

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

MARIA EDUARDA ARAÚJO PESSOA

OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE FIBRAS DE
SISAL E SUA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

JOÃO PESSOA – PB

2022

MARIA EDUARDA ARAÚJO PESSOA

**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE FIBRAS DE SISAL E SUA
APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a Dra. Fabiola Dias da Silva Curbelo

Coorientadora: Prof^a Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa

JOÃO PESSOA – PB

2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P475o Pessoa, Maria Eduarda Araújo.

Obtenção de nanocelulose a partir de fibras de sisal e sua aplicação em fluidos de perfuração / Maria Eduarda Araújo Pessoa. - João Pessoa, 2022.
132 f. : il.

Orientação: Fabiola Dias da Silva Curbelo.
Coorientação: Karla Silvana Menezes G. de Sousa.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Sisal. 2. Nanopartículas. 3. Hidrólise ácida. 4. Reologia. 5. Propriedades de filtrado. I. Curbelo, Fabiola Dias da Silva. II. Sousa, Karla Silvana Menezes Gadelha de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 676.034.5(043)

MARIA EDUARDA ARAÚJO PESSOA

OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE FIBRAS DE SISAL E SUA
APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a Dra. Fabiola Dias da Silva Curbelo

Coorientadora: Prof^a Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa

Aprovada em: 23/09/2022

BANCA EXAMINADORA



Prof^a Fabiola Dias S. Curbelo
Mat. 2453534

Prof^a Dra. Fabiola Dias da Silva Curbelo - PPGEQ/CT/UFPB
(Orientadora)



Prof^a Dr^a Karla Silvana M. G. Sousa
Docente DEQ/CT/UFPB
Matricula SIAPE 1717878

Prof^a Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa - DEQ/CT/UFPB
(Examinador interno)



Prof^a. Dra. Renata Martins Braga - EAJ/UFRN
(Examinador externo)



Prof. Dr. Julio Cezar de Oliveira Freitas - IQ/UFRN
(Examinador externo)

Aos meus pais, Ricardo Pessoa e
Rachel Araújo (em memória),
Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me manter firme e focada para alcançar os meus propósitos.

Aos meus pais, Rachel Lima C. B. Araújo (em memória) e Ricardo Antônio D. Pessoa, pelo amor, zelo, incentivo, jamais hesitando em investir na minha educação. Todas as conquistas são nossas!

Aos meus irmãos, Matheus e Maria Gabriella, pela compreensão e estímulo para não desistir.

Aos meus familiares, que sempre confiaram no meu potencial e transmitem muita energia positiva para meu sucesso profissional.

Aos amigos, Cecília, Arthur, Silvia, Thayssa, Vanessa, Hellen, Dany, Yasmin, Ingrid, Isabela e Gabi por toda torcida e apoio ao longo da vida.

À amiga, Pricila, pela amizade, conselhos, ensinamentos e paciência, ao longo de toda essa caminhada juntas. Suas experiências e apoio foram primordiais para a conclusão desse trabalho.

Aos técnicos de Laboratórios que viabilizaram a concretização desse trabalho, em especial Tarsila, Rafael e Alexsandro.

A orientação e diretrizes, bem como a confiança e suporte dados pela orientadora Professora Dra. Fabiola Dias da Silva Curbelo e coorientadora, Professora Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa.

Ao Professor Dr. Genaro Zenaide Clericuzi, por sua disposição em ajudar.

Aos professores, Dra. Renata Martins Braga e Dr. Julio Cezar de Oliveira Freitas, por aceitarem compor a banca e por suas contribuições.

Aos membros da coordenação do PPGEQ, em especial Fabrício e Nicholas, pelo suporte e incentivo em diversas questões burocráticas.

Aos órgãos fomentadores que possibilitaram a execução e finalização deste estudo.

RESUMO

O crescente interesse nas propriedades de nanopartículas para aplicação em fluidos de perfuração deve-se a sua área superficial alta, que confere melhoria nos parâmetros reológicos e de filtração estática. Aliado a isso, surge a motivação em utilizar recursos de fontes sustentáveis, como o sisal, abundante na região Nordeste do Brasil e de fácil cultivo, trazendo um valor agregado através da obtenção de nanopartículas (NPs). Para tanto, o presente trabalho tem como objetivo a formulação de fluidos de perfuração base água e síntese de aditivo controlador de filtrado, nanocelulose, derivada de sisal, para melhorar as propriedades reológicas de fluidos argilosos. A nanocelulose foi obtida a partir de hidrólise ácida (56% de ácido sulfúrico), onde as fibras foram pré tratadas com mercerização (NaOH, 4%) e branqueamento (NaClO₂, 1,7%), e posteriormente centrifugadas, com adição de acetato de potássio (0,5%) e etanol, e secas em estufa (60°C/18 h) para obtenção final de partículas secas. O material seco obtido foi caracterizado por DRX, MEV, FTIR E TG/DTG, que foram capazes de comprovar a retirada de grande parte do material não celulósico, obtendo amostras de tamanho homogêneo e menores, quando comparadas ao material de origem. Fluidos de perfuração foram testados, a saber: F1 a F7, fluidos com sistemas emulsionados, F8 e F9, utilizando goma xantana e calcita, e fluidos argilosos, F10 a F13, com Closite 20 A e F14 a F17, com bentonita sódica. Diferentes proporções de nanocelulose seca foram testadas (0,5%, 1,0% e 1,5% m/v) nos fluidos argilosos, com reologia e propriedades de filtração estática determinadas. Todos os fluidos formulados apresentaram dados experimentais que se adequaram melhor ao modelo de Herschel-Bulkley, com aumento da tensão e conseqüente diminuição da viscosidade a medida que a taxa de cisalhamento aumentava e com características tixotrópicas. Ao analisar o comportamento da adição de nanocelulose nos fluidos argilosos, foi observado que a nanopartícula apresenta influência nas propriedades analisadas, porém não suficiente para promover mudanças reológicas e de filtração com o aumento da concentração desse aditivo, ainda que atingindo espessuras baixas de tortas de filtração e baixa permeabilidade.

Palavras-chave: nanopartículas; hidrólise ácida; sisal; reologia; propriedades de filtrado.

ABSTRACT

The growing interest in the properties of nanoparticles for application in drilling fluids is due to their high surface area, which improves rheological parameters and static filtration. Linked to this is the motivation to use resources from sustainable sources such as sisal, which are abundant and easy to grow in the northeastern region of Brazil and add value through the extraction of nanoparticles (NPs). Therefore, the present work aims at the formulation of water-based drilling fluids and the synthesis of a filtrate control additive, nanocellulose, derived from sisal to improve the rheological properties of clayey fluids. Nanocellulose was obtained by acid hydrolysis (56% sulfuric acid) where the fibers were pretreated with mercerization (NaOH, 4%) and bleach (NaClO₂, 1.7%) and then with the addition of potassium acetate (0.5%, 0.5%) and ethanol were centrifuged, and dried in an oven (60°C/18 h) to obtain the final dry particles. The dry material obtained was characterized by XRD, SEM, FTIR and TG/DTG, which could demonstrate the removal of a large part of the non-cellulosic material, obtaining samples of homogeneous size and smaller compared to the original material. Drilling muds were tested, namely: F1 to F7, muds with emulsified systems, F8 and F9, using xanthan gum and calcite, and clay muds, F10 to F13, with Closite 20A and F14 to F17, with sodium bentonite. Different proportions of dry nanocellulose (0.5%, 1.0% and 1.5% w/v) were tested in clayey liquids with specific rheology and static filtration properties. All formulated fluids showed experimental data better fitting the Herschel-Bulkley model, with an increase in stress and a consequent decrease in viscosity as the shear rate increased, and with thixotropic properties. Analyzing the behavior of nanocellulose addition in clay containing fluids, it was observed that the nanoparticle has an impact on the properties analyzed, but not enough to promote rheological and filtration changes with increasing concentration of this additive, even at low thicknesses of filter cake and low permeability.

Keywords: nanoparticles; acid hydrolysis; sisal; rheology; filtrate properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Sistema de circulação do fluido de perfuração	20
Figura 3.2	Classificação dos fluidos com base no seu comportamento reológico	27
Figura 3.3	Tixotropia e Reopexia em fluidos de perfuração	30
Figura 3.4	Curvas de consistência de fluxo para diferentes modelos matemáticos	32
Figura 3.5	Composição dos fluidos a base de água com suas funções	36
Figura 3.6	Folha (a) octaédrica e (b) tetraédrica de argilominerais	37
Figura 3.7	Possíveis associações entre as plaquetas de argila	39
Figura 3.8	Estrutura “núcleo-casca” entre a nanocelulose e os fluidos aquosos de bentonita	46
Figura 3.9	Interação entre as superfícies da argila bentonita e da nanocelulose	47
Figura 3.10	Interação das nanopartículas de celulose e das camadas de bentonita em soluções aquosas	48
Figura 3.11	Tipos de fibras naturais	49
Figura 3.12	Constituição da parede celular das fibras vegetais	51
Figura 3.13	Estrutura química da celobiose	52
Figura 3.14	Estrutura de uma AGU	53
Figura 3.15	Estrutura base da celulose e química estrutural da exibição de arranjo entre as fibras individuais, com interações inter e intramoleculares	53
Figura 3.16	Estrutura da lignina e principais alcóois formadores de sua composição	55
Figura 3.17	Cultivo de sisal	57
Figura 3.18	Esquema de uma célula vegetal onde os feixes de microfibrilas contêm regiões cristalinas e amorfas das quais derivam as nanofibras de celulose (NFCs) e os nanocristais de celulose (NCCs)	59
Figura 3.19	Métodos de obtenção da nanocelulose em forma de fibras e cristais	61
Figura 3.20	Oxidação da lignina pelo grupo ClO ₂	67

Figura 3.21	Mecanismo da hidrólise ácida	69
Figura 3.22	Esterificação dos grupos hidroxilas da estrutura da celulose a partir de hidrólise ácida com ácido sulfúrico	70
Figura 3.23	Hidrólise das fibras considerando diferentes ácidos e gerando diversas ativações da superfície	71
Figura 4.1	Fluxograma das etapas de trabalho	75
Figura 4.2	Sisal em processo de lavagem e após o corte	76
Figura 4.3	Esquema de pré-tratamento das fibras de sisal	76
Figura 4.4	Esquema de branqueamento das fibras após a etapa de mercerização	77
Figura 4.5	Esquema de hidrólise ácida das fibras branqueadas	78
Figura 4.6	Esquema pós-hidrólise e de secagem e obtenção dos pós de nanocelulose	78
Figura 4.7	Procedimento experimental para redispersão da nanocelulose em água	79
Figura 4.8	Esquema de preparação dos fluidos de preparação	82
Figura 4.9	Determinação das massas específicas dos fluidos formulados	85
Figura 4.10	Procedimento experimental dos estudos reológicos dos fluidos.	86
Figura 4.11	Esquema do Filtro Prensa para determinação de volume de filtrado	87
Figura 4.12	Representação do procedimento adotado para medir a espessura dos rebocos obtidos após a obtenção do volume de filtrado	88
Figura 4.13	Configuração para medição da viscosidade dos filtrados	89
Figura 5.1	Representação gráfica do (a) pré-tratamento e (b) branqueamento	90
Figura 5.2	Nanocelulose após a secagem em estufa	92
Figura 5.3	Difratogramas de Raios X do sisal e nanocelulose obtida por hidrólise ácida	93
Figura 5.4	Espectros IV das amostras de sisal, sisal branqueado e nanocelulose obtida por hidrólise ácida considerando o intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1}	94
Figura 5.5	Espectros IV das amostras de sisal, sisal branqueado e nanocelulose para o intervalo de número de onda de 1750 a 875 cm^{-1}	95
Figura 5.6	Curvas TG e DTG para a fibra de sisal e nanocelulose	96

Figura 5.7	Imagens de MEV das amostras de sisal (a, c, e) e nanocelulose (b, d, f) ampliadas 1000x, 500x e 200x, respectivamente	98
Figura 5.8	Análise de estabilidade de suspensões de nanocelulose ao longo de tempo para concentrações de (a) 0,5%, (b)1,0% e (c) 1,5%	100
Figura 5.9	Fluidos com tensoativo NP40 ((a) F1 (b) F2 (c) F3) e SP80 ((d) F4 (e) F5) com separação de fases após 24 h de repouso.	102
Figura 5.10	Curvas de Fluxo de (a) todos os fluidos (experimental) (b) F6 e F7 (dados experimentais e do modelo) (c) F8 e F9 (dados experimentais e do modelo) (d) F10, F11, F12 e F13 (dados experimentais e do modelo) (e) F14, F15, F16 e F17 (dados experimentais e do modelo)	103
Figura 5.11	Volume de filtrado obtidos após ensaios de filtração estática	111
Figura 5.12	Tortas de filtração após ensaios de filtração estática (a) F6 (b) F7 (c) F8 (d) F9 (e) F10 (f) F11 (g) F12 (h) F13 (i) F14 (j) F15 (k) F16 (l) F17	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Composição de diferentes fibras	51
Tabela 3.2	Dados de diferentes materiais utilizados como reforços de compósitos	60
Tabela 4.1	Posições dos principais picos de difração para alomorfos cristalinos de celulose	80
Tabela 4.2	Grupos funcionais e número de onda característicos das curvas espectrofotométricas dos materiais lignocelulósicos	81
Tabela 4.3	Composição dos fluidos de perfuração	84
Tabela 5.1	Dados obtidos para as amostras analisadas por DRX	93
Tabela 5.2	Modelos e parâmetros reológicos obtidos para os fluidos de perfuração	105
Tabela 5.3	Valores de viscosidade plástica, viscosidade aparente, limite de escoamento, força-gel e massa específica dos fluidos	108
Tabela 5.4	Propriedades de filtração estática.	112

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1	Classificação dos fluidos de perfuração a base de água	22
Quadro 3.2	Nanopartículas de celulose com suas diferentes origens e formas de obtenção	62
Quadro 3.3	Técnicas de desidratação e secagem da nanolulose	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGU: Unidades de D-anidroglicopiranoose

GP: Grau de Polimerização

CMC: Carboximetilcelulose

PAC: Celulose polianiônica

NFC: Nanofibras de celulose

NNC: Nanocristais de celulose

CM: Celulose microcristalina

CMF: Celulose microfibrilada

NC: Nanocelulose

FPBG: Fluido de perfuração à base de gás

FPBO: Fluido de perfuração à base de óleo

FPBA: Fluido de perfuração à base de água

pH: Potencial hidrogeniônico

API: American Petroleum Institute

BT: Bentonita

HP- Amido: Hidroxipropilamido

NPs: Nanopartículas

SI: Sistema Internacional

FTIR: Infravermelho com Transformada de Fourier

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MFA: Microscopia de Força Atômica

TG: Análise termogravimétrica

DTG: Análise termogravimétrica diferencial

UFPB: Universidade Federal da Paraíba

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1	FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	19
3.1.1	Definição e tipos	21
3.1.2	Propriedades e funções.....	23
3.1.3	Reologia	24
3.1.3.1	Classificação dos fluidos.....	26
3.1.3.2	Modelos reológicos	31
3.1.4	Filtração estática.....	35
3.2	ADITIVOS DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	36
3.2.1	Argilas e Goma xantana	37
3.2.2	Barita e Carbonato de Cálcio (Calcita)	40
3.2.3	HP-Amido	41
3.2.4	Tensoativos e óleos vegetais	41
3.2.5	Nanomateriais	42
3.2.6	Derivados de celulose	45
3.3	FIBRAS VEGETAIS.....	49
3.3.1	Composição.....	50
3.3.1.1	Celulose.....	52
3.3.1.2	Hemicelulose.....	55
3.3.1.3	Lignina	55
3.3.2	Sisal	56
3.4	NANOCELULOSE	59
3.4.1	Características e aplicações.....	59
3.4.2	Obtenção das nanopartículas de celulose	61
3.4.2.1	Pré-tratamento	66
3.4.2.2	Hidrólise ácida	68
3.4.2.3	Secagem	72
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
4.1	OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE.....	75
4.1.1	Pré-tratamento (mercerização)	76
4.1.2	Branqueamento e deslignificação das fibras	77
4.1.3	Hidrólise ácida e secagem	77
4.2	CARACTERIZAÇÕES	78
4.2.1	Redispersão da nanocelulose em água para análise de estabilidade ..	78
4.2.2	Difratometria de Raio-X (DRX)	79
4.2.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	80
4.2.4	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	81

4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	82
4.3	FORMULAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	82
4.4	DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DOS FLUIDOS	85
4.5	REOLOGIA.....	85
4.6	FILTRAÇÃO ESTÁTICA	87
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.1	NANOCELULOSE	90
5.1.1	Obtenção da nanocelulose a partir do sisal	90
5.1.2	Caracterizações da nanocelulose.....	92
5.1.2.1	Difratometria de Raio-X (DRX)	92
5.1.2.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	94
5.1.2.3	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	96
5.1.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	97
5.1.2.5	Estabilidade das suspensões.....	99
5.2	REOLOGIA.....	101
5.3	FILTRAÇÃO ESTÁTICA	111
6	CONCLUSÕES.....	115
7	REFERÊNCIAS	117

1 INTRODUÇÃO

O Nordeste do Brasil tem mostrado um forte declínio nas atividades de sisal, tanto na redução da área plantada quanto na produção. Um dos principais fatores para esse declínio é a baixa utilização de fibra: devido a todo o processo de desfibrilação do sisal. Apenas 4% da folha corresponde à fibra, 16% são resíduos sólidos e 80% são líquidos, o que não compensa o alto custo da produção com o baixo valor pago. Portanto, a possibilidade de uma aplicação econômica e sustentável para resíduos sólidos tem sido estudada e, atualmente, novas tecnologias de aplicabilidade para esses resíduos têm aparecido em vários setores (LI, TABIL e PANIGRAHI, 2007; MELO et al., 2019)

As tecnologias de produção de nanocelulose têm sido desenvolvidas levando-se em consideração os dados obtidos em estudos de propriedades da celulose microcristalina. Este material tem recebido atenção devido às suas abundantes matérias-primas, características renováveis, e baixo custo em comparação com outros nanomateriais, além de possuírem superfícies reativas devido aos grupos ativos (hidroxilas) presentes nas estruturas de celulose, que podem ser facilmente modificados ou funcionalizados (BÖRJESSON e WESTMAN, 2015; CAO, 2018; FLAUZINO NETO et al., 2013; MOON et al., 2011; WANG et al., 2018).

Os nanocristais de celulose (NCCs), geralmente, têm uma largura de cerca de 2–30 nm, podem ter várias centenas de nanômetros de comprimento e são formados durante a hidrólise ácida das fibras de celulose, onde ocorre uma degradação seletiva das partes mais acessíveis e desordenadas. Nanofibrilas de celulose (NFCs), às vezes denominadas microfibrilas de celulose (MFCs), são produzidas por tratamento mecânico pois preservam aglumas partes não cristalinas da microfibrila.

Estudos mostram que fluidos de perfuração contendo agentes ativos de nanomateriais possuem melhor sensibilidade física e química, o que aumenta sua eficiência de desempenho, como facilitar o transporte de cascalhos do fundo do poço para a superfície, resfriar tubos e brocas de perfuração, reduzir o atrito entre a formação e o equipamento de perfuração, estabilizar o poço e evitar o colapso da formação. Além dessas funções, os fluidos de perfuração ideais também devem ser baratos, pouco reativos, não corrosivos, seguros para a saúde e ambientalmente corretos e ter excelente tolerância ao sal e à temperatura (CAENN e CHILLINGAR, 1996; CAENN, DARLEY

e GRAY, 2017; KHODJA et al., 2010; LI et al., 2015; MAO et al., 2015; MENG et al., 2012; MURRAY, 2006).

Algumas pesquisadores estudaram e estudam nanomateriais e encontraram uma ampla gama de produtos químicos que podem melhorar as propriedades dos fluidos de perfuração. O uso de nanomateriais como aditivos para fluidos de perfuração deve ser economicamente viável para que os recursos possam ser conservados. Por exemplo, nanomateriais que são usados para redução de filtração, como viscosificantes, emulsões e argilas, podem diminuir a taxa de penetração de água nas formações porque esses nanomateriais são pequenos o suficiente para vedá-las, fortalecendo assim a estrutura da perfuração (AMANULLAH e AL-TAHINI, 2009; CHERAGHIAN, 2021; IKRAM et al., 2021).

Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo obter nanocelulose a partir das fibras de sisal, caracterizar o material seco final e estudar a sua aplicação em fluidos de perfuração com argila em sua composição. Outros tipos de fluidos de perfuração base água, contendo sistemas emulsionados e goma xantana e calcita também foram obtidos e estudados quanto ao comportamento reológico e de propriedades de filtração.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter nanocristais de celulose, a partir da hidrólise ácida das fibras de sisal, para aplicação como aditivos em fluidos de perfuração.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar a hidrólise ácida para obtenção de nanocelulose a partir de fibras de sisal;
- Caracterizar as fibras e a nanocelulose pelas análises de DRX, FTIR, MEV, TGA/DTG;
- Caracterização do material antes e após tratamento para obtenção de nanopartículas Determinar as propriedades dos fluidos de perfuração, que incluem os estudos reológicos, testes de filtração e de massa específica;
- Analisar a influência de diferentes concentrações de nanocelulose como modificador de reologia e redutor de filtrado em fluidos de perfuração argilosos;

3 REVISÃO DA LITERATURA

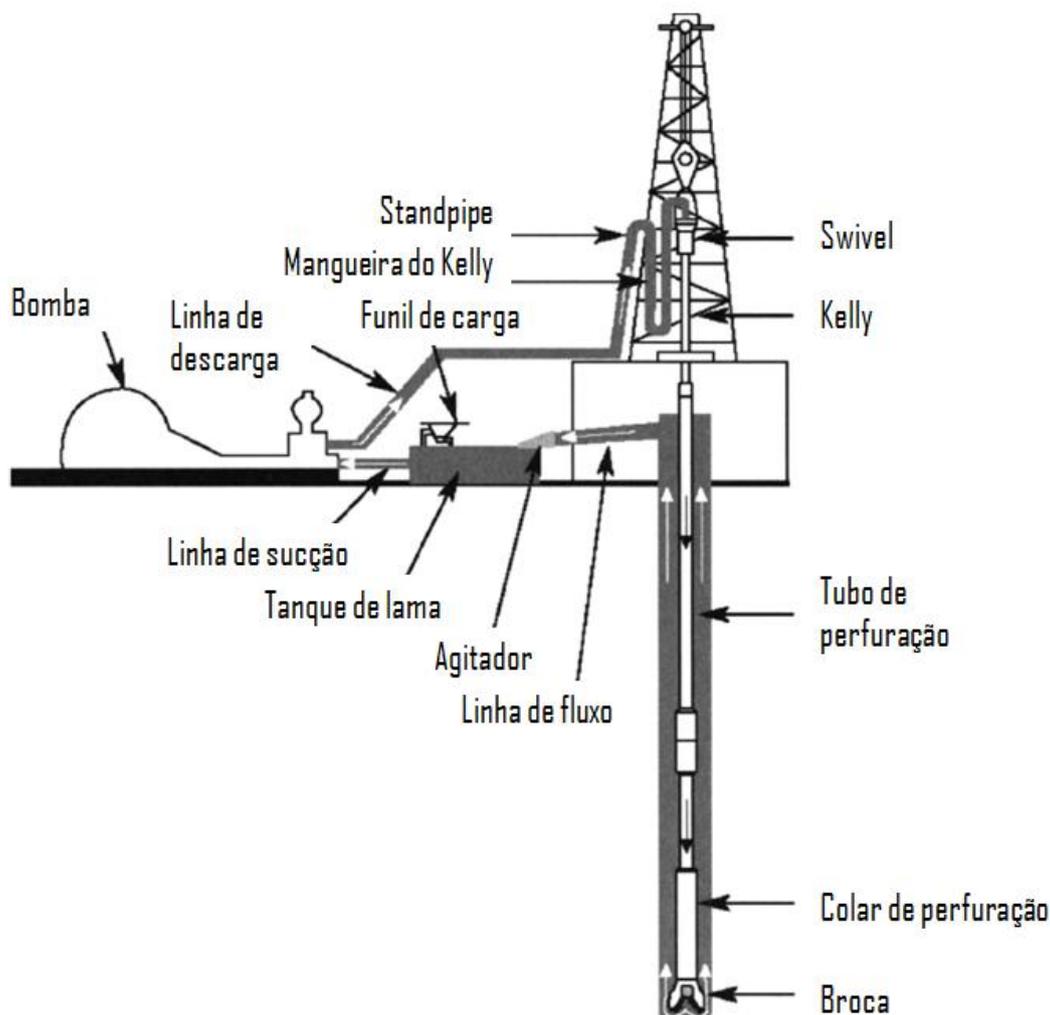
3.1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

A perfuração de poços é uma etapa fundamental para garantir o sucesso da exploração de campos petrolíferos. Este sucesso baseia-se, por um lado, nos detalhes importantes derivados das formações geológicas perfuradas e, por outro lado, nas boas condições do reservatório. Assim, os objetivos primordiais da perfuração são atingir o poço com segurança e com o menor tempo e custos possíveis (FINK, 2012; KHODJA et al., 2010; ADAMS et al., 1985, THOMAS, 2001).

Os primeiros poços de petróleo conhecidos foram perfurados na China em 347 antes de Cristo. Esses poços tinham profundidades de até 240m e foram perfurados por brocas presas a varas de bambu. Em 1846 (FAUVELLE, 1846), o engenheiro francês Pierre-Pascal Fauvelle introduziu um novo método de perfuração de poços; ele usou tubos de ferro ocos para direcionar a água para o poço. Os fluidos de perfuração foram usados por volta de 1850 na técnica de perfuração por percussão para suspender os cascalhos. Os antigos egípcios já usavam água para remover as cascalhos dos poços e, em 1846, Robert Beart propôs que estes cascalhos podem ser removidos pela água. Por volta de 1890, a argila foi adicionada aos fluidos de perfuração. Ao mesmo tempo, foi proposto que uma mistura de água e um material plástico pode ser usado para remover material resultante da perfuração. (FINK, 2015; ROBINSON, 2005).

Independente do tipo de perfuração, seja horizontal, vertical, multilateral ou direcional, de uma forma simples, a perfuração de um poço envolve o uso de uma coluna de perfuração e uma broca no final da coluna, como mostra a Figura 3.1. Basicamente, o fluido é succionado dos tanques através das bombas e injetado no interior da coluna através do *swivel*, que é um dispositivo mecânico projetado para permitir a rotação da coluna de perfuração e o transporte de grandes volumes de fluido, retornando a superfície, pelo espaço anular, através de orifícios, existentes na broca, conhecidos como jatos da broca, chegando as peneiras vibratórias, onde se inicia a fase de tratamento de sólidos (GROWCOCK e HARVEY, 2005; MELO, 2008).

Figura 3.1 – Sistema de circulação do fluido de perfuração



Fonte: Adaptado de Growcock e Harvey (2005)

O processo de perfuração passa por várias camadas da formação rochosa, que pode variar suas condições de temperatura, salinidade, pressão. Fora as adversidades devido às condições físicas do próprio poço, o atrito constante durante a perfuração leva ao aumento da taxa de desgaste dos instrumentos utilizados para tal prática. Sem a remoção dos fragmentos e cascalhos de perfuração, a broca eventualmente emperrará, fazendo com que o processo pare; sem pressão para equilibrar a pressão de formação, pode ocorrer um *blow out*, que é um fluxo descontrolado de fluidos de formação de um poço de hidrocarbonetos para a superfície.

3.1.1 Definição e tipos

Os fluidos de perfuração são uma mistura de componentes de materiais de origem sólida, líquida, alguns produtos químicos e, às vezes, até gases. Do ponto de vista químico, estes podem assumir aspectos de dispersão ou emulsão coloidal, dependendo do estado físico de seus componentes (AFTAB et al., 2017; KHODJA et al., 2010; LIU et al., 2021; MAO et al., 2015; MENG et al., 2012; SOUZA, LUPORINI e RIGOLI, 2017; THOMAS, 2001).

São tradicionalmente classificados de acordo com o seu constituinte principal (fase contínua) em: fluidos à base de gás (FPBG), fluidos à base de óleo (FPBO) e fluidos à base de água (FPBA). Uma nova classe foi desenvolvida e denominada como fluidos sintéticos. Esse tipo de fluido é aplicado em situações mais severas de perfuração, em substituição aos fluidos à base de óleo, mas, vale ressaltar, que os fluidos à base de água são os mais utilizados na maioria das perfurações em todo o mundo, sendo considerados ecologicamente seguros (CAENN e CHILLINGAR, 1996).

Fluidos à base de água (FPBA)

Em geral, os fluidos a base de água são aqueles que têm água como fase contínua. A água pode conter várias substâncias dissolvidas que incluem álcalis, sais e surfactantes, polímeros orgânicos em estado coloidal, gotículas de óleo emulsionado e várias substâncias insolúveis, como barita, argila e cascalhos em suspensão. A seleção de aditivos é baseada no tipo de formação a ser perfurada, nos materiais dispersivos na formação e no custo. Algumas limitações para o uso de FPBA incluem sua capacidade de: dissolver sais, o que pode resultar em aumento indesejado na densidade, interferir no fluxo de óleo e gás através de um meio poroso, promover a desintegração e dispersão de argilas, corroer ferro, como tubos de perfuração, colares de perfuração e brocas, entre outros. Dentre as vantagens de aplicação, tem-se: economia, material ecológico, disponível e acessível (APALEKE, AL-MAJED e HOSSAIN, 2012; FINK, 2015).

Segundo Lummus e Azar (1996 citado por DUARTE, 2004), os fluidos de perfuração a base de água possuem uma classificação exibida no Quadro 3.1:

Quadro 3.1 – Classificação dos fluidos de perfuração a base de água (DUARTE, 2004)

Fluidos	Características e aplicações gerais
Fluido de abertura	Apresentam alta viscosidade (compostos por bentonita e atapulgita) e são utilizados para permitir um fácil carreamento das partículas, com o intuito de limpar os poços de grandes diâmetros.
Bentonita	São usadas para aumentar as propriedades reológicas do fluido com o intuito de diminuir a perda dos mesmos.
Fosfatos	Usados como dispersantes, a exemplo do mais utilizado ácido pirofosfato de sódio. Suas limitações de uso incluem instabilidade em temperaturas superiores a 66°C, além de não reduzir a perda de fluidos.
Fluidos gel-químicos	Possuem a mesma aplicabilidade dos fosfatos, porém com maior estabilidade quando submetidos a altas temperaturas. Estes fluidos são misturas de bentonitas, cascalhos e pequenas concentrações de agentes dispersantes.
Polímeros não dispersantes/baixos sólidos	São compostos por água, bentonita e polímeros. A argila contida neste tipo de fluido é pequena, pois o polímero, associado com a bentonita reduz em 50% a quantidade de bentonita necessária para produzir alterações satisfatórias nas suas propriedades reológicas.
Fluidos salinos	Utiliza-se como base para estas soluções tanto a atapulgita quanto a bentonita pré-hidratada, com goma xantana e carboximetil celulose sódica, com a finalidade de controlar a perda do filtrado. As soluções salinas são utilizadas para a estabilização de perfurações sobre rochas salinas e os sais podem ser provenientes da água do mar, do sal adicionado na superfície (cloreto de sódio, cloreto de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto de potássio) e das formações perfuradas.

Fluidos à base de óleo (FPBO)

São fluidos que contém óleo como fase contínua. Os óleos básicos comuns são diesel, óleo mineral e alguns óleos crus, em alguma extensão. Como pode existir alguma porcentagem de água, o FPBO deve conter agentes emulsionantes, além de espessantes. Dentre as desvantagens para o uso desse tipo de fluido, pode-se citar: o custo do descarte e tratamento dos cascalhos, não são fluidos ecologicamente corretos, possuem menor taxa de penetração em comparação com os fluidos a base de água, inadequado para uso em reservas de gás seco. As vantagens de uso incluem: substituinte

diante das limitações de fluidos a base de água, melhor lubrificação, apresentam pontos de ebulição mais altos (APALEKE, AL-MAJED e HOSSAIN, 2012).

Fluidos à base de gás (FPBG)

Os fluidos à base de gás também são conhecidos como fluidos de perfuração de pressão reduzida. Ele pode ser classificado em: gás seco, névoa (no qual gotículas de água ou lama são transportadas na corrente de ar), espuma (no qual bolhas de ar são rodeadas por uma película de água contendo um agente estabilizador de espuma) e espuma de gel (em que a espuma contém agentes de reforço de filme, como polímero orgânico ou bentonita). Esses fluidos de perfuração são utilizados quando a pressão é inferior à exercida pelos fluidos localizados nos poros da formação rochosa. Esta tecnologia de perfuração é geralmente adotada para formações mal consolidadas e/ou fraturadas (APALEKE, AL-MAJED e HOSSAIN, 2012; KHODJA et al., 2010).

3.1.2 Propriedades e funções

Os fluidos circulantes utilizados durante as operações de perfuração têm funções de atender requisitos específicos no processo de perfuração. As principais funções incluem (AFTAB et al., 2017; CAENN e CHILLINGAR, 1996; IKRAM et al., 2021; KHODJA et al., 2010; LIU et al., 2021; MAO et al., 2015; MENG et al., 2012; MURRAY, 2006; SOUZA, LUPORINI e RIGOLI, 2017):

- 1) Capacidade de remoção dos fragmentos e cascalhos do orifício inferior a fim de carregá-los para a superfície, com boas propriedades reológicas: É necessária alta viscosidade para remover os cascalhos do orifício, carregá-los e levá-los até a superfície. Outra qualidade importante, além da alta viscosidade, é que o fluido deve ser tixotrópico. Esta propriedade tixotrópica pode ser ilustrada quando a perfuração cessa; a lama deve formar rapidamente um gel evitando que os cascalhos se acomodem no fundo dos poços e congelem a broca de perfuração. De maneira semelhante acontece quando a broca começa a operar novamente; tornando-se fluido novamente;
- 2) Ter em sua composição materiais não corrosivos: as estruturas de perfuração erguidas durante o processo são feitas de metal e, portanto, são suscetíveis à corrosão que, por sua vez, afetam a operação de perfuração de

forma geral. Um aditivo de fluido de perfuração que possui boa inibição é mais seguro para esse tipo de problema;

- 3) Resfriar/lubrificar a broca e a ferramenta de perfuração: vários aditivos foram usados para reduzir o fator de atrito em fluidos à base de água para tubo de perfuração em contato com a paredes do poço.
- 4) Equilibrar a pressão da formação para evitar *blowout*;
- 5) Formar uma torta de filtração de baixa permeabilidade para estabilizar a parede do poço: a perda excessiva de circulação de fluidos no meio filtrado tornam o processo mais caro. Sendo assim, é fundamental a utilização de fluidos com aditivos que promovem um bom controle da circulação e da formação e espessura da torta, garantindo que o tubo não fique preso e mantendo a estabilidade do poço;
- 6) Capacidade de controlar o pH, em particular, a viscosidade plástica, o limite de escoamento e a força gel. O pH afeta o processo de dispersão e pode afetar as propriedades físicas do fluido, assim como as propriedades do reboco;
- 7) Atender às demandas operacionais, ambientais e econômicas: Atualmente, os fluidos de perfuração têm sido objeto de diversas discussões entre pesquisadores, empresas da indústria de petróleo e órgãos ambientais. O principal ponto de discussão é encontrar soluções para problemas causados pela contaminação ambiental. Os fluidos base-água são, geralmente, menos agressivos ao meio ambiente.
- 8) Boa estabilidade térmica e tolerância à concentrações altas de sal;

3.1.3 Reologia

Como um fator importante de sucesso dos processos de perfuração, as propriedades dos fluidos de perfuração são constantemente monitoradas e ajustadas conforme recomendado pela Prática 13B-1, do *American Petroleum Institute* (API) para fluidos de perfuração a base de água e Prática Recomendada 13B-2 para para fluidos de perfuração a base de óleo. Com base na API 13B-1, a Organização Internacional de Padronização (ISO - International Organization for Standardization) preparou e delineou a ISO 10414-1. A ISO 10414-1 descreve os procedimentos padrões para determinar e monitorar regularmente as propriedades do fluido para garantir o máximo

desempenho de perfuração. Esses procedimentos são aprimorados e periodicamente revisados com o surgimento de novos estudos e desenvolvimentos (API, 2009)

Dois importantes parâmetros dos fluidos de perfuração a serem considerados durante as operações incluem as propriedades reológicas e de perda de filtrado. A função dos fluidos de perfuração depende totalmente das características de filtração e as propriedades reológicas incluem: perda de água, espessura do reboco, viscosidade plástica, viscosidade aparente, limite de escoamento e força-gel, que são medidos para avaliar seu desempenho.

A viscosidade é um termo geral usado para definir o atrito interno gerado por um fluido quando uma força é aplicada para fazer com que ele flua. Esta fricção pode ser causada por concentração de sólidos, tamanho e forma dos sólidos e viscosidade da fase fluida. O atrito interno é resultado da atração entre as moléculas de um líquido e está relacionado a uma tensão de cisalhamento. Quanto maior for a resistência à tensão de cisalhamento, maior será a viscosidade.

As medidas de viscosidade padrão não definem o comportamento do fluxo dentro das faixas de taxa de cisalhamento impostas na broca, no espaço anular e no poço. A viscosidade na broca afeta a taxa de penetração, que será melhor quando a viscosidade for menor. A viscosidade no espaço anular afeta a eficiência de limpeza do orifício e a viscosidade nos poços influencia a eficácia das técnicas de separação de sólidos. Numerosos aditivos são adicionados à formulação para atingir finalidades específicas e otimizá-las. Por exemplo, o fluido deve ser viscoso o suficiente para ser capaz de elevar os cascalhos à superfície mas, ao mesmo tempo, a viscosidade não deve ser muito alta para minimizar a perda de pressão de atrito (KHODJA et al., 2010; MELO, 2008).

Existe uma relação direta entre a reologia do fluido de perfuração e a pressão hidrostática. Geralmente, a pressão hidrostática mais baixa devido à menor reologia do fluido de perfuração não é desejável. A viscosidade do fluido, quando extrapolada a uma taxa de cisalhamento infinita, é chamada de viscosidade plástica (VP) no modelo de Bingham. Como a taxa de cisalhamento na broca rotativa é muito alta, o valor de viscosidade plástica mostra a facilidade com que a broca é girada: valores altos implicam numa taxa de penetração lenta e pode surgir do aumento do teor de sólidos no fluido ou da concentração de nanopartículas (PERWEEN et al., 2019; SAJJADIAN, M. SAJJADIAN, V. e RASHIDI, 2020).

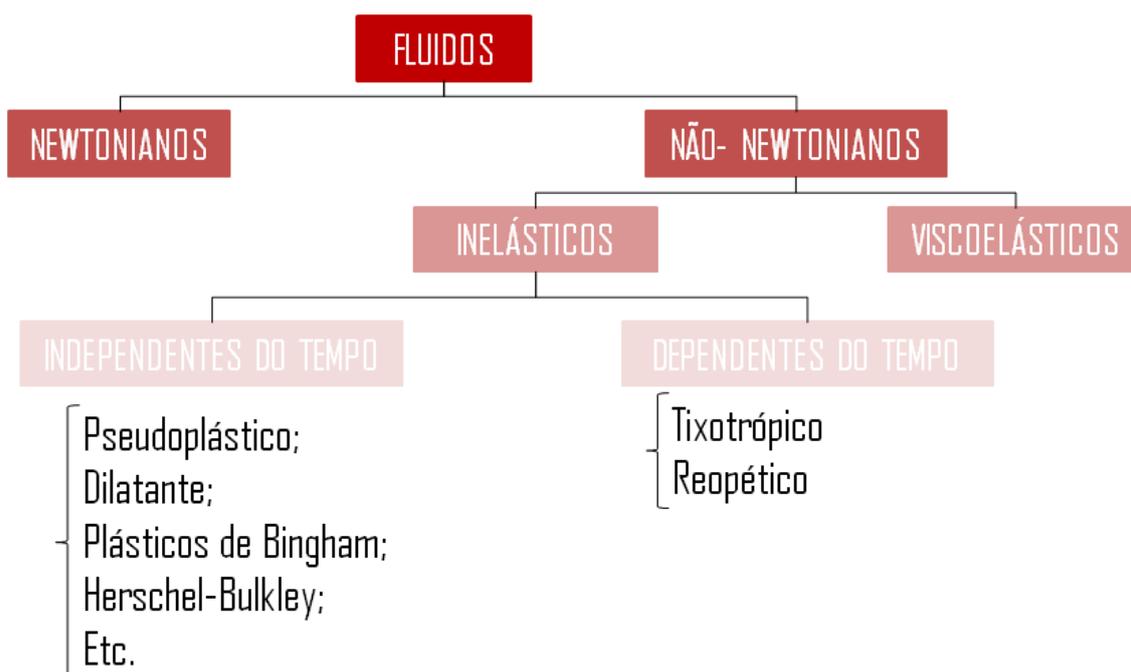
O principal parâmetro relacionado ao movimento do fluido na direção oposta é o limite de escoamento (LE). Este parâmetro, criado por forças eletrostáticas em um fluido, é causado por íons elétricos na área da substância ativa. Normalmente, a capacidade do fluido de perfuração para retirar os cascalhos de perfuração do fundo do poço e movê-los para a superfície do solo é feita pela propriedade do limite de escoamento. O valor adequado deste parâmetro implica em melhores condições de perfuração, evitando, por exemplo, uma pressão extra aplicada às bombas (BARRY et al., 2015; CAENN, DARLEY e GRAY, 2017; NOAH et al., 2017; PERWEEN et al., 2019; SAJJADIAN, M. SAJJADIAN, A. e RASHIDI, 2020).

O principal objetivo dos estudos reológicos é caracterizar e quantificar os efeitos das interações entre partículas nas propriedades macroscópicas das suspensões. A reologia é considerada a propriedade chave destes fluidos, refletindo diretamente na sua capacidade de transportar e suspender e fragmentos e cascalhos do poço para a superfície (LI et al., 2018; LIU et al., 2021).

3.1.3.1 Classificação dos fluidos

A reologia estuda, principalmente, a relação entre pressão de fluxo e taxa de fluxo e as características de fluxo do fluido. Existem duas relações fundamentalmente diferentes: o regime de fluxo laminar, com velocidades de fluxo baixas, sendo este ordenado, e o regime de fluxo turbulento, que prevalece em altas velocidades, com fluxo desordenado (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017). É importante ressaltar que um mesmo fluido pode apresentar comportamentos distintos quando submetidos a condições diferentes de taxa de cisalhamento, por exemplo. A Figura 3.2 exibe uma classificação para os fluidos com base em seu comportamento reológico.

Figura 3.2 – Classificação dos fluidos com base no seu comportamento reológico



Fluidos newtonianos

O líquido com propriedades de fluxo obedecendo à Lei de Newton é denominado fluido newtoniano. Essas propriedades podem ser formuladas em uma forma padrão como mostrado na Equação (3.1):

$$\frac{F}{A} = \tau = -\mu \cdot \frac{dv}{dr} = \mu \cdot \gamma \quad (3.1)$$

Em que τ é a tensão de cisalhamento (Pa), γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) e o coeficiente de proporcionalidade constante, μ (Pa·s), é chamado de viscosidade (ou viscosidade de cisalhamento).

Esta equação sugere que a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de deformação, e tal líquido é um meio reológico de comportamento linear. A curva de consistência, frequentemente chamada de modelo de fluxo, de um fluido newtoniano é uma linha reta que passa pela origem, formando um ângulo de 45° . A inclinação da curva define a viscosidade e, uma vez que μ não muda com a taxa de cisalhamento, ele é o único parâmetro necessário para caracterizar as propriedades de fluxo de um líquido newtoniano (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017; MALKIN e IISAYEV, 2012).

Fluidos não newtonianos

Se um experimento mostrar que a viscosidade não é constante, então a equação (3.1) torna-se inválida e é necessário formular uma equação para líquidos não newtonianos. Por convenção, a expressão usada para designar a viscosidade de fluidos não newtonianos é chamada de viscosidade "efetiva", para enfatizar que a taxa de cisalhamento na qual a viscosidade é medida precisa ser estipulada (GROWCOCK e HARVEY, 2005). Nesse caso, é necessário distinguir entre dois casos de fluidos não newtonianos: o líquido puramente viscoso, inelástico, e o líquido viscoelástico.

Em um líquido perfeitamente viscoso, a tensão de cisalhamento depende apenas da taxa de deformação e o trabalho de deformação se dissipa completamente. O trabalho mecânico necessário para produzir qualquer deformação é dissipado instantaneamente. Por outro lado, em um sólido perfeitamente elástico, a tensão depende somente da magnitude da deformação sofrida. Nos materiais viscoelásticos, uma parte do trabalho de deformação é armazenada na forma de energia elástica e devolvida como deformação elástica. A tensão depende do histórico de deformação, pois se passa algum tempo antes que o material volte à sua forma original. Cada molécula flexível espalha-se num volume médio muito maior que as dimensões de suas unidades repetitivas e está continuamente mudando a forma de seu contorno com sua energia térmica. Estas moléculas apresentam-se num estado mínimo de energia.

Uma deformação alonga a molécula ou seus segmentos na direção da força aplicada: parte dessa energia é armazenada e outra parte é dissipada como calor. O estiramento aumenta os ângulos de ligação e o estado de energia das moléculas. Quando a força da deformação é removida, estas tentam retornar à conformação inicial e ao estado de menor energia (FERREIRA, 2008; FERRY, 1980; MALKIN e IISAYEV, 2012).

Para a classificação de fluidos não newtonianos do tipo inelásticos, o tempo pode ser uma variável influente no comportamento reológico. Para tanto, o estudo deve ser realizado com um aumento da tensão até um valor máximo e uma redução até um valor inicial. Se o perfil reológico depende do tempo, as curvas de tensão *versus* taxas de deformação obtidas, com o aumento e redução da tensão, devem ser coincidentes. Entretanto, se a viscosidade aparente muda com o tempo, essas não seguem o mesmo caminho e formam uma curva de histerese.

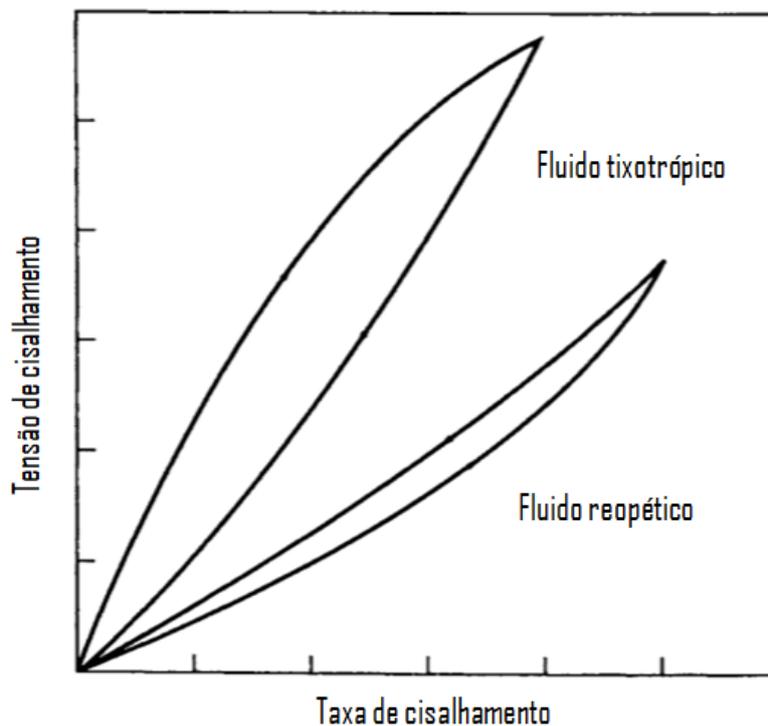
Se a força-gel de um fluido for medida após períodos cada vez mais longos de repouso, os valores obtidos aumentam a uma taxa decrescente até que um valor máximo

seja alcançado. O efeito da tixotropia na avaliação dos parâmetros reológicos de fluidos de perfuração foi observado, pela primeira vez, por Jones e Babson (1935). Eles observaram a mudança no torque com o passar do tempo, quando fluidos tixotrópicos foram cisalhados a uma taxa constante em um viscosímetro. O torque diminuiu acentuadamente durante os primeiros 15 minutos, depois diminuiu gradualmente até atingir o equilíbrio após cerca de uma hora. Quando a taxa de cisalhamento foi aumentada, um valor de equilíbrio foi alcançado. Esses resultados confirmam que fluidos tixotrópicos têm um valor de equilíbrio que é típico da taxa de cisalhamento na qual é medida e que é independente do histórico de cisalhamento (GOODEVE, 1939; CAENN, DARLEY e GRAY, 2017).

Esse comportamento é uma manifestação do fenômeno da tixotropia, originalmente definido por Freundlich em 1935, como uma transformação isotérmica reversível de uma solução coloidal em um gel. Após um período de repouso, um fluido tixotrópico não fluirá, a menos que a tensão aplicada seja maior do que a resistência da estrutura do gel (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017). A viscosidade de um fluido tixotrópico depende do tempo de cisalhamento, bem como da taxa de cisalhamento, porque o componente estrutural muda com o tempo de acordo com o histórico de cisalhamento passado do fluido. Por esse motivo, os fluidos tixotrópicos são chamados de "fluidos com memória".

O oposto da tixotropia é a reopexia. A viscosidade de um fluido reopético aumenta com o tempo a uma taxa de cisalhamento constante. A reopexia em fluidos de perfuração não foi relatada (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017). O caráter tixotrópico de um fluido é avaliado medindo-se o gel inicial (G_0) e o gel final (G_f). O G_0 representa a resistência do gel imediatamente após a agitação do fluido e o G_f representa a resistência do gel após um repouso de 10 minutos.

Figura 3.3 – Tixotropia e Reopexia em fluidos de perfuração



Fonte: Adaptado de Chhabra e Richardson (1999)

Quando não há dependência do tempo, o comportamento reológico inclui propriedades pseudoplásticas, plásticas, dilatantes, etc.

Os fluidos pseudoplásticos são caracterizados pelo decréscimo na viscosidade, com o aumento da taxa de deformação. O modelo mais frequentemente usado para descrever esse comportamento segue a Lei da Potência, e pode apresentar ou não um termo de tensão inicial. O modelo de Ostwald de Waele não possui o termo de tensão inicial, enquanto que, o de Herschel-Bulkley possui uma tensão inicial. Esse comportamento, por exemplo, não é observado para os fluidos dilatantes, onde se observa que a viscosidade aparente aumenta com a taxa de deformação.

No caso de suspensões, por exemplo, esse fato é explicado pelo aumento da tensão de cisalhamento, que faz com que o líquido intersticial que lubrifica a fricção entre as partículas torne-se incapaz de preencher os espaços devido ao aumento de volume que frequentemente acompanha este fenômeno. Já para os fluidos do tipo plástico de Bingham, ou plástico ideal, torna-se necessária uma tensão de cisalhamento inicial para que haja fluxo de material. Uma vez atingida essa tensão, o fluido passa a apresentar um comportamento newtoniano (FERREIRA, 2008).

Os fluidos de perfuração são comumente fluidos não newtonianos de redução de cisalhamento, que têm alta viscosidade a baixas taxas de cisalhamento para transportar ou suspender os fragmentos e cascalhos dos poços, mas baixa viscosidade a altas taxas de cisalhamento para ser rapidamente bombeada para o fundo dos poços.

3.1.3.2 Modelos reológicos

As equações de fluxo laminar que relacionam o comportamento do fluxo às características do fluxo do fluido são baseadas em certos modelos matemáticos, a saber, Newtoniano, plástico de Bingham, Lei da Potência, Lei da Potência com tensão inicial e o dilatante. Apenas os quatro primeiros são de interesse em tecnologia de fluido de perfuração e completação (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017).

Vários parâmetros de modelagem, como tensão inicial de escoamento (τ_0), consistência do fluido (k) e índice de comportamento do fluxo (n) podem ser obtidos por meio de modelos matemáticos. Esses parâmetros podem fornecer informações mais precisas sobre as propriedades de fluxo, bem como sobre a seleção de fluidos de perfuração apropriados, procedimento e ferramentas para escavação do poço, levando à melhoria na segurança e eficiência das operações de perfuração e redução do custo de escavação (KHALIL e JAN, 2012a; b; LI et al., 2015).

Especificamente, a tensão inicial de escoamento (τ_0) representa a tensão mínima necessária para mover os fluidos e é, geralmente, empregada para avaliar a capacidade de carga de cascalhos de fluidos de perfuração. O comportamento físico de fluidos que apresentam uma tensão inicial de escoamento é usualmente explicado com relação a sua estrutura interna, a qual é capaz de impedir o movimento para valores de tensão menores que um valor limite τ_0 . Para τ maior que τ_0 a estrutura interna colapsa, permitindo que haja escoamento. A estrutura interna pode recuperar-se quando τ passa a ser menor que τ_0 (FERREIRA, 2008). A tensão inicial deve ser alta o suficiente para transportar os cascalhos para fora do poço, mas não tão grande a ponto de criar pressão excessiva da bomba ao iniciar o fluxo do fluido.

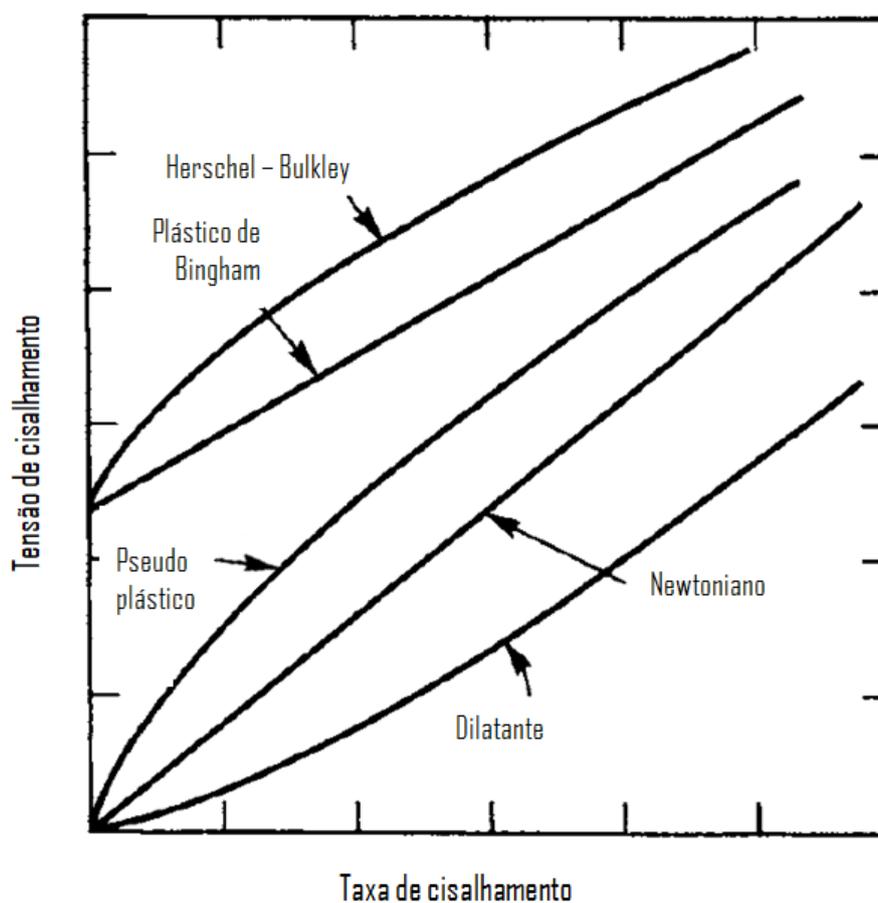
O índice de consistência do fluido é uma constante que apresenta a dependência da tensão de cisalhamento na taxa de cisalhamento. O fluido de perfuração com uma consistência de fluido mais alta indica que a tensão de cisalhamento e a viscosidade do fluido são afetadas pela taxa de cisalhamento de forma mais

significativa; em outras palavras, o incremento deste parâmetro leva à maior capacidade de carga do fluido de perfuração. Uma maior capacidade de carga resulta em melhor limpeza do fundo do poço e maior eficiência de perfuração (KHALIL e JAN, 2012b; a; LI et al., 2015; PARIZAD, SHAHBAZI e TANHA, 2018).

O índice de comportamento do fluxo é o expoente de cada equação de modelagem, que representa o tipo de fluido de perfuração. Ele indica, fisicamente, o afastamento do fluido do modelo Newtoniano, ou seja, se o seu valor se aproxima de um, então o fluido está próximo do comportamento Newtoniano.

Os modelos de fluxo são geralmente visualizados por meio de curvas de fluxo, que são gráficos de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação, conforme exibido na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Curvas de consistência de fluxo para diferentes modelos matemáticos.



Fonte: Adaptado de Chhabra e Richardson (1999)

Modelo Plástico de Bingham

No estudo do escoamento plástico, já foi mostrado que a maioria dos sólidos homogêneos fluirá um pouco como os líquidos, se submetidos à pressão suficiente. Normalmente, as substâncias plásticas não são sólidos homogêneos, mas suspensões de sólidos finamente divididos em fluidos, como tinta em óleo, cal em água e especialmente argila em água. Se qualquer sólido finamente dividido, como argila, for suspenso em um líquido, a fluidez é reduzida rapidamente e de uma maneira perfeitamente linear, de modo que, em uma concentração comparativamente baixa de argila, a fluidez medida no viscosímetro comum se aproxima de zero.

Os experimentos de Bingham e Durham apoiam a definição de Maxwell de que um corpo de plástico é aquele em que a forma do corpo fica permanentemente alterado quando a tensão excede um determinado valor. Em outras palavras, os fluidos plásticos foram reconhecidos pela primeira vez por Bingham e, portanto, são chamados de plásticos Bingham ou corpos Bingham, com comportamento reológico representado através da Equação (3.2) (BINGHAM, 1916):

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma \quad (3.2)$$

Sendo, τ_0 , a tensão inicial de escoamento (Pa), μ_p , a viscosidade plástica (Pa·s) e γ , a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

Eles se distinguem dos fluidos newtonianos por exigirem uma tensão finita para iniciar o fluxo. A viscosidade plástica e o limite de escoamento de um plástico Bingham são mais bem determinados em um viscosímetro rotativo de cilindro concêntrico. A grande vantagem desse instrumento é que, acima de uma determinada velocidade do rotor, o fluxo em pistão é eliminado e a curva de consistência torna-se linear (BINGHAM, 1916; CAENN, DARLEY e GRAY, 2017).

As dispersões argilosas de bentonita em água, empregadas como fluido de perfuração são um exemplo particular que se enquadram neste modelo. Considerando a teoria molecular coloidal, os parâmetros reológicos do fluido binghamiano possuem uma interpretação. O atrito entre as partículas dispersas e entre as próprias moléculas do líquido dispersante é o responsável por um dos componentes de resistência ao escoamento - a viscosidade plástica. Enquanto isso, as forças de interação entre as partículas dispersas são consideradas a causa da existência do outro parâmetro viscoso -

o limite de escoamento, também denominado de componente eletroviscoso (MACHADO, 2002).

Modelo Ostwald-de-Waele (Lei de Potência)

Os fluidos pseudoplásticos não têm limite de escoamento; suas curvas de consistência iniciam na origem. As curvas não são lineares, mas se aproximam da linearidade em altas taxas de cisalhamento. Assim, se as leituras de tensão feitas em altas taxas de cisalhamento forem extrapoladas de volta ao eixo, parece haver um limite de escoamento semelhante ao de um plástico Bingham, daí o nome pseudoplástico.

As suspensões de polímeros de cadeia longa são pseudoplásticos típicos (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017). Em repouso, as cadeias são emaranhadas aleatoriamente, mas não estabelecem uma estrutura porque as forças eletrostáticas são predominantemente repulsivas. Quando o fluido está em movimento, as correntes tendem a se alinhar paralelamente à direção do fluxo; esta tendência aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, de modo que a viscosidade diminui.

A curva de consistência do modelo de fluxo pseudoplástico é descrita por uma equação empírica conhecida como Lei de Potência e representada matematicamente na Equação (3.3).

$$\tau = K\gamma^n \quad (3.3)$$

Sendo, o expoente n , o índice de comportamento do fluxo, uma grandeza adimensional, k , o índice de consistência do fluido, com unidade de $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ e γ , a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

A lei de potência descreve três comportamentos de fluxo, dependendo do valor de n :

- Pseudoplástico, $n < 1$, a viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento.
- Newtoniano, $n=1$, a viscosidade não muda com a taxa de cisalhamento.
- Dilatante, $n > 1$, a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento.

Modelo Herschel-Bulkley

Quando ajustado para medições de viscosidade em altas taxas de cisalhamento, o modelo plástico de Bingham superestima as tensões em baixas taxas de cisalhamento da maioria dos fluidos de perfuração. O modelo da Lei da Potência vai para o outro extremo: subestima a viscosidade em baixas taxas de cisalhamento (GROWCOCK e HARVEY, 2005). Assim, o modelo mais completo ao qual se adequa os fluidos de perfuração é chamado de Modelo de Herschel-Bulkley e é a modificação da Lei da Potência e do plástico de Bingham, sendo matematicamente expressado através da Equação (3.4):

$$\tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n \quad (3.4)$$

Em que, τ_0 , é a tensão inicial de escoamento (Pa), n (adimensional), o índice de comportamento do fluxo, k , o índice de consistência do fluido ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$) e $\dot{\gamma}$, a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

Materiais típicos que exibem limite de escoamento real são dispersões de argila com polímeros, empregados amplamente na indústria de petróleo como fluidos de perfuração (MACHADO, 2002).

3.1.4 Filtração estática

A perda de fluidos de perfuração é um parâmetro a ser considerado. É geralmente definido como o volume do fluido de perfuração que passa para a formação através da torta de filtração formada durante o processo. Muitas vezes, é minimizado ou evitado pela mistura do fluido com alguns aditivos. Uma série de fatores afetam as propriedades de perda de fluido de um fluido de perfuração, incluindo tempo, temperatura, compressibilidade da torta; mas também a natureza, quantidade e tamanho dos sólidos presentes no fluido de perfuração (KHODJA et al., 2010).

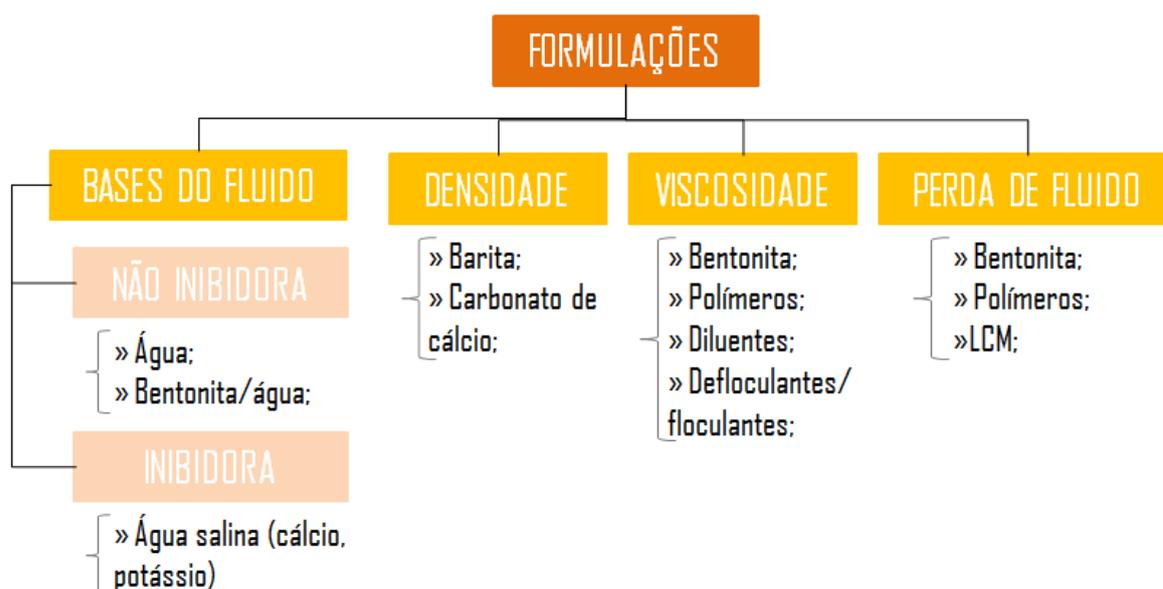
O fluido que passa contra o meio filtrante é conhecido como filtrado. Pela teoria da filtração de Carter (HOWARD e FAST, 1957), dois momentos distintos são observados durante o processo de filtração do fluido em formações.

A fase inicial, que antecede a formação da torta de filtração, é conhecida como *SpurtLoss*, um fenômeno que pode ser observado, graficamente, pelo salto inicial do volume de filtrado antes da formação da torta de filtração, ou seja, uma quantidade reduzida de pequenas partículas é capaz de invadir a rocha até que partículas maiores sejam retidas pela malha sinuosa que o reservatório apresenta. Na segunda fase, a torta de filtração vai sendo formada e consolidada sobre o meio filtrante. O aumento da espessura do reboco está diretamente associado à velocidade de filtração e a perda de fluido para a formação passa a ser controlada pela permeabilidade da torta formada.

3.2 ADITIVOS DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Como citado anteriormente, um fluido de perfuração eficiente deve apresentar inúmeras características, como propriedades reológicas desejadas (viscosidade plástica, limite de escoamento, forças géis), controle de perda de filtrado, estabilidade sob várias condições de temperatura e pressão e estabilidade contra contaminantes, como água salgada, sulfato de cálcio, cimento, águas alcalinas e formação de CO₂. Sendo assim, aditivos estão disponíveis para fornecer propriedades aos fluidos que permitam atender essas demandas (KHODJA et al., 2010, THOMAS, 2001, CAENN, DARLEY e GRAY, 2017). A Figura 3.5 expõe alguns aditivos comumente utilizados em fluidos base água.

Figura 3.5 – Composição dos fluidos a base de água com suas funções



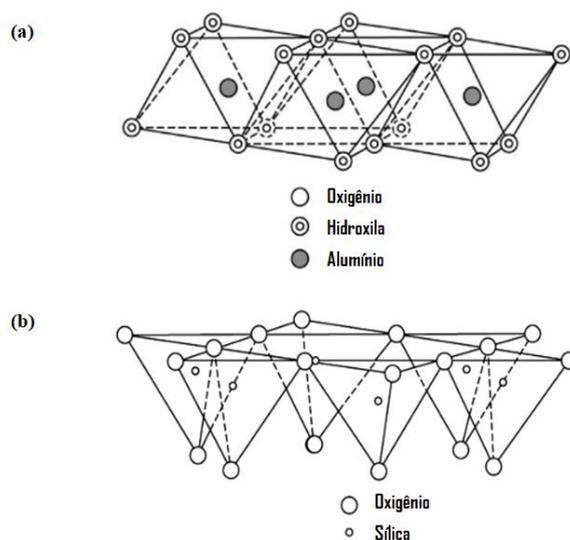
Fonte: Adaptado de Caenn, Darley e Gray (2017)

3.2.1 Argilas e Goma xantana

Fluidos de perfuração base-água são geralmente compostos de água, argila, modificador de reologia e controlador de filtrado. A argila é uma matéria-prima abundante, com uma incrível variedade de usos e propriedades que dependem muito de sua estrutura e composição mineral. Seu uso se enquadra em duas classes que apresentam características antagônicas: a primeira devido a sua inércia e estabilidade, sendo sua aplicação na indústria relacionada ao seu desempenho reológico; e a segunda, devido a sua reatividade e atividade catalítica (GRIM, 1962; HARVEY e LAGALY, 2013; MURRAY, 2006).

Grim (1968) resumiu o que chamou de conceito de mineral de argila, que afirmava que as argilas são compostas por um pequeno grupo de partículas cristalinas extremamente pequenas de um ou mais membros de um grupo de minerais que são comumente conhecidos como minerais de argila. A estrutura atômica dos minerais de argila consiste em duas unidades básicas, uma folha octaédrica e uma folha tetraédrica. A folha octaédrica é composta de oxigênios e hidroxilas, nos quais os átomos de alumínio, ferro e magnésio estão dispostos em coordenação octaédrica, como exibido na Figura 3.6 (MURRAY, 2006). Estruturalmente, a montmorilonita contém plaquetas finas com espessura menor que 1 nm, e cada plaqueta tem uma camada octaédrica de alumínio central coberta por duas camadas tetraédricas de silício via forças de van der Waals.

Figura 3.6 – Folha (a) octaédrica e (b) tetraédrica de argilominerais



Fonte: Adaptado deMurray (2006)

Entre os muitos tipos de argilas, a bentonita (BT) é comumente usada em fluidos de perfuração devido à sua excelente capacidade de expansão e propriedades reológicas superiores. "Bentonita" refere-se a qualquer material que é principalmente composto pelo grupo de minerais esmectita e cujas propriedades físicas são ditadas pelos minerais esmectita, que incluem grande capacidade de troca catiônica, grande área de superfície específica, alto potencial de expansão e baixa condutividade hidráulica para a água. Existem diferentes tipos de bentonita, cada uma com o nome do respectivo elemento dominante, sendo as de cálcio e sódio as mais comuns (BÖRJESSON e WESTMAN, 2015; GLEASON, DANIEL e EYKHOLT, 1997; LI et al., 2015, 2016; MAGZOUB et al., 2017).

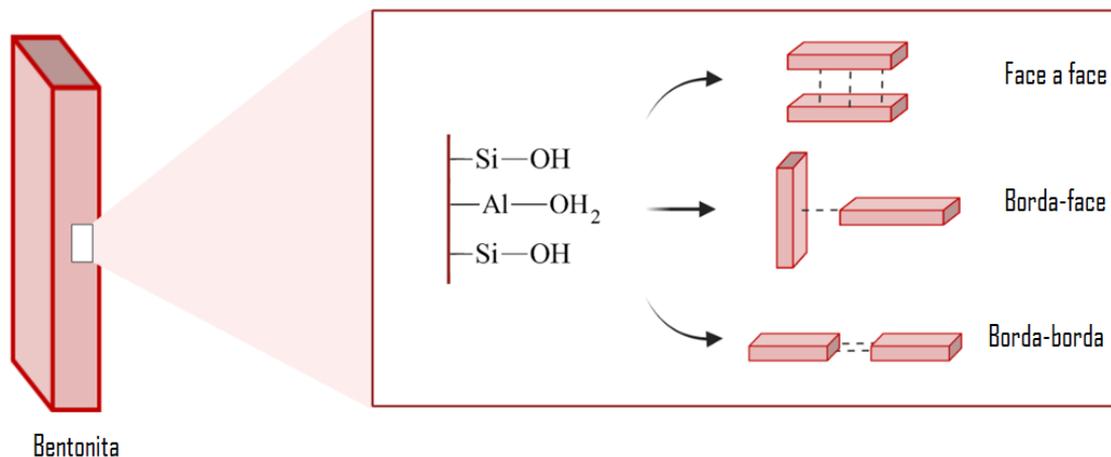
A argila bentonita sódica ou (Na⁺-montmorilonita) é um componente chave nos fluidos de perfuração que possuem água como fase contínua. Com baixo teor de sólidos (4~5% p/p) eles são capazes de formar uma estrutura tipo gel que é suficiente para transportar os cascalhos perfurados e suspê-los quando a circulação do fluido de perfuração é interrompida. As partículas de argila presentes nos fluidos de perfuração podem construir uma estrutura em concentrações de sólidos muito baixas devido à interação entre as forças de superfície atrativas e repulsivas (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017; LUCKHAM E ROSSI, 1999).

Essas forças de superfície ocorrem por meio da atração borda a face e ajudam a formar uma torta de filtração compacta, o que ajuda a prevenir a invasão de fluidos na formação. A superfície da face é permanentemente carregada negativamente, causada pela substituição de cátions de rede. No entanto, a carga da superfície da borda é dependente do pH, ou seja, positiva em condições ácidas e negativa em condições alcalinas, devido à protonação ou desprotonação de grupos anfotéricos Al-OH e Si-OH na borda. Sob a condição neutra, a superfície da borda poderia ter uma carga positiva por causa das camadas octaédricas expostas de Al também (LI et al, 2018; LUCKHAM e ROSSI, 1999).

Como resultado, na Figura 3.7 estão exibidos três modos de associação do tipo face a face, borda a face, e de borda a borda, que podem ser criados por meio de diferentes interações de superfície, incluindo forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, forças de repulsão eletrostática e de atração eletrostática, que governam muito a reologia e o desempenho de filtragem dos fluidos base-água que contém bentonita. Além disso, a mistura de bentonita-Na no fluido de perfuração ajuda a resfriar as ferramentas de corte, a remover o solo e os fragmentos de rocha, a apoiar o

poço e a evitar que ele entre em colapso através da formação de uma torta de filtração (MURRAY, 2006).

Figura 3.7 – Possíveis associações entre as plaquetas de argila



As excelentes propriedades coloidais e adsorventes da bentonita-Na, suas dimensões em nanoescala, grande área de superfície, alta razão de aspecto e módulo, capacidade de intumescimento única, grande capacidade de troca iônica e propriedades reológicas incomuns, popularizaram o uso desse tipo de bentonita, em comparação com outras nos fluidos de perfuração para poços de petróleo e gás e para investigações geotécnicas e ambientais (CÂMARA et al., 2021; DONG et al., 2019; IKRAM et al., 2021; LI et al., 2015, 2016, 2020; MAGZOUB et al., 2017; MURRAY, 2006).

Em fluidos de perfuração, a agregação das partículas de argila sob condições variadas de temperatura e eletrólitos leva a fortes variações das propriedades de escoamento. Torna-se necessário, portanto, adicionar certos aditivos, como polímeros, para estabilizar as partículas de argila e evitar esse comportamento. A composição dos fluidos de perfuração é bastante complexa pois, frequentemente, possuem outros aditivos para funções específicas. A adição de um componente de alta densidade, como o sulfato de bário, muitas vezes é necessária para manter a pressão hidrostática no fundo do poço e são mantidos em suspensão pela argila bentonita. Polímeros solúveis em água podem ser usados para floculação dos sólidos perfurados, viscosificação do fluido de perfuração ou atuação como auxiliar no controle da filtração. O comportamento do fluxo desses sistemas complexos é crucial para a eficiência da operação de perfuração (LUCKHAM e ROSSI, 1999).

A goma xantana é um heteropolissacarídeo produzido por espécies de bactérias do gênero *Xanthomona*. A alta viscosidade das soluções e a solubilidade deste biopolímero em água (relacionada à natureza polieletrólita da molécula) criaram aplicações importantes para esse biopolímero na indústria do petróleo, onde é comumente usado em fluidos de perfuração e em processos aprimorados de recuperação de óleo. Nos fluidos de perfuração, tem como função aumentar a viscosidade de fluidos de perfuração de base aquosa mesmo em condições de altas temperaturas, salinidade e pressão, apresentam caráter pseudoplástico, quando em solução, diminuindo a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. No estado sólido, a goma xantana apresenta cadeias entrelaçadas e os movimentos brownianos são limitados. Já em solução, ocorre uma expansão das cadeias, aumentando a liberdade para movimentos translacionais, que são regidos pelas diferentes conformações da molécula (GARCÍA-OCHOA et al., 2000; VILLADA et al., 2018).

Esta goma possui uma estrutura primária que consiste em unidades pentassacarídicas repetidas formadas por duas unidades de glicose, duas unidades de manose e uma unidade glucurônica de ácido. A estrutura química da cadeia principal é idêntica à da celulose. Os polímeros atualmente utilizados na indústria do petróleo são celulósicos, como goma guar, goma xantana, poliacrilatos, poliacrilamidas e derivados de anidrido maleico. O controle das propriedades do fluido de perfuração é essencial ao encontrar formações não consolidadas em geometrias complexas (HAMED e BELHADRI, 2009; YOUNG, 1981).

3.2.2 Barita e Carbonato de Cálcio (Calcita)

O Carbonato de cálcio é um composto com fórmula CaCO_3 que ocorre naturalmente como calcário. É usado para aumentar a densidade do fluido e é preferível à barita porque é solúvel em ácido e pode ser dissolvido com ácido clorídrico para limpar as zonas de produção. Seu principal uso hoje é como material de ponte em fluidos de perfuração, completação e recondicionamento, juntamente com polímeros, controlando a perda de fluido. Dados os recursos e requisitos da técnica de tamponamento durante a perfuração, as partículas de tamponamento à base de calcita foram identificadas ideais entre as várias opções. Esses agentes de tamponamento são caracterizados por alta resistência, tolerância a altas temperaturas, deformação de

hidratação zero, não são facilmente dispersos no fluido, fáceis de identificar e não interferem nas propriedades dos fluidos (LI et al., 2021)

Uma das funções importantes do fluido de perfuração é o controle da pressão dos fluidos de formação para evitar rupturas. A densidade do fluido deve ser aumentada, às vezes, para estabilizar formações frágeis. A barita (sulfato de bário, $BaSO_4$) contém 58,8% de bário e tem uma densidade relativa entre 4,2–4,5. A barita comercial, que geralmente é impura, tem gravidade específica mais baixa devido à presença de outros minerais, como quartzo, sílex, calcita, anidrita, celestita e vários silicatos. Além disso, geralmente contém vários minerais de ferro, alguns dos quais podem aumentar a gravidade específica média do produto. Barita praticamente é insolúvel em água e não reage com outros componentes do fluido (IBRAHIM, SAMI e BALASUBRAMANIAN, 2017).

3.2.3 HP-Amido

Uma das funções mais críticas dos fluidos é tentar minimizar a quantidade de filtrado que invade a formação porosa e permeável. Para conseguir isto, foram desenvolvidos e aplicados agentes de controle de filtrado incluindo materiais naturais, naturais modificados ou totalmente sintéticos. Os controladores de filtrado formam um reboco de baixa permeabilidade que impedem a invasão da fase líquida do fluido para as formações permeáveis. Amidos e seus derivados são utilizados para este fim. Hoje, numerosos derivados de amido modificados estão, comercialmente, disponíveis para aplicações nos campos petrolíferos, incluindo principalmente amidos pré-gelatinizados, amidos reticulados, éteres e copolímeros de enxerto de amido solúveis em água. Como exemplo de amido eterificado tem-se o hidroxipropilamido (HP-Amido)(SHERWOOD e MEETEN, 1997; SILVA et al., 2019; ZHANG, 2001).

3.2.4 Tensoativos e óleos vegetais

Apesar do FPBA apresentar vantagens econômicas e ambientais sobre o FPBO, estes apresentam vantagens técnicas graças às propriedades intrínsecas do óleo, como alta estabilidade térmica e lubrificidade. A fase oleosa pode ser de origem mineral, sintética ou vegetal. No contexto de preocupações ambientais, fluidos contendo

componentes de baixa toxicidade, como óleos vegetais e derivados, são mais adequados. Óleos sintéticos e minerais são amplamente utilizados devido às suas boas propriedades lubrificantes e resistência térmica a ambientes agressivos, no entanto, eles têm baixa biodegradabilidade (QUINTERO, 2002).

Os tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas cujas moléculas têm propriedades anfífilas, parte polar e apolar. Em fluidos de perfuração, os tensoativos atuam como *thinners*, emulsificantes, lubrificantes, espumantes, antiespumantes e inibidores de corrosão. Em 1949, Griffin introduziu o método do balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) para a escolha de um tensoativo capaz de preparar uma emulsão do tipo desejado, ou seja, A/O (água em óleo) ou O/A (óleo em água), sendo a solubilidade de todo agente tensoativo caracterizada por seu BHL.

No caso de fluidos de perfuração base óleo, o maior esforço tem sido em identificar tensoativos que gerem emulsões de água em óleo (A/O) estáveis, sem causar mudança significativa de molhabilidade na zona produtora. A capacidade de girar a coluna de perfuração, perfilar o poço e executar o revestimento em poços altamente complicados é considerada desejável. A alta lubricidade (baixo coeficiente de atrito) do fluido de perfuração, seja obtida mecanicamente com a adição de esferas de vidro ou poliestireno ou quimicamente com a adição de óleos ou surfactantes, permite um controle mais preciso do peso na broca e da rotação da coluna de perfuração (GROWCOCK e HARVEY, 2005; SILVA, 2021).

3.2.5 Nanomateriais

A década de 1990 testemunhou o ressurgimento do interesse em novos produtos e sistemas para fluidos de perfuração. Muito do ressurgimento deveu-se ao impulso de regulamentações ambientais direcionadas à restrição de materiais tóxicos e não biodegradáveis. Outra grande força motriz foi o enorme número de poços horizontais e de alcance estendido sendo perfurados. A tecnologia do fluido necessária para fazer poços de alto ângulo é mais exigente do que para fazer poços retos (CAENN e CHILLINGAR, 1996).

De acordo com desenvolvimentos recentes em tecnologias de nanomateriais, na última década, alguns pesquisadores mais amplamente utilizaram e avaliaram nanopartículas (NPs) na indústria de petróleo e gás. Alguns exemplos de aplicação

incluem grafeno, dióxido de silício, óxido de alumínio, óxido de ferro, óxido de zinco etc (AFTAB et al., 2016; GHASEMI et al., 2018; GUDARZIFAR et al., 2020; ISMAIL et al., 2016; WANG et al., 2018).

As vantagens das propriedades mecânicas, hidrodinâmicas, térmicas, elétricas e químicas e potencial de interação das NPs em relação aos seus materiais de base, faz com que as nanopartículas sejam consideradas uma excelente escolha para aplicações em fluidos de perfuração.

Isso pode ser visto em FPBA contendo agentes ativos de nanomateriais, que possuem melhor sensibilidade física e química, o que aumenta sua eficiência de desempenho em comparação com a do FPBO. Além de apresentar vantagens em comparação com o FPBO, o FPBA baseado em aprimoramento através de nanomateriais também é mais barato e ecologicamente correto (AMANULLAH e AL-TAHINI, 2009; CHERAGHIAN, 2021; IKRAM et al., 2021; PANCHUK et al., 2016; SMITH et al., 2018).

Bayat et al. (2018) investigaram a aplicação de vários nanomateriais e a influência destes nas propriedades reológicas e de filtração de fluidos a base de água. A viscosidade plástica sofreu diferentes influências de cada nanopartícula, como exemplo do óxido de sílica, que não alterou essa propriedade com o aumento da sua concentração no fluido. O óxido de alumínio foi o único a apresentar comportamento crescente da viscosidade plástica com o aumento da sua concentração. Comportamento semelhante pode ser visto para o limite de escoamento e para força-gel, tendo cada nanopartícula uma influência diferente, principalmente com o aumento da concentração.

Aramendiz e Imqam (2019) pesquisaram nanopartículas (NPs) de sílica e grafeno na formulação de fluidos de perfuração base-água em concentrações de 0,1% até 1% (p/p). No geral, as NPs não causaram um impacto significativo nas propriedades reológicas do fluido base, indicando que esses aditivos podem ser adicionados se as NPs forem estáveis. No entanto, sob condições estáticas, as nanopartículas de grafeno geraram valores de força-gel mais elevados do que as de sílica, provavelmente devido à forma de flocos e carga negativa do grafeno que tendem a interagir horizontalmente com as bordas positivas da estrutura da bentonita, causando uma rede de gel mais compactada.

Dejtaradon et al. (2019) estudaram a aplicação de nano-óxidos de zinco e de cobre (0,1 – 1% p/p) em fluidos de perfuração base água. Os fluidos e os nanofluidos foram preparados separados e, posteriormente, misturados. Os resultados mostraram um

comportamento de diminuição da viscosidade aparente com aumento da tensão de cisalhamento para todos os fluidos, com e sem nano-óxidos, estudados. O aumento da concentração de nanopartículas causou um aumento na tensão de cisalhamento, tanto para o óxido de cobre quanto para o óxido de zinco; em particular, os fluidos de perfuração à base de nanopartículas de ZnO exibiram tensões de cisalhamento mais baixas do que os fluidos de perfuração à base de nanopartículas de CuO.

Perween et al. (2019) utilizaram nanopartículas de ferrita de bismuto (BiFeO_3), em concentração variando de 0,5 – 3,0% (p/v) como aditivo de fluido de perfuração base-água para alteração de propriedades reológicas e de filtrado. Foi observado que os fluidos analisados promoveram um aumento na viscosidade aparente de 24 cP para 30-35 cP, mas a presença das nanopartículas não trouxe alterações significativas na viscosidade plástica possivelmente devido ao fato de que não há um aumento substancial no teor de sólidos com a adição das nanopartículas. O limite de escoamento foi diretamente influenciado pela presença dos nanomateriais e o aumento da concentração de ferrita de bismuto aumenta a magnitude da força-gel, atribuída ao fato de que o aumento de nanopartículas aumenta a interação entre as plaquetas de argila.

Sajjadian, M. Sajjadian, V. e Rashidi (2020) avaliaram a utilização de 3 nanopartículas (0,01 – 0,5% p/p) em fluidos de perfuração de água, bentonita e carbonato de cálcio. O aumento na concentração dos nanomateriais gerou um aumento na viscosidade plástica do fluido, que foi de 12 cP (fluido base) até valores próximos a 28 cP. O limite de escoamento apresentou comportamentos diferentes para cada nanopartícula mas, em geral, quando comparada ao fluido base (7,5 Pa), atingiu valores de até 20 Pa. A força-gel foi mais um parâmetro analisado com valores para o fluido base (0% de nanomateriais) de 2,5 Pa e 3 Pa, força gel inicial e final, respectivamente, chegando a valores de até 7,0 Pa e 9,0 Pa, na presença das nanopartículas, respectivamente.

Edalatfar, Yazdani e Salehi (2021) sintetizaram partículas de ZnTiO_3 (óxido de zinco-titânio) e estudaram o efeito de sua adição na reologia de fluidos aquosos, na presença de sal, em concentrações de 0,5% e 1% (p/p). Os resultados indicaram que a adição de 1% em peso de nanopartículas de ZnTiO_3 , mesmo na presença de 2 e 4% de sal, poderia aumentar a viscosidade do fluido à base de água em até 34,88% e 37,73%, a 25°C, respectivamente.

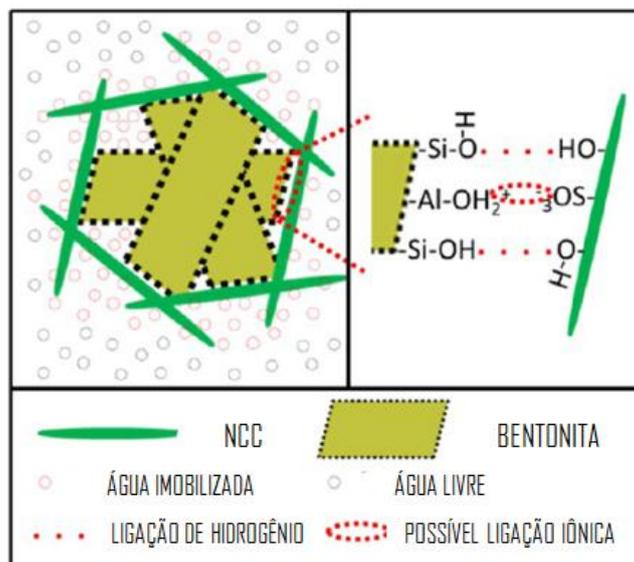
3.2.6 Derivados de celulose

No processo de exploração de petróleo, os produtos à base de celulose, como a carboximetilcelulose (CMC) e a celulose polianiônica (PAC), constituem uma parte importante dos produtos químicos do campo petrolífero usados com frequência em fluidos de perfuração, cimentação e fraturamento. Hidroxietilcelulose (agente gelificante), por exemplo, é utilizado como um aditivo para cimento, controla a perda de fluido diminuindo a condutividade térmica e mantendo as propriedades mecânicas do cimento. Como orientação geral, aumentar o grau de substituição em derivados hidrofílicos de celulose se traduz em melhor dispersibilidade em água e tolerância a sais. Além disso, o grau de polimerização do derivado de celulose e a concentração pode controlar a viscosidade da dispersão (BRONI-BEDIAKO, JOEL e OFORI-SARPONG, 2016; COMBARIZA, MARTÍNEZ-RAMÍREZ e BLANCO-TIRADO, 2021; FREITAS, SENNA e BOTARO, 2017; HUGHES, JONES e HOUWEN, 1993; RAMASAMY E AMANULLAH, 2020).

Li et al. (2015) apresentaram a aplicação de material celulósico, celulose microfibrilada (CMF) e nanocristais de celulose (NCC), em fluidos de perfuração – base água/bentonita (BT) para avaliação de suas propriedades reológicas e de perda de fluido. Para isso, foram preparadas suspensões de CMF e NCC, com concentrações variadas entre 0,1 e 1%, e com imersão de 3% de bentonita. Os NCCs exibiram características distintas à CMF, como dimensões menores, cargas mais negativas na superfície, maior estabilidade em solução aquosa, porém menor viscosidade. A adição de CMFs e NCCs aumentou as propriedades reológicas dos fluidos de perfuração a base de bentonita (BT). Observou-se também que, quando submetidos a altas taxas de cisalhamento, os fluidos a base de NCC exibiram maior sensibilidade à mudança de pH do que os fluidos a base de CMF, devido à formação de uma estrutura “*core-shell*” mais densa, resultante da atração iônica mais forte entre NCC e as interfaces BT.

À medida que mais e mais nanopartículas são anexadas à borda de bentonita, as camadas de argila foram significativamente envolvidas pela nanocelulose, resultando na estrutura núcleo-casca (“*core-shell*”), como mostra a Figura 3.8.

Figura 3.8 – Estrutura “núcleo-casca” entre a nanocelulose e os fluidos aquosos de bentonita



Fonte: Adaptado de Li et al. (2015)

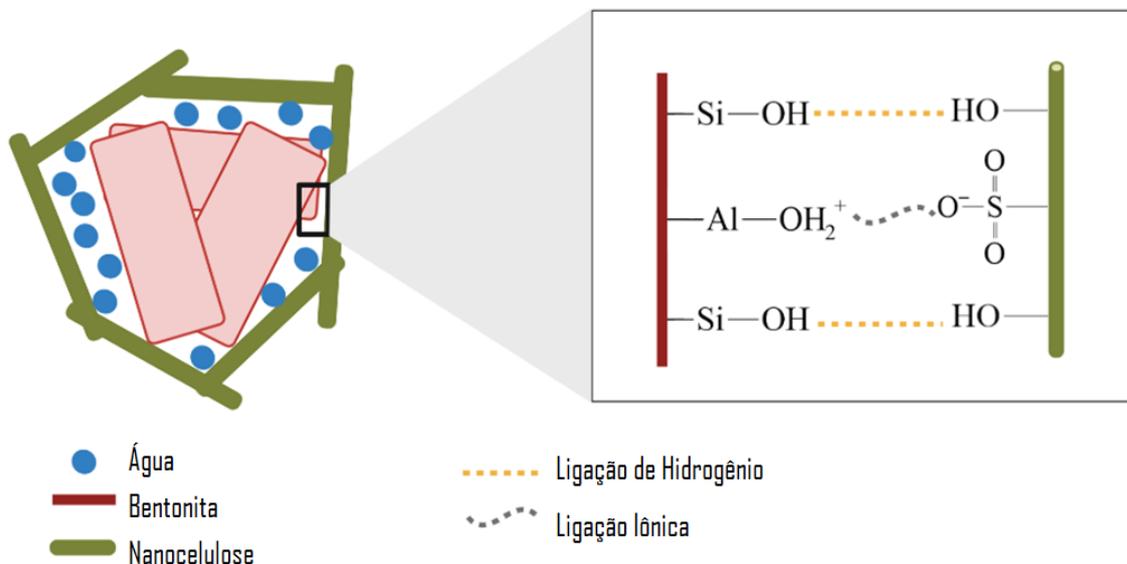
Um grande número de moléculas de água foi delimitado nas proximidades destes por meio de ligações de hidrogênio criando uma rede rígida entre camadas de BT, nanocelulose e moléculas de água imobilizadas, que apresentam forte resistência ao escoamento sob força de cisalhamento, levando a uma melhora significativa nas propriedades reológicas (LI et al., 2015).

Esses estudos apontaram que a interação das partículas de NCC com a superfície da BT também pode ser notada ao analisar o comportamento da viscosidade com a temperatura, que se mostra mais estável na presença dos materiais nanoparticulados, em especial dos nanocristais de celulose. Ao analisar fluidos com diferentes concentrações de BT, notou-se que as propriedades reológicas e de filtração exigidas podem ser alcançadas com menos quantidade de BT pela adição de uma pequena quantidade de NCCs. A alta concentração de BT resulta em rebocos de filtração mais espessos, o que pode causar sérios danos à pressão diferencial e problemas de tubos emperrados e, por isso, devem ser evitadas.

A nanocelulose obtida a partir de hidrólise ácida com ácido sulfúrico exibe propriedades de superfície fortemente hidrofílicas e carregadas negativamente, devido à presença de grupos hidroxila e sulfato. É de se esperar que, quando a nanocelulose e BT fossem misturadas em solução aquosa, houvesse uma ligação da nanocelulose às bordas das camadas de BT através da formação de ligação de hidrogênio entre seus grupos

hidroxila e a possível ligação iônica entre o local da borda carregada positivamente das camadas BT e os grupos de sulfato carregados negativamente de nanocelulose, como ilustrado na Figura 3.9 (LI et al., 2015).

Figura 3.9 – Interação entre as superfícies da argila bentonita e da nanocelulose

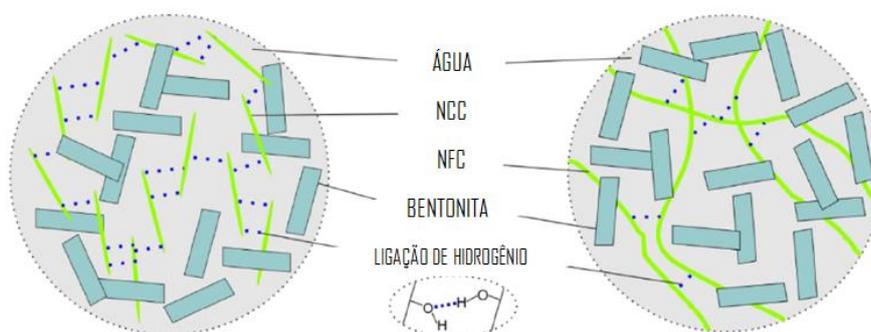


Fonte: Adaptado de Li et al. (2015)

Ainda estudando a influência da nanocelulose, Li et al. (2016) estudaram o efeito da concentração de bentonita (BT), nanocelulose (NCC) e celulose polianiônica (CPA) nas propriedades reológicas dos fluidos sintéticos investigados. A presença de BT e NCCs melhorou amplamente as propriedades reológicas dos fluidos enquanto que a presença da CPA apresentou uma menor influência.

Song et al. (2016) analisaram a aplicação de nanopartículas de celulose (NFC e NCC) como aditivos de fluidos de perfuração base água-bentonita a fim de minimizar a perda de fluido e dano à formação. Propriedades como viscosidade, limite de escoamento e força-gel foram aprimoradas com a substituição de metade da bentonita no fluido por uma pequena fração de nanopartículas. Outros parâmetros como perda de filtrado e danos à formação foram minimizadas quando avaliadas em condições de alta temperatura e alta pressão. A atração iônica entre a superfície plana carregada negativamente e a borda carregada positivamente (atrações borda a face) formou um estrutura “*house of card*”, responsável pela viscosidade das suspensões de bentonita, como ilustrado na Figura 3.10 (JUNG et al., 2011; LUCKHAM e ROSSI, 1999).

Figura 3.10 – Interação das nanopartículas de celulose e das camadas de bentonita em soluções aquosas



Fonte: Adaptado de Song et al. (2016)

Villada et al. (2018) estudaram o potencial de substituição da goma xantana por nanofibrilas de celulose, branqueadas e com lignina/hemiceluloses remanescentes, na composição de fluidos à base de água. Após medir e comparar as diferentes propriedades das nanoceluloses, foi concluído que a nanocelulose branqueada apresentou características viscosificantes e que a nanocelulose com lignina/hemicelulose remanescente melhorou as propriedades filtrantes, sendo assim importantes aditivos em fluidos de perfuração à base de água. Assim, mudanças na viscosidade, volumes de filtração, espessura, permeabilidade e taxa de filtração do reboco e na estrutura do fluido foram observadas.

Liu et al. (2020) obtiveram nanofibras de celulose a partir do bagaço de cana de açúcar e avaliaram a sua aplicação em fluidos de perfuração a base de água, bentonita e aditivos. As suspensões de NFC obtidas demonstraram propriedades viscoelásticas do tipo sólido devido à formação de redes emaranhadas. Uma pequena quantidade de NFC (0,5% em peso) pôde substituir metade de BT em fluidos base água, e suas propriedades reológicas foram melhoradas, exibindo valores mais altos de viscosidade e limite de escoamento e as propriedades de filtração foram mantidas pela formação de estrutura de rede tridimensional por NFCs.

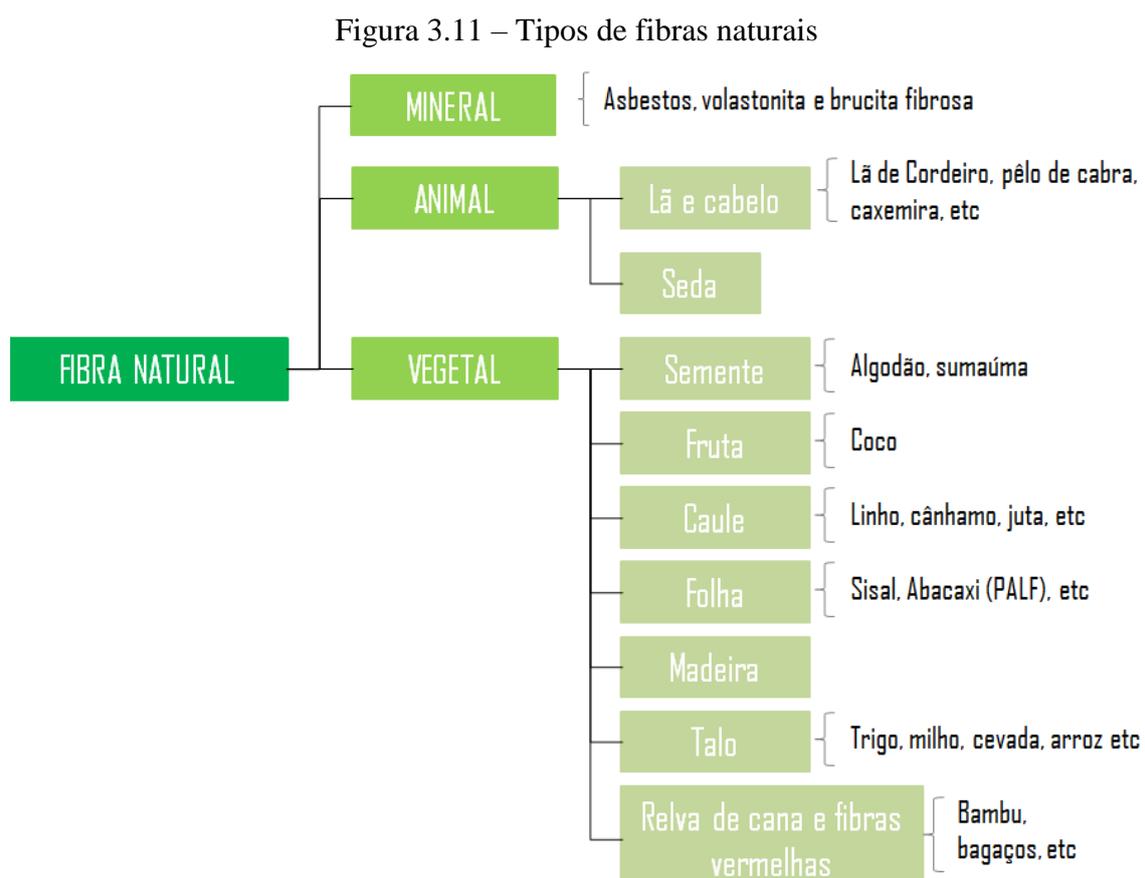
As suspensões de CNF e CNC com 2–3% e 8–10%, em peso de sólidos, respectivamente, exibem comportamento semelhante ao de gel (SINQUEFIELD et al., 2020). Sua grande área superficial, natureza hidrofílica e sua alta capacidade de retenção de água contribui para altas viscosidades tixotrópicas nas suspensões diluídas.

A disponibilidade mundial de fibras naturais e outros agroresíduos abundantemente acessíveis é responsável pelo novo interesse na pesquisa em tecnologia

sustentável, pois podem servir como componentes-chave para o desenvolvimento de novas aplicações em embalagens, ramos da construção, automotivo, aeroespacial, marítimo, eletrônico, lazer e doméstico. A exploração desses resíduos agrícolas baratos como biorrecursos para a fabricação de produtos industriais abrirá novos caminhos para a utilização de resíduos agrícolas, reduzindo a necessidade de disposição e deterioração ambiental por meio da poluição, fogo e pragas e, ao mesmo tempo, agregar valor à criação de economia rural de base agrícola (BISMARCK, MISHRA E LAMPKE, 2005; SAIN E PANTHAPULAKKAL, 2006; BARKOULA et al., 2008; THOMAS et al., 2011)

3.3 FIBRAS VEGETAIS

As fibras naturais são materiais de origem animal, mineral ou vegetal, como mostra a Figura 3.11.



Fonte: Adaptado de Bismarck, Mishra e Lampke, 2005

Aquelas obtidas de várias partes das plantas são conhecidas como fibras vegetais e incluem a entrecasca, folhas e sementes/frutas. As fibras vegetais são

constituídas de células alongadas entrelaçadas e o entrelaçamento delas é, em parte, responsável por algumas propriedades e características como densidade, tensão, módulo e alongamento na ruptura (ALBINANTE, PACHECO E VISCONTE, 2013; HABIBI et al., 2008). As propriedades destes biomateriais variam consideravelmente dependendo do diâmetro da fibra, estrutura, grau de polimerização, estrutura cristalina e fonte, assim como, se as fibras são retiradas do caule da planta, folha ou semente, e das condições de crescimento (BLEDZKI E GASSAN, 1999; THOMAS et al., 2011).

Produtos competitivos baseados em recursos renováveis precisam ser desenvolvidos para ter alta qualidade, apresentar excelente desempenho técnico e prejudicar menos o meio ambiente do que os produtos atuais baseados em materiais petroquímicos. Em 2017, a produção global de fibra ultrapassou 100 milhões de toneladas, resultando no maior volume de produção de fibra de todos os tempos. A produção global de fibras aumentou 10 vezes de 1950 a 2017, de menos de 10 milhões de toneladas para mais de 100 milhões de toneladas. Dentre os maiores produtores de fibra natural do mundo, o Brasil aparece como destaque na produção de sisal (DAM, 2008; DHALIWAL, 2020; HO et al., 2012)

3.3.1 Composição

As fibras vegetais são como tubos microscópicos, em outras palavras, paredes celulares que circundam o lúmen central, que contribui para a absorção de água das fibras vegetais. Ela consiste em várias paredes celulares, que são formadas por microfibrilas de celulose semicristalina de reforço orientado, incorporadas em uma matriz de hemicelulose-lignina de composição variável, como mostra a

Tabela 3.1.

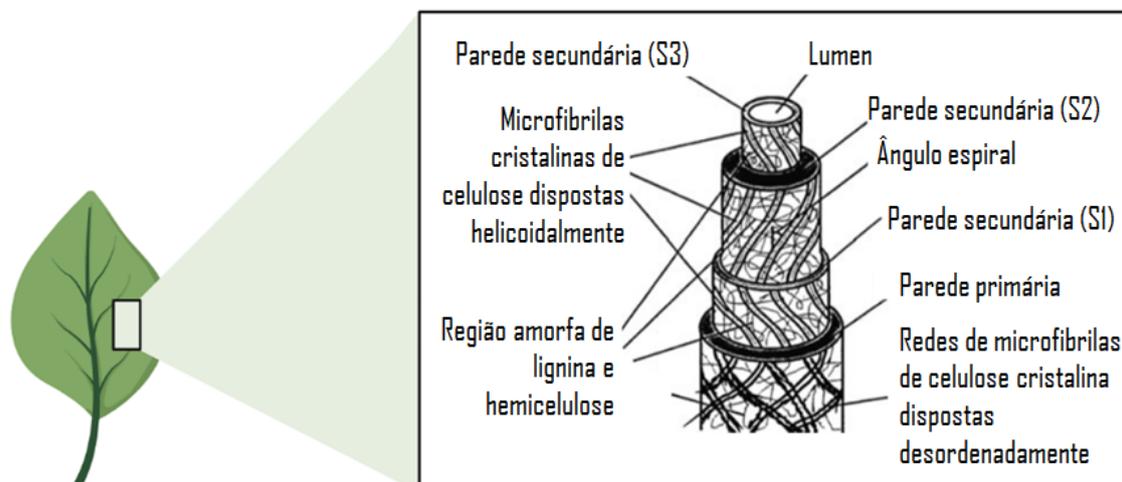
Tabela 3.1 – Composição de diferentes fibras

Componentes (%)	Fibras			
	Algodão	Juta	Linho	Sisal
Celulose	82,7	64,4	64,1	65,8
Hemicelulose	5,7	12	16,7	12,0
Pectina	5,7	0,2	1,8	0,8
Lignina	-	11,8	2,0	9,9
Cera	1,0	1,1	3,9	1,2
Água	10,0	10,0	10,0	10,0

Fonte: Adaptado de Bledzki e Gassan (1999)

Essas microfibrilas têm, tipicamente, um diâmetro entre 10 e 30 nm e são compostas de 30 a 100 moléculas de celulose em conformação de cadeia estendida que fornecem resistência mecânica à fibra. As moléculas de hemicelulose da fase da matriz em uma parede celular são unidas por ligação de hidrogênio à celulose e atuam como uma matriz de cimentação entre as microfibrilas de celulose, formando a rede celulose/hemicelulose, que se acredita ser o principal componente estrutural da fibra celular (THOMAS et al., 2011; TSOUMIS, 1991).

Figura 3.12 – Constituição da parede celular das fibras vegetais



Fonte: Adaptado de Rong et al., 2001

As paredes celulares são divididas em duas seções, como exibido na Figura 3.12 (RONG et al., 2001):

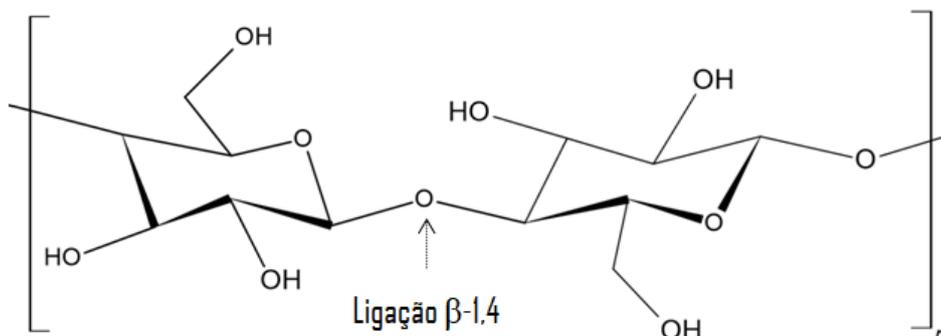
- A parede celular primária, contendo uma rede irregular solta de microfibrilas de celulose, que são compactadas. Ela consiste em uma rede de fibrilas de celulose que são cobertas com uma camada externa (cutícula) de pectina, proteína, matéria mineral e cera. O comportamento de reação da celulose é determinado, decisivamente, pelas diferentes camadas da parede celular; particularmente a parede primária, na qual as fibrilas são dispostas de forma helicoidal cruzada, e a camada externa da parede secundária que tem um forte efeito sobre o comportamento de inchamento e, portanto, as propriedades físicas e as propriedades químicas da celulose.
- A parede secundária, composta por três camadas separadas e distantes: S1 (camada externa), S2 (camada do meio) e S3 (camada interna). A camada S2 é a mais espessa e a mais importante na determinação das propriedades mecânicas.

3.3.1.1 Celulose

Em termos de estrutura química, a celulose é composta por um homopolissacarídeo linear que consiste em unidades β -D-glucopiranosose totalmente condensadas e unidas por meio de ligações do tipo β -1,4. A estrutura base da rede de

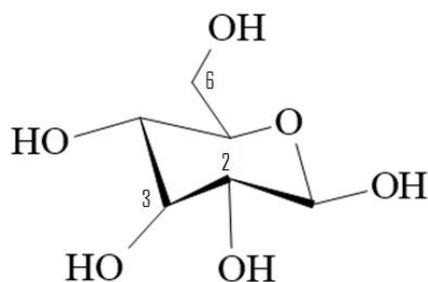
celulose é organizada por um dímero de glicose em cadeia que compreende duas glicoses anidras (AGU), definidas como celobiose, conforme ilustrado na Figura 3.13.

Figura 3.13 – Estrutura química da celobiose



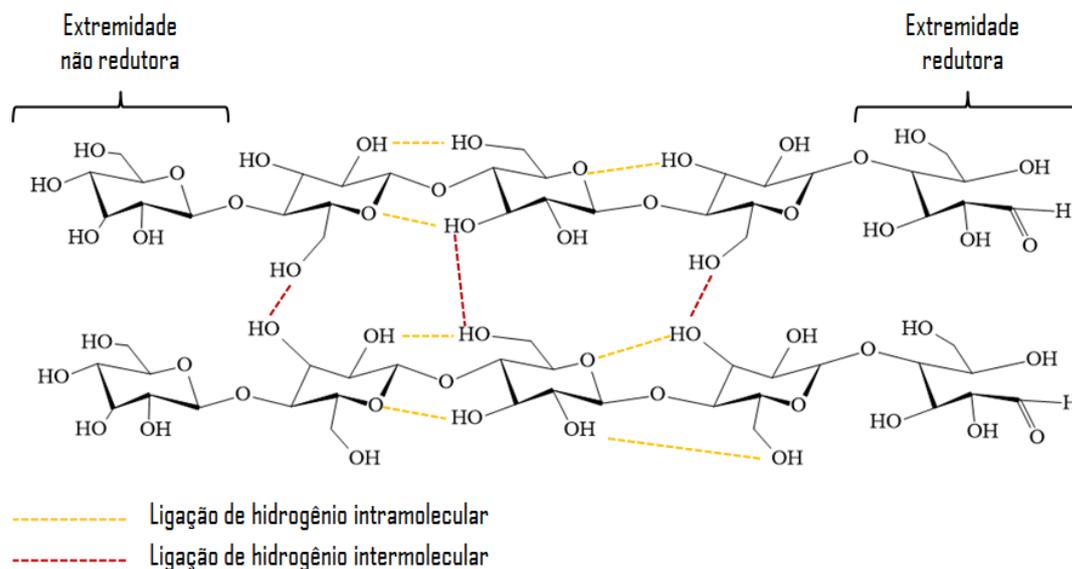
Na Figura 3.14, o grupo hidroxila na posição C6 é um álcool primário, enquanto os grupos hidroxila nas posições C2 e C3 são álcoois secundários. Esses grupos hidroxila são todos possíveis locais para modificação química da celulose, onde o grupo hidroxila na posição C6 é o mais reativo (BÖRJESSON E WESTMAN, 2015; ROY et al., 2009).

Figura 3.14 – Estrutura de uma AGU



A molécula de celulose contém três tipos diferentes de AGU, ilustradas na Figura 3.15; um grupo terminal redutor que contém um hemiacetal ou aldeído livre na posição C1; um grupo terminal não redutor com um grupo hidroxil livre na posição C4 e anéis de glicose internos unidos nas posições C1 e C4. As unidades internas de glicose são predominantes devido aos longos comprimentos da cadeia. Cada AGU interna possui três grupos hidroxila (BÖRJESSON E WESTMAN, 2015).

Figura 3.15 – Estrutura base da celulose e química estrutural da exibição de arranjo entre as fibras individuais, com interações inter e intramoleculares



O grau de polimerização (GP) é uma medida de quantos AGU's existem no polímero e, como nenhum polímero é homogêneo em comprimento, a distribuição do peso molecular terá uma influência importante nas propriedades das fibras. O valor do GP para o pó de celulose varia de 100 a 300 unidades e em torno de 26.500 unidades para a polpa de celulose. O valor do GP para a celulose do algodão é de 15.000 unidades e, para a madeira, é de aproximadamente 10.000 unidades (BIERMANN et al., 2001; GEORGE e SABAPATHI, 2015; LUNARDI et al., 2021; SINQUEFIELD et al., 2020).

Devido à estrutura linear e bastante regular da celulose e aos muitos grupos hidroxila na molécula, os polímeros de celulose podem formar estruturas cristalinas ordenadas unidas por ligações de hidrogênio, inter ou intramolecularmente. As ligações intramoleculares dão rigidez à cadeia do polímero, enquanto que as intermoleculares permitem que os polímeros lineares formem estruturas em folha. Essas regiões cristalinas conferem propriedades mecânicas importantes às fibras, que também dependem do ângulo microfibrilar e do grau de polimerização. As regiões amorfas são construídas através da deficiência de ligações de hidrogênio na região cristalina. As regiões cristalinas e amorfas na celulose podem variar dependendo de várias fontes. A alta cristalinidade e as muitas ligações de hidrogênio nas fibras tornam a celulose insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos convencionais (BÖRJESSON E WESTMAN, 2015; THOMAS et al., 2011).

Existem vários polimorfos de celulose cristalina (I, II, III, IV). A celulose I é a celulose cristalina que é produzida naturalmente por uma variedade de organismos (árvores, plantas, tunicados, algas e bactérias) e, às vezes, é referida como celulose "natural". Sua estrutura é termodinamicamente estável e pode ser convertida em celulose II ou III (MOON et al., 2011).

A celulose I tem dois polimorfos, uma estrutura triclínica (I_{α}) e uma estrutura monoclínica (I_{β}), que coexistem em várias proporções dependendo da fonte de celulose. A estrutura I_{α} é o polimorfo dominante para a maioria das algas e bactérias, enquanto I_{β} é o polimorfo dominante para celulose de parede celular de planta superior e em tunicados. Até o momento, a celulose II tem sido a estrutura mais estável e pode ser produzida por dois processos: regeneração (solubilização e recristalização) e mercerização (tratamentos com solução aquosa de hidróxido de sódio). A celulose II tem uma estrutura monoclínica. A celulose III pode ser formada a partir da celulose I ou II por meio de tratamentos com amônia líquida, e os tratamentos térmicos subsequentes podem ser usados para formar a celulose IV (KLEMM et al., 2005; MOON et al., 2011; NISHIYAMA, 2009; O'SULLIVAN, 1997; SAMIR, ALLOIN e DUFRESNE, 2005).

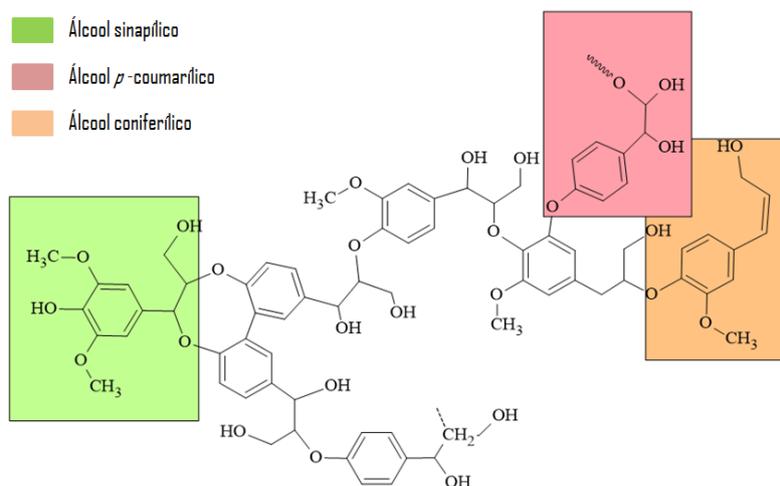
3.3.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose está fortemente ligada às fibrilas de celulose, presumivelmente por ligações de hidrogênio. Ela consiste em uma variedade de monômeros de carboidratos, que são arabinose, manose, galactose, glicose e xilose. Os polímeros de hemicelulose são ramificados e totalmente amorfos e têm um peso molecular significativamente menor do que a celulose. Devido a sua estrutura aberta contendo muitos grupos hidroxila e acetila, a hemicelulose é parcialmente solúvel em água (DHALIWAL, 2020; HANSEN E BJÖRKMAN, 1998).

3.3.1.3 Lignina

A lignina é um polímero amorfo, complexo e formada por unidades de fenilpropano, especialmente álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, como mostra a Figura 3.16.

Figura 3.16 – Estrutura da lignina e principais alcóois formadores de sua composição



Fonte: Adaptado de Lee, Hamid e Zain (2014)

A lignina tem a menor absorção de água dentre os componentes da fibra natural e é o principal obstáculo da recalcitrância da biomassa durante o processo de separação. A matriz de lignina amorfa auxilia na combinação de microfibrilas de celulose dispostas helicoidalmente, o que resulta na formação de fibras compostas, além de outras funções, que incluem a capacidade de retenção de água, fornecimento de proteção contra ataques biológicos e fortalecimento do caule contra as forças do vento e da gravidade. Basicamente, a madeira consiste em maior quantidade de lignina em comparação com outros tipos de biomassa. Isso torna a madeira mais recalcitrante e resistente do que outras matérias-primas na etapa de separação de celulose, por exemplo (DHALIWAL, 2020; HANSEN E BJÖRKMAN, 1998; LEE, HAMID e ZAIN, 2014)

3.3.2 Sisal

O desenvolvimento de uma economia global sustentável, que permita melhorar o poder de compra e a qualidade de vida sem esgotamento dos recursos para as gerações futuras, exige uma mudança de atitude. Por motivos ecológicos, devem ser preferidos produtos baseados na fixação fotossintética de CO₂. O benefício desses recursos sustentáveis é que eles podem crescer novamente em um futuro previsível, sem efeitos colaterais negativos na biodiversidade global.

O sisal, planta monocotiledônea, produz fibra dura e grossa, de cor creme ou amarelo pálido, de 1,0 m a 1,5 m de comprimento, que abastece 70% do mercado mundial de fibras duras. A fibra de sisal é uma fibra obtida das folhas da *Agave sisalana* e é uma das quatro fibras naturais mais utilizadas. O cultivo desta planta se concentra na região Nordeste, onde ocupa uma área de, aproximadamente, 200 mil hectares, distribuídos em 82 municípios. A maior parte da produção está na Bahia (97%) e na Paraíba (3%), onde é cultivado predominantemente por pequenos produtores (EMBRAPA, 2020).

Figura 3.17 – Cultivo de sisal



Fonte: Silva *et al* (2008)

A fibra, na forma bruta, beneficiada ou industrializada, representa importante fonte de divisas para esses estados, por se tratar de um produto de exportação que gera renda em torno de 80 milhões de dólares e, também, pela capacidade de gerar empregos, por meio de sua cadeia de serviços, que envolve as atividades de manutenção das lavouras, colheita, desfibramento, beneficiamento da fibra, industrialização e confecção de artesanato (SILVA e BELTRÃO, 1999).

A facilidade de cultivo de plantas de sisal aliada a tempos de renovação curtos aumenta o interesse e a utilização desse material em diversos ramos da indústria, inclusive na obtenção de fios, cordas, barbantes, tapetes e mantas, fabricação de pasta celulósica de alta resistência, na indústria automotiva, na produção de móveis, eletrodomésticos e na construção civil (EMBRAPA, 2020).

A exploração do sisal concentra-se, geralmente, em áreas de pequenos produtores, com predomínio do trabalho familiar, sendo, portanto, importante agente de fixação do homem à região semiárida nordestina; serve também como atividade de apoio à pecuária a nível das fazendas, pelo uso direto da planta na alimentação dos bovinos ou através da pastagem nativa nas áreas exploradas com a cultura (SILVA et al., 2008)

Uma boa planta de sisal rende cerca de 205 folhas, com cada folha tendo uma composição de 4% de fibra, 0,75% de cutícula, 8% de outra matéria seca e 87,25% de umidade (MUKHERJEE e SATYANARAYANA, 1984).

A folha de sisal contém três tipos de fibras: mecânica, fita e xilema. As fibras mecânicas são extraídas principalmente da periferia da folha. Eles têm uma forma de ferradura mais ou menos espessa e raramente se dividem durante os processos de extração. São as fibras mais predominantes e sua espessura determina a classificação e utilidade comercial da fibra de sisal. As fibras da fita ocorrem em associação com os tecidos condutores na linha mediana da folha, o que lhes confere considerável resistência mecânica. As fibras do xilema têm uma forma irregular e ocorrem opostas às fibras da fita através da conexão de feixes vasculares. Eles são compostos de células de paredes finas e são, portanto, facilmente quebrados e perdidos durante o processo de extração (BISANDA e ANSELL, 1991; MISHRA et al., 2004).

Quimicamente, a fibra de sisal pode, portanto, ser considerada composta por cadeias de celulose e hemicelulose intimamente associado à lignina. O comprimento de sua fibra está entre 1,0 m a 1,5 m e o diâmetro é de cerca de 100 a 300 μm . É considerada como um feixe de sub-fibras ocas e suas paredes celulares são reforçadas com celulose orientada em espiral em uma hemicelulose e matriz de lignina (BISANDA e ANSELL, 1991, 1992; MISHRA et al., 2004).

Uma grande quantidade deste recurso renovável está sendo subutilizada. Atualmente, a fibra de sisal é usada, principalmente, para a fabricação de cordas para uso na indústria naval e na agricultura. A fibra também é utilizada na confecção de cordões, cordas, estofados e tapetes, redes de pesca, artigos de fantasia como bolsas,

tapeçarias, tapetes de mesa, etc. O interesse da indústria pelo uso de fibras naturais no reforço de plásticos e a obtenção de materiais que atendam padrões de desempenho mecânico e térmico, tem aumentado significativamente. Em substituição as fibras sintéticas, as fibras naturais são utilizadas como reforço de compósitos por seus potenciais que incluem ser biodegradável, atóxica, de fonte renovável e apresentar baixo custo, o que condiz com os atuais esforços de proteção ao meio ambiente (LI, TABIL e PANIGRAHI, 2007; RONG et al., 2001)

O sisal também é encontrado como reforço de materiais plásticos e de cimento. Neste último caso, a resistência à flexão pareceu aumentar quando a fibra de sisal e o cimento são usados em proporção adequada. As fibras lignocelulósicas provocam pouco dano aos equipamentos durante os métodos convencionais de processamento de polímeros, quando comparadas às fibras inorgânicas (fibras de vidro e asbesto, por exemplo), e possuem também menor densidade (LI, MAI e YE, 2000; MARTIN, 2001; MARTIN et al., 2009; MARTINS, 2001; MUKHERJEE e SATYANARAYANA, 1984; SWIFT e SMITH, 1979).

3.4 NANOCELULOSE

3.4.1 Características e aplicações

A celulose bruta coexiste com a hemicelulose e a lignina, além de uma proporção significativa de componentes adicionais, como ésteres, ceras e outros materiais. Verificou-se que a natureza amorfa da lignina e da hemicelulose reduz adversamente as características cristalinas das microfibrilas isoladas, afetando assim suas propriedades mecânicas. Assim, a remoção desses materiais de cimentação é imprescindível para obter celulose em sua forma pura com qualidades superiores. Por meio de tratamentos mecânicos ou modificações químicas na polpa, celulose de tamanho nanométrico, como nanofibrilas (NFCs) e nanocristais (NCCs), podem ser produzidos, como ilustrado na Figura 3.18 (BÖRJESSON E WESTMAN, 2015; DHALI et al., 2021).

Figura 3.18 – Esquema de uma célula vegetal onde os feixes de microfibrilas contêm regiões cristalinas e amorfas das quais derivam as nanofibras de celulose (NFCs) e os nanocristais de celulose (NCCs)



A estrutura química das nanopartículas é construída por ligação de hidrogênio intra e intermolecular de macromoléculas de celulose com um alto valor de cristalinidade variando de 54 a 88%. O tamanho de partícula dos nanocristais depende da origem do material, com o diâmetro e o comprimento tipicamente variando entre 5 e 30 nm e entre 100 e 500 nm, respectivamente. Nanofibra de celulose, também conhecida como nanofibrila de celulose (NFC), celulose microfibrilada (CM), celulose nano-fibrilar, celulose nano-fibrilada ou microfibrila de celulose (MFC), tem uma estrutura de molécula semelhante a NCCs com nanopartículas, produzidas a partir de várias fontes. No entanto, a morfologia e a cristalinidade de NCC e NFC são as características únicas que diferenciam esses dois compostos à base de celulose (MOON et al., 2011).

Os NFCs têm cadeias longas e flexíveis de regiões amorfas e cristalinas isoladas de fibrilas de celulose por meio de tratamento mecânico. O diâmetro dos NFCs varia de 1 a 100 nm, enquanto seu comprimento varia entre 500 e 2000 nm. A dimensão das moléculas é fortemente influenciada pelo tratamento mecânico e desfibrilação (BRINCHI et al., 2013; LUNARDI et al., 2021; PHANTHONG et al., 2018).

Os nanocompósitos são compostos por partículas com tamanho nanométrico, ou nanopartículas, que estão inseridas em um material de matriz. A nanocelulose mostrou propriedades relevantes em comparação tanto com o material a granel quanto com Kevlar, fibras de carbono ou aço inoxidável, por exemplo, como exibido na Tabela 3.2 (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2021; MOON et al., 2011).

Tabela 3.2 – Dados de diferentes materiais utilizados como reforços de compósitos

Materiais de reforço	Densidade (g/cm ³)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Nanocelulose	1,6	7500-7700	110-120
Kevlar	1,44	3600-4100	131
Fibra de carbono	1,78 – 2,19	3800-6350	230 – 940

Aço	7,8	4100	210
Fibra de vidro E	2,58	3450	72,5

Fonte: Callister Jr. e Rethwisch(2021) e Moon et al.(2011)

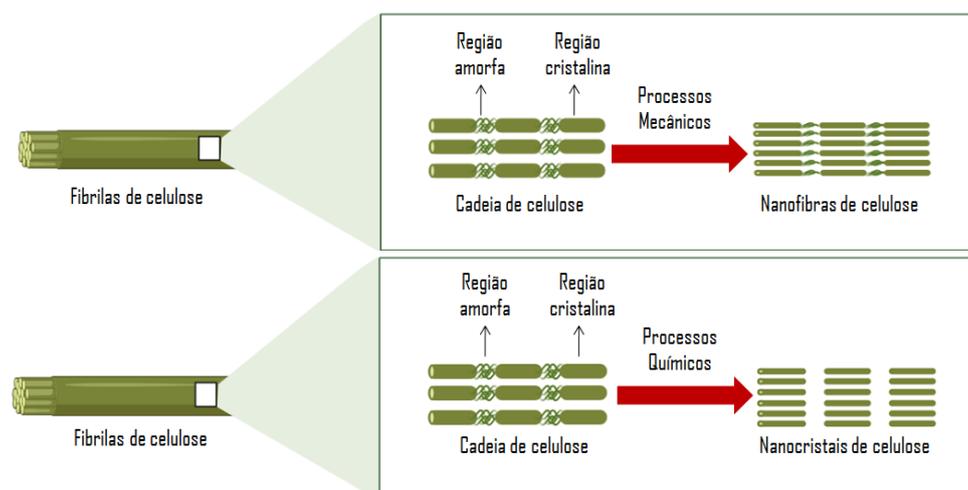
Diante dessas propriedades, a criação de compostos, contendo cargas de níveis de dispersão nanométricos, é uma direção nova e promissora no desenvolvimento da ciência dos materiais. Uma das opções promissoras nessa área é a utilização de polissacarídeos naturais, inclusive a celulose, com estrutura fibrilar distinta, para melhorar as propriedades físicas e mecânicas de diversos polímeros, acelerar sua biodegradação após o uso, reduzir as emissões de CO₂ no processo de produção, processamento e exploração de materiais poliméricos com propriedades especificadas. Os fatores limitantes na criação de compósitos deste tipo são a dispersão de fibrilas de polissacarídeos em nível nanométrico e a retenção de sua configuração central com a proporção correta de comprimento por diâmetro (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2021; CAO, 2018; PANCHUK et al., 2016; SOUZA et al., 2020; WANG et al., 2018).

Em 2018, o mercado global de celulose era de US\$ 219,53 bilhões, com crescimento estimado para US\$ 305,08 bilhões até 2026. O mercado de nanocelulose, em particular, atingiu US\$ 297 milhões em 2020 e deve ter crescimento sustentado, onde os analistas de mercado prevêem taxas compostas de crescimento anual para variando de 23,5 a 46,3% para os próximos 4 anos (ARANTES et al., 2020; COMBARIZA, MARTÍNEZ-RAMÍREZ e BLANCO-TIRADO, 2021; MILANEZ et al., 2014).

3.4.2 Obtenção das nanopartículas de celulose

Os métodos de fabricação da nanocelulose vêm sendo investigados cientificamente desde 1960 e, na última década, foram produzidos em escala industrial. As tecnologias de produção têm sido desenvolvidas levando-se em consideração os dados obtidos em estudos de propriedades da celulose microcristalina. Dois métodos são geralmente utilizados, conforme exibido na Figura 3.19, que são os processos físicos e químicos. A celulose microcristalina (CM) é um produto da degradação química da celulose, que apresenta alta pureza e alto teor de celulose ordenada com orientação cristalina de macromoléculas (PANCHUK et al., 2016).

Figura 3.19 – Métodos de obtenção da nanocelulose em forma de fibras e cristais



O Quadro 3.2 traz algumas fontes e formas de obtenção da nanocelulose de diferentes pesquisas e estudos.

Quadro 3.2 - Nanopartículas de celulose com suas diferentes origens e formas de obtenção

Tipos	Fontes	Formas de obtenção	Referência
NCC	Cascas de maracujá	Mercerização (NaOH) + branqueamento (H ₂ O ₂) + hidrólise ácida (H ₂ SO ₄)	WIJAYA et al., 2017
NFC	Casca de cacto <i>Cereus Forbesii</i>	Mercerização (KOH) + branqueamento (NaOCl ₂) + hidrólise ácida (HCl)	ORRABALIS et al., 2019
NFC	Madeira	Tratamento mecânico (moinho) - Tratamento enzimático	IMMONEN, LAHTINEN e PERE, 2017
NFC	Palha de soja	Mercerização (NaOH) + branqueamento (NaOCl ₂) + moinho de bolas	SOUZA et al., 2020
NFC E NCC	Papel	NCC: Mercerização (NaOH) + hidrólise ácida (H ₂ SO ₄) NFC: Mercerização (NaOH) + moinho	MARIANO, KISSI e DUFRESNE, 2018
NCC	Palmeira de mangue <i>NypaFruticans</i> , Casca de arroz, Fibra de casca de coco	Hidrólise ácida (H ₂ SO ₄)	NANG AN et al., 2020

NFC e NCC	Sisal, sumaúma, rachis de banana, folha de abacaxi e coco	Mercerização (NaOH) + branqueamento (NaOCl ₂) + hidrólise ácida (H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O)	DEEPA et al., 2015
NFC	Pinha (<i>Pinus banksiana cordeiro</i>)	Mercerização (NaOH) + branqueamento (NaClO ₂ + CH ₃ COOH) + moinho	RAMBABU et al., 2016
NCC	CM comercial	Tratamento enzimático (<i>Trichoderma reesei</i> e <i>Aspergillus sp.</i>)	ZIELIŃSKA et al., 2021

Em geral, a produção de nanocelulose (NC) consiste em três etapas:

- 1) Encontrar as fontes adequadas;
- 2) Pré-tratamento da matéria-prima;
- 3) Extração de NC;

A fonte e o tipo da matéria-prima influenciam nas propriedades físicas e químicas e no rendimento do produto nanocelulósico. O estágio de pré-tratamento consiste em uma purificação e homogeneização do material de origem, para que ele reaja de forma mais consistente nos outros tratamentos. Os pré-tratamentos para madeira e plantas envolvem a remoção completa ou parcial dos materiais da matriz (hemicelulose, lignina, etc) e o isolamento de fibras completas individuais. Essa etapa depende do material de origem da celulose e, em menor grau, da morfologia desejada da partícula de celulose de partida, a fim de prosseguir para os tratamentos de segundo estágio.

O segundo estágio envolve a separação desses materiais de celulose “purificada e homogeneizada” em seus componentes microfibrilares e/ou cristalinos. As três abordagens básicas de separação são tratamento mecânico, hidrólise ácida e hidrólise enzimática. Elas podem ser usadas separadamente, embora na prática, para obter a morfologia de partícula desejada, vários desses métodos sejam usados em sequência ou em combinação. Atualmente, a maioria das fontes de nanocelulose utiliza biomassa de alta qualidade, como algodão, polpa de madeira e polpa solúvel, que compreende o alto teor de celulose.

No entanto, em resposta às questões essenciais recentes, como o esgotamento da energia não renovável e o aumento da temperatura global, pesquisadores perceberam o desenvolvimento da biomassa à base de resíduos como matéria-prima para a produção de nanocelulose. Vários tipos de resíduos de biomassa, incluindo resíduos florestais, subprodutos agrícolas e industriais, aparecem como potenciais matérias-primas para a produção de nanocelulose. Em termos de composição química, cada categoria de resíduo de biomassa é composta principalmente de celulose, lignina, hemicelulose, pectina e outras substâncias menores com diferentes características físicas e químicas (LUNARDI et al., 2021; MOON et al., 2011)

Morán et al. (2008) utilizaram dois procedimentos diferentes para extrair nanocelulose das fibras de sisal a partir de tratamentos que envolvem mercerização, hidrólise ácida, cloração e branqueamento. As análises termogravimétricas da celulose extraída pelos dois procedimentos indicaram uma temperatura de decomposição em torno de 255°C, enquanto que para a celulose comercial esse valor é em torno de 305°C. A ausência de picos na análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) permitiu concluir a retirada de boa parte da lignina e hemicelulose, considerando os dois procedimentos de extração. A análise de Difractometria de Raio X (DRX) identificou a presença de celulose do tipo I, com índice de cristalinidade em torno de 75%, para todas as amostras analisadas. As análises propõem a ausência de materiais lignocelulósicos e da hemicelulose na celulose extraída.

Siqueira, Bras e Dufresne (2010) estudaram um processo de enxerto de um isocianato de cadeia longa em nanopartículas de celulose, obtidas da fibra de sisal. A fibra vegetal em questão passou por diversos tratamentos, que vão desde a mercerização, branqueamento e hidrólise ácida (whiskers de celulose – NCC) até os tratamentos mecânicos (celulose microfibrilada – CMF). A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostra que, os nanocristais de sisal ocorrem como partículas individualizadas semelhantes a bastonetes, com comprimento e diâmetro médios em torno de 215 nm e 5 nm, respectivamente. Para a celulose microfibrilada, o diâmetro médio foi de cerca de 52 nm. A presença de celulose tipo I foi confirmada pelos padrões de (DRX) para os NCC e para CMF, com índices de cristalinidade de 95% e 92,8%, respectivamente. O comportamento dinâmico do ângulo de contato para uma gota de água destilada na superfície das partículas confere um menor valor do ângulo de contato, em torno de 44,6° para as NCC, e de 59,4° para a CMF. Essa observação pode ser atribuída à presença de lignina residual, substâncias extrativas e

ácidos de cadeia longa na superfície do MFC que tornam sua superfície menos hidrofílica do que a whiskers (nanocristais de celulose).

Teodoro et al.(2011) investigaram os efeitos de diferentes condições de tempo e temperatura usados para a preparação de whiskers de sisal através da hidrólise ácida. O tratamento alcalino e branqueamento utilizados foram eficientes na remoção de parte dos componentes não celulósicos fazendo com que a celulose ficasse mais exposta ao ataque ácido para a subsequente etapa de extração de whiskers a partir do sisal. Foi possível obter *whiskers* de sisal, cujo comprimento e diâmetro médios foram de 210 nm e 5 nm, respectivamente. O uso de temperatura mais alta (60°C) associado a um menor tempo de extração (30 minutos) resultou em whiskers com boa estabilidade térmica (235°C) e de maior cristalinidade (78%), sem o comprometimento da estrutura cristalina da celulose.

Deepa et al. (2015) compararam a obtenção de nanocelulose a partir de diversos materiais lignocelulósicos, incluindo o sisal. A nanocelulose foi extraída usando uma combinação de diferentes tratamentos químicos, como tratamento alcalino, branqueamento e hidrólise ácida. A metodologia utilizada conseguiu remover hemicelulose e lignina, confirmada a partir das análises FTIR. A redução no diâmetro da fibra é observada após a hidrólise ácida, devido ao sucesso da remoção da fase amorfa das amostras de fibra, observada nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e, posteriormente confirmadas nas análises MET e de Microscopia de Força Atômica (MFA).O diâmetro aproximado para as nanopartículas de celulose da fibra de sisal variaram de 20 a 80nm. O perfil do difratograma exibiu picos característicos da presença de celulose tipo I, com índice de cristalinidade em torno de 91,3%. A análise termogravimétrica (TGA) mostrou a temperatura de decomposição do material nanocelulósico originado da fibra de sisal como sendo de 347,9°C, com perda de massa de 53,1%.

Jain e Pradhan (2016) aplicaram pré-tratamento na fibra de sisal, a fim de aumentar a compatibilidade deste material com a matriz polimérica. Eles também usaram o branqueamento, seguido da hidrólise ácida para obtenção da nanocelulose. As imagens obtidas em MEV mostraram a redução do tamanho das partículas da celulose estudada bem como a remoção de grande parte do material como lignina, pectina, hemicelulose e cera, com aumento da concentração de NaOH.

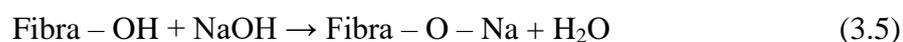
Trifol et al. (2016) estudaram a obtenção e caracterização de nanocelulose a partir da hidrólise ácida (HNO₃) e acetilação das fibras de sisal. Como resultado da

sequência de tratamentos químicos adotada, uma polpa constituída principalmente de micro-tamanhos modificados de fibras foi obtida bem como uma dispersão aquosa de NFC por agitação magnética, sendo quaisquer aglomerados removidos por centrifugação. As dispersões preparadas continham nanofibras sem grandes agregados presentes, conforme ilustrado por MEV e MET. Foi concluído que uma simples agitação magnética quebra os agregados e, finalmente, resulta em uma dispersão aquosa estável das nanofibras após 48h. A partir das análises gráficas do FTIR foi possível identificar boa parte da remoção da hemicelulose e da lignina a fim de obter uma celulose quase pura. As análises termogravimétricas confirmaram essa hipótese e ainda mostraram que a degradação da polpa acetilada ocorreu por volta de 300°C.

3.4.2.1 Pré-tratamento

A mercerização ou tratamento alcalino é, provavelmente, o mais popular processo de modificação de fibras naturais. Seu uso pressupõe a solubilização de hemicelulose e de lignina, além de alterar a cristalinidade da celulose. A hemicelulose é solúvel em baixíssimas concentrações de álcali e, nessas condições, a lignina sofre hidrólise básica. Esse tratamento aumenta a rugosidade da superfície da fibra e melhora a aderência mecânica (ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013).

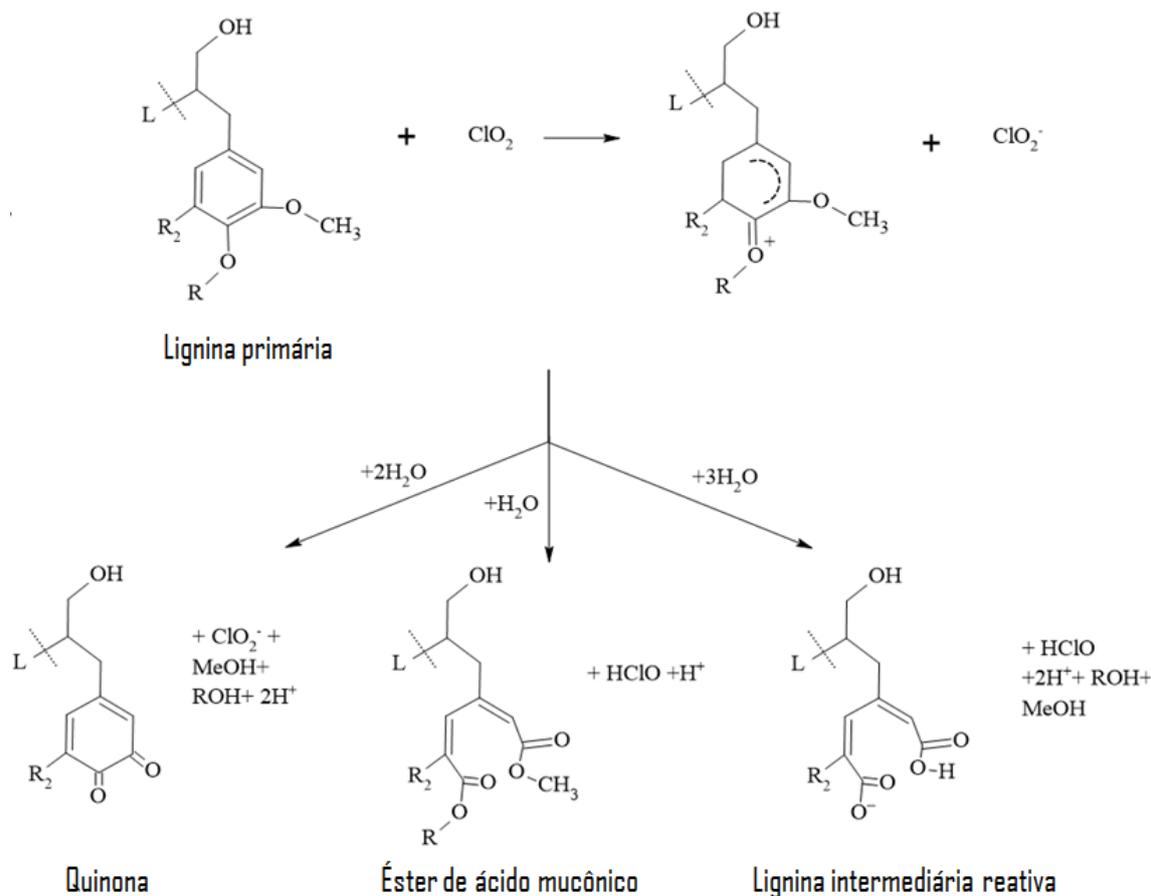
A mercerização depende da concentração da solução alcalina empregada, da temperatura e do tempo de duração do tratamento. Tratamentos alcalinos, com KOH, LiOH e NaOH, levam ao aumento na quantidade de celulose amorfa, devido ao enfraquecimento da ligação hidrogênio na estrutura molecular da celulose, que se apresenta sob a forma de rede. Em presença de água, a estrutura celulósica sofre inchamento, o que acaba por alterar sua cristalinidade de monoclinica para polimórfica. O grau de inchamento e, conseqüentemente, o tipo de estrutura cristalina obtida dependem do tipo e da concentração da substância alcalina usada no tratamento, como mostra a reação da Equação (3.5) (ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013; ICHAZO et al., 2001; JOSEPH, THOMAS e PAVITHRAN, 1996; LI, TABIL e PANIGRAHI, 2007).



Os agentes de branqueamento são formulações que branqueiam ou iluminam um substrato, solubilizando substâncias produtoras de cor ou alterando suas propriedades de absorção de luz. Os agentes de branqueamento são usados extensivamente na indústria de celulose e papel, na indústria têxtil e na lavagem comercial e doméstica. A química dos agentes de branqueamento é predominantemente a dos agentes oxidantes: cloro (Cl_2) e alguns de seus compostos ou espécies de peroxigênio, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e perborato de sódio ($\text{NaBO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

A reação de descoloração, geralmente, envolve a remoção de sítios cromóforos nos quais a deslocalização de elétrons sobre ligações duplas conjugadas torna o substrato capaz de absorver luz visível. O agente de branqueamento irá tipicamente reagir por clivagem irreversível ou adição através dessas ligações duplas e as reações oxidativas quebram as estruturas da lignina e criam grupos hidrofílicos, como mostra a Figura 3.20. Ambas as ações promovem a solubilidade da lignina em meio aquoso. A dissolução da lignina é modelada como um processo de transferência de compostos da parede da fibra insolúvel para o líquido ligado à fibra. Os agentes de branqueamento à base de cloro modernos incluem cloro elementar (gás Cl_2), uma variedade de hipocloritos (OCl^-), certos compostos orgânicos N-clorados e dióxido de cloro (ClO_2) (A. BUSCH e W. BUSCH, 2019; TARVO et al., 2010).

Figura 3.20 – Oxidação da lignina pelo grupo ClO_2



Fonte: Adaptado de Tarvo et al. (2010)

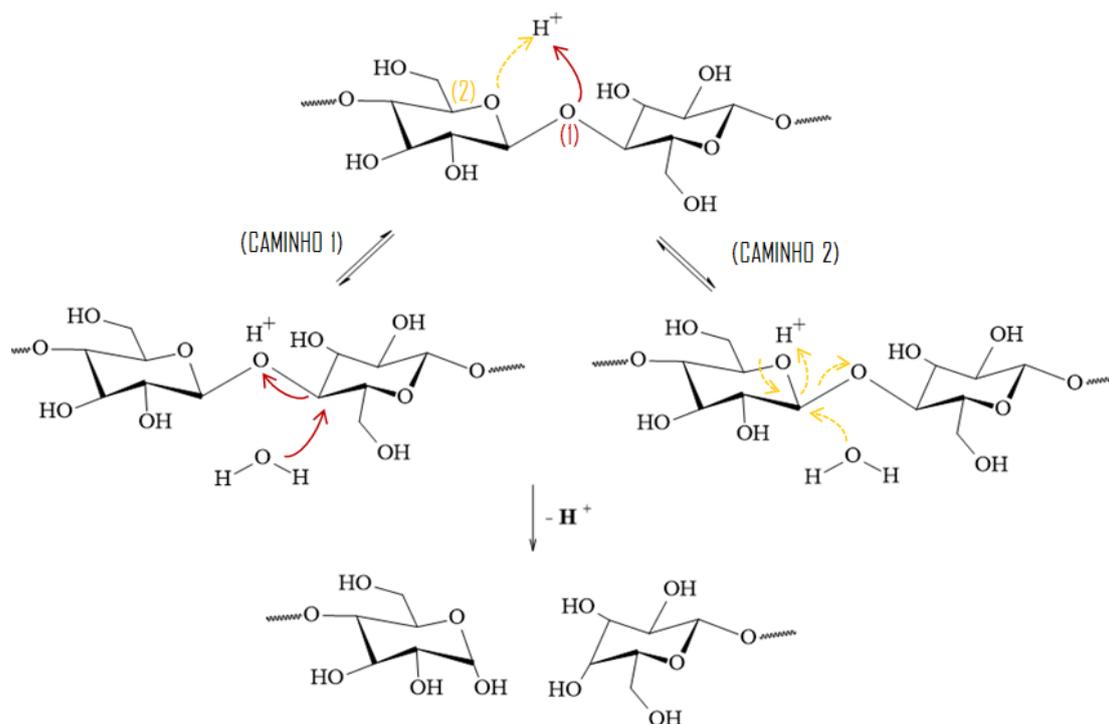
Quando o clorito de sódio (NaClO_2) é usado, o oxigênio no composto destrói a matéria corante sem a formação de oxixelulose. O processo de branqueamento pode, portanto, ser realizado sem o controle rígido necessário de tempo, temperatura e concentração e as mercadorias podem ser branqueadas com alto brilho, com um produto resultante fisicamente mais forte do que o branqueado por hipoclorito. O teor de oxigênio-cloro do composto é suficiente para transformar a lignina marrom e insolúvel em uma matéria incolor e solúvel, mas insuficiente para danificar a celulose (VINCENT, 1947).

O dióxido de cloro é conhecido por ser um oxidante de lignina muito seletivo, reagindo muito mais rápido com a lignina do que com os carboidratos da polpa. Assim, celulose e hemiceluloses, exceto os ácidos hexenurônicos (HexA), são considerados inertes. A lignina é modelada com pseudocompostos monoméricos. Esta simplificação permite a incorporação eficiente das características químicas e reações de várias estruturas de lignina, embora resulte em comprometimentos na modelagem das características macromoleculares da lignina (TARVO et al., 2010).

3.4.2.2 Hidrólise ácida

A hidrólise ácida tem sido usada para extrair as partículas cristalinas de uma variedade de fontes de celulose. Os NCCs geralmente têm uma largura de cerca de 2 a 30 nm e podem ter várias centenas de nanômetros de comprimento e são formados durante a hidrólise ácida das fibras de celulose, onde ocorre uma degradação seletiva das partes mais acessíveis e desordenadas. Embora o mecanismo de hidrólise ácida não seja completamente compreendido, o processo remove ou hidrolisa preferencialmente as regiões amorfas dentro das microfibrilas de celulose. A hidrólise ácida da celulose em ácido sulfúrico envolve a rápida protonação de oxigênio glicosídico (caminho 1) ou oxigênio cíclico (caminho 2) por prótons do ácido, seguido por uma quebra lenta das ligações glicosídicas induzidas pela adição de água, como mostra a Figura 3.21.

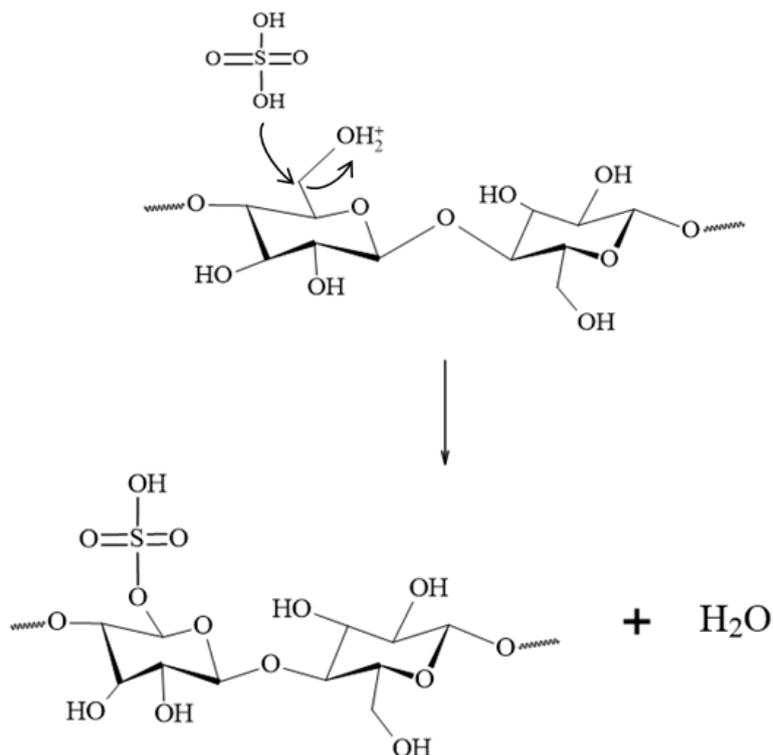
Figura 3.21 – Mecanismo da hidrólise ácida



Este processo de hidrólise produz dois fragmentos com cadeias mais curtas, preservando a estrutura básica do esqueleto. Na celulose nativa, as regiões amorfas são mais acessíveis às moléculas ácidas e suscetíveis às ações hidrolíticas do que a região cristalina (BECK-CANDANEDO, ROMAN e GRAY, 2005; DONG, REVOL e GRAY, 1998; LU e HSIEH, 2010; MOON et al., 2011).

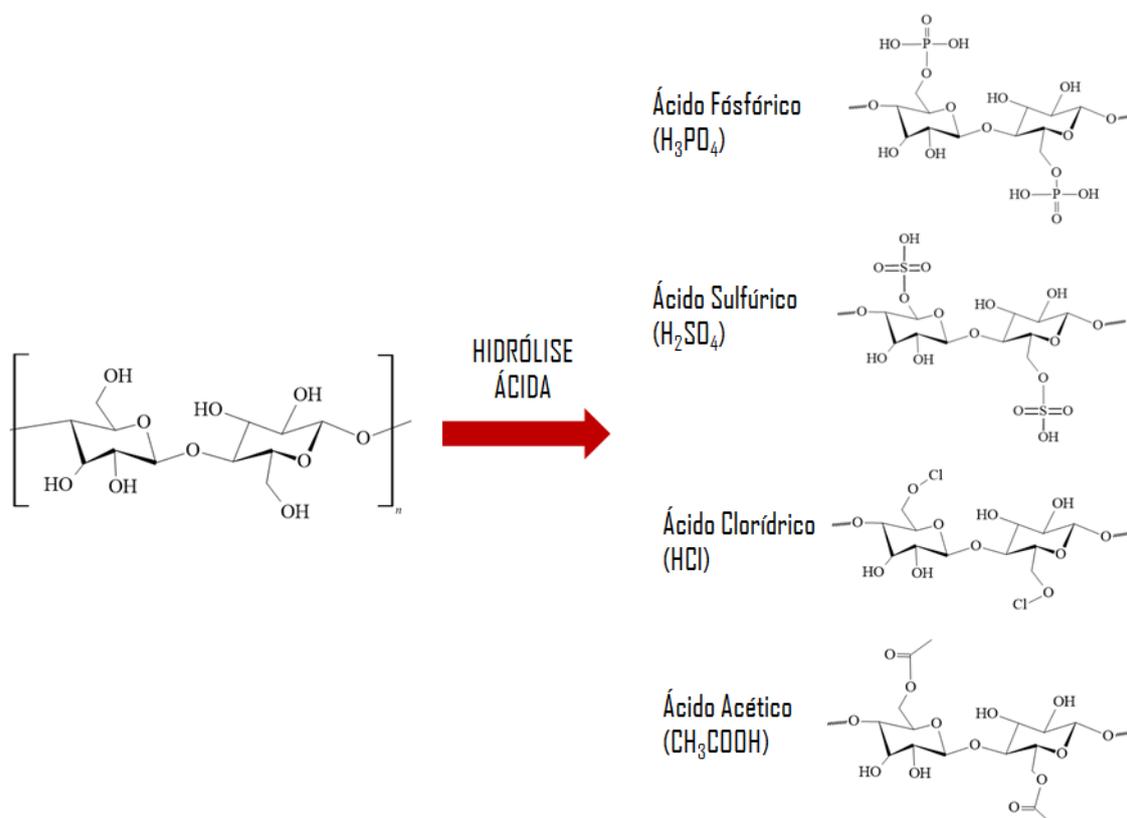
Quanto mais difícil for para o ácido hidrolisar as ligações glicosídicas, mais lenta é a reação. Com ácido sulfúrico, as regiões amorfas são digeridas muito rapidamente. Além da cisão da cadeia, a hidrólise da celulose com ácido sulfúrico também envolve a esterificação dos grupos hidroxila. Esta reação de esterificação, representada na Figura 3.22, geralmente prossegue para produzir um meio-éster ácido ou o chamado “sulfato de celulose” (BECK-CANDANEDO, ROMAN e GRAY, 2005; BÖRJESSON e WESTMAN, 2015; DONG, REVOL e GRAY, 1998; LIU et al., 2014; LU e HSIEH, 2010; MOON et al., 2011; XUE et al., 1996).

Figura 3.22 – Esterificação dos grupos hidroxilas da estrutura da celulose a partir de hidrólise ácida com ácido sulfúrico



A presença de grupos sulfato nas superfícies dos nanocristais de celulose resulta em superfícies carregadas negativamente acima do pH ácido. Esta estabilização aniônica através das forças de repulsão de duplas camadas elétricas mostrou-se muito eficiente na prevenção da agregação de nanocristais de celulose impulsionados por pontes de hidrogênio. Para evitar a possível dessulfatação dos grupos sulfato na superfície dos nanocristais de celulose realiza-se tratamento ultrassônico em banho de gelo (LU e HSIEH, 2010). O ácido sulfúrico, H₂SO₄, é o ácido mais comum para a preparação de nanocelulose por meio de hidrólise química, mas também é possível usar outros ácidos, como mostra a Figura 3.23.

Figura 3.23 – Hidrólise das fibras considerando diferentes ácidos e gerando diversas ativações da superfície



Os grupos carregados contribuem para a estabilidade da dispersão de nanocelulose aquosa, isto é, reduzem a tendência para a agregação de partículas. Depois de reagir por um determinado período de tempo, a mistura é diluída com água deionizada para parar a reação. Esta mistura então passa por uma série de etapas de separação (centrifugação ou filtração) e lavagem/enxágue, seguidas de diálise contra água desionizada para remover o ácido remanescente ou o sal neutralizado. Uma separação centrífuga final ou etapa de filtração pode ser usada para remover quaisquer aglomerados maiores na suspensão final de nanopartículas de celulose. Tratamentos ultrassônicos podem ser usados para facilitar a dispersão da celulose cristalina na suspensão (BECK-CANDANEDO, ROMAN e GRAY, 2005; HUBBE et al., 2008; MOON et al., 2011; SAHLIN et al., 2018).

3.4.2.3 Secagem

Química ou mecanicamente, a maioria das nanoestruturas do processo de polpação são mantidas em meio aquoso, sendo necessário desidratar a suspensão da polpa para obter nanoestruturas secas. Para conseguir armazenamento e transporte convenientes da nanocelulose, diante de suas altas áreas de superfície e concentração de grupos hidroxila, as nanopartículas de celulose, cristais ou fibrilas, apresentam desafios semelhantes com relação à desidratação, secagem e redispersão (SINQUEFIELD et al., 2020; ZIMMERMANN et al., 2016).

A água adsorvida nas fibras de celulose é classificada em três estados: livre, não ligada por congelamento e ligada por congelamento. A desidratação da NC envolve a remoção da água livre da suspensão de NC com mais de 95% de água. Para obter um teor de sólidos de cerca de 30% e secagem significa remover a água completamente para obter materiais "totalmente secos". Uma suspensão totalmente seca exibe uma mudança de peso <0,1% à temperatura ambiente sob 20-30% de umidade relativa por 1 h (NAKAMURA, HATAKEYAMA e HATAKEYAMA, 1981; SINQUEFIELD et al., 2020). Atualmente, as estratégias mais usuais para a desidratação e secagem estão expostas no Quadro 3.3.

Quadro 3.3 – Técnicas de desidratação e secagem da nanocelulose

Técnicas de desidratação	Técnicas de secagem
Centrifugação	Estufa
Filtração	<i>Spray drying</i> (secagem por spray)
Desidratação por cisalhamento	Fluido supercrítico
Prensagem	Liofilização
Evaporação do solvente	-

A liofilização e a secagem por *spray drying* têm sido os processos de secagem mais utilizados para aplicações em larga escala. Feito corretamente, a liofilização, a secagem por *spray drying* e a secagem com fluido supercrítico podem facilitar a redispersão dos sólidos resultantes em suspensões aquosas, evitando a reagregação. No entanto, a liofilização, como um processo em lote, geralmente requer tempo e energia significativos para secar totalmente a NC (ZIMMERMANN et al., 2016).

A secagem supercrítica requer altos custos de instalação e manutenção. A secagem em estufa é o método de secagem mais rápido e econômico disponível, mas produz massas altamente agregadas de material que são pouco redispersíveis em meios

aquosos ou matrizes poliméricas. Durante a evaporação de água em altas temperaturas, ocorre uma atração entre as fibras de celulose promovida pelas ligações de hidrogênio devido à presença de grupos hidroxila na superfície da celulose, o que promove a formação de aglomerados de fibras e a perda do material nanométrico.

O processo de aglomeração na secagem em altas temperaturas é chamado de hornificação e tem sido relatado na literatura como uma ligação irreversível ou parcialmente reversível entre os grupos hidroxila presentes na celulose. Além da hornificação, as superfícies de fibrilas que foram modificadas para atingir uma propriedade desejada para um determinado uso final podem perder essa propriedade durante a secagem. Processos eficazes para desidratação e secagem de NC são necessários não apenas para evitar o alto custo do transporte de suspensões aquosas diluídas, mas também para satisfazer os requisitos de algumas aplicações de uso final (SINQUEFIELD et al., 2020; ZIMMERMANN et al., 2016).

A eficiência da secagem depende principalmente das condições externas, como temperatura, fluxo de ar, agitação e área média da superfície exposta. Em geral, o processo de evaporação que ocorre durante a secagem em estufa passa por três estágios:

1. Período de secagem com taxa constante;
2. Primeiro período de secagem com taxa decrescente;
3. Segundo período de secagem com taxa decrescente.

No estágio 1, o gel ou suspensão ainda é um fluido e as fibrilas podem se mover dentro dele, mesmo que sejam apenas para girar ou mudar de posição. A taxa de evaporação é relativamente alta e o volume diminui. No estágio 2, as fibras estão próximas o suficiente umas das outras para limitar o movimento, e a evaporação da água fica prejudicada, pois ela deve se difundir através da matriz de fibrilas. Como esperado, a taxa de secagem é reduzida com a perda do transporte convectivo. O terceiro estágio é alcançado quando a taxa de transferência de massa de água dentro do sólido para a interface gás-sólido cai abaixo da taxa de evaporação na interface (SINQUEFIELD et al., 2020).

Zhu et al. (2021) utilizaram sais eletrolíticos para precipitar a nanocelulose. Normalmente, os cientistas usam a diálise para purificar CNC após a hidrólise de ácido sulfúrico. A vantagem da diálise é que ela pode obter CNC puro. No entanto, o processo de diálise é caro e demorado, o que dificulta muito a preparação eficiente de CNCs.

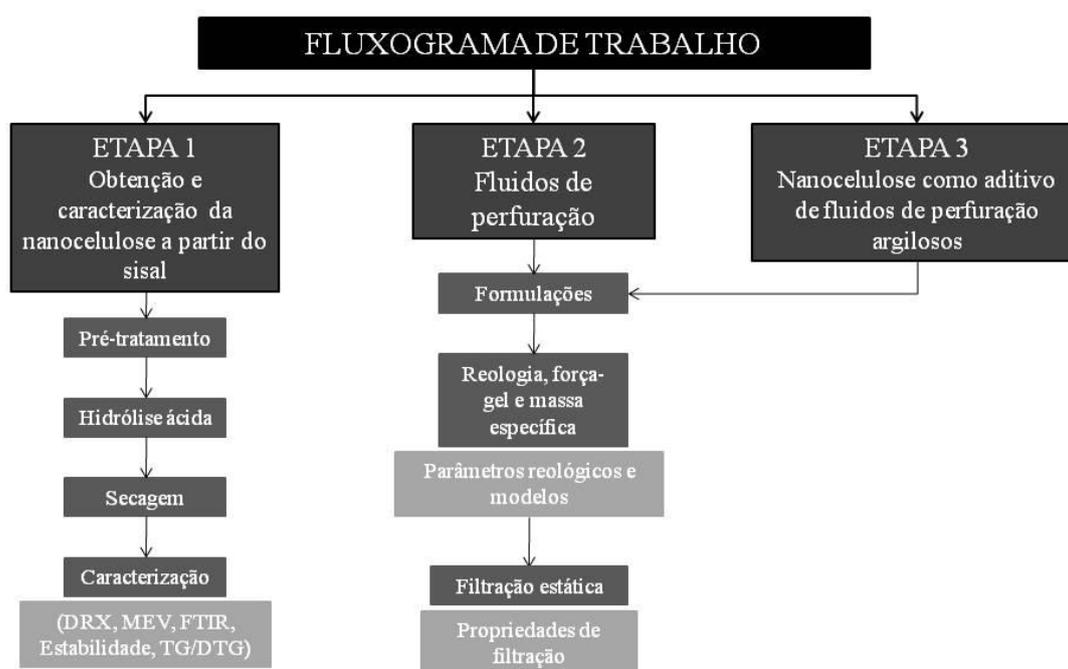
Alguns pesquisadores descobriram que adicionar um eletrólito carregado positivamente na dispersão do CNC pode neutralizar a carga negativa em sua superfície. Depois que a nanocelulose foi purificada por várias precipitações, um solvente orgânico volátil, como o etanol, foi usado para substituir a água na precipitação, e o eletrólito adicionado ativamente também pode ser dissolvido ao mesmo tempo. Então, a mistura de solvente orgânico e de nanopartículas pode ser obtida, precipitada e seca, por diferentes métodos de evaporação, incluindo a secagem em estufa, gerando um pó de nanocelulose pura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos descritos neste trabalho foram realizados nos laboratórios de Operações Unitárias, Reatores Químicos e de Petróleo, localizados no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal da Paraíba. As fibras de sisal utilizadas foram cedidas pela COSIBRA, como produto remanescente do processo industrial.

Os procedimentos experimentais seguiram o seguinte fluxograma de trabalho descrito na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Fluxograma das etapas de trabalho



4.1 OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE

As fibras de sisal foram previamente lavadas com água destilada repetidas vezes e secas em estufa à 60°C, a fim de garantir a retirada de sujidades. Manualmente, com o auxílio de uma tesoura, as fibras foram cortadas com 1 cm de tamanho, aproximadamente, como mostra a Figura 4.2

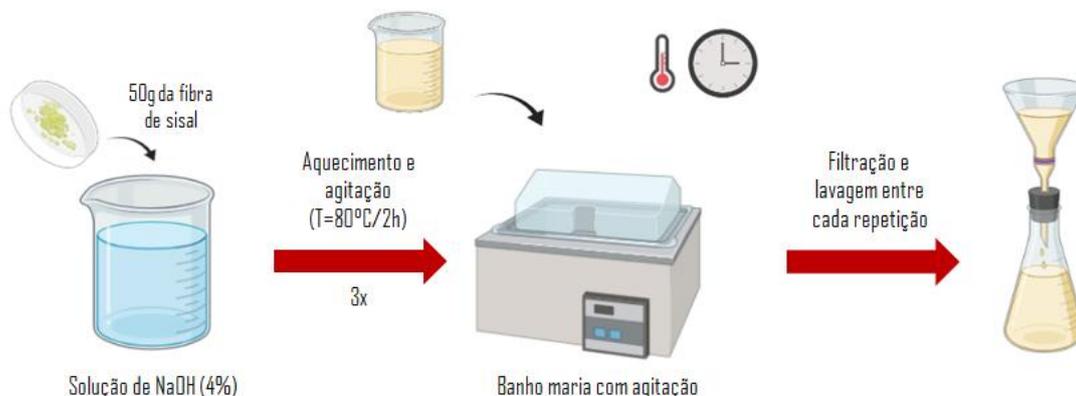
Figura 4.2 – Sisal em processo de lavagem e após o corte.



4.1.1 Pré-tratamento (mercerização)

A metodologia utilizada para a etapa de pré-tratamento das fibras foi adaptada de Siqueira, Bras e Dufresne (2010) e está esquematizada na Figura 4.3. Para tanto, 50 g da fibra de sisal foram pesados e dispostos em 1,5 L solução de NaOH (4% m/v), a 80°C por 2 h sob agitação mecânica. Este tratamento foi feito em triplicata, a fim de purificar a celulose removendo outros constituintes presentes nas fibras. Após cada tratamento, as fibras foram filtradas e lavadas com água destilada até a eliminação completa do caráter alcalino. O controle de agitação e temperatura foi feita através do equipamento banho maria, modelo SL-154/10, marca SOLAB. Posteriormente, as fibras foram secas em estufa à 80°C, durante 16 h, para seguir para a etapa de branqueamento.

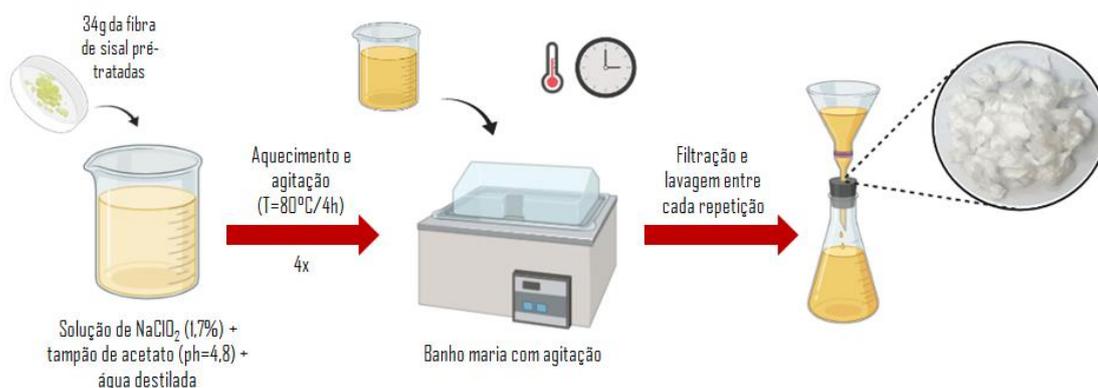
Figura 4.3 – Esquema de pré-tratamento das fibras de sisal



4.1.2 Branqueamento e deslignificação das fibras

A metodologia utilizada para esta etapa foi adaptada de Siqueira, Bras e Dufresne (2010) e encontra-se esquematizada na Figura 4.4. Para a etapa de branqueamento e deslignificação, 34g das fibras mercerizadas foram tratados durante 4h, a 80°C, em quadruplicata. A solução utilizada neste tratamento consiste em partes iguais ($V = 350\text{mL}$) de tampão acetato ($\text{pH} = 4,8$), NaClO_2 (solução aquosa de 1,7% m/m) e água destilada. Após cada tratamento, as fibras foram filtradas e lavadas com água destilada e, finalmente, secas em estufa a 80°C. O controle de agitação e temperatura foi feito através do equipamento banho maria, modelo SL-154/10, marca SOLAB.

Figura 4.4 –Esquema de branqueamento das fibras após a etapa de mercerização



4.1.3 Hidrólise ácida e secagem

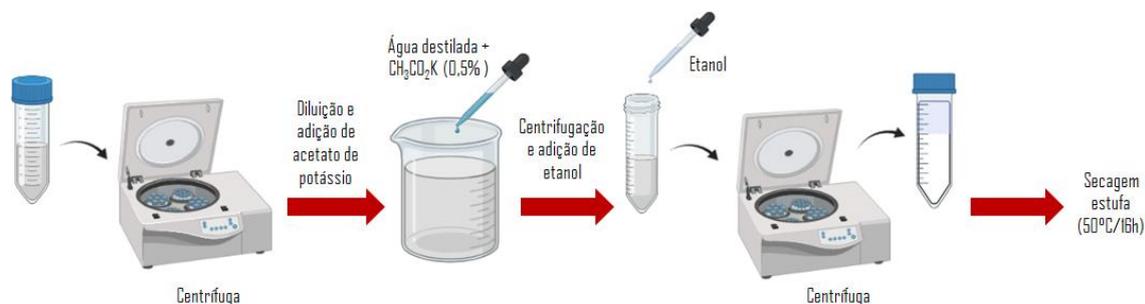
A metodologia utilizada para esta etapa foi adaptada de Zhu et al.(2021) e está esquematizada na Figura 4.5. Para isso, as fibras deslignificadas foram suspensas em solução de H_2SO_4 (56% m/m) na proporção de 30 g de fibra para 500 mL de solução. A solução foi submetida a temperatura de 55°C , por 1 h, no equipamento banho maria, modelo SL-154/10, marca SOLAB. Ao fim da hidrólise, 1 L de água deionizada gelada foi adicionada ao recipiente a fim de interromper a reação. O ajuste de pH a fim de neutralizar a solução foi feito com NaOH .

Figura 4.5 – Esquema de hidrólise ácida das fibras branqueadas



O hidrolisado foi centrifugado duas vezes e diluído novamente em 1,5 L de água destilada. Então, 0,5% de acetato de potássio foi adicionado à suspensão aquosa para precipitar a nanocelulose por centrifugação. Após várias centrifugações com o aditivo de acetato de potássio, os íons sulfato e outras impurezas em suspensão foram completamente removidos. Adicionou-se etanol ao precipitado para dissolver o acetato de potássio e a solução foi centrifugada diversas vezes. Após a centrifugação, a mistura pura de nanocelulose e etanol pode ser obtida. Finalmente, o pó foi obtido por secagem em estufa à $50^{\circ}C$ por 16 h, como mostra a Figura 4.6.

Figura 4.6 – Esquema pós-hidrólise e de secagem e obtenção dos pós de nanocelulose



4.2 CARACTERIZAÇÕES

4.2.1 Redispersão da nanocelulose em água para análise de estabilidade

A fim de avaliar a estabilidade das suspensões de nanocelulose, as amostras secas foram normalmente redispersas em água com uma concentração sólida que variou em 0,5%, 1,0% e 1,5% (massa/volume) através de agitação magnética, seguida de

mistura com um misturador IKA-RW20 por 15 min, a 700 rpm e posteriormente ultrassonicada para garantir uma maior dispersabilidade das amostras, em equipamento ultrassônico BIOWASH STD, de frequência 42 kHz e potência de 160 W, por 24 min, conforme exibido na Figura 4.7 (BUTCHOSA e ZHOU, 2014; DONG, REVOL e GRAY, 1998). As amostras redispersas foram deixadas em repouso durante 15 min, 30min, 1h e 24h e a sedimentação das partículas foram analisadas.

Figura 4.7 – Procedimento experimental para redispersão da nanocelulose em água



4.2.2 Difratometria de Raio-X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo Lab X/XRD-6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática, do Laboratório de Combustíveis (LACOM), da UFPB. Foram feitas varreduras no intervalo 2θ entre 5° e 60° , com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. A difração de raios X (DRX) foi usada para determinar a cristalinidade das amostras através do índice de cristalinidade (I_c), determinado pela equação de Segal et al. (1959):

$$I_c(\%) = \left(1 - \frac{I_{200}}{I_{am}}\right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

Em que, I_{200} = intensidade do pico cristalino correspondente ao plano cristalino 200, I_{am} = intensidade do pico amorfo entre o plano cristalino 200 e 110.

As amostras da fibra foram secas em estufa, bem como a da nanocelulose, seca em estufa à 55°C , durante 18 h.

Existem vários polimorfos de celulose cristalina (I, II, III, IV). Cada um foi amplamente estudado e a Tabela 4.1 traz informações sobre os planos característicos, bem como a posição dos picos para cada tipo de celulose.

Tabela 4.1 - Posições dos principais picos de difração para alomorfos cristalinos de celulose

Tipos (Celulose)	Índice	Posição dos picos, 2θ (°)
CI _β	(1-10)	14,5–14,7
	(110)	16,0–16,4
	(200)	22,4–22,6
	(004)	34,4–34,8
CII	(1-10)	12,0–12,2
	(110)	19,8–20,2
	(200)	21,8–22,2
	(004)	34,4–34,8
CIII	(1-10)	11,8–12,0
	(110 e 200)	19,8–21,2
	(004)	34,4–34,8
CIV	(1-10 e 110)	15,5–16,0
	(200)	22,4–22,6
	(004)	34,4–34,8

Fonte: Adaptado de Ioelovich (2017)

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR permite identificar as ligações covalentes dos compostos. Para tanto, as análises das amostras de sisal, sisal branqueado e nanocelulose foram realizadas em espectrofotômetro Spectrum Two FT-IR Spectrometer, da Perkinelmer, com leituras do número de onda de 650-4000cm⁻¹. A Tabela 4.2 traz valores de número de onda e grupo funcional característicos de cada material lignocelulósico.

Tabela 4.2 – Grupos funcionais e número de onda característicos das curvas espectrofotométricas dos materiais lignocelulósicos

Componente	Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Componentes
Celulose	4000 – 2995	OH	Ácido, metanol
	2890	H–C–H	Alquil, alifático
	1640	Fiber–OH	Água adsorvida
	1270 – 1232	C–O–C	Aril-alkil éter
	1170 – 1082	C–O–C	Anel de piranose
	1108	OH	C–OH
	Hemicelulose	4000 – 2995	OH
2890		H–C–H	Alquil, alifático
1760 – 1715		C=O	Cetona e carbonila
1108		OH	C–OH
Lignina	4000 – 2995	OH	Ácido, metanol
	2890	H–C–H	Alquil, alifático
	1730 – 1700		Aromático
	1632	C=C	Estiramento do anel de benzeno
	1613 – 1450	C=C	Modo esquelético aromático
	1430	O–CH ₃	Metoxil-O-CH ₃
	1270 – 1232	C–O–C	Aril-alkil éter
	1215	C–O	Fenol
	1108	OH	C–OH
	700 – 900	C–H	Hidrogênio aromático

Fonte: Adaptado de Morán et al. (2008)

4.2.4 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica compreende uma técnica de medição das mudanças de massa da amostra analisada em função do aumento de temperatura. Sendo assim, os requisitos instrumentais básicos para análise termogravimétrica são uma balança de precisão e um forno programado para um aumento linear de temperatura com o tempo. Os resultados podem ser apresentados de duas maneiras por: massa versus curva de temperatura (ou tempo), referida como a curva termogravimétrica (TG)

ou taxa de perda de massa versus curva de temperatura, referida como a curva termogravimétrica diferencial (DTG) (COATS e REDFERN, 1963).

Para avaliar o comportamento térmico das amostras de sisal e nanocelulose, utilizou-se equipamento TA Instruments, pertencente ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos – LabFilm/CEAR da UFPB, acondicionando as amostras em atmosfera de gás sintético, com razão de aquecimento de 10°C/min e fluxo de 40mL/min em cadinho de alumina, considerando o intervalo de temperatura variando de 25°C até 600°C.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para obtenção das imagens do sisal e da nanocelulose, o Microscópio modelo Zeiss LEO 1430, do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Centro de Tecnologia (CT) da UFPB foi utilizado. As amostras foram avaliadas na tensão de 15 kV e distâncias variadas de 50- 400 μm , com magnitudes de 200-1000x.

4.3 FORMULAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Para a obtenção das formulações de FPBA, os materiais foram progressivamente adicionados no copo do misturador Hamilton Beach. Um intervalo de agitação de 5min foi considerado entre a adição de cada componente. As caracterizações e medidas necessárias foram feitas após 24h da formulação do fluido e o esquema de preparação encontra-se descrito na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Esquema de preparação dos fluidos de preparação.



Como componentes dos fluidos, diversos materiais foram selecionados a fim de proporcionarem ao fluido as propriedades suficientes para desempenharem suas funções. Dentre os tensoativos selecionados, estão aqueles com menor BHL (balanço hidrofílico-lipofílico). A natureza lipofílica faz destes produtos solúveis ou dispersíveis em óleo, favorecendo seu uso em emulsões A/O. O tensoativo ULTRANEX NP40 é do tipo não iônico, cuja porção hidrofóbica é proveniente do nonilfenol e a porção hidrofílica, da cadeia do óxido de etileno com BHL 8,9. O tensoativo ALKEST SP80, com BHL de 4,3, também foi utilizado para preparação das bases emulsionadas do tipo água em óleo (A/O), sendo uma classe formada de ésteres de sorbitan derivados da reação de sorbitol com ácidos. Diferentemente destes, o tensoativo ULTRANEX NP100 apresenta BHL alto, aproximadamente 13,3, sendo assim mais solúvel na fase aquosa. Sua parte hidrofóbica é devida a cadeia de nonilfenol, enquanto a parte hidrofílica é proveniente das moléculas de óxido de etileno.

A Tabela 4.3 traz as composições dos fluidos formulados neste trabalho. Os fluidos F1, F2, F3, F4, F5, F6 e F7 são FPBA que apresentam base emulsionada com diferentes tensoativos. Os fluidos F8 e F9 foram preparados para avaliar a reologia de fluidos sem fase emulsionada e utilizando a goma xantana como viscosificante e duas quantidades diferentes de calcita, como adensante e redutor de filtrado. Igualmente a estes, os fluidos F10, F11, F12, F13, F14, F15, F16 e F17 não apresentam fase emulsionada, mas duas argilas (Bentonita Sódica e Cloisite 20A) foram utilizadas.

Tabela 4.3 - Composição dos fluidos de perfuração

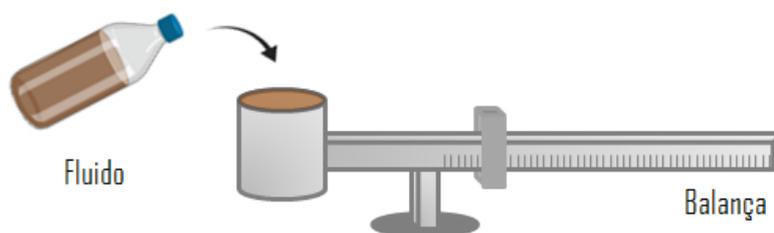
Componentes	FLUIDOS																
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17
Água (g)	105	105	105	30	30	275	375	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
Baritina	-	-	-	-	-	29,15	29,15	-	-	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5
BT sódica (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,5	10,5	10,5	10,5
C20A (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,04	5,04	5,04	5,04	-	-	-	-
Ca(OH) ₂ (g)	1,97	1,97	1,97	1,25	1,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Calcita (g)	40	40	40	11,42	11,42	5,85	5,85	85	100	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Glicerina (g)						96,25	96,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GX (g)	-	-	-	-	-	0,5	0,5	1,75	1,75	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Hpamido (g)	2,8	2,8	2,8	0,8	0,8	0,6	0,6	-	-	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
NaCl (g)	17,5	17,5	17,5	5	5	-	-	2,55	2,55	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOH (g)	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
NCC (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,75	3,5	5,25	-	1,75	3,5	5,25
NP40 (g)	17,5	25,5	33,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NP100 (g)	-	-	-	-	-	70	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Óleo pinho (g)	227,5	227,5	227,5	65	105	8,75	8,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SP80 (g)	-	-	-	5	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

BT sódica = bentonita sódica; C20A= Cloisite 20A; GX = goma xantana; NCC= nanocelulose; NP40= tensoativo ULTRANEX NP40; SP80= tensoativo ALKEST SP80; NP100 = tensoativo ULTRANEX NP100.

4.4 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DOS FLUIDOS

Para encontrar as massas específicas dos fluidos formulados foi utilizada a Balança de lama Fann – Modelo 140. A metodologia consiste na adição do fluido no recipiente do lado esquerdo da balança, exibido na Figura 4.9, e ajuste da peça móvel a fim de equilibrar a mesma com auxílio de um nível bolha. A aferição é feita a partir dos números marcadores presentes no braço.

Figura 4.9 – Determinação das massas específicas dos fluidos formulados

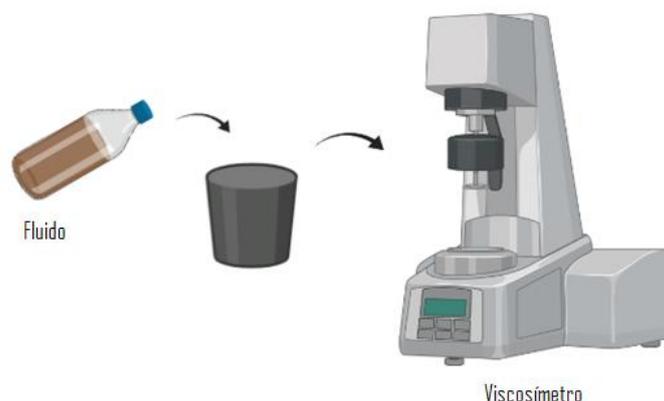


4.5 REOLOGIA

Após 24 h de repouso, o fluido foi agitado durante 5 min em agitador mecânico Hamilton Beach, modelo 140, na velocidade de 17000 rpm. Em seguida, os fluidos foram transferidos para o viscosímetro rotacional Fann 35A, do Laboratório de Petróleo da UFPB, mostrado na Figura 4.10 , equipado com cilindros coaxiais, à 30°C. As leituras de ângulo de deflexão foram realizadas para seis rotações diferentes, a saber: 600, 300, 200, 100, 6 e 3rpm (5,1 a 1021,8 s⁻¹). Experimentalmente, procedeu-se como segue:

1. Agitar o fluido a 600 rpm durante 1 minuto, realizando a leitura no marcador para o ângulo de deflexão (θ_{600});
2. Altera-se a velocidade de rotação para 300 rpm e, após 1min, é lido o valor de θ_{300} ;
3. Procedimento análogo é realizado para as leituras de θ_{200} , θ_{100} , θ_6 e θ_3 .

Figura 4.10 – Procedimento experimental dos estudos reológicos dos fluidos.



Os valores de ângulos de deflexão, obtidos no mostrador do equipamento, foram empregados para calcular a viscosidade aparente (VA), a viscosidade plástica (VP) e o limite de escoamento (LE), determinados pelas fórmulas mostradas nas Equações 4.2 a 4.4, respectivamente:

$$VA = \frac{\theta_{600}}{2} \text{ (cP)} \quad (4.2)$$

$$VP = \theta_{600} - \theta_{300} \text{ (cP)} \quad (4.3)$$

$$LE = \theta_{300} - VP \text{ (lbf. } 100\text{ft}^{-2}\text{)} \quad (4.4)$$

Além das três grandezas, é possível determinar os valores de força-gel. Se a força-gel do fluido for medida imediatamente após ser cisalhado e repetidamente após períodos cada vez mais longos de repouso, os valores obtidos serão, geralmente, encontrados para aumentar a uma taxa decrescente até que um valor máximo seja alcançado. Após este período de repouso, não haverá fluxo a menos que a tensão aplicada seja maior do que a resistência da estrutura do gel, ou seja, a força do gel torna-se a tensão inicial de escoamento, τ_0 . A força gel é um parâmetro de natureza reológica, que indica o grau de gelificação. É calculada como sendo a diferença entre as forças final e inicial (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017). Experimentalmente, o procedimento consiste em:

1. Ligar o viscosímetro a 600rpm e agitar a amostra durante 1 minuto.

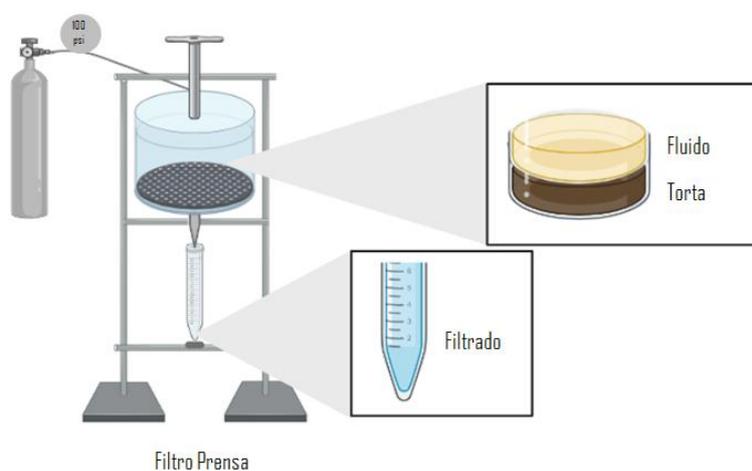
2. Ajustar a velocidade para a posição média e desligar o motor, aguardando 10 segundos. Ao completar 10 segundos, ligar o motor a 3rpm e registrar a maior deflexão do indicador, registrando-o como gel inicial (G_0) em $\text{lbf}\cdot 100\text{ft}^{-2}$.
3. Ligar o motor a 600 rpm e agitar a amostra durante 1 minuto.
4. Ajustar a velocidade novamente para a posição média e desligar o motor, aguardando 10 minutos. Decorridos 10 minutos, ligar o motor a 3rpm e registrar a maior deflexão do indicador como gel a 10 (G_{10}) em $\text{lbf}\cdot 100\text{ft}^{-2}$.

4.6 FILTRAÇÃO ESTÁTICA

Para determinação do volume de filtrado e espessura da torta, o filtro prensa da marca Fann, do Laboratório de Operações Unitárias da UFPB, foi utilizado. O seguinte procedimento experimental foi adotado:

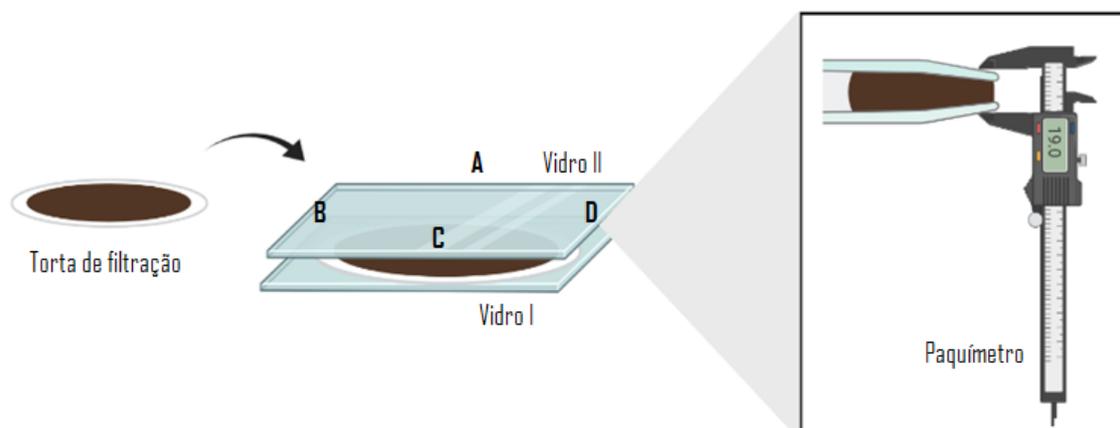
1. Agitar a suspensão durante 30 min no misturador Hamilton Beach;
2. Transferir o conteúdo para o recipiente do filtro-prensa, com 1 folha de papel filtro Fann, 9 cm de diâmetro e 45 cm^2 de área;
3. Utilizar a pressão de 690 kPa (100 psi) e recolher o volume de filtrado em uma proveta durante 30 min;
4. Anotar o volume de filtrado aferido em diferentes intervalos de tempo;
5. Registrar o volume obtido ao final dos 30 min como V_F ;

Figura 4.11 – Esquema do Filtro Prensa para determinação de volume de filtrado



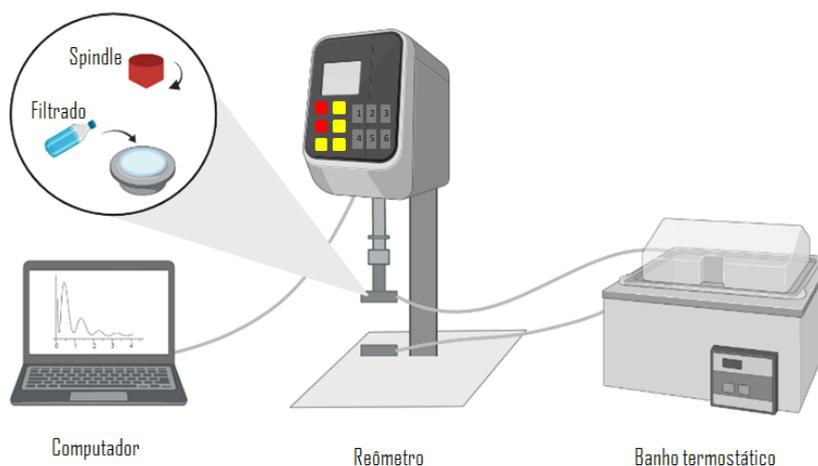
O papel de filtro, contendo a torta formada, foi cuidadosamente retirado do equipamento e colocado em placas de vidro sobrepostas. A espessura da torta foi medida no ponto médio de cada aresta da placa de vidro (A, B, C, D), conforme mostrado na Figura 4.12, com auxílio de um paquímetro. Por fim, as espessuras de cada lado das placas de vidro foram subtraídas das medidas obtidas no paquímetro e a média desses valores foi tomada e anotada como sendo a espessura encontrada para o reboco formado.

Figura 4.12 – Representação do procedimento adotado para medir a espessura dos rebocos obtidos após a obtenção do volume de filtrado



O material filtrado teve sua viscosidade medida pelo reômetro Brookfield DVIII Ultra, utilizando o *spindle* CPE52, com controle de temperatura feita por um banho termostático, conectados a um computador e controlados pelo software Rheocalc 32, conforme exibido na Figura 4.13.

Figura 4.13 – Configuração para medição da viscosidade dos filtrados



A permeabilidade do reboco, k (mD), foi determinada, de acordo com a Equação 4.5:

$$k = \mu \cdot e_t \cdot V_F \cdot 8,95 \cdot 10^{-5} \quad 4.5$$

Em que μ é a viscosidade do filtrado (cP) à 30°C, e_t é a espessura de cada torta de filtração (mm), e V_F é o volume de filtrado (mL).

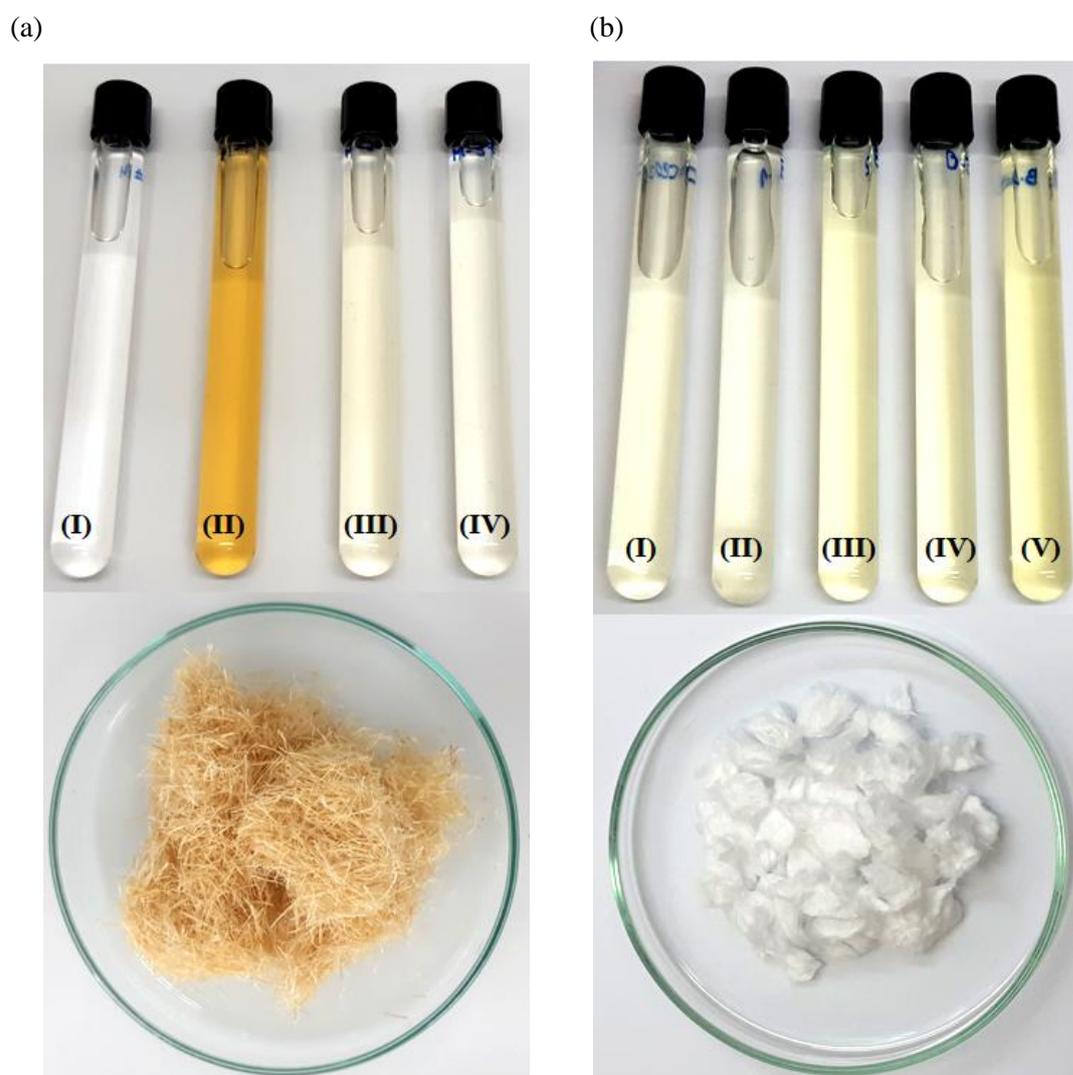
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 NANOCELULOSE

5.1.1 Obtenção da nanocelulose a partir do sisal

O processo de obtenção da nanocelulose passou pelo pré-tratamento, branqueamento, hidrólise ácida e secagem. A etapa de pré-tratamento com solução alcalina de NaOH foi realizado em triplicata e, após filtração, o líquido resultante foi obtido, conforme exibido na Figura 5.1a.

Figura 5.1 – Representação gráfica do (a) pré-tratamento e (b) branqueamento



Para cada repetição, sendo, da esquerda para a direita: (I) solução original de NaOH (4%), (II) solução obtida após a primeira repetição, (III) solução obtida após a segunda repetição e (IV) a solução obtida após a terceira repetição. Conforme exibido, percebe-se que, na primeira repetição a solução resultante do pré-tratamento apresenta coloração amarronzada (II), com subsequente perda dessa coloração à medida que as outras repetições foram realizadas (III e IV).

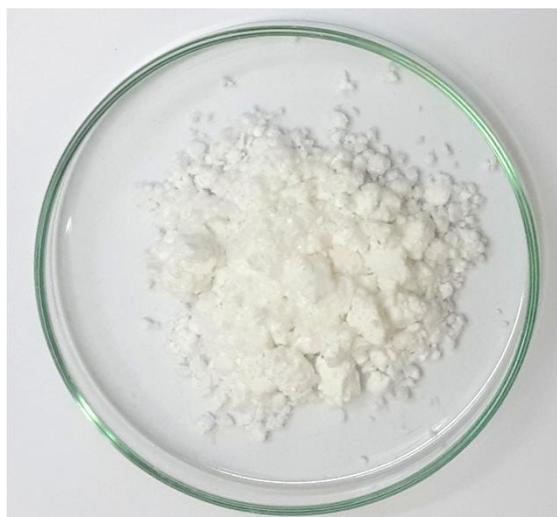
A mercerização tem a função de solubilizar a hemicelulose e a lignina, além de alterar a cristalinidade da celulose. A hemicelulose é solúvel em baixíssimas concentrações de álcali e, nessas condições, a lignina sofre hidrólise básica. O efeito do álcali em uma fibra de celulose é uma reação de dilatação, durante a qual a estrutura cristalina natural da celulose relaxa. Experimentos mostraram que o Na⁺ tem um diâmetro favorável, capaz de alargar os menores poros entre os planos da rede e penetrar neles. Conseqüentemente, o hidróxido de sódio resulta em um alto inchaço (ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013; ICHAZO et al., 2001; JOSEPH, THOMAS e PAVITHRAN, 1996; LI, TABIL e PANIGRAHI, 2007).

Após a remoção do excesso de NaOH, a nova rede Na-celulose-I é formada, uma rede com distâncias relativamente grandes entre as moléculas de celulose, e esses espaços são preenchidos com moléculas de água. Nesse momento, os grupos OH da celulose são convertidos em grupos O-Na, expandindo as dimensões das moléculas (WEYENBERG et al., 2006).

A etapa de branqueamento com solução de clorito de sódio foi realizada em quatro repetições e, na Figura 5.1b, estão representadas as soluções obtidas após cada repetição, sendo: (I) solução original de NaOCl₂, tampão de acetato e água destilada antes do branqueamento, (II) solução obtida após a primeira repetição, (III) solução obtida após a segunda repetição, (IV) solução obtida após a terceira repetição e (V) solução obtida após a quarta repetição.

A reação de descoloração geralmente envolve a remoção de sítios cromóforos nos quais a deslocalização de elétrons sobre ligações duplas conjugadas tornou o substrato capaz de absorver luz visível. O agente de branqueamento irá tipicamente reagir por clivagem irreversível ou adição através dessas ligações duplas. Após a hidrólise, a nanocelulose foi seca em estufa e apresentou a aparência exibida na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Nanocelulose após a secagem em estufa

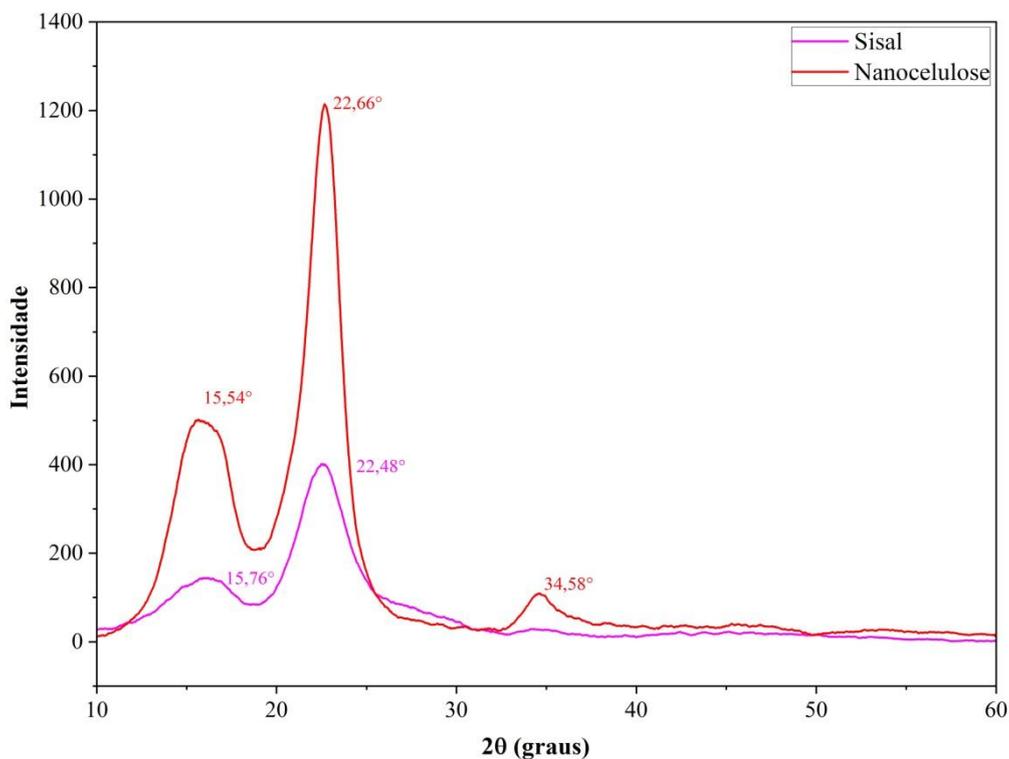


5.1.2 Caracterizações da nanocelulose

5.1.2.1 Difractometria de Raio-X (DRX)

Os difratogramas referente as amostras de sisal e nanocelulose estão exibidos na Figura 5.3. O DRX para a nanocelulose mostra três picos distintos em $2\theta = 15,54^\circ$, $22,66^\circ$ e $34,58^\circ$, que correspondem aos planos 110, 200 e 004, respectivamente. Esses picos estão localizados em posição semelhante aos picos da celulose tipo I, como exibido na Tabela 4.2, além da ausência dos dupletos na intensidade do pico principal (BHATNAGAR e SAIN, 2005; MORÁN et al., 2008). A celulose I é a celulose cristalina que é produzida naturalmente por uma variedade de organismos (árvores, plantas, tunicados, algas e bactérias), às vezes é referida como celulose "natural". Sua estrutura é termodinamicamente estável e pode ser convertida em celulose II ou III (MOON et al., 2011; O'SULLIVAN, 1997).

Figura 5.3 – Difratomogramas de Raios X do sisal e nanocelulose obtida por hidrólise ácida



A Tabela 5.1 exibe os resultados obtidos para a localização angular dos picos de cada amostra, bem como o índice de cristalinidade (I_c) das mesmas, calculados pela fórmula da Equação (4.1), sendo $2\theta_1$, correspondente ao pico amorfo e $2\theta_2$, correspondente ao pico cristalino.

Tabela 5.1 – Dados obtidos para as amostras analisadas por DRX

Amostra	$2\theta_1(^{\circ})$	$2\theta_2(^{\circ})$	I_c	$I_c(\%)$
Sisal	15,8	22,5	0,409395973	40,93
Nanocelulose	15,6	22,7	0,595321637	59,53

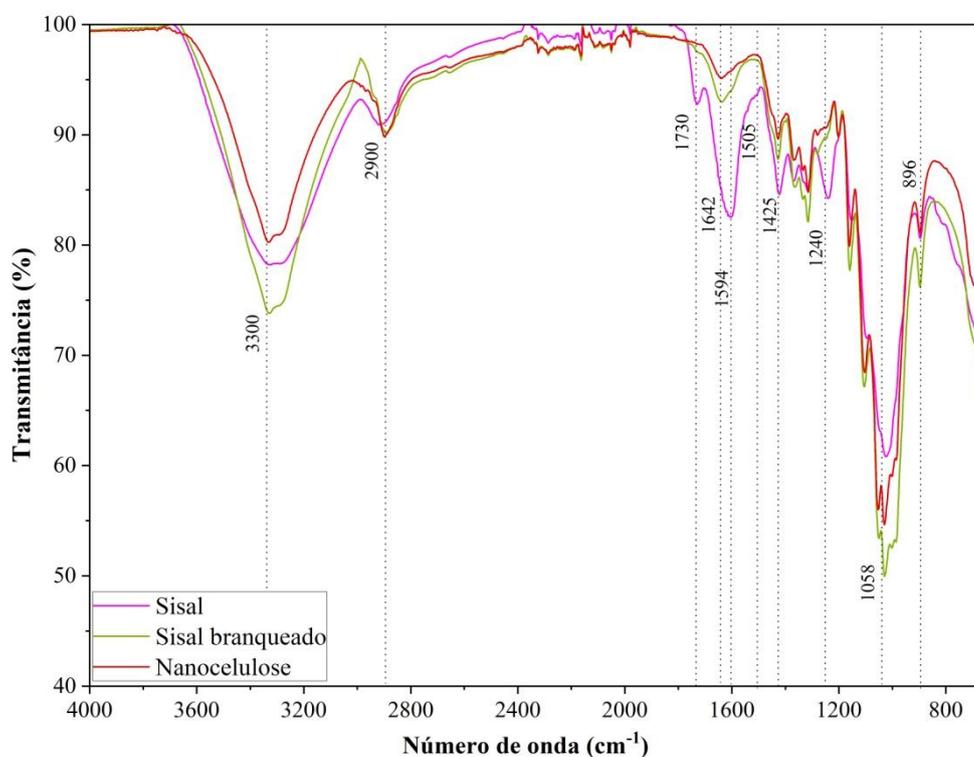
É possível perceber que a nanocelulose apresentou um índice de cristalinidade 20% maior do que a fibra *in natura*, aproximadamente. Trifol et al. (2016) obtiveram índice de cristalinidade em torno de 84%, utilizando a hidrólise ácida com ácido nítrico, bem como Morán et al. (2008), que obtiveram uma nanocelulose com cerca de 75% de índice de cristalinidade. Considerando que a hemicelulose possui estrutura aleatória e

amorfa, acredita-se que as amostras preparadas podem ter uma pequena quantidade remanescente das fibras originais, bem como resquícios de lignina.

5.1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos para as amostras analisadas estão exibidos na Figura 5.4, considerando todo o intervalo de número de onda estudado (4000 a 650 cm^{-1}).

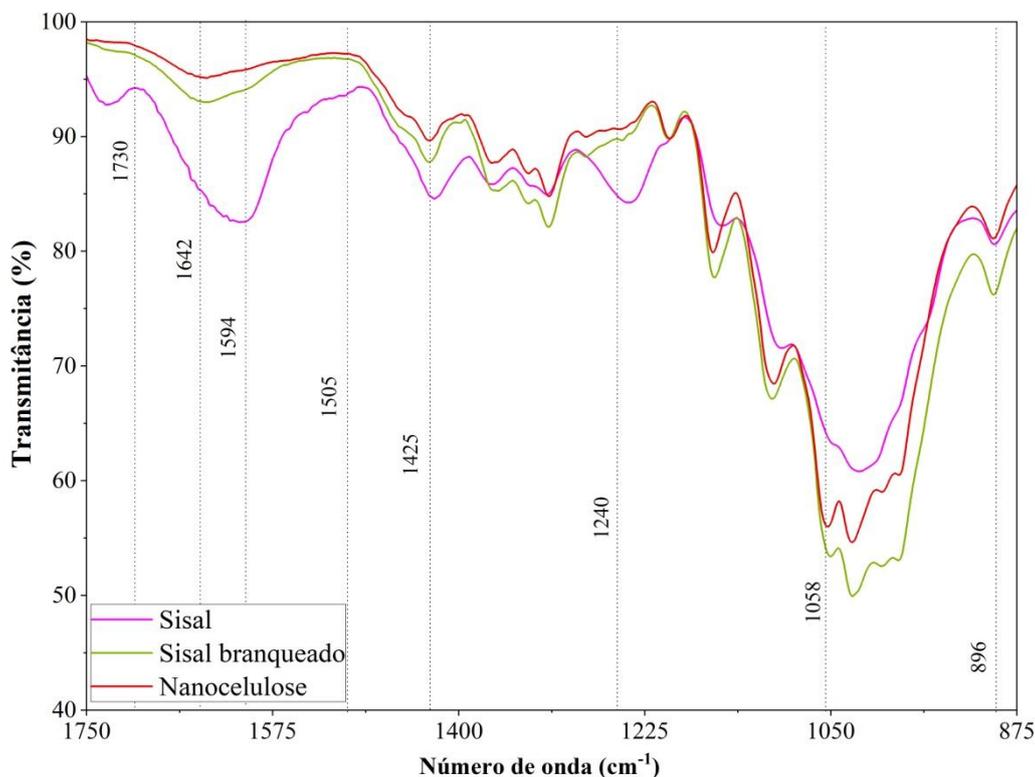
Figura 5.4 – Espectros IV das amostras de sisal, sisal branqueado e nanocelulose obtida por hidrólise ácida considerando o intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1}



Todas as amostras apresentaram duas regiões principais de absorbância: a primeira em comprimentos de onda na faixa de 700 a 1800 cm^{-1} , e a segunda na faixa de 2700 a 3500 cm^{-1} , aproximadamente. Os picos presentes em todos os espectros na região entre 3500 a 2700 cm^{-1} são devidos às vibrações de alongamento de $-\text{CH}$ e $-\text{OH}$.

Na figura 5.5, estão exibidos os picos referentes ao intervalo de número de onda de 1730 a 875 cm^{-1} , onde estão presentes os principais pontos comprobatórios da presença ou ausência de celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 5.5 – Espectros IV das amostras de sisal, sisal branqueado e nanocelulose para o intervalo de número de onda de 1750 a 875 cm^{-1}



A remoção da maioria dos materiais não celulósicos para as fibras tratadas pode ser vista através do desaparecimento dos picos em 1730 cm^{-1} , atribuído aos grupos acetil e éster urônico ou à ligação éster do grupo carboxílico dos ácidos ferúlico e p-coumérico da lignina e/ou hemicelulose (SAIN e PANTHAPULAKKAL, 2006).

Nos espectros das fibras de sisal branqueadas e da nanocelulose, observa-se um pico de 1642 cm^{-1} , associado à água adsorvida. A banda em 1505 cm^{-1} , relativa à vibração esquelética aromática (ligações C=C) presentes na lignina, perde intensidade nas fibras tratadas, sugerindo a possível remoção da lignina, que pode ser também suposta ao analisar a ausência ou diminuição de picos, nos espectros da fibra branqueada e da nanocelulose, na banda de 1594 cm^{-1} (relacionado ao C–C no plano de alongamento simétrico dos anéis aromáticos, característico da lignina).

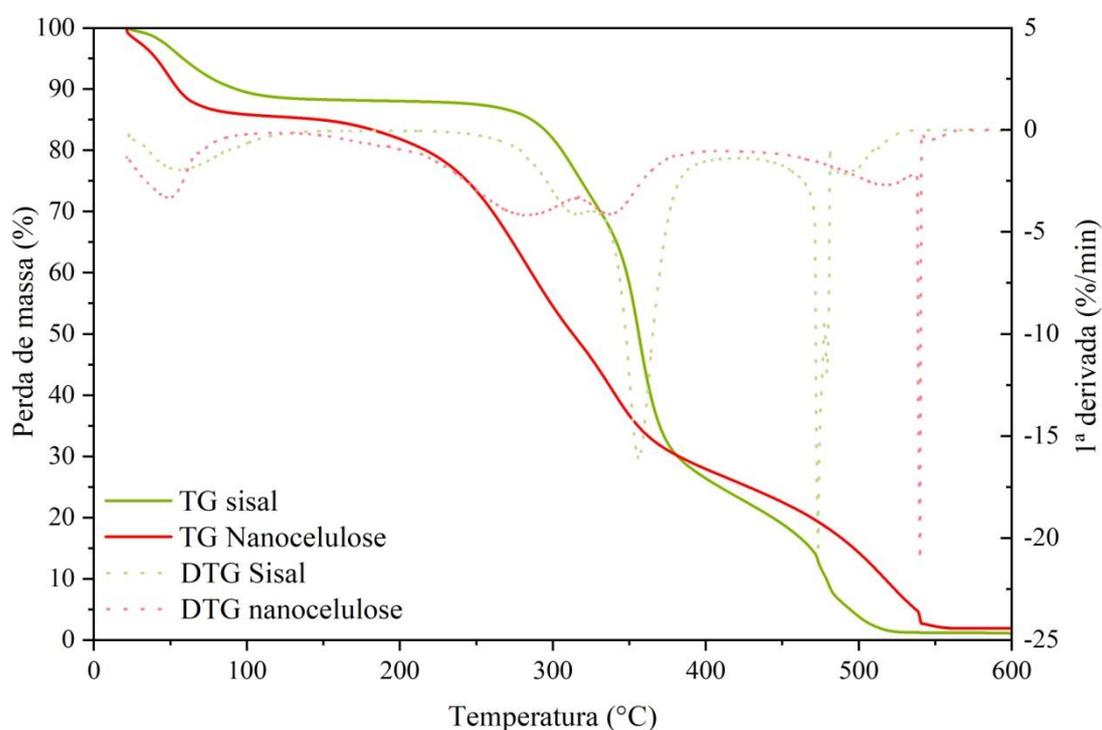
Ao analisar o ponto de 1240 cm^{-1} , relativo à vibração de alongamento C–O da hemicelulose, observa-se que o pico presente no espectro do sisal vai diminuindo à medida que a fibra vai sendo tratada, sendo mais um ponto indicativo da remoção dos materiais não celulósicos. Finalmente, a presença da celulose é demonstrada pelos alongamentos C–O e pelas vibrações de balanço C–H em 1058 cm^{-1} e 896 cm^{-1} ,

respectivamente, em todos os difratogramas analisados (ALEMDAR e SAIN, 2008; MORÁN et al., 2008; TRIFOL et al., 2016).

5.1.2.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

É possível observar, mediante análise da Figura 5.6, três momentos de decomposição da massa com o aumento da temperatura para as amostras analisadas.

Figura 5.6 – Curvas TG e DTG para a fibra de sisal e nanocelulose



O primeiro evento de decomposição é observado para temperaturas entre 25°C e 100°C, correspondente a perda de mais de 10% da massa da amostra inicial, possivelmente atribuída à evaporação da umidade dos materiais ou compostos de baixo peso molecular. Devido às diferenças nas estruturas químicas entre hemicelulose, celulose e lignina, eles geralmente se decompõem em diferentes temperaturas.

Yang et al. (2007) mostraram que, na análise térmica, a decomposição da celulose começa em 315°C e persiste até 400°C. A 400°C quase toda a celulose foi pirolisada. A hemicelulose iniciou sua decomposição a 220°C e continua até 315°C.

Finalmente, eles mostram que a decomposição da lignina se estendeu por toda a faixa de temperatura, começando bem abaixo de 200°C e persistindo até acima de 700°C.

Sendo assim, o segundo evento de decomposição é relativo a uma perda maior de celulose/hemicelulose, compostos majoritários na fibra vegetal, e parte da lignina. Para a curva termogravimétrica do sisal, o segundo evento de decomposição se inicia em 300°C e se estende até 400°C, aproximadamente, com uma perda de massa equivalente a 60% da inicial. Já para a nanocelulose, o segundo evento começa em temperatura inferior, aproximadamente 220°C, prolongando-se até 350° C, com uma perda aproximada de massa de 50% da amostra inicial.

A nanocelulose utilizada nesse estudo foi obtida através da hidrólise ácida com ácido sulfúrico e tratamento térmico simultâneo. Observa-se que a curva obtida para esse material apresentou temperatura inicial de degradação térmica inferior à das fibras de sisal *in natura*. Este comportamento era esperado visto que os grupos sulfatos incorporados pelo processo de extração catalisam a degradação da celulose por reações de desidratação e despolimerização da mesma. Regiões mais sulfatadas da celulose degradam-se em temperaturas menores enquanto que as menos acessíveis à incorporação do ácido tendem a ser mais estáveis termicamente (BECK-CANDANEDO, ROMAN e GRAY, 2005; TEODORO et al., 2011).

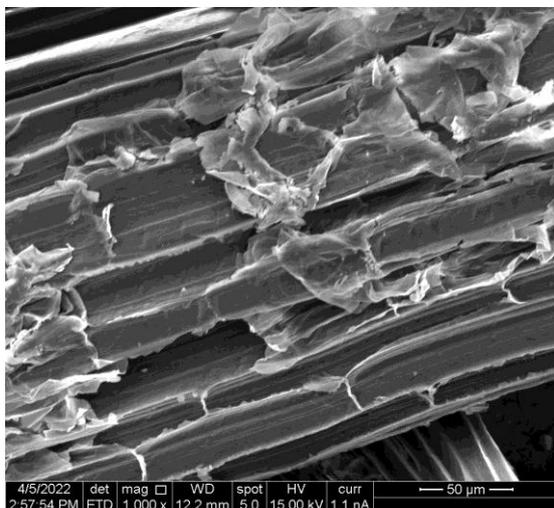
Por fim, o terceiro evento de decomposição ocorre para valores superiores a 450°C, indicativo da degradação do restante da lignina. Comportamento semelhante é encontrado por Morán et al. (2008), Deepa et al. (2015) e Teodoro et al.(2011).

5.1.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

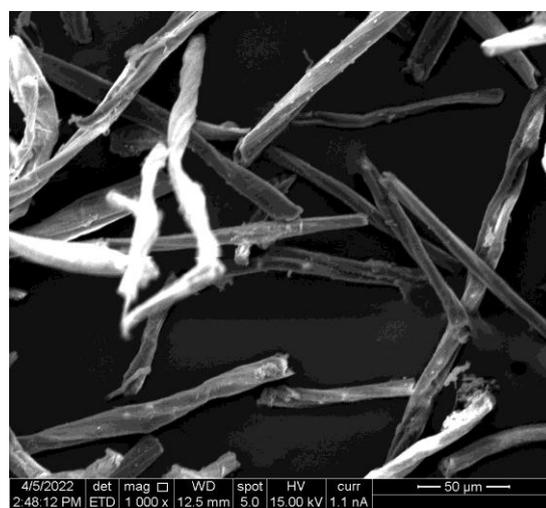
As imagens dispostas na Figura 5.7 exibem as morfologias obtidas a partir de imagem microscópica para as amostras de sisal e nanocelulose.

Figura 5.7 – Imagens de MEV das amostras de sisal (a, c, e) e nanocelulose (b, d, f) ampliadas 1000x, 500x e 200x, respectivamente.

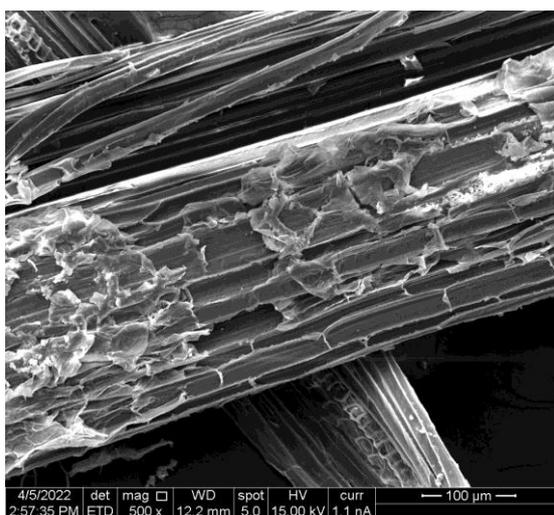
(a)



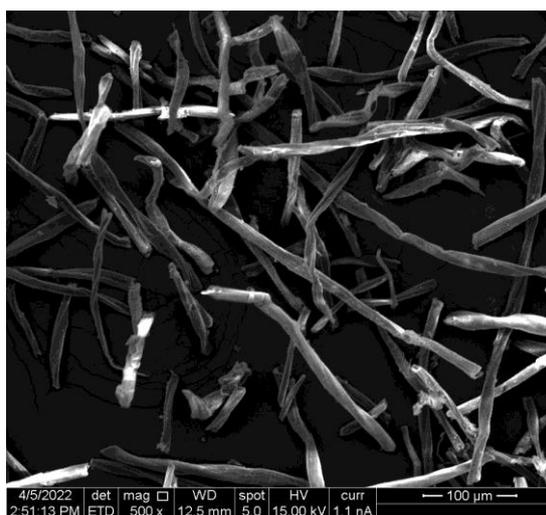
(b)



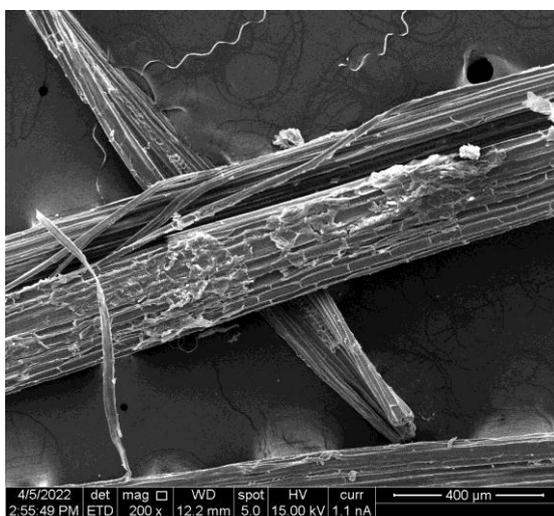
(c)



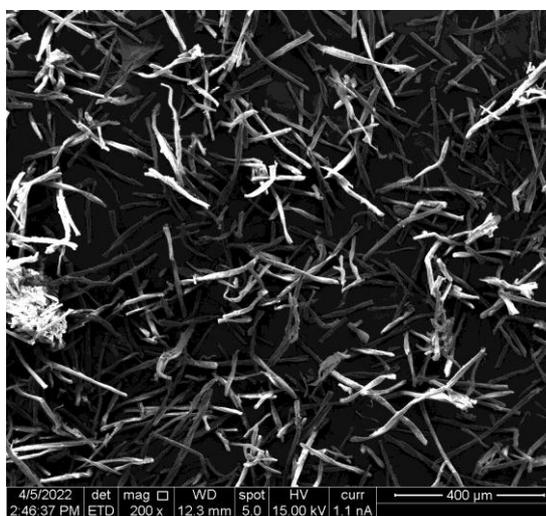
(d)



(e)



(f)



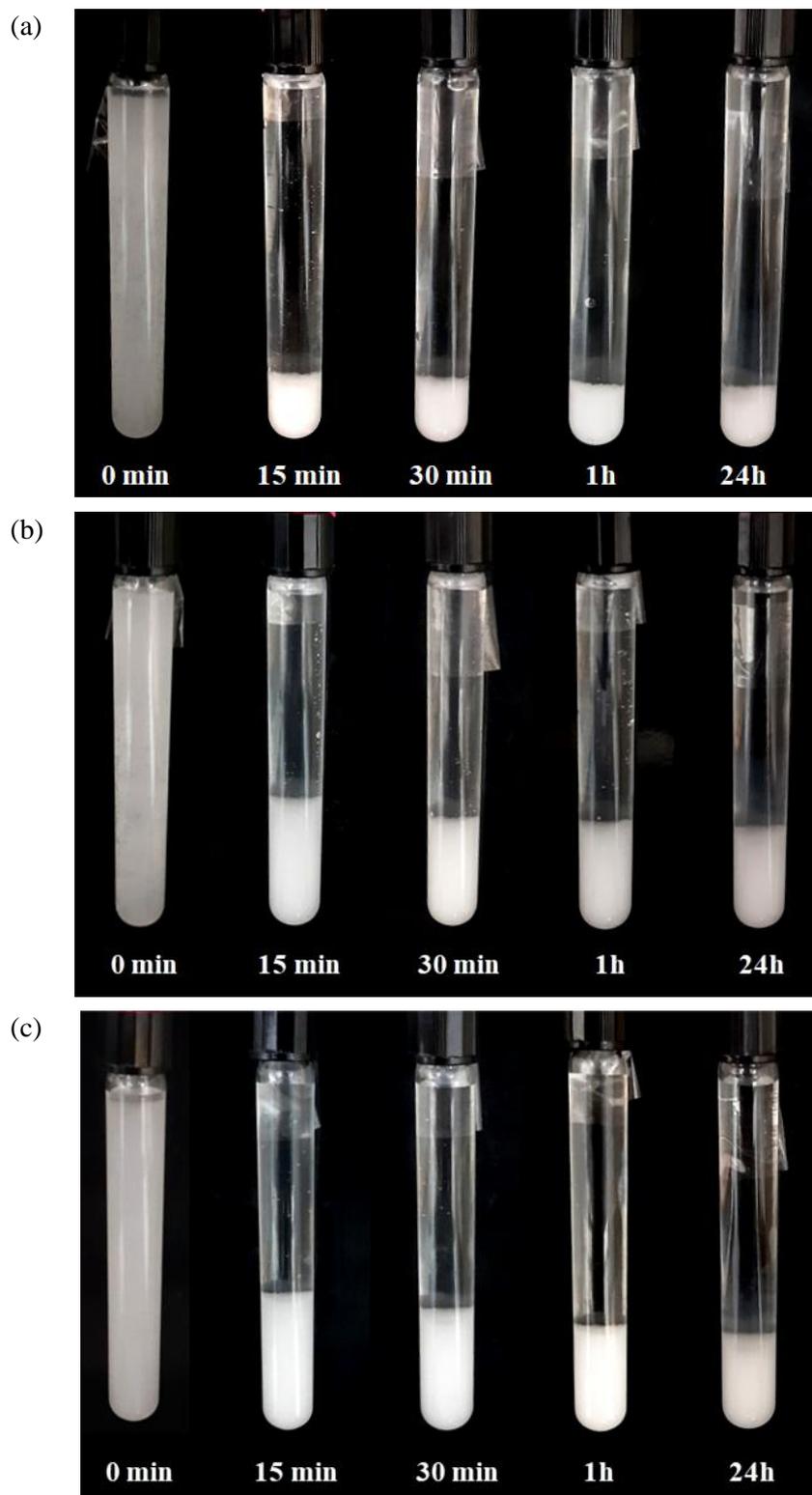
Analisar as imagens de MEV é importante no estudo da obtenção de nanocelulose porque a fonte da celulose e a técnica de hidrólise têm um grande impacto na dimensão e nas propriedades da mesma. Ao observar as imagens de MEV, sob diferentes magnitudes, é possível perceber a diferença morfológica, especialmente no que diz respeito ao tamanho das amostras de sisal e nanocelulose. Também é possível perceber que o material obtido após hidrólise ácida e secagem apresenta certa homogeneidade quanto ao tamanho das estruturas obtidas.

Assim como para Trifol et al. (2016), os tratamentos químicos e físicos aos quais as fibras foram submetidas promoveram o inchamento das mesmas e suas individualizações, que permitiram transformar a estrutura macroscópica em amostras formadas por fibras muito menores. Essa diminuição, conforme citado anteriormente, é possivelmente devido a remoção dos materiais não-celulósicos presentes como agentes cimentadores na fibra, como hemicelulose, lignina e pectina. Resultados morfológicos semelhantes foram observados por Morán et al. (2008) e Deepa et al. (2015), que também estudaram a extração de celulose a partir das fibras de sisal.

5.1.2.5 Estabilidade das suspensões

A capacidade das amostras de formar suspensões estáveis ou géis em água foi avaliada pela análise qualitativa da velocidade de sedimentação das suspensões. Os tempos avaliados foram de 0 h, 15 min, 30 min, 1 h e 24 h. Na Figura 5.8, estão representadas as suspensões com concentração de nanocelulose de 0,5%, 1,0% e 1,5%.

Figura 5.8 – Análise de estabilidade de suspensões de nanocelulose ao longo de tempo para concentrações de (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5%



A estabilidade das suspensões aquosas de NCC pode ser considerada como um equilíbrio entre forças estabilizadoras que promovem a dispersão (por exemplo,

repulsão eletrostática) e interações interpartículas atrativas (por exemplo, forças de Van der Waals) que desestabilizam as suspensões e promovem aglomeração, agregação e gelificação. A adição de eletrólito interfere na interação partícula-partícula, já que a presença de íons influencia nesta. Durante o processo de secagem de nanocelulose, a etapa de centrifugação envolve a adição de um eletrólito de acetato de sódio, uma vez que a nanocelulose é difícil de precipitar devido ao seu peso leve e alta densidade de carga superficial, o que torna difícil remover impurezas da suspensão aquosa de NCC (ABITBOL et al., 2018; WANG et al., 2019; ZHU et al., 2021).

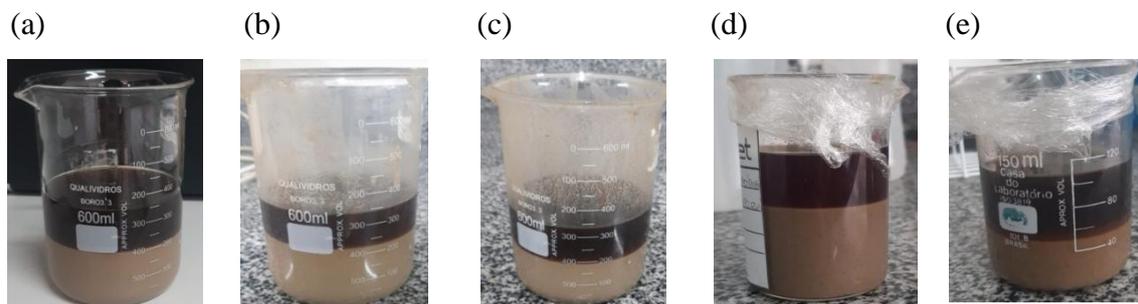
Isso reduziria a força repulsiva entre os cristais e destruiria a estabilidade do sistema de suspensão com base na teoria DLVO (Deryagin, Landau, Verwey e Overbeek), que explica quantitativamente a agregação de dispersões aquosas e descreve a força entre superfícies carregadas interagindo através de um meio líquido (BOLUK et al., 2011). Esse efeito consegue ser visualizado para todas as suspensões preparadas da Figura 5.8, que sedimentaram quase que totalmente em tempo inferior a 15 minutos. Isso significa que as partículas não foram capazes de se manter em suspensão, indicando uma instabilidade da mesma em soluções aquosas, possivelmente atribuída a utilização de solvente orgânico durante o processo de obtenção desse material, que dificulta sua redispersão em água. Aqui a palavra “instável” significa que uma suspensão não consegue permanecer bem dispersa, como partículas suspensas individuais, durante todo o período investigado. (WANG et al., 2021; HUBBE et al., 2017).

As propriedades reológicas das suspensões, incluindo a estabilidade dessas propriedades ao longo do tempo, podem ser de importância crítica para várias operações do processo de perfuração como bombeamento, mistura, armazenamento, etc. Superfícies com o mesmo sinal de carga em suspensões aquosas tendem a se repelir, e tais repulsões são entendidas como afetando a viscosidade das suspensões em vários níveis (HUBBE et al., 2017).

5.2 REOLOGIA

A Figura 5.9 exibe as fotos do comportamento dos fluidos que apresentaram separação de fases após o tempo de 24h de repouso, a saber fluidos F1, F2, F3, preparados com tensoativo NP40, F4 e F5, preparados com tensoativo SP80.

Figura 5.9 – Fluidos com tensoativo NP40 ((a) F1 (b) F2 (c) F3) e SP80 ((d) F4 (e) F5) com separação de fases após 24 h de repouso.

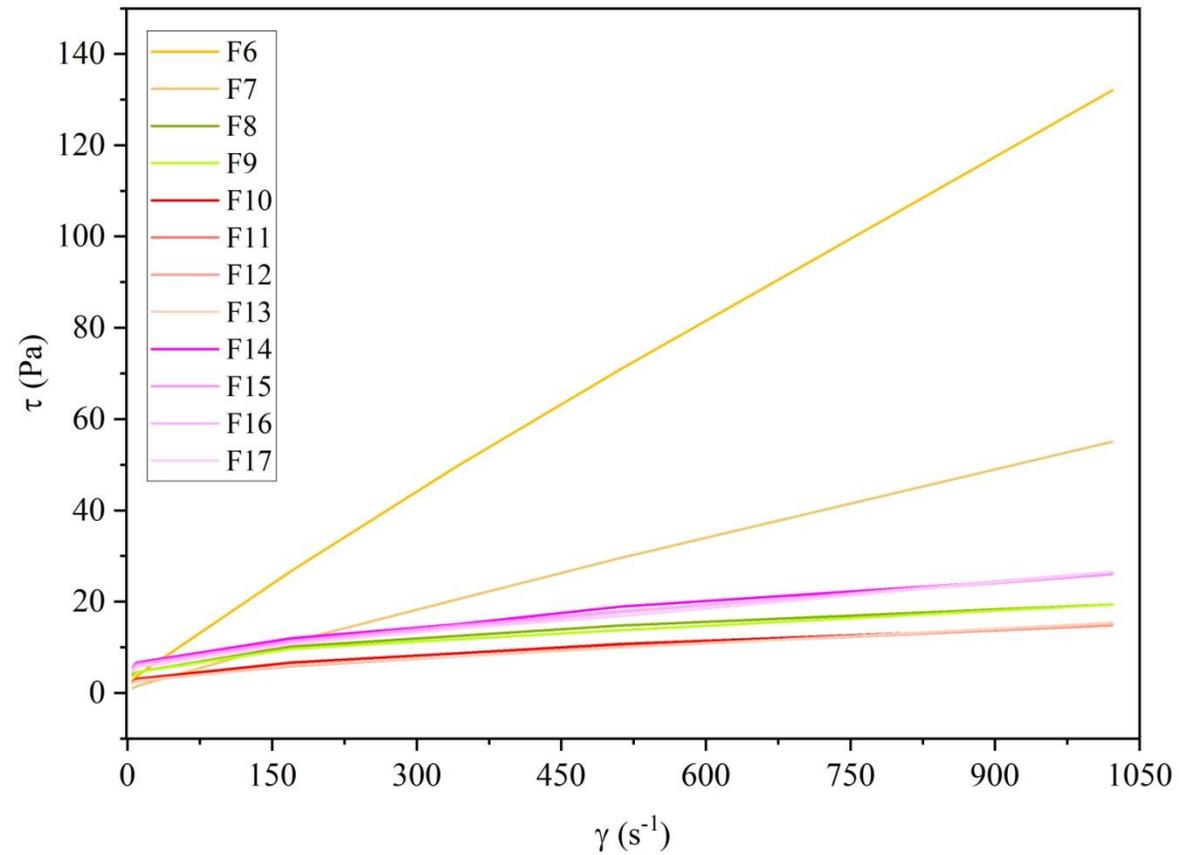


A separação de fases pode ser possivelmente atribuída a instabilidade da emulsão com os componentes aditivos utilizados para preparar os fluidos e assim, os dados reológicos desses fluidos não foram obtidos.

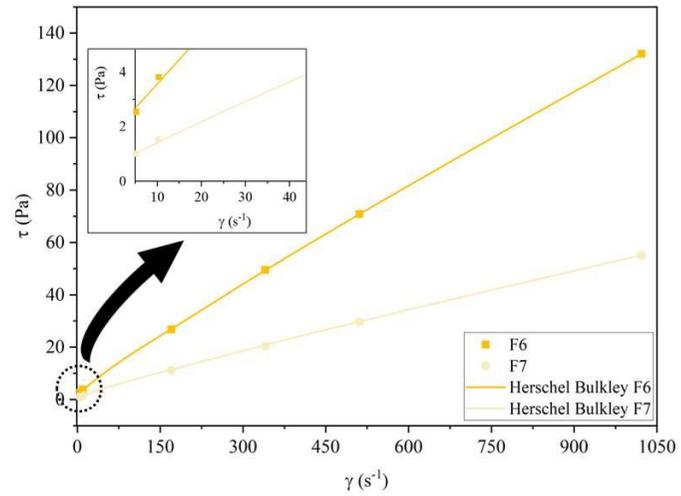
A Figura 5.10a exibe as curvas de fluxo de todos os fluidos com perfil homogêneo do comportamento de fases. Subsequentemente, estão exibidas as reologias e o dados obtidos com os modelos aplicados, sendo o de Herschel-Bulkley aquele que apresentou a melhor adequação dos dados experimentais. A Figura 5.10b traz os fluidos preparados com base emulsionada na presença de tensoativo NP100, referentes a F6 e F7. Já a Figura 5.10c mostra as curvas de fluxo dos fluidos F8 e F9, com quantidades diferentes da calcita. Finalmente, os fluidos F10, F11, F12 e F13, representam os fluidos com argila Cloisite 20A (Figura 5.10d) e os fluidos F14, F15, F16 e F17, preparados com BT sódica (Figura 5.10e), ambos testados com diferentes concentrações da nanocelulose (0,5%, 1,0% e 1,5% m/v).

Figura 5.10 – Curvas de Fluxo de (a) todos os fluidos (experimental) (b) F6 e F7 (dados experimentais e do modelo) (c) F8 e F9 (dados experimentais e do modelo) (d) F10, F11, F12 e F13 (dados experimentais e do modelo) (e) F14, F15, F16 e F17 (dados experimentais e do modelo)

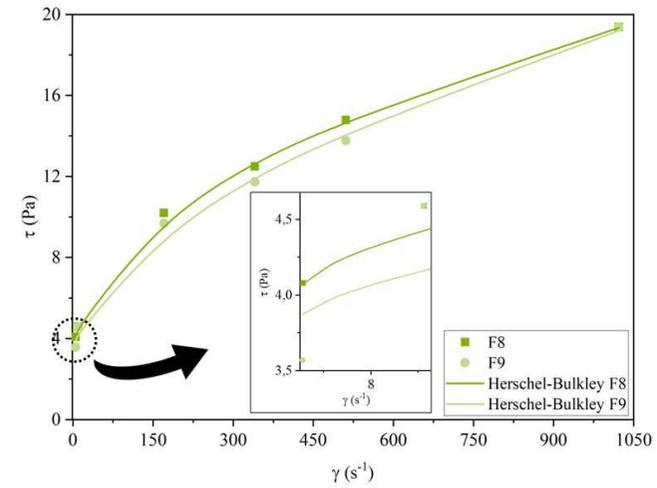
(a)



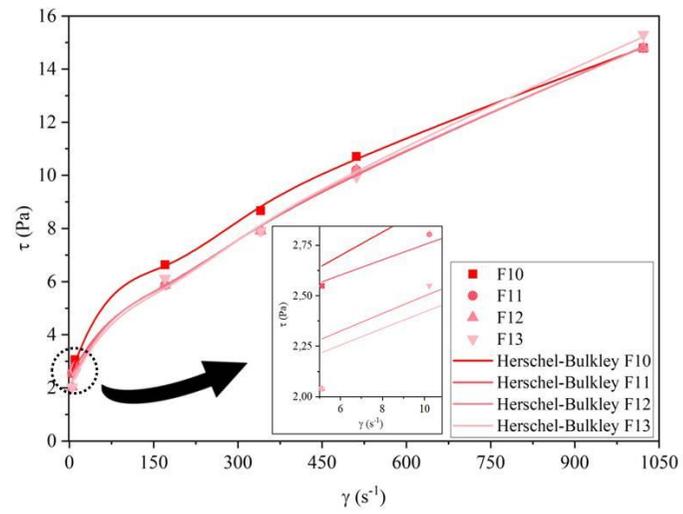
(b)



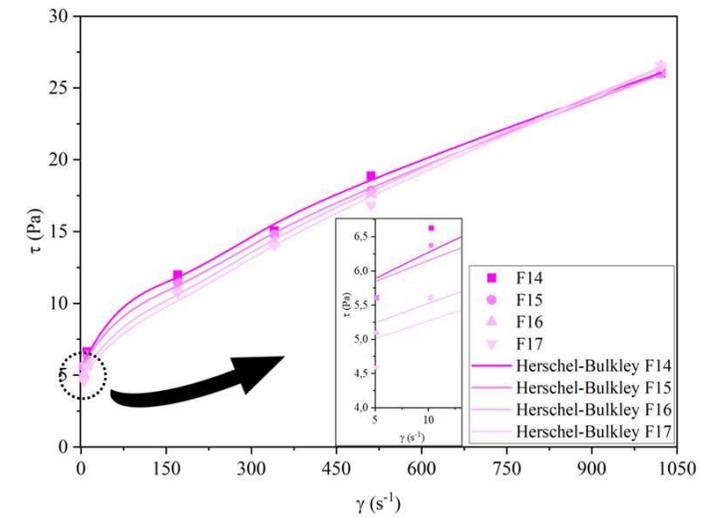
(c)



(d)



(e)



O principal objetivo dos estudos reológicos é caracterizar e quantificar os efeitos das interações entre partículas nas propriedades macroscópicas das suspensões. Os controladores de reologia fornecem ao fluido as propriedades desejáveis e necessárias para manter os cascalhos em suspensão quando o fluxo cessa e, ao mesmo tempo, baixa viscosidade a uma alta taxa de cisalhamento, fenômeno conhecido por *shear-thinning* (diluição por cisalhamento) (BAIR, 2007; CAENN, DARLEY e GRAY, 2017), que facilita o bombeamento e a limpeza de poços, conforme observado nas curvas de fluxo. Fluidos de baixo teor de sólidos e polímeros, fluidos argilosos fortemente tratados com diluentes e aqueles à base de óleo tendem a um comportamento pseudoplástico, conforme observado na Tabela 5.2, que apresentou o modelo de Herschel-Bulkey como aquele que melhor descreveu o comportamento reológico experimental das formulações.

Tabela 5.2 – Modelos e parâmetros reológicos obtidos para os fluidos de perfuração.

Modelos e parâmetros reológicos										
Power law			Plástico de Bingham			Herschel-Bulkey				
k (Pa·s ⁿ)	n	R ²	τ ₀ (Pa)	μ _P (Pa·s)	R ²	τ ₀ (Pa)	k (Pa·s ⁿ)	n	R ²	
F6	0,277	0,889	0,999	3,86	0,127	0,998	1,69	0,229	0,916	0,999
F7	0,123	0,881	0,999	1,65	0,0533	0,997	0,583	0,105	0,902	0,999
F8	1,98	0,325	0,991	5,38	0,0161	0,911	2,58	0,709	0,456	0,999
F9	1,62	0,351	0,982	5,02	0,0158	0,935	2,90	0,410	0,531	0,996
F10	0,934	0,394	0,984	3,46	0,0125	0,948	2,05	0,235	0,576	0,999
F11	0,610	0,456	0,970	3,13	0,0123	0,975	2,26	0,0988	0,699	0,999
F12	0,568	0,467	0,979	2,93	0,0126	0,968	1,91	0,128	0,666	0,998
F13	0,492	0,491	0,979	2,84	0,0130	0,973	1,88	0,111	0,691	0,997
F14	2,08	0,358	0,963	7,02	0,0204	0,963	5,20	0,246	0,641	0,998
F15	1,80	0,378	0,955	6,78	0,0201	0,975	5,35	0,162	0,699	0,999
F16	1,27	0,432	0,958	6,09	0,0211	0,981	4,81	0,133	0,735	0,999
F17	1,08	0,456	0,956	5,77	0,0212	0,983	4,64	0,110	0,763	0,997

Fluidos de perfuração são comumente fluidos não newtonianos, com alta viscosidade em baixas taxas de cisalhamento para transportar ou suspender os cascalhos do fundo de poços, mas baixa viscosidade em altas taxas de cisalhamento para se obter

uma boa bombeabilidade e liberar facilmente os cascalhos. O índice de comportamento do fluxo (n) é um indicativo do grau de afinamento do fluido por cisalhamento - quanto menor o valor de n , maior o comportamento *shear-thinning* (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017).

Para todos os fluidos estudados, o comportamento não newtoniano é comprovado pelos valores de n inferiores a 1 (um). Vale ressaltar que o aumento da concentração de nanocelulose, tanto para os fluidos formulados com Cloisite 20A (F10, F11, F12, F13) como para aqueles com BT sódica (F14, F15, F16 e F17), promoveu um incremento nos valores de “ n ”, mostrando que concentrações menores da nanopartícula são preferíveis quando se deseja valores de índice de comportamento de fluxo, n , menores. Em menores taxas de cisalhamento, as nanopartículas aglomeram e em maiores taxas de cisalhamento as partículas desaglomeram. A aglomeração e desaglomeração de nanopartículas causam o comportamento *shear-thinning*.

A menor decantação dos cascalhos do fluido pode ser entendida quando se observa o comportamento do índice de consistência do fluido (k). Um maior valor de k representa aumento da velocidade dos cascalhos dentro do espaço anular. Como esta variável é diretamente proporcional à viscosidade efetiva, quando há o aumento na quantidade de água ou quando a concentração de agentes viscosificantes na composição do fluido é menor, há uma diminuição na viscosidade deste e, conseqüentemente, no valor do índice de consistência do fluido, como observado nos valores da Tabela 5.2. O fluido de perfuração com uma consistência de fluido (k) mais alta indica que a tensão de cisalhamento e a viscosidade do fluido são afetadas pela taxa de cisalhamento de forma mais significativa. Uma maior capacidade de carga resulta em melhor limpeza do fundo do poço e maior eficiência de perfuração (KHALIL e JAN, 2012b; a; LI et al., 2015; PARIZAD, SHAHBAZI e TANHA, 2018)

Assim, os cascalhos do fluido F7 (375 g de água), que se apresenta com maior quantidade de água em sua composição, tendem a assentar mais rápido na parte inferior do espaço anular enquanto que os cascalhos de F6 (275 g de água) tendem a ficar suspensos por um período mais longo (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017). Um maior valor de k e n pode estar associado à redução da tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa do sistema emulsionado, o que propicia mais estabilidade aos fluidos (SILVA, 2021). Quando o valor de k é comparado entre os fluidos F8 e F9, a adição de 15 g de calcita no F9 promoveu uma diminuição de 42%, aproximadamente, neste parâmetro. A presença de nanomaterial nos fluidos F10 a F17, no geral, forneceu valores decrescentes

de k , a medida que a concentração de nanocelulose aumentou. Em outras palavras, o aumento da concentração pode indicar uma menor capacidade de transporte do fluido nas operações de perfuração, aumentando a energia necessária para as etapas de bombeamento destes. Outros nanomateriais apresentaram comportamento similar, como a utilização de nanoóxidos de alumínio (SMITH et al., 2018) e nanosílica (SALIH, ELSHEHABI e BILGESU, 2016).

A tensão inicial de escoamento é um parâmetro capaz de mensurar as forças eletrostáticas de superfície existentes entre os componentes do fluido. Todas as formulações apresentaram valores de tensão inicial de escoamento. Quanto maior o valor de τ_0 , menor o risco de decantação de cascalhos no poço (SOUZA, LUPORINI e RIGOLI, 2017).

Novamente, a presença de 100g a mais de água em F7, quando comparado ao F6, diminuiu os valores de tensão inicial de escoamento desse fluido, sugerindo que as forças eletrostáticas de superfície são mais facilmente vencidas nesse fluido. Já para os fluidos F8 ($\tau_0 = 2,58$ Pa) e F9 ($\tau_0 = 2,90$ Pa), a presença de uma maior quantidade de calcita forneceu uma maior possibilidade de interações eletrostáticas fazendo com que F8 apresente valor de τ_0 menor. O perfil para este parâmetro, quando comparamos a presença de nanopartícula de celulose nos fluidos F10 a F17, é, no geral decrescente, apresentando menor resistência inicial ao escoamento, como no caso do F10 ($\tau_0 = 2,05$ Pa) e F13 ($\tau_0 = 1,88$ Pa) e de F14 ($\tau_0 = 5,20$ Pa) e F17 ($\tau_0 = 4,64$ Pa).

As propriedades reológicas do fluido, que incluem viscosidade plástica e aparente, limite de escoamento e força gel encontram valores exibidos na Tabela 5.3, bem como suas respectivas massas específicas.

Tabela 5.3 – Valores de viscosidade plástica, viscosidade aparente, limite de escoamento, força-gel e massa específica dos fluidos.

Fluido	Propriedades					
	V _P (cP)	V _A (cP)	L _E (lbf·100ft ⁻²)	G ₀ (lbf·100ft ⁻²)	G ₁₀ (lbf·100ft ⁻²)	ρ (g·cm ⁻³)
F6	120	129,5	19	10	11	1,16
F7	49,5	54	9	5	6	1,17
F8	9	19	20	10	11	1,16
F9	11	19	16	5	6	1,17
F10	8	14,5	13	6	7	1,16
F11	9	14,5	11	5	6	1,15
F12	9	14,5	11	5	6	1,15
F13	10,5	15	9	5	6	1,15
F14	14	25,5	23	10	12	1,16
F15	16	25,5	19	10	12	1,17
F16	17,5	26	17	9	11	1,16
F17	19	26	14	9	11	1,16

V_P = viscosidade plástica; V_A= viscosidade aparente; L_E= limite de escoamento; G₀= força gel inicial; G₁₀=força gel final

A viscosidade plástica é a resistividade do fluxo causada pelo atrito entre as partículas dos sólidos nos fluidos de perfuração e as camadas de fluido, sendo um parâmetro dependente das viscosidades dos fluidos de base e da concentração de sólidos (CAENN et al., 2017; RAFATI et al., 2018; SAJJADIAN, M. SAJJADIAN, V. e RASHIDI, 2020; SHARMA, TIWARI e DIXIT, 2016). Sendo assim, o valor de viscosidade plástica mede a facilidade com que a broca de perfuração é girada: valores altos implicam numa taxa de penetração lenta e podem ser consequência do aumento do teor de sólidos no fluido.

Dentre os fluidos analisados, observou-se que a adição de 100g de água no fluido F7 promoveu uma diminuição nos valores desse parâmetro de quase 60%, quando comparado com o fluido F6. Analogamente, a presença de calcita promoveu um aumento na concentração de material sólido no fluido F9, justificando seu valor superior, quando em comparação com F8. Por fim, conforme esperado, para as formulações com C20A (F10, F11, F12 e F13) e para aquelas com BT sódica (F14, F15, F16 e F17), o aumento de material nanoparticulado incrementou os valores de viscosidade plástica. Valores crescentes de viscosidade plástica também foram

encontradas em fluidos compostos por nanopartículas de óxido de cobre e óxido de alumínio (BAYAT et al., 2018), nanotubos de carbono, nanohíbridos de titânio e nanopartículas de dióxido de zircônio (SAJJADIAN, M. SAJJADIAN, V. e RASHIDI, 2020).

O limite de escoamento está relacionado às forças de interação de natureza elétrica partícula-partícula (MENEZES et al., 2009). e mede a resistência ao fluxo inicial representando, assim, a tensão necessária para iniciar o movimento do fluido. Se a tensão aplicada estiver abaixo da de escoamento, o fluido se recuperará da deformação imposta quando a tensão for removida. Essa resistência se deve a cargas elétricas localizadas na superfície das partículas ou próximas a ela. Um limite de escoamento mais alto leva a maiores perdas de pressão de atrito e a um aumento na densidade de circulação equivalente (ABDUO et al., 2015; AGWU et al., 2021; POWER e ZAMORA, 2003).

Para os valores obtidos e expostos na Tabela 5.3, uma discussão semelhante a tensão inicial de escoamento do modelo de Herschel-Bulkley pode ser feita para os fluidos obtidos neste trabalho.

A força-gel representa as forças eletroquímicas desenvolvidas dentro do fluido durante o tempo sem fluxo. Assim, a resistência ao gel é a propriedade estática (tempo sem fluxo) do fluido de perfuração, que é usado para medir a capacidade de retenção de sólidos de perfuração e materiais de ponderação de fluido. Os valores de gel inicial e gel final explicitam o comportamento tixotrópico dos fluidos estudados. O aumento do teor de nanocelulose refletiu na força gel de maneira inversamente proporcional, diminuindo seus valores a partir da concentração de 1,0%. Esse comportamento também foi encontrado por Bayat et al. (2018) onde, na presença de nanopartículas de dióxido de silício, as forças gel, inicial e final, permaneceram constantes de 0,01 a 0,5% (p/p). No entanto, adicionando 1% do nanomaterial, os valores de resistência do gel foram reduzidos.

Analisando os valores de viscosidade aparente, é possível observar comportamento coerente com o esperado para F6, F7, F8 e F9. Os fluidos F8 e F9 não apresentaram uma grande diferença nesses valores pois o que diferencia a composição dessas duas formulações é o aumento da massa de calcita, que apresenta propriedades de adensamento e de redução de filtrado mais expressivas do que a função de viscosificante.

Atenção maior deve ser dada ao comportamento desta propriedade quando analisada a influência da concentração de nanocelulose na viscosidade de fluidos argilosos (F10 a F17). O aumento da viscosidade de fluidos à base de água com a adição de nanocristais de celulose foi resultado da criação de estruturas núcleo-casca entre a argila (núcleo) e NCC (casca) através de interações iônicas de superfície entre as camadas de argila, NCCs e moléculas de água imobilizadas, conforme explicado por Li et al. (2015). A metodologia do processo de secagem da nanocelulose proposta por Zhu et al. (2021) e utilizada neste trabalho inclui a adição de acetato de potássio à suspensão aquosa para precipitar a nanocelulose por centrifugação e outras impurezas presentes na suspensão, assim como na superfície da nanocelulose, posteriormente retiradas em centrifugação. Dentre as “impurezas”, encontram-se os íons sulfato, ativados na superfície da nanopartícula após o processo de hidrólise ácida. Sendo assim, o acetato de potássio possivelmente neutralizou alguns desses íons sulfato, impedindo a interação iônica existente entre a nanocelulose e a argila utilizada.

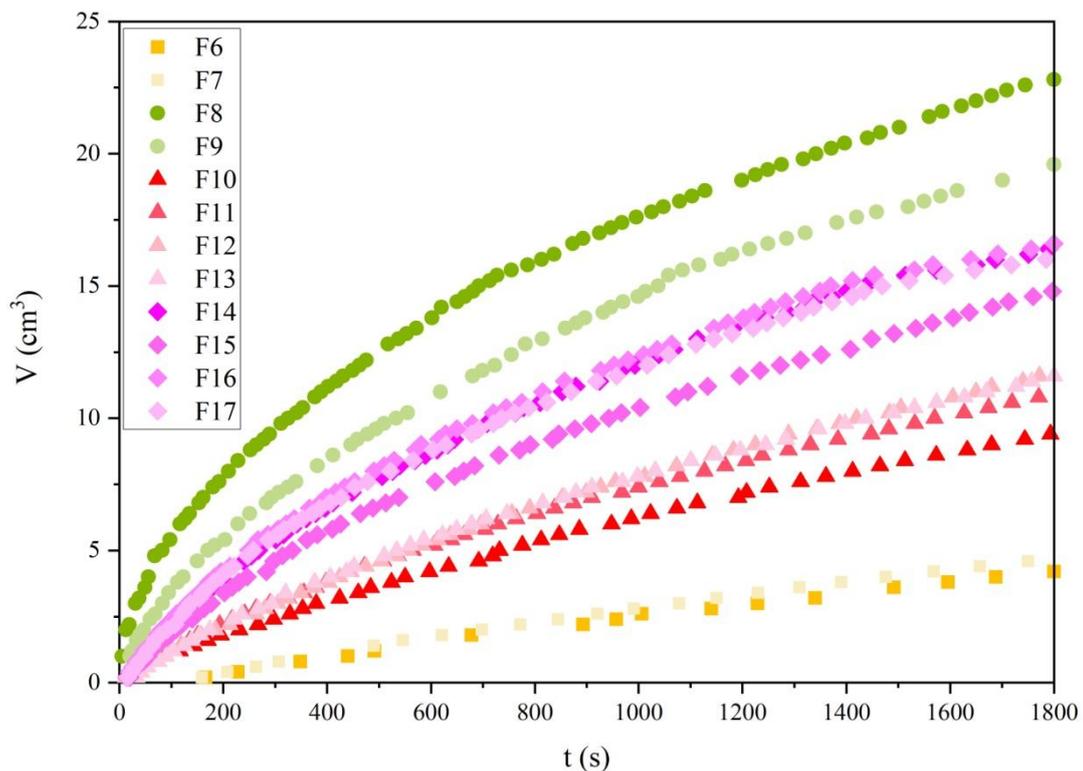
Diantes de todos os fatores que afetam as propriedades reológicas de suspensões aquosas contendo nanocelulose, dois podem ser citados como de maior relevância: a morfologia, ou seja, o tamanho e a forma das fibrilas e a composição química superficial dos sólidos, que pode afetar a carga superficial, conforme demonstrado por Salih, Elshehabi e Bilgesu (2016), onde o aumento de pH foi capaz de evitar a floculação e melhorar o comportamento reológico do fluido estudado. Tanto a morfologia quanto a composição da superfície podem depender dos processos de tratamento usados para preparar o material (HUBBE et al., 2017). Além de um impacto no comportamento de separação de fases, Abitbol et al. (2018) observaram que a densidade de carga superficial proveniente da hidrólise ácida influencia substancialmente a viscosidade da suspensão, em particular em baixo cisalhamento.

Com isso, o nanomaterial obtido não foi capaz de promover grandes transformações reológicas dos fluidos testados neste estudo que apresentaram valores aproximados de viscosidade aparente de 15 cP, para os fluidos com C20A (F10, F11, F12 e F13) e de 26 cP para aqueles feitos com BT sódica (F14, F15, F16 e F17).

5.3 FILTRAÇÃO ESTÁTICA

A Figura 5.11 exibe o comportamento do volume de filtrado ao longo do tempo para os fluidos formulados neste trabalho.

Figura 5.11 – Volume de filtrado obtidos após ensaios de filtração estática



O volume de filtrado, a espessura e permeabilidade do reboco e a viscosidade de filtrado são parâmetros expressivos para a perda de fluido para formação. Para que o reboco seja formado, torna-se essencial que o fluido contenha algumas partículas de tamanhos ligeiramente menores que a abertura dos poros da formação, onde a zona de ponte nos poros da superfície começa a aprisionar partículas sucessivamente menores, e em pouco tempo, apenas o líquido invade a formação. A perda de fluido para a formação deve ser constantemente monitorada, pois pode modificar importantes parâmetros como: estabilidade do poço, pressão diferencial, processos de recuperação, perda por circulação e causar danos a própria formação (BLK00R e KA, 2013; CAENN, DARLEY e GRAY, 2017; CIVAN, 1994). O controle do volume de filtrado também é otimizado pelo aumento da viscosidade do fluido e com o desenvolvimento

do reboco interno e externo, utilizando aditivos poliméricos ditos controladores de filtrado (KHAN et al., 2004). A Tabela 5.4 exhibe as propriedades de filtração estática obtidas para os fluidos.

Tabela 5.4 – Propriedades de filtração estática.

Fluido	Propriedades			
	V_F (mL)	e_t (mm)	μ_F (cP)	k (10^{-3} mD)
F6	4,2	0,645	51,3	12,4
F7	4,6	0,613	36,3	7,2
F8	22,8	1,99	5,46	22,2
F9	19,6	2,07	3,54	12,8
F10	9,4	1,08	0,784	0,71
F11	10,8	1,08	0,784	1,17
F12	11,6	1,53	1,23	1,95
F13	11,6	1,31	1,09	1,48
F14	16,4	1,74	0,641	1,64
F15	14,8	1,48	0,817	1,60
F16	16,6	1,51	0,779	1,75
F17	16,0	1,53	1,08	2,36

V_F = volume de filtrado; e_t = espessura da torta; μ_F = viscosidade do filtrado; k = permeabilidade da torta;

Os fluidos F6 e F7 apresentaram menores volumes de filtrado quando comparados com aqueles que não tem emulsão em sua formação, a saber F8 a F17. Apesar da diluição do fluido F6 (F7) não promover grandes mudanças no volume de filtrado e espessura de reboco, a viscosidade de filtrado foi significativamente reduzida, diminuindo, conseqüentemente, a permeabilidade do reboco de F7.

O volume de filtrado do fluido F9, após 1800 s, foi menor do que o fluido F8, uma vez que este era composto por 15 g a menos de calcita (carbonato de cálcio), componente que apresenta propriedades de redução de volume de filtrado. A adição de calcita também possibilitou a formação de uma torta menos permeável, indicando que menos fluido será perdido para a formação. A dispersão do carbonato de cálcio é de grande importância devido a sua carga superficial e as propriedades coloidais, bem como a sua interação com os polímeros, especificamente, a goma xantana. A presença de polissacarídeos solúveis em água promove a interação com CaCO_3 , que reforça o reboco formado durante a filtração e é responsável por melhorar as propriedades reológicas (BACKFOLK et al., 2002).

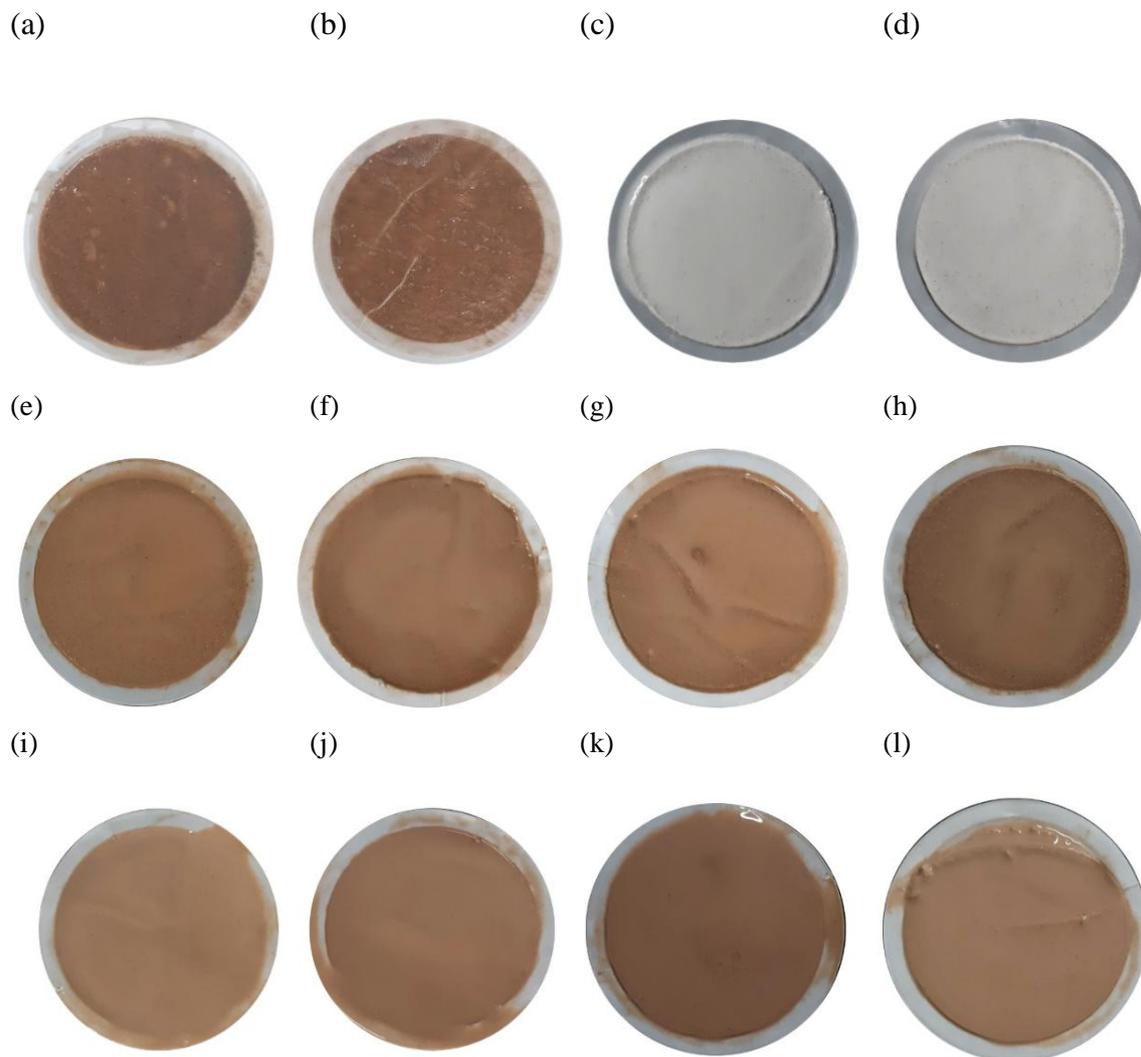
A nanocelulose também pode bloquear efetivamente os micro/nanoporos na torta de filtração e da formação, alcançando assim o efeito de reduzir a perda de fluido. No entanto, esse efeito não foi observado para os fluidos F10 a F17, que contém esse nanomaterial. Analisando os resultados expostos, é possível perceber que a nanocelulose não foi capaz de reduzir o volume de filtrado com o aumento de sua concentração, apesar dos baixos valores de volume de filtrado obtido para todas as concentrações, já que é uma característica desejável. Como citado anteriormente, a possível ausência de interação entre a nanocelulose e os componentes do fluido podem levar a comportamentos irregulares em relação a concentração da nanopartícula. O pH afeta o processo de dispersão e pode afetar muito as propriedades físicas do fluido de perfuração, como as propriedades da torta de filtração (SALIH, ELSHEHABI e BILGESU, 2016). Apesar da presença dessa nanopartícula não promover grandes mudanças nas propriedades de filtração dos fluidos F10 a F17, as formulações apresentaram baixos valores de permeabilidade e de viscosidade de filtrado, quando comparadas às outras formulações.

A aplicação de nanopartículas de óxido de ferro por Mahmoud et al. (2017) apresentou características semelhantes quanto ao volume de filtrado, onde a adição do nanomaterial gerou um volume de filtrado maior. Song et al. (2016) observaram que as nanofibras de celulose geraram volumes de filtrado superiores quando comparados com o fluido base, trazendo a importância de conhecimento da morfologia desse material no desempenho dos fluidos de perfuração.

Li et al (2015) notaram a formação de filmes de polímero de nanocristais de celulose na superfície da torta de filtro de fluidos contendo 1% em peso de NCC e 3% em peso de BT, possivelmente explicando o aumento da espessura da torta em F12 (1,53 mm) e F13 (1,31 mm), com C20A, e F16(1,51 mm) e F17(1,53 mm), com BT sódica, quando comparado com os fluidos sem nanocelulose (F10 e F14).

A Figura 5.12 exhibe as tortas de filtração obtidas após os ensaios estáticos dos fluidos formulados.

Figura 5.12 – Tortas de filtração após ensaios de filtração estática (a) F6 (b) F7 (c) F8 (d) F9 (e) F10 (f) F11 (g) F12 (h) F13 (i) F14 (j) F15 (k) F16 (l) F17



6 CONCLUSÕES

A aplicação de nanomateriais na indústria de petróleo e gás natural é abrangente e a obtenção de fluidos de perfuração com propriedades reológicas e de filtração suficientes para aplicações práticas são desafios atuais. A nanocelulose é um material que pode ser obtido de diversas fontes naturais, incluindo o sisal. Assim, as seguintes conclusões puderam ser extraídas deste estudo:

- A disponibilidade de sisal aliado a seu fácil cultivo, foi importante para motivar a obtenção de material nanocelulósico a partir dessa fibra vegetal por meio de hidrólise ácida com ácido sulfúrico. A metodologia adotada para obtenção do nanomaterial apresentou resultados coerentes com a literatura, tanto considerando sua degradação térmica quanto o índice de cristalinidade e espectros das amostras. No entanto, os ensaios visuais de estabilidade mostraram que as partículas são facilmente precipitadas, em condições estáticas, possivelmente atribuído a utilização de eletrólitos para a realização de secagem em estufa, a fim de impedir o fenômeno de hornificação.
- A obtenção de diferentes formulações de fluidos de perfuração foi feita considerando diferentes aditivos que apresentavam funções semelhantes. Os fluidos F1, F2, F3, F4 e F5 não apresentaram um comportamento de estabilidade, exibindo separação de fases após o tempo de repouso de 24h. Os demais fluidos F6 A F17 não apresentaram comportamento de separação de fases e tiveram suas propriedades reológicas e de filtração determinadas. Todos os fluidos testados apresentaram aumento da tensão com consequente diminuição da viscosidade, à medida que a taxa de cisalhamento crescia, com comportamento não-newtoniano.
- Os fluidos F6 e F7, eram fluidos de base emulsionada e a influência da diluição no fluido F7 foi estudada. A adição de 100g de água permitiu obter menores valores de parâmetros reológicos, principalmente ao analisar os valores de viscosidade obtidas. Como não houve variação na quantidade de aditivos capazes de reduzir a perda de filtrado, as propriedades de espessura do reboco e de volume de filtrado não apresentaram valores tão distintos, diferentemente do que ocorreu com a permeabilidade da torta.

- Os fluidos F8 e F9 eram fluidos formados, basicamente, por goma xantana e calcita. Diante da simplicidade da sua formulação, apresentaram comportamento reológico satisfatório, com características tixotrópicas. Em relação a função da calcita, que estava presente em maior quantidade em F9, sua capacidade de redução do volume de filtrado e de adensante foram comprovadas.
- A nanocelulose foi testada em diferentes concentrações nos fluidos argilosos com Cloisite 20A e BT sódica (F10 a F17). Apesar da adição da nanopartícula não ter sido suficiente para promover melhoras significativas na reologia e propriedades de filtrado dos fluidos analisados, o comportamento não newtoniano do fluido bem como o decréscimo das tensões de cisalhamento, baixos valores de volume de filtrado e espessura da torta, são fatores importantes no estudo de outras propriedades que exercem influência morfológica, como pH, temperatura e salinidade. A utilização das partículas não promoveu mudanças na massa específica dos fluidos analisados. A argila Cloisite 20A, apesar de ser comumente aplicada em fluidos de perfuração com emulsões, devido a seu caráter apolar, obteve um desempenho aceitável, quando comparada a bentonita sódica, mais amplamente utilizada.
- O uso de nanocelulose pode ser apreciado nas formulações de fluidos de perfuração pois resultados aceitáveis foram obtidos e, com isso, também é possível usar um aditivo (NCC) produzido a partir de um rejeito sólido, trazendo mais uma aplicação para as fibras de sisal.

7 REFERÊNCIAS

ABDUO, M. I.; DAHAB, A. S.; ABUSEDA, H.; ABDULAZIZ, A. M.; ELHOSSIENY, M. S.; Comparative study of using Water-Based mud containing Multiwall Carbon Nanotubes versus Oil-Based mud in HPHT fields. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 4, p. 459–464, 2015. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.10.008

ABITBOL, T.; KAM, D.; LEVI-KALISMAN, Y.; GRAY, D. G.; SHOSEYOV, O. Surface Charge Influence on the Phase Separation and Viscosity of Cellulose Nanocrystals. **Langmuir**, v. 34, n. 13, p. 3925–3933, 2018. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b04127

ADAMS, N. J. **Drilling engineering: a complete well planning approach**. PennWell Publishing. 1985.

AFTAB, A.; ISMAIL, A. R.; IBUPOTO, Z. H.; AKEIBER, H.; MALGHANI, M. G.K. Novel zinc oxide nanoparticles deposited acrylamide composite used for enhancing the performance of water-based drilling fluids at elevated temperature conditions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 1142–1157, 2016. DOI: 10.1016/j.petrol.2016.08.014

AFTAB, A.; ISMAIL, A. R.; IBUPOTO, Z. H.; AKEIBER, H.; MALGHANI, M. G.K. Nanoparticles based drilling muds a solution to drill elevated temperature wells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1301–1313, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.050

AGARWAL, S.; TRAN, P.; SOONG, Y.; MARTELLO, D.; GUPTA, R. K. **Flow Behaviour of Nanoparticle Stabilized Drilling Fluids and Effect on High Temperature Aging**. AADE National Technical Conference and Exhibition. Houston, 2011

AGWU, O.E.; AKPABIO, J.U.; EKPENYONG, M. E.; INYANG, U. G.; ASUQUO, D. E. EYOH, I. J.; ADEOYE, O. S. A critical review of drilling mud rheological models. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 203, p. 108659, 2021. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.108659

AHASAN, M. H.; ALAHI ALVI, M. F.; AHMED, N.; ALAM, M. S. An investigation of the effects of synthesized zinc oxide nanoparticles on the properties of water-based drilling fluid. **Petroleum Research**, 2021. DOI: 10.1016/j.ptlrs.2021.08.003

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114–122, 2013. DOI: 10.1590/S0100-40422013000100021

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, 2008. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.04.029

ALI, A.; SHAKER, K.; NAWAB, Y.; JABBAR, M.; HUSSAIN, T.; MILITKY, J.; BAHETI, V. Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review. **Journal of Industrial Textiles**, 2016. DOI: 10.1177/1528083716654468

AMANULLAH, M.; AL-TAHINI, A. M. **Nano-Technology- Its Significance in Smart Fluid Development for Oil and Gas Field Application**. Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition. AlKhoba, 2009. DOI: 10.2118/126102-MS

AN, V. N.; NHAN, H. T. C.; TAP, T. D.; VAN, T. T. T.; VIET, P. V.; HIEU, L. V. Extraction of High Crystalline Nanocellulose from Biorenewable Sources of Vietnamese Agricultural Wastes. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 5, p. 1465–1474, 2020. DOI: 10.1007/s10924-020-01695-x

APALEKE, A. S.; AL-MAJED, A.; HOSSAIN, M. E. **Drilling fluid: State of the art and future trend**. North Africa Technical Conference and Exhibition. Cairo, 2012. DOI: 10.2118/149555-ms

API. Recommended Practice for Field Testing Water-based Drilling Fluids, 2009.

ARAMENDIZ, J.; IMQAM, A. Water-based drilling fluid formulation using silica and graphene nanoparticles for unconventional shale applications. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 179, p. 742–749, 2019. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.04.085

ARANTES, V.; DIAS, I. K.R.; BERTO, G. L.; PEREIRA, B.; MAROTTI, B. S.; NOGUEIRA, C. F.O. The current status of the enzyme-mediated isolation and functionalization of nanocelluloses: production, properties, techno-economics, and opportunities. **Cellulose**, v. 27, n. 18, p. 10571–10630, 2020. DOI: 10.1007/s10570-020-03332-1

BACKFOLK, K.; LAGERGE, S.; ROSENHOLM, J. B.; EKLUND, D. Aspects on the Interaction between Sodium Carboxymethylcellulose and Calcium Carbonate and the Relationship to Specific Site Adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 248, p. 5–12, 2022. DOI:10.1006/jcis.2001.8195.

BARKOULA, N. M.; ALCOCK, B.; CABRERA, N. O.; PEIJS, T. Natural Fiberecomposites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 101–113, 2008. DOI: 10.1002/pc.20270

BARRY, M. M.; JUNG, Y.; LEE, J. K.; PHUOC, T. X.; CHYU, M. K. Fluid filtration and rheological properties of nanoparticle additive and intercalated clay hybrid bentonite drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 127, p. 338–346, 2015. DOI: 10.1016/j.petrol.2015.01.012

BAYAT, A. E.; MOGHANLOO, P. J.; PIROOZIAN, A.; RAFATI, R. 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. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.07.001

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1048–1054, 2005. DOI: 10.1021/bm049300p

BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 24, n. 12, p. 1259–1268, 2005. DOI: 10.1177/0731684405049864

BIERMANN, O.; HÄDICKE, E.; KOLTZENBURG, S.; MÜLLER-PLATHE, F. Hydrophilicity and lipophilicity of cellulose crystal surfaces. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 40, n. 20, p. 3822–3825, 2001. DOI: 10.1002/1521-3773(20011015)40:20<3822::AID-ANIE3822>3.0.CO;2-V

BINGHAM, E. C. An investigation of the laws of plastic flow. **Bulletin of the Bureau of Standards**, v. 13, p. 309–353, 1916. DOI: 10.6028/bulletin.304

BISANDA, E. T. N.; ANSELL, M. P. The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 41, p. 165–178, 1991. DOI: 10.1016/0266-3538(91)90026-L

BISANDA, E. T. N.; ANSELL, M. P. Properties of sisal-CNSL composites. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 1690–1700, 1992. DOI: 10.1007/BF00542934

BISMARCK, A.; MISHRA, S.; LAMPKE, T. **Plant fibers as reinforcement for green composites**. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Taylor & Francis, 2005. p. 37–108.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221–274, 1999. DOI: 10.1016/S0079-6700(98)00018-5

BLKOOOR, S. O.; KA, F. The Influence of XC-Polymer on Drilling Fluid Filter Cake Properties and Formation Damage. **Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology**, v. 04, n. 05, 2013. DOI: 10.4172/2157-7463.1000157

BOLUK, Y.; LAHIJI, R.; ZHAO, L.; MCDERMOTT, M. T. Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 377, p. 297–303, 2011. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.01.003

BÖRJESSON, M.; WESTMAN, G. **Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties**. In: Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends. InTech, 2015. p. 159–191.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 154–169, 2013. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.01.033

BRONI-BEDIAKO, E.; JOEL, O. F.; OFORI-SARPONG, G. Oil Well Cement Additives: A Review of the Common Types. **Oil & Gas Research**, v. 02, n. 02, 2016. DOI: 10.4172/2472-0518.1000112

BUSCH, M. A.; W. BUSCH, K. **Bleaches and sterilants**. In: Encyclopedia of Analytical Science. 3. ed. Elsevier, 2019.

BUTCHOSA, N.; ZHOU, Q. Water redispersible cellulose nanofibrils adsorbed with carboxymethyl cellulose. **Cellulose**, v. 21, p. 4349–4358, 2014. DOI: 10.1007/s10570-014-0452-7

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling fluids: State of the art. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 14, p. 221–230, 1996. DOI: 10.1016/0920-4105(95)00051-8

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. Gulf Professional Publishing, 2017.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 10. ed. LTC, 2021.

CÂMARA, P. C. F.; MADRUGA, L. Y. C.; MARQUES, N. N.; BALABAN, R. C. Evaluation of polymer/bentonite synergy on the properties of aqueous drilling fluids for high-temperature and high-pressure oil wells. **Journal of Molecular Liquids**, v. 327, 2021. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114808

CAO, Y. Applications of cellulose nanomaterials in pharmaceutical science and pharmacology. **Express Polymer Letters**, v. 12, n. 9, p. 768–780, 2018. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2018.66

CHERAGHIAN, G. Nanoparticles in drilling fluid: A review of the state-of-the-art. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 13, p. 737–753, 2021. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.04.089. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.04.089

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. **Non-Newtonian Fluid Behaviour**. In: Non-Newtonian Flow in the Process Industries. Butterworth-Heinemann, 1999. p. 1–36. DOI: 10.1016/b978-0-7506-8532-0.00001-9

CIVAN, F. A **Multi-Phase Mud Filtrate Invasion and Wellbore Filter Cake Formation Model**. International Petroleum Conference and Exhibition of Mexico, 1994, Veracruz. Conference Paper. Veracruz: Spe, 1994. DOI: 10.2118/28709-MS.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Thermogravimetric Analysis: a review. **Analyst**, v. 88, p. 906–924, 1963. DOI: 10.1039/an9638800906

COMBARIZA, M. Y.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, A. P.; BLANCO-TIRADO, C. Perspectives in Nanocellulose for Crude Oil Recovery: A Minireview. **Energy & Fuels**, 2021. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c02230

DAM, J. E. G. V. **Environmental benefits of natural fibre production and use**. Proceedings of the Symposium on Natural Fibres. 2008

DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CORDEIRO, N.; MOZETIC, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; FARIA, M.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A. Utilization of various

lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 1075–1090, 2015. DOI: 10.1007/s10570-015-0554-x

DEJTARADON, P.; HAMIDI, H.; CHUKS, M. H.; WILKINSON, D.; RAFATI, R. 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. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.03.050

DHALI, K.; GHASEMLOU, M.; DAVER, F.; CASS, P.; ADHIKARI, B. A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. **Science of the Total Environment**, v. 775, p. 145871, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145871

DHALIWAL, J. S. **Natural Fibers: Applications**. In: *Generation, Development and Modifications of Natural Fibers*. [s.l.] IntechOpen, 2020. p. 1–23.

DONG, W.; PU, X.; REN, Y.; ZHAI, Y.; GAO, F.; XIE, W. Thermoresponsive bentonite for water-based drilling fluids. **Materials**, v. 12, n. 13, 2019. DOI: 10.3390/ma12132115

DONG, X. M.; REVOL, J. F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, n. 1, p. 19–32, 1998. DOI: 10.1023/A:1009260511939

DUARTE, R. G. **Avaliação da Interação Folhelho-Fluido de Perfuração para Estudo de Estabilidade de Poço**. Rio de Janeiro, 121p. Dissertação - Programa de Pós Graduação em Engenharia civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

EDALATFAR, M.; YAZDANI, F.; SALEHI, M. B. Synthesis and identification of ZnTiO₃ nanoparticles as a rheology modifier additive in water-based drilling mud. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 201, p. 108415, 2021. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.108415

ELKATATNY, S. Enhancing the Rheological Properties of Water-Based Drilling Fluid Using Micronized Starch. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 44, n. 6, p. 5433–5442, 2019. DOI: 10.1007/s13369-019-03720-1

EMBRAPA. **Live debate cadeia produtiva do sisal**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/55376753/live-debate-cadeia-produtiva-do-sisal>>.

FERREIRA, G. M. **Estudo das propriedades reológicas do sistema polpa de cupuaçu - biopolímeros**. Rio de Janeiro, 107p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymer**. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1980.

FINK, J. K. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemical and Fluids**. Gulf Professional Publishing, 2012.

FINK, J. K. **Water-Based Chemicals and Technology for Drilling, Completion, and Workover Fluids**. Gulf Professional Publishing, 2015.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 480–488, 2013. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.06.041

FREITAS, R. R. M.; SENNA, A. M.; BOTARO, V. R. Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 452–458, 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.08.062

GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASAS, J. A.; GÓMEZ, E. Xanthan gum: Production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, v. 18, n. 7, p. 549–579, 2000. DOI: 10.1016/S0734-9750(00)00050-1

GEORGE, J.; SABAPATHI, S. N. Cellulose nanocrystals: Synthesis, functional properties, and applications. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 8, p. 45–54, 2015. DOI: 10.2147/NSA.S64386

GHASEMI, N.; MIRZAEI, M.; AGHAYARI, R.; MADDAH, H. Investigating Created Properties of Nanoparticles Based Drilling Mud. **Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 5, p. 1381–1393, 2018. DOI: 10.1007/s00231-017-2229-7

GLEASON, M. H.; DANIEL, D. E.; EYKHOLT, G. R. Calcium and Sodium Bentonite for Hydraulic Containment Applications. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 123, n. 5, p. 438–445, 1997. DOI: 10.1061/(asce)1090-0241(1997)123:5(438)

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

GRIM, R. E. **Applied Clay Mineralogy**. Nova York: McGraw-Hill, 1962.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. Nova York: McGraw-Hill, 1968.

GROWCOCK, F.; HARVEY, T. **Drilling Fluids Processing Handbook**. Gulf Professional Publishing, 2005.

GUDARZIFAR, H.; SABBAGHI, S.; REZVANI, A.; SABOORI, R. Experimental investigation of rheological & filtration properties and thermal conductivity of water-based drilling fluid enhanced. **Powder Technology**, v. 368, p. 323–341, 2020. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.04.049

HABIBI, Y.; EL-ZAWAWY, W. K.; IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A. Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1877–1885, 2008. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.01.008

HANSEN, C. M.; BJÖRKMAN, A. The Ultrastructure of Wood from a Solubility Parameter Point of View. **Holzforschung**, v. 52, n. 4, p. 335–344, 1998. DOI: 10.1515/hfsg.1998.52.4.335

HARVEY, C. C.; LAGALY, G. **Industrial Applications**. In: Handbook of clay science. Elsevier, 2013.

HERSCHEL, V. W. H.; BULKLEY, R. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen. **Kolloid-Zeitschrift. Kolloid-Zeitschrift**, v. 39, p. 291–300, 1926. DOI: 10.1007/BF01432034

HO, M. P.; WANG, H.; LEE, J. H.; HO, C. K.; LAU, K. T.; LENG, J. Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 8, p. 3549–3562, 2012. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.10.001

HOWARD, G.C.; FAST, C.R. Optimum fluid characteristics for fracture extension. **Drilling and Production**, 261–270, 1957.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: A review. **International Journal of Interactive Mobile Technologies**, v. 3, n. 3, p. 929–980, 2008. DOI: 10.15376/biores.3.3.929-980

HUBBE, M. A.; TAYEB, P.; JOYCE, M.; TYAGI, P.; KEHOE, M.; DIMIC-MISIC, K.; PAL, L. Rheology of Nanocellulose-rich Aqueous Suspensions: A Review. **Bioresources**, v. 12, n. 4, p. 9556–9661, 2017.

HUGHES, T. L.; JONES, T. G. J.; HOUWEN, O. H. **Chemical characterization of CMC and its relationship to drilling-mud rheology and fluid loss**. SPE Drilling and Completion, v. 8, n. 3, p. 157–164, 1993. DOI: 10.2118/20000-pa

IBRAHIM, D. S.; SAMI, N. A.; BALASUBRAMANIAN, N. Effect of barite and gas oil drilling fluid additives on the reservoir rock characteristics. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 7, p. 281–292, 2017. DOI: 10.1007/s13202-016-0258-2

ICHAZO, M. N.; ALBANO, C.; GONZÁLEZ, J.; PERERA, R.; CANDAL, M. V. Polypropylene/wood flour composites: Treatments and properties. **Composite Structures**, v. 54, p. 207–214, 2001. DOI: 10.1016/S0263-8223(01)00089-7

IKRAM, R.; JAN, B. M.; SIDEK, A.; KENANAKIS, G. Utilization of eco-friendly waste generated nanomaterials in water-based drilling fluids; state of the art review. **Materials**, v. 14, n. 15, 2021. DOI: 10.3390/ma14154171

IMMONEN, K.; LAHTINEN, P.; PERE, J. Effects of surfactants on the preparation of nanocellulose-PLA composites. **Bioengineering**, v. 4, n. 4, p. 1–13, 2017. DOI: 10.3390/bioengineering4040091

IOELOVICH, M. **Characterization of Various Kinds of Nanocellulose**. In: **Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites**. Wiley-VCH, 2017. p. 51–100.

ISMAIL, A. R.; AFTAB, A.; IBUPOTO, Z. H.; ZOLKIFILE, N. The novel approach for the enhancement of rheological properties of water-based drilling fluids by using multi-walled carbon nanotube, nanosilica and glass beads. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 139, p. 264–275, 2016. DOI: 10.1016/j.petrol.2016.01.036

JAIN, M.; PRADHAN, M. K. Morphology and mechanical properties of sisal fiber and nano cellulose green rubber composite: a comparative study. **International Journal of Plastics Technology**, v. 20, n. 2, p. 378–400, 2016. DOI: 10.1007/s12588-016-9161-4

JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, v. 37, n. 23, p. 5139–5149, 1996. DOI: 10.1016/0032-3861(96)00144-

JONES, P.H., BABSON, E.C. **Evaluation of rotary drilling muds**. 1935.

JUNG, Y.; SON, Y. H.; LEE, J. K.; PHUOC, T. X.; SOONG, Y.; CHYU, M. K. Rheological behavior of clay-nanoparticle hybrid-added bentonite suspensions: Specific role of hybrid additives on the gelation of clay-based fluids. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 9, p. 3515–3522, 2011. DOI: 10.1021/am200742b

JUNIOR, A.C.B.; SILVA, R. R.; LEAL, G.L.R.; TERTULIANO, T. M.; ALVES, R.P.; GARNICA, A.I.C.; CURBELO, F.D.S. The influences of np100 surfactant and pine-oil concentrations on filtrate volume and filter-cake thickness of microemulsion-based drilling fluids (O/w). **Energies**, v. 14, n. 16, 2021. DOI: 10.3390/en14164965

KHALID, M.; SULTAN, A.; NOUI-MEHIDI, M. N.; AL-SARKHI, A.; SALIM, O. Effect of Nano-Clay Cloisite 20A on water-in-oil stable emulsion flow at different temperatures. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 184, p. 106595, 2020. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106595

KHALIL, M.; JAN, B. M. Herschel-Bulkley Rheological Parameters of a Novel Environmentally Friendly Lightweight Biopolymer Drilling Fluid from Xanthan Gum and Starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 595–606, 2012a. DOI: 10.1002/app.35004

KHALIL, M.; JAN, B. Viscoplastic modeling of a novel lightweight biopolymer drilling fluid for underbalanced drilling. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 10, p. 4056–4068, 2012b. DOI: 10.1021/ie200811z

KHAN, R.; KURU, E.; TREMBLAY, B.; SAASEN, A. **An Investigation of the Extensional Viscosity of Polymer Based Fluids as a Possible Mechanism of Internal Cake Formation**. SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 2004. DOI: 10.2118/86499-ms

KHODJA, M.; KHODJA-SABER, M.; PAUL, J.; COHAUT, N.; BERGAY, F. **Drilling Fluid Technology: Performances and Environmental Considerations**. In: Products and Services; from R&D to Final Solutions. IntechOpen, 2010. p. 227–256.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

LI, J.; LI, S.; PAN, L.; GAO, W.; SUN, J.; QIN, M. Thief-zone plugging mechanism and application of calcite particles in fractured formations. **Journal of Petroleum Exploration and Production**, v. 11, n. 6, p. 2823–2832, 2021. DOI: 10.1007/s13202-021-01205-2

LI, M. C.; REN, S.; ZHANG, X.; DONG, L.; LEI, T.; LEE, S.; WU, Q. Cellulose nanoparticles as modifiers for rheology and fluid loss in bentonite water-based fluids. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 8, p. 5009–5016, 2015. DOI: 10.1021/acsanm.8b01830

LI, M. C.; WU, Q.; LEI, T.; MEI, C.; XU, X.; LEE, S.; GWON, J. Cellulose Nanocrystals and Polyanionic Cellulose as Additives in Bentonite Water-Based Drilling Fluids: Rheological Modeling and Filtration Mechanisms. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 1, p. 133–143, 2016. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b03510

LI, M. C.; REN, S.; ZHANG, X.; DONG, L.; LEI, T.; LEE, S.; WU, Q. Surface-Chemistry-Tuned Cellulose Nanocrystals in a Bentonite Suspension for Water-Based Drilling Fluids. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 12, p. 7039–7051, 2018. DOI: 10.1021/acsanm.8b01830

LI, M. C.; WU, Q.; LEI, T.; MEI, C.; XU, X.; LEE, S.; GWON, J. Thermo-thickening Drilling Fluids Containing Bentonite and Dual-Functionalized Cellulose Nanocrystals. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 7, p. 8206–8215, 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01192

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25–33, 2007. DOI: 10.1007/s10924-006-0042-3

LI, Y.; MAI, Y.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, v. 60, n. 11, p. 2037–2055, 2000. DOI: 10.1016/S0266-3538(00)00101-9

LIU, C.; LI, M.; MEI, C.; CHEN, W.; HAN, J.; YUE, Y.; REN, S.; FRENCH, A. D.; AITA, G. M.; EGGLESTON, G.; WU, Q. Cellulose nanofibers from rapidly microwave-delignified energy cane bagasse and their application in drilling fluids as rheology and filtration modifiers. **Industrial Crops and Products**, v. 150, p. 112378, 2020. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112378

LIU, D.; WANG, S.; MA, Z.; TIAN, D.; GU, M.; LIN, F. Structure-color mechanism of iridescent cellulose nanocrystal films. **RSC Advances**, v. 4, p. 39322–39331, 2014. DOI: 10.1039/c4ra06268j

LIU, K.; DU, H.; ZHENG, T.; LIU, H.; ZHANG, M.; ZHANG, R.; LI, H.; XIE, H.; ZHANG, X.; MA, M.; SI, C. Recent advances in cellulose and its derivatives for oilfield applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 259, p. 117740, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117740

LU, P.; HSIEH, Y. L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 329–336, 2010. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.04.073

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 82, n. 1, p. 43–92, 1999. DOI: 10.1016/S0001-8686(99)00005-6

LUNARDI, V. B.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; SANTOSO, S. P.; YULIANA, M.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; ISMADJI, S. Nanocelluloses: Sources, pretreatment, isolations, modification, and its application as the drug carriers. **Polymers**, n. 13, 2021. DOI: 10.3390/polym13132052

MACHADO, J. C. V. REOLOGIA E ESCOAMENTO DE FLUIDOS - Ênfase na Indústria de Petróleo. **Interciência**, 2002.

MAGZOUN, M. I.; NASSER, M. S.; HUSSEIN, I. A.; MAHMOUD, M. A. N. E.; SULTAN, A. S. **METHOD OF PRODUCING SODUM BENTONITE**, 2017. Disponível em: < <https://patents.google.com/patent/US9676669B1/en> >

MAHMOUD, O.; NASR-EL-DIN, H. A.; VRYZAS, Z.; KELESSIDIS, V. C. **Characterization of filter cake generated by nanoparticle-based drilling fluid for HP/HT applications**. International Symposium on Oilfield Chemistry. Montgomery: 2017

MALKIN, A. Y.; IISAYEV, A. **Liquids**. In: Rheology Concepts, Methods, and Applications. 2. ed. ChemTec Publishing, 2012. p. 127–221.

MAO, H.; QIU, Z.; SHEN, Z.; HUANG, W. Hydrophobic associated polymer based silica nanoparticles composite with core-shell structure as a filtrate reducer for drilling fluid at ultra-high temperature. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 129, p. 1–14, 2015. DOI: 10.1016/j.petrol.2015.03.003

MARIANO, M.; KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanomaterials: Size and surface influence on the thermal and rheological behavior. **Polimeros**, v. 28, n. 2, p. 93–102, 2018. DOI: 10.1590/0104-1428.2413

MARTIN, A. R. **Caracterização e Modificação de Fibras de Sisal por Plasma a Frio Visando Aplicação em Compósitos Poliméricos**. São Carlos. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 2001.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 40–46, 2009. DOI: 10.1590/s0104-14282009000100011

MARTINS, M. A. **Fibra de Sisal: Mercerização, Acetilação e Aplicação em Compósitos de Borracha de Pneu Triturado**. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MELO, K. C. **Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água**. Natal. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Univesiade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

MELO, K. M.; SANTOS, T. F.; SANTOS, C. M. S.; FONSECA, R. T.; LUCENA, N. D.; MEDEIROS, J. I.; AQUINO, M. S. Study of the reuse potential of the sisal fibers powder as a particulate material in Polymer composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, p. 4019–4025, 2019. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.07.010

MENEZES, R. R.; CAMPOS, L. F. A.; FERREIRA, H. S.; MARQUES, L. N.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil. **Cerâmica**, v. 55, n. 336, p. 349–355, 2009. DOI: 10.1590/s0366-69132009000400003

MENG, X.; ZHANG, Y.; ZHOU, F.; CHU, P. K. Effects of carbon ash on rheological properties of water-based drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 100, p. 1–8, 2012. DOI: 10.1016/j.petrol.2012.11.011

MILANEZ, D. H.; AMARAL, R. M.; FARIA, L. I. L.; GREGOLIN, J. A. R. Technological indicators of nanocellulose advances obtained from data and text mining applied to patent documents. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1513–1522, 2014. DOI: 10.1590/1516-1439.266314

MISHRA, S.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, n. 11, p. 955–974, 2004. DOI: 10.1002/mame.200400132

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941–3994, 2011. DOI: 10.1039/c0cs00108b

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008. DOI: 10.1007/s10570-007-9145-9

MUKHERJEE, P. S.; SATYANARAYANA, K. G. Structure and properties of some vegetable fibres - Part 1 Sisal fibre. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 12, p. 3925–3934, 1984. DOI: 10.1007/BF00980755

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays**. Elsevier Science, 2006.

NANG AN, V.; NHAN, H. T. C.; TAP, T. D.; VAN, T. T. T.; Viet, P. V.; HIEU, L. V. Extraction of High Crystalline Nanocellulose from Biorenewable Sources of Vietnamese Agricultural Wastes. *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, p. 1465–1474, 2020. DOI: 10.1007/s10924-020-01695-x

NAKAMURA, K.; HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. Studies on Bound Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry. **Textile Research Journal**, v. 51, n. 9, p. 607–613, 1981. DOI: 10.1177/004051758105100909

NISHIYAMA, Y. Structure and properties of the cellulose microfibril. *Journal of Wood Science*, v. 55, n. 4, p. 241–249, 2009. DOI: 10.1007/s10086-009-1029-1

NOAH, A. Z.; EL SEMARY, M. A.; YOUSSEF, A. M.; EL-SAFTY, M. A. Enhancement of yield point at high pressure high temperature wells by using polymer nanocomposites based on ZnO & CaCO₃ nanoparticles. **Egyptian Journal of Petroleum**, v.26, n.1, p.33–40, 2017. DOI: 10.1016/j.ejpe.2016.03.002

O’SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173–207, 1997.

OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C.; JUNG, M. K.; PESSAN, L. A. Influência da modificação da argila montmorilonita nas propriedades mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de blendas de poliamida 6/Acrilonitrila-EPDM-estireno. **Polimeros**, v. 25, n. 2, p. 219–228, 2015. DOI: 10.1590/0104-1428.1846

ORRABALIS, C.; RODRÍGUEZ, D.; PAMPILLO, L. G.; LONDOÑO-CALDERÓN, C.; TRINIDAD, M.; MARTÍNEZ-GARCÍA, R. Characterization of nanocellulose obtained from *Cereus forbesii* (a South American cactus). **Materials Research**, v. 22, n. 6, p. 1–10, 2019. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0243

OSTWALD, V. W. Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I. **Kolloid-Zeitschrift**, v. 36, p. 99–117, 1925. DOI: 10.1007/BF01431449

PANCHUK, M.; SHLAPAK, L.; PANCHUK, A.; SZKODO, M.; KIEŁCZY, W. Perspectives of use of nanocellulose in oil and gas industry. **Journal of Hydrocarbon Power Engineering**, v. 3, n. 2, p. 79–84, 2016.

PARIZAD, A.; SHAHBAZI, K.; TANHA, A. A. Enhancement of polymeric water-based drilling fluid properties using nanoparticles. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 170, p. 813–828, 2018. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.06.081

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Espectroscopia no Infravermelho**. In: Introdução à espectroscopia. Cengage Learning, 2016. p. 15–102.

PERWEEN, S.; THAKUR, N. K.; BEG, M.; SHARMA, S.; RANJAN, A. Enhancing the properties of water based drilling fluid using bismuth ferrite nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 561, p. 165–177, 2019. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.10.060

PHANTHONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; HAO, X.; XU, G.; ABUDULA, A.; GUAN, G. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, p. 32–43, 2018. DOI: 10.1016/j.crcon.2018.05.004

POWER, D.; ZAMORA, M. **Drilling fluid yield stress: measurement techniques for improved understanding of critical drilling fluid parameters**. AADE-03 National Technology Conference “Practical Solutions for Drilling Challenges”. Houston: 2003

QUINTERO, L. An overview of surfactant applications in drilling fluids for the petroleum industry. **Journal of Dispersion Science and Technology**, p. 393-404, v. 23, 2002. DOI: 10.1081/DIS-120003327.

RAFATI, R.; SMITH, S. R.; HADDAD, A. S.; NOVARA, R.; HAMIDI, H. Effect of nanoparticles on the modifications of drilling fluids properties: A review of recent advances. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 161, p. 61–76, 2018. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.11.067

RAMASAMY, J.; AMANULLAH, M. Nanocellulose for oil and gas field drilling and cementing applications. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 184, 2020. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106292

RAMBABU, N.; PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M.; DALAI, A. K. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 746–754, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.11.083

RONG, M. Z.; ZHANG, MI. Q.; LIU, Y.; YANG, G. C.; ZENG, H. M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 10, p. 1437–1447, 2001. DOI: 10.1016/S0266-3538(01)00046-X

ROY, D.; SEMSARILAR, M.; GUTHRIE, J. T.; PERRIER, S. Cellulose modification by polymer grafting: A review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 7, p. 2046–2064, 2009. DOI: 10.1039/b808639g

SAHLIN, K.; FORSGREN, L.; MOBERG, T.; BERNIN, D.; RIGDAHL, M.; WESTMAN, G. Surface treatment of cellulose nanocrystals (CNC): effects on dispersion rheology. **Cellulose**, v. 25, n. 1, p. 331–345, 2018. DOI: 10.1007/s10570-017-1582-5

SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 1, p. 1–8, 2006. DOI: 10.1016/j.indcrop.2005.01.006

SAJJADIAN, M.; SAJJADIAN, V. A.; RASHIDI, A. Experimental evaluation of nanomaterials to improve drilling fluid properties of water-based muds HP/HT applications. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 190, p. 107006, 2020. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.107006

SALIH, A. H.; ELSHEHABI, T. A.; BILGESU, H. I. **Impact of nanomaterials on the rheological and filtration properties of water-based drilling fluids**. SPE Eastern Regional Meeting. Canton: 2016. DOI: 10.2118/184067-MS

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612–626, 2005. DOI: 10.1021/bm0493685

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786–794, 1959. DOI: 10.1177/004051755902901003

SHARMA, A. K.; TIWARI, A. K.; DIXIT, A. R. Rheological behaviour of nanofluids: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 779–791, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.09.033

SHERWOOD, J. D.; MEETEN, G. H. The filtration properties of compressible mud filtercakes. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 18, p. 73–81, 1997. DOI: 10.1016/S0920-4105(97)00005-3

SILVA, O. R. R. F.; COUTINHO, W. M.; CARTAXO, W. V.; SOFIATTI, V.; FILHO, J. L. S.; CARVALHO, O. S.; COSTA, L. B. **Cultivo do Sisal no Nordeste Brasileiro**. Circular Técnica, 2008.

SILVA, O. R. R. F.; BELTRÃO, N. E. M. Agronegócio do sisal no Brasil. 1999.

SILVA, R. R. **Microemulsão inibidora de formações reativas aplicada em fluidos de perfuração de poços de petróleo e gás**. João Pessoa, 210p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

SILVA, S. S. S.; NÓBREGA, K. C.; AMORIM, L. V.; LIRA, H. L. Avaliação de amidos modificados empregados na mineração para aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo. **Revista Materia**, v. 24, n. 3, 2019. DOI: 10.1590/s1517-707620190003.0742

SINQUEFIELD, S.; CIESIELSKI, P. N.; LI, K.; GARDNER, D. J.; OZCAN, S.. Nanocellulose Dewatering and Drying: Current State and Future Perspectives. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 26, p. 9601–9615, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c01797

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 402–411, 2010. DOI: 10.1021/la9028595

SMITH, S. R.; RAFATI, R.; HADDAD, A. S.; COOPER, A.; HAMIDI, H. Application of aluminium oxide nanoparticles to enhance rheological and filtration properties of water based muds at HPHT conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 537, p. 361–371, 2018. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.10.050

SONG, K.; WU, Q.; LI, M.; REN, S.; DONG, L.; ZHANG, X.; LEI, T.; KOJIMA, Y. 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. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.07.092

SOUZA, A. G.; LIMA, G. F.; COLOMBO, R.; ROSA, D. S. A new approach for the use of anionic surfactants: nanocellulose modification and development of biodegradable nanocomposites. **Cellulose**, v. 27, n. 10, p. 5707–5728, 2020. DOI: 10.1007/s10570-020-03160-3

SOUZA, A. G.; SANTOS, D. F.; FERREIRA, R. R.; PINTO, V. Z.; ROSA, D. S. Innovative process for obtaining modified nanocellulose from soybean straw. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 1803–1812, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.10.036

SOUZA, G. S.; LUPORINI, S.; RIGOLI, I. C. Rheological characterization of bentonite dispersions with xanthan for oil well drilling fluids. **Materials Research**, v. 20, p. 159–166, 2017. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0766

SWIFT, D. G.; SMITH, R. B. L. The flexural strength of cement-based composites using low modulus (sisal) fibres. **Composites**, v. 10, n. 3, p. 145–148, 1979. DOI: 10.1016/0010-4361(79)90288-X

TEODORO, K. B.R.; ELIANGELA, M. T.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H.C. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: Efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polimeros**, v. 21, n. 4, p. 280–285, 2011. DOI: 10.1590/S0104-14282011005000048

THOMAS, S.; PAUL, S. A.; POTHAN, L. A.; DEEPA, B. **Natural Fibres: Structure, Properties and Applications**. Springer, 2011.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia do Petróleo**. Interciência, 2001.

TRIFOL, J.; SILLARD, C.; PLACKETT, D.; SZABO, P.; BRAS, J.; DAUGAARD, A. E. Chemically extracted nanocellulose from sisal fibres by a simple and industrially relevant process. **Cellulose**, v. 24, n. 1, p. 107–118, 2016. DOI: 10.1007/s10570-016-1097-5

TSOUMIS, G. **Science and Technology of Wood: Structure, Properties, Utilization**. Verlag Kessel, 1991.

VILLADA, Y.; IGLESIAS, M. C.; CASIS, N.; ERDMANN, E.; PERESIN, M. S.; ESTENOZ, D. Cellulose nanofibrils as a replacement for xanthan gum (XGD) in water based muds (WBMs) to be used in shale formations. **Cellulose**, v. 25, p. 7091–7112, 2018. DOI: 10.1007/s10570-018-2081-z

WAELE, A. **Viscometry and plastometry**.1923.

WANG, J.; LIU, X.; JIN, T.; HE, H.; LIU, L. Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites: A review. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 30, n. 11, p. 919–946, 2019. DOI: 10.1080/09205063.2019.1612726

WANG, Y.; XU, C.; WU, D.; XIE, W.; WANG, K.; XIA, Q.; YANG, H. Rheology of the cellulose nanocrystals filled poly(ϵ -caprolactone) biocomposites. **Polymer**, v. 140, p. 167–178, 2018. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.02.050

WANG, Z.; WU, Y.; LUO, P.; TIAN, Y.; LIN, Y.; GUO, Q. Poly (sodium p-styrene sulfonate) modified Fe₃O₄ nanoparticles as effective additives in water-based drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 786–797, 2018. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.03.001

WEYENBERG, I. V.; CHI TRUONG, T.; VAN GRIMDE, B.; VERPOEST, I. Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 9, p. 1368–1376, 2006. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.08.016

WIJAYA, C. J.; SAPUTRA, S. N.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; LIN, C. X.; KURNIAWAN, A.; JU, Y. H.; ISMADJI, S. Cellulose nanocrystals from passion fruit peels waste as antibiotic drug carrier. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 370–376, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.004

XUE, M. D.; KIMURA, T.; REVOL, J. F.; GRAY, D. G. Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites. **Langmuir**, v. 12, p. 2076–2082, 1996. DOI: 10.1021/la950133b

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.

YOUNG, R. J. (1981). **Introduction to polymer**. New York: Chapman & Hall.

ZHANG, L. M. A review of starches and their derivatives for oilfield applications in China. **Starch/Staerke**, v. 53, n. 9, p. 401–407, 2001. DOI: 10.1002/1521-379X(200109)53:9<401::AID-STAR401>3.0.CO;2-2

ZHU, Z.; WANG, W.; WANG, X.; ZHAO, X.; XIA, N.; KONG, F.; WANG, S. Easy way to prepare dispersible CNC dry powder by precipitation and conventional evaporation. **Cellulose**, v. 28, n. 15, p. 9661–9676, 2021. DOI: 10.1007/s10570-021-04123-y

ZIELIŃSKA, D.; SZENTNER, K.; WAŚKIEWICZ, A.; BORYSIK, S. Production of nanocellulose by enzymatic treatment for application in polymer composites. **Materials**, v. 14, n. 9, p. 1–26, 2021. DOI: 10.3390/ma14092124

ZIMMERMANN, M. V.G.; BORSOI, C.; LAVORATTI, A.; ZANINI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M.C. Drying techniques applied to cellulose nanofibers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 35, n. 8, p. 682–697, 2016. DOI: 10.1177/0731684415626286