOA VISTA/PB - já que estas são argilas de baixa qualidade. Foi ainda possível ratificar o aumento da compactação da torta e diminuição do VF, graças ao incremento de glicerina, a partir das derivadas primeiras $dV(\text{mL})/dt(\text{s})$;

Foi avaliado o caráter tixotrópico das lamas aditivadas e percebeu-se que o aditivo possibilitou aumento de 2.300% na tixotropia do sistema (fluido aditivado com 50:50 m glicerina/m água).

As curvas de tensão versus taxa de cisalhamento foram ajustadas satisfatoriamente ao modelo de Herschel-Bulkley e os parâmetros obtidos indicaram a existência de fluido pseudoplástico (0:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60 e 50:50 m glicerina/ m água), todos com limite de escoamento.

Em relação aos valores de pH, estes se mantiveram em torno de 9,0 e não sofreram interferência da glicerina; as pequenas alterações foram decorrentes da concentração de Na_2CO_3 ;

Dessa maneira, a presente dissertação se encerra tendo alcançado todos os objetivos propostos e podendo afirmar que a formulação sugerida para fluido de perfuração aquoso aditivado com glicerina, a partir de argila bentonita do tipo verde

lodo previamente beneficiada, possui grande potencial para aplicação em poços de perfuração de petróleo e merece ser levada em conta.

Além disso, se reforça a importância do uso da glicerina, que além de existir em grande quantidade no território brasileiro e ser de baixo custo, se mostrou ótimo agente viscosificante, tixotrópico e redutor de filtrado. Sua alta plasticidade e capacidade de compactação da torta, garantiram a manutenção de altos valores de VP e baixos valores de VF, embora o sistema fosse floculado-gel.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O fluido cuja formulação está sendo proposta pela presente dissertação apresentou excelentes resultados de volumes de filtrado e viscosidade plástica, especialmente por se tratar de argila bentonita proveniente de Boa Vista – PB, que normalmente não apresenta bom desempenho nas propriedades analisadas.

O tratamento de purificação física, atrelado à aditivação com Na_2CO_3 , seguido de adição de glicerina, também influenciou de maneira considerável a viscosidade aparente, de modo que ela atingiu valores extremamente altos para perfuração de poços, o que foi corroborado por elevados valores de limite de escoamento. Isso significa que o fluido oferece alta resistência para ser colocado em movimento após período em repouso – podendo vir a gerar problemas durante a etapa de bombeamento.

Tendo ciência disso, considera-se importante que, em oportunidade futura, seja verificada a possibilidade de redução da massa de argila adicionada ao fluido, uma vez que maiores quantidades de argilas podem vir a aumentar o estado de gelificação do sistema. Assim, seria possível propor um delineamento experimental variando a quantidade de argila adicionada, bem como a quantidade de glicerina e outros parâmetros definidos a posteriori, a fim de alcançar um fluido com viscosidade aparente tão adequada quanto aos já adequados valores de viscosidade plástica e volume de filtrado.

Caberia ainda avaliar, mais profundamente, as propriedades das tortas formadas durante os ensaios de filtrado, a fim de analisar os efeitos que a redução da quantidade de argila poderia gerar em sua composição, compactação e na taxa de filtração. A possibilidade de redução da quantidade de argila utilizada para formulação do fluido impactaria positivamente na redução dos custos das indústrias petroleiras com matéria-prima.

Ademais, seria importante a realização de um estudo molecular mais aprofundado em termos de interações eletrostática e estrutura, como os realizados por Sarri et al. (2018); Msadok et al. (2020) e De Oliveira et al. (2020), a fim de compreender, microscópica e eletrostaticamente, o comportamento da glicerina em sistema de argila bentonítica do tipo verde logo e água, bem como seus efeitos entre as camadas do argilomineral, na solvatação externa das camadas difusas, na disponibilidade de água livre no sistema e na conformação estrutural dos

componentes ao longo do tempo. Assim seria possível compreender melhor parâmetros reológicos mais sensíveis.

Na sequência, caberia ainda estudar detalhadamente o comportamento reológico dos fluidos no decorrer do tempo, com a intenção de propor um modelo reológico real, distinto do de Herschel-Bulkley, capaz de prever comportamento de tixotropia e viscosidade sob influência de uma rampa de temperatura ou distintas condições de cisalhamento. Para isso, utilizar-se-ia o reômetro no lugar do viscosímetro FANN35, em razão de sua precisão na aferição e variação de parâmetros.

REFERÊNCIAS

AGUILERA, N.H E JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays. **Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.**, v.17, p. 359-364, 1953.

AHDAYA, M; IMQAM, A. Investigating geopolymer cement performance in presence of water based drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 176, p. 934-942, 2019.

AHMAD, H.M; KAMAL, M.S; AL-HARTHI, M.A. Effect of termal aging and eletrolyte on bentonite dispersions: Rheology and morphological properties. **Journal of Molecular Liquids**, V.269, P. 278-286, 2018.

ALDERMAN, N. J. et al. The rheological properties of water-based drilling fluids. In: **Proceedings of the Xth International Congress on Rheology, Sydney**. 1988. p. 140-142.

AL-HAMEEDI, A. T. T. et al. Insights into the application of new eco-friendly drilling fluid additive to improve the fluid properties in water-based drilling fluid systems. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 183, p. 106424, 2019.

ALVER, B. E; ALVER, Ö. The investigation of the effect of thermal treatment on bentonites from Turkey with Fourier transform infrared and solid state nuclear magnetic resonance spectroscopic methods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 94, p. 331-333, 2012.

AMORIM, L. V. et al. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidro argilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**. Tese de Doutorado. UFCG, 2003.

AMORIM, L. V. et al. Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 128-138, 2005.

ANNIS, Max R. et al. High-temperature flow properties of water-base drilling fluids. **Journal of Petroleum Technology**, v. 19, n. 08, p. 1,074-1,080, 1967.

ANOOP, Kanjirakat et al. Rheology of a colloidal suspension of carbon nanotube particles in a water-based drilling fluid. **Powder technology**, v. 342, p. 585-593, 2019.

API, R. P. 13B-1. **Recommended practice standard for field testing water-based drilling fluids**, 2003.

AUDIBERT, A. et al. **Method for inhibiting reactive argillaceous formations and use thereof in a drilling fluid**. U.S. Patent n. 5,972,848, 26 out. 1999.

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

AZAR, J. J; LUMMUS, J. L. **Drilling fluids optimization**: a practical field approach. 1986.

BARRACHINA, E. et al. Ceramic porcelain stoneware production with Spanish clays purified by means of the removal of iron compounds and organic matter using physical methods. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 258-264, 2017.

BASTOS, P. M. et al. Modelagem de propriedades reológicas de argilas esmectitas do estado da Paraíba para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo. **Cerâmica**, v. 63, n. 366, p. 187-196, 2017.

BAHRANOWSKI, K. et al. Influence of purification method of Na-montmorillonite on textural properties of clay mineral composites with TiO₂ nanoparticles. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 75-80, 2017.

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

BAYAT, A. E. et al. Experimental investigation of rheological and filtration properties of water-based drilling fluids in presence of various nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 256-263, 2018.

BENNA-ZAYANI, M. et al. Fractal nature of bentonite–water–NaCl gel systems evidenced by viscoelastic properties and model of gels. **Applied clay science**, v. 46, n. 3, p. 260-264, 2009.

BENSLIMANE, A. et al. Thermal gelation properties of carboxymethyl cellulose and bentonite-carboxymethyl cellulose dispersions: Rheological considerations. **Applied Clay Science**, v. 132, p. 702-710, 2016.

BHARAT, T. V; GAPAK, Y. Hydration kinetics of bentonite buffer material: Influence of vapor pressure, bentonite plasticity, and compaction density. **Applied Clay Science**, v. 157, p. 41-50, 2018.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. Newnes, 2013.

BLEIER, R. et al. Selecting a drilling fluid. **Journal of Petroleum technology**, v. 42, n. 07, p. 832-834, 1990.

BLOYS, Ben et al. Designing and managing drilling fluid. **Oilfield Review**, v. 6, n. 2, p. 33-43, 1994.

BOHÁČ, Peter et al. Cation exchange capacity of bentonite in a saline environment. **Applied geochemistry**, v. 100, p. 407-413, 2019.

BONZANINI, R.; GONÇALVES, M. C. Propriedades térmicas e morfológicas de compósitos de acetato de celulose/montmorilonita na presença de compatibilizante. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 2006.

BOURGOYNE JR, A. T. et al. **Applied drilling engineering**. 1991.

BOYLU, Feridun et al. The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, n. 3-4, p. 196-202, 2010.

BOYOU, Natalie Vanessa et al. Experimental investigation of hole cleaning in directional drilling by using nano-enhanced water-based drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 176, p. 220-231, 2019.

BRASILEIRO, C. T. Otimização da ativação com carbonato de lítio (Li_2CO_3) através de diferentes métodos na reologia da argila verde lodo purificada para fluidos base água e base óleo. 2018. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

BREEN, C; MADEJOVÁ, J; KOMADEL, P. Correlation of catalytic activity with infra-red, ^{29}Si MAS NMR and acidity data for HCl-treated fine fractions of montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 10, n. 3, p. 219-230, 1995.

BRISCOE, B. J.; LUCKHAM, P. F.; REN, S. R. Rheological properties of barite-loaded drilling fluids. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 70, p. 55-62, 1992.

BURGESS, D. J.; PONSART, S. Beta-Glucuronidase Activity Following Complex Coacervation an Spray Drying Microencapsulation. **Journal of Microencapsulation**, v. 15, n.5, p. 569-579, 1998.

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

CARVALHO, A. B. et al. **Estudo da reologia e da salinidade de microemulsões a base de glicerina para serem utilizadas na recuperação de petróleo**. Capítulo de Livro. DOI: 10.22533/at.ed.37119030421. Impacto das Tecnologias na Engenharia Química, 2019.

CASTELLÓ, M; DWECK, J; ARANDA, D. Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 627-630, 2009.

CATARINA, A. **Fluidos de perfuração: notas de aula** – Disciplina PRH 20 – Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, RJ.
<http://lenep.uenf.br/~bueno/DisciplinalIntroducaoEngenhariaPetroleo-pos/Aulas/Aulas-02-Perfuracao-02-SondaPerfuracao/Aula-02-Perfuracao-02-TiposDeSonda-AnaCatarina.pdf> Acesso em dez. 2019.

CAVATORTA, O. N.; TONINI, R. D. Dimensionless velocity profiles and parameter maps for non-Newtonian fluids. **International communications in heat and mass transfer**, v. 14, n. 4, p. 359-369, 1987.

CHADWICK, S. S. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. **Reference Services Review**, 1988.

CHILINGARIAN, G. V.; VORABUTR, P. Drilling and drilling fluids. 1983.

CHEN, T. J. et al. **Determinacao da capacidade de traca de cations e da area especifica de algumas argilas e caulins ceramicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlacao com algumas propriedades tecnologicas.** 1974.

CHEN, T.; ZHAO, Y., SONG, S. **Colloids and Surfaces A**, v. 525, p. 1-6, 2017.

CHRISTIDIS, G. E.; SCOTT, P. W.; DUNHAM, A. C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. **Applied Clay Science**, v. 12, n. 4, p. 329-347, 1997.

CHOL, C. G. et al. Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. **Fuel Processing Technology**, v. 178, p. 78-87, 2018.

CLARK, R. A. **Method and apparatus for dispensing fluids under pressure.** U.S. Patent n. 3,961,725, 8 jun. 1976.

CONLEY, R.F. LLOYDS, M.K. **Improving in iron leaching in clays: optimizing processing parameters in sodium dithionite reduction** Eng. Chem. Process Des. Dev., 9 (1970), pp. 595-601.

CORRÊA, C. C. **Desenvolvimento de um Novo Sistema de Fluido de Perfuração Aquoso Base Glicerina Bruta.** 2016. 191 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo, Centro de Ciência e Tecnologia, UENF, Macaé, 2016.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos e outros trabalhos.** Editora Blucher, 2014.

CURBELO, F. D. S.; et al. Effect of NaCl in cloud point of nonionic surfactants and adsorption behavior for chemical flooding in enhanced oil recovery. **International Journal Of Development Research**, v. 09, p. 28948-28958, 2019.

CURBELO, F.D.S.; et al. Study of Enhanced Oil Recovery and Adsorption Using Glycerol in Surfactant Solution. **Energies**. 2020, 13, 3135.

D'AMICO, D.A. et al. Modification of bentonite by combination of reactions of acid-activation, silylation and ionic exchange. **Applied clay science**, v. 99, p. 254-260, 2014.

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

DA SILVA, K. C. et al. The effect of previous sedimentation on the filtration and mudcake properties of Newtonian and non-Newtonian fluids. **Powder technology**, v. 346, p. 9-16, 2019.

DASHNAU, J. L. et al. Hydrogen bonding and the cryoprotective properties of glycerol/water mixtures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 27, p. 13670-13677, 2006.

DA SILVA VELOSO, Y. M. et al. Método de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de glicerina bruta e polímeros. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT**, v. 2, n. 2, p. 37-48, 2014.

DAVOODI, S. et al. Application of a novel acrylamide copolymer containing highly hydrophobic comonomer as filtration control and rheology modifier additive in water-based drilling mud. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 180, p. 747-755, 2019.

DEJTARADON, P. et al. Impact of ZnO and CuO nanoparticles on the rheological and filtration properties of water-based drilling fluid. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 570, p. 354-367, 2019.

DE OLIVEIRA FORTUNA, A. **Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Flúídos Vol. 30**. Edusp, 2000.

DE SOUZA MENDES, P. R.; ABEDI, B; THOMPSON, R. L. Constructing a thixotropy model from rheological experiments. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 261, p. 1-8, 2018.

DU, D. et al. Laboratory study of the Non-Newtonian behavior of supercritical CO₂ foam flow in a straight tube. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 164, p. 390-399, 2018.

ENDELL, K.; HOFFMANN, U. The chemical nature of clays. In: **Proceedings International Conference of Soil Mechanics**. 1936.

FERREIRA, H. C. et al. Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos: aplicação a alguns caulins do nordeste brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte). **Cerâmica**, v. 18, n. 71, p. 333, 1972.

FERREIRA, H. S. et al. Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 277-284, 2013.

FICHA TÉCNICA. Oswaldo Cruz, 2003. Disponível em: <https://www.oswaldocruz.br/download/fichas/Glicerina2003.pdf> Acesso em Jun. 2016.

FOSTER, M.D., 1953. Geochemical studies of clay minerals (II). Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. **Am Mineral** 38, 994.

FOUST, SA WENZEL; WENZEL, L. A. LA; CLUMP, CW; MAUS, L. ANDRESSEN, LB. **Principles of Unit Operations**. 2ª Edição, Editora: LTC-Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, RJ, p. 670, 1982.

FREUNDLICH, H.; JULIUSBURGER, F. Thixotropy, influenced by the orientation of anisometric particles in sols and suspensions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 31, p. 920-921, 1935.

GAO, W. et al. The co-plasticization effects of glycerol and small molecular sugars on starch-based nanocomposite films prepared by extrusion blowing. **International journal of biological macromolecules**, v. 133, p. 1175-1181, 2019.

GARRISON, A. D. et al. Dispersion of Clays and Shales by Fluid Motion. **Transactions of the AIME**, v. 136, n. 01, p. 195-205, 1940.

GONG, Z. et al. A simple method for physical purification bentonite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 294-300, 2016.

GOODEVE, CHARLES F. A general theory of thixotropy and viscosity. **Transactions of the Faraday Society**, v. 35, p. 342-358, 1939.

GRIM, R. E; GUVEN, N. **Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses**. Elsevier, 2011.

GUO, Y. et al. Sol-gel synthesis of new ZnFe₂O₄/Na-bentonite composites for simultaneous oxidation of RhB and reduction of Cr (VI) under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 781, p. 1101-1109, 2019.

HAN, S. et al. Coupled flow and heat transfer in viscoelastic fluid with Cattaneo–Christov heat flux model. **Applied Mathematics Letters**, v. 38, p. 87-93, 2014.

HASSAN, M. S.; ABDEL-KHALEK, N. A. Beneficiation and applications of an Egyptian bentonite. **Applied Clay Science**, v. 13, n. 2, p. 99-115, 1998.

HAUSER, E. A.; REED, C. E. Studies in Thixotropy. II. The Thixotropic Behavior Structure of Bentonite. **Journal of Physical Chemistry**, v. 41, n. 7, p. 911-934, 1937.

HAYNES, W. M. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2014.

HAYAKAWA, Takayuki et al. Preparation of sodium-type bentonite with useful swelling property by a mechanochemical reaction from a weathered bentonite. **Applied Clay Science**, v. 175, p. 124-129, 2019.

HENDRICKS, St B.; NELSON, R. A.; ALEXANDER, L. T. Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various Cations¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 6, p. 1457-1464, 1940.

HUANG, W. et al. Surface chemistry and rheological properties of API bentonite drilling fluid: pH effect, yield stress, zeta potential and ageing behaviour. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 561–569, 2016.

HUMOOD, M. et al. Influence of additives on the friction and wear reduction of oil-based drilling fluid. **Wear**, v. 422, p. 151-160, 2019.

JAIN, Ra; MAHTO, V; SHARMA, V. P. Evaluation of polyacrylamide-grafted-polyethylene glycol/silica nanocomposite as potential additive in water based drilling mud for reactive shale formation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 26, p. 526-537, 2015.

JIANG, Z. et al. Laccase-aided modification: Effects on structure, gel properties and antioxidant activities of α -lactalbumin. **LWT**, v. 80, p. 355-363, 2017.

JIN, X. et al. Characterization of bentonite modified with humic acid for the removal of Cu (II) and 2, 4-dichlorophenol from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 134, p. 89-94, 2016.

JONES, P. H. et al. Evaluation of rotary-drilling muds. In: **Drilling and Production Practice**. American Petroleum Institute, 1935.

KANIA, D. et al. Nonionic polyol esters as thinner and lubricity enhancer for synthetic-based drilling fluids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 846-855, 2018.

KAUFHOLD, S. et al. Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites. **Applied Clay Science**, v. 22, n. 3, p. 145-151, 2002.

KAUFHOLD, S. et al. Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites. **Applied clay science**, v. 86, p. 23-37, 2013.

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

KIM, J.; PARK, J. D. The non-homogeneous flow of a thixotropic fluid around a sphere. **Applied Mathematical Modelling**, v. 82, p. 848-866, 2020.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. John wiley & sons, 1976.

KOOLI, F. Exfoliation properties of acid-activated montmorillonites and their resulting organoclays. **Langmuir**, v. 25, n. 2, p. 724-730, 2009.

KRUPSKAYA, V. et al. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. **Applied Clay Science**, v. 172, p. 1-10, 2019

LAGALY, G. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. **Applied Clay Science**, v. 4, n. 2, p. 105-123, 1989.

LAGALY, G.; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100, p. 105-128, 2003.

LANG, L. Z. et al. Linkage between swelling pressure, total suction of saturated bentonites and suction of saturating aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 171, p. 82-91, 2019.

LARA, S. C; SALCEDO, F. Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol/water ratios. **Carbohydrate polymers**, v. 151, p. 206-212, 2016.

LEAL, C. A.; NASCIMENTO, R. C. A. M.; AMORIM, L. V. Study of bentonite suspensions under different thermal conditions. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, p. 115-123, 2013.

LEAL, M.S. Separação de fases de fluidos em perfuração base água utilizando tensoativos. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

LEBEDENKO, F; PLÉE, D. Some considerations on the ageing of Na₂CO₃-activated bentonites. **Applied Clay Science**, v. 3, n. 1, p. 1-10, 1988.

LIMA, T.M. NEVES, C.A.R. Depto. Nac. Prod. Min., **Sumário brasileiro de mineração** 34, 2014.

LIN, Y. et al. Effect of temperature on rheological behavior of kaolinite and bentonite suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 1-5, 2016.

LIN, J.; JIANG, B; ZHAN, Y. Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite. **Journal of environmental management**, v. 217, p. 183-195, 2018.

LIN, L; LUO, P. Effect of polyampholyte-bentonite interactions on the properties of saltwater mud. **Applied Clay Science**, v. 163, p. 10-19, 2018.

LIU, X. et al. Non-toxic high temperature polymer drilling fluid significantly improving marine environmental Acceptability and reducing cost for offshore drilling. In: **International Petroleum Technology Conference**. International Petroleum Technology Conference, 2019.

LOPES, A. P. et al. Purified glycerol is produced from the frying oil transesterification by combining a pre-purification strategy performed with condensed tannin polymer derivative followed by ionic exchange. **Fuel processing technology**, v. 187, p. 73-83, 2019.

LORENZ, P. MEIER; MEIER, L.; KAHR, G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. **Clays and clay minerals**, v. 47, n. 3, p. 386-388, 1999.

LOW, P. F. Physical chemistry of clay-water interaction. In: **Advances in agronomy**. Academic Press, 1961. p. 269-327.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in colloid and interface science**, v. 82, n. 1-3, p. 43-92, 1999.

LUO, Z. et al. Influence of na ionic liquido on rheological and filtration properties of water-based drilling fluids at high temperatures. **Applied Clay Science**, v. 136, p. 96-102, 2017.

MACHADO, J.C.V. **Reologia e Escoamento de Fluidos – Ênfase na Indústria do Petróleo**, Interciência, p.258, Rio de Janeiro, 2002.

MAGZOUN, M. I. et al. Effects of sodium carbonate addition, heat and agitation on swelling and rheological behavior of Ca-bentonite colloidal dispersions. **Applied Clay Science**, v. 147, p. 176-183, 2017.

MALGARESI, G.V.C. et al. A new crude-glycerin-based drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 160, n. March 2017, p. 401-411, 2018.

MARQUES, V. C. **Beneficiamento por hidrociclonagem de misturas de argilas bentoníticas pouco nobres de Boa Vista-PB, visando melhoria de suas propriedades reológicas**. 2014. 154 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

MARQUES, V. C. et al. Influência da hidrociclonagem e da secagem por spray dryer nas propriedades reológicas de argilas bentoníticas. **Cerâmica**, v. 61, n. 359, p. 285-297, 2015.

MATTOSO, F. S. et al. **Organofilização com sais quaternários de amônio de nanopartículas esfoliadas de argila**. 2018.

MEKHAMER, W. K. The colloidal stability of raw bentonite deformed mechanically by ultrasound. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 14, n. 3, p. 301-306, 2010.

MELO, K. C. de. **Avaliação e modelagem reológica de fluido de perfuração base água**. 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MENG, X. et al. Influence of carbon ash on the rheological properties of bentonite dispersions. **Applied clay science**, v. 88, p. 129-133, 2014.

MERAD, B.; BEKKOUR, K.; GARECHE, M. Rheological and structural characterization of organo-hectorite dispersions: Influence of the organoclay loading. **Applied Clay Science**, v. 184, p. 105321, 2020.

MERAH, A. et al. A numerical investigation of the flow pattern between finite-length conical cylinders. **In Proceedings Topical Problems of Fluid Mechanics**. Prague, 2017.

MISSANA, T. et al. Colloidal properties of different smectite clays: Significance for the bentonite barrier erosion and radionuclide transport in radioactive waste repositories. **Applied Geochemistry**, v. 97, p. 157-166, 2018.

MORRISON, L. R. Glycerol. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 2000.

MOTA, Cl. JA; DA SILVA, C. XA; GONÇALVES, V. LC. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MSADOK, I. et al. Synthesis and characterization of Tunisian organoclay: Application as viscosifier in oil drilling fluid. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 153, p. 427-434, 2020.

NEEDAA, AL-MALKI et al. Controlling bentonite-based drilling mud properties using sepiolite nanoparticles. **Petroleum Exploration and Development**, v. 43, n. 4, p. 717-723, 2016.

NEGRÃO, C. OR; FRANCO, A. T.; ROCHA, L. LV. A weakly compressible flow model for the restart of thixotropic drilling fluids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 166, n. 23-24, p. 1369-1381, 2011.

OLPHEN, H. V. et al. **An introduction to clay colloid chemistry, for clay technologists, geologists, and soil scientists**. 1977.

OLIVEIRA et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico**. 2000.

OLIVEIRA, M. F.; DA SILVA, M. GC; VIEIRA, M. GA. Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-Iodo bentonite. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 366-373, 2019.

DE OLIVEIRA, V. A. V. et al. Testing carrageenans with different chemical structures for water-based drilling fluid application. **Journal of Molecular Liquids**, v. 299, p. 112139, 2020.

ÖNAL, M. Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments. **Applied Clay Science**, v. 37, n. 1-2, p. 74-80, 2007.

PÁLKOVÁ, H. et al. Thermal stability of tetrabutyl-phosphonium and-ammonium exchanged montmorillonite: influence of acid treatment. **Applied Clay Science**, v. 138, p. 63-73, 2017.

PENTRAK, M. et al. Alteration of fine fraction of bentonite from Kopernica (Slovakia) under acid treatment: a combined XRD, FTIR, MAS NMR and AES study. **Applied Clay Science**, v. 163, p. 204-213, 2018.

PEREZ-RODRIGUES, J.L.; WIEWIORA, A.; DRAPTA, J.; PEREZ-MAQUEDA, L.A. **Ultrason Sonochem**, v. 13, p. 61, 2006.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. Perry's chemical engineers' handbook (ed.). **Seventh, International edition**, 1997.

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

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p. 237-243, 2010.

PINNAVAIA, T. J. Intercalated clay catalysts. **Science**, v. 220, n. 4595, p. 365-371, 1983

PIVNICKA, S. et al. Pressure gradient prediction of time-dependent drilling fluids and the effect of acceleration. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 246-252, 2015.

RAMSEY, M. S. **Practical Wellbore Hydraulics and Hole Cleaning: Unlock Faster, More Efficient, and Trouble-free Drilling Operations**. Gulf Professional Publishing, 2019.

RICACZESKI, C. C. et al. Biodiesel, um combustível em expansão. **Artigo da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil–2006**, 2006.

ROWLAND, R. A.; WEISS, E. J.; BRADLEY, W. F. Dehydration of monoionic montmorillonites. **Clays and Clay Minerals**, v. 4, n. 1, p. 85-95, 1955.

RODRIGUES, M.G.F; PINHEIRO, R.F; ALVES SIQUEIRA, R.; SILVA, M.C. **Caracterização da esmectita vermelha de Boa Vista tratada quimicamente para uso como catalisados**. Parte II: In: 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis -SC, 1999.

RODRIGUES, A. M. T. **Estudo da correlação entre curvas de fluxo em defloculação e condutividade elétrica do meio**. Trabalho de Conclusão de Curso, UFPB, 2018.

ROSS, C. S.; SHANNON, E. V. The minerals of bentonite and related clays and their physical properties 1. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 9, n. 2, p. 77-96, 1926.

ROSS, C. S; HENDRICKS, S. B. **Minerals of the montmorillonite group: Their origin and relation to soils and clays**. US Government Printing Office, 1945.

RUI, C. **Cidadania Organizacional e outras variáveis comportamentais atuantes em um ambiente de fusão**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Caxias do Sul, 2011.

SABBAH, M. et al. Development and properties of new chitosan-based films plasticized with spermidine and/or glycerol. **Food Hydrocolloids**, v. 87, p. 245-252, 2019.

SADIQ, R. et al. Marine water quality assessment of synthetic-based drilling waste discharges. **International journal of environmental studies**, v. 60, n. 4, p. 313-323, 2003.

SADHUKHAN, S; SARKAR, U. Production of purified glycerol using sequential desalination and extraction of crude glycerol obtained during trans-esterification of

Crotalaria juncea oil. **Energy conversion and management**, v. 118, p. 450-458, 2016.

SAID, M. M.; EL-SAYED, A. A. H. The use of palm oil fatty acid methyl ester as a base fluid for a flat rheology high-performance drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 166, p. 969-983, 2018.

SANTANA, K. R. **Interações entre a carboximetilcelulose, carbonato de cálcio e bentonita: repercussões sobre as propriedades dos fluidos de perfuração aquosos**. Tese de Doutorado, UFRN. 2014.

SARRI, F. et al. The curious effect of potassium fluoride on glycerol carbonate. How salts can influence the structuredness of organic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 255, p. 397-405, 2018.

SARRI, F. et al. Specific ion effects in non-aqueous solvents: The case of glycerol carbonate. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 711-717, 2018.

SCHEID, C. M. et al. Evaluation of the dissolution kinetics of NaCl particles in aqueous drilling fluids viscosified with bentonite. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 174, p. 563-571, 2019.

SEHLY, K. et al. Stability and ageing behaviour and the formulation of potassium-based drilling muds. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 309-317, 2015.

SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: influência da concentração do NaCl**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SILVA, I.A.; COSTA, J.M.R.; MENEZES, R.R.; FERREIRA, H.S.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C, 2013. Studies of new occurrences of bentonite clays in the State of Paraíba for use in water based drilling fluids. REM, **Revista Escola de Minas**, 66, 4, 485-491.

SILVA, I. A. et al. Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids. **Applied clay science**, v. 95, p. 371-377, 2014.

SILVA, I.A. Influência dos carbonatos de lítio, sódio e potássio na reologia de argilas esmectíticas do estado da Paraíba para fluidos de perfuração base água e base orgânica. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

SKALLE, P. **Drilling fluid engineering**. Bookboon, 2011.

SKELLAND, A. H. P. Non-Newtonian flow and heat transfer(Book on quantitative relationships for non- Newtonian systems, considering classification and fluid behavior of materials with anomalous flow properties). **NEW YORK, JOHN WILEY AND SONS, INC.**, 1967. 469 P, 1967.

SOUZA, B. V. P. et al. Perfurações de poços de petróleo métodos e equipamentos utilizados. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT**, v. 1, n. 1, p. 103-108, 2012.

SOUZA SANTOS, P., 1989. **Ciência e tecnologia de argilas**, Editora Edgaard Blucher 2, 609, São Paulo.

SONG, K. et al. Water-based bentonite drilling fluids modified by novel biopolymer for minimizing fluid loss and formation damage. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 507, p. 58-66, 2016.

SPECIFICATION, A. P. I. 13A (SPEC 13A). **American Petroleum Institute, Specification for**, 1993.

SRUNGAVARAPU, Madhukar et al. Performance studies of water-based drilling fluid for drilling through hydrate bearing sediments. **Applied Clay Science**, v. 152, p. 211-220, 2018.

STRACHAN, Maia F.; KINGSTON, Paul F. A comparative study on the effects of barite, ilmenite and bentonite on four suspension feeding bivalves. **Marine pollution bulletin**, v. 64, n. 10, p. 2029-2038, 2012.

STEFAN, P. Métodos de ensaio de argilas e bentonitas para fluidos de perfuração. **Cerâmica**, v. 12, n. 47/48, p. 266, 1966.

STEUDEL, A. et al. Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 1-2, p. 95-104, 2009.

TADROS, Th F. Control of the properties of suspensions. **Colloids and Surfaces**, v. 18, n. 2-4, p. 137-173, 1986.

TAO, M. Aerobic oxidation of glycerol catalyzed by M salts og PMO₁₂O₄₀-3 (M= K⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺). **Applied Catalysis A: General**. Accepted Manuscript. 2019.

TEMRAZ, Mostafa G.; HASSANIEN, Ibrahim. Mineralogy and rheological properties of some Egyptian bentonite for drilling fluids. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 31, p. 791-799, 2016.

THOMAS, J. E. et al. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª edição. Editora Interciência, 2004.

THUC, C.-N. H. et al. Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified monmorillonite from Vietnamese bentonites. **Applied Clay Science**, v. 49, n.3, p. 229-238, 2010.

URRUCHURTO, C. M. et al. Spray-drying for the preparation of Al–Co–Cu pillared clays: A comparison with the conventional hot-drying method. **Powder technology**, v. 239, p. 451-457, 2013.

VAJARGAH, A.K; VAN OORT, E. Determination of drilling fluid rheology under downhole conditions by using real-time distributed pressure data. **Journal of natural gas science and engineering**, v. 24, p. 400-411, 2015.

VRYZAS, Z. et al. Effect of temperature on the rheological properties of neat aqueous Wyoming sodium bentonite dispersions. **Applied Clay Science**, v. 136, p. 26-36, 2017.

WEAVER, Charles E.; POLLARD, Lin D. **The chemistry of clay minerals**. Elsevier, 2011.

WERNER, Benjamin; MYRSETH, Velaug; SAASEN, Arild. Viscoelastic properties of drilling fluids and their influence on cuttings transport. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 156, p. 845-851, 2017.

XIE, B. et al. Rheological properties of bentonite-free water-based drilling fluids with novel polymer viscosifier. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 164, p. 302-310, 2018.

XU, Z. et al. Stability of GMZ bentonite colloids: Aggregation kinetic and reversibility study. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 436-443, 2018.

YEŞİLYURT, Z. et al. Simultaneous purification and modification process for organobentonite production. **Applied clay science**, v. 95, p. 176-181, 2014.

YILDIZ, N.; SARIKAYA, Y.; CALIMLI, A. The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and the Na₂CO₃-activated Kütahya bentonite. **Applied Clay Science**, v. 14, n. 5-6, p. 319-327, 1999.

ZEGEYE, A. et al. Refinement of industrial kaolin by microbial removal of iron-bearing impurities. **Applied clay science**, v. 86, p. 47-53, 2013.

ZHUANG, G. et al. The structure and rheology of organo-montmorillonite in oil-based system aged under different temperatures. **Applied Clay Science**, v. 124, p. 21-30, 2016.