



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO REOLÓGICO DE UM FLUIDO DE
PERFURAÇÃO À BASE N-PARAFINA, UTILIZANDO
ARGILA MODIFICADA COM TENSOATIVO.**

Fernando José Vieira da Cunha Filho

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

NATAL / RN

AGOSTO / 2015

Fernando José Vieira da Cunha Filho

**ESTUDO REOLÓGICO DE UM FLUIDO DE
PERFURAÇÃO À BASE N-PARAFINA, UTILIZANDO
ARGILA MODIFICADA COM TENSOATIVO.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

NATAL / RN
AGOSTO / 2015

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Cunha Filho, Fernando José Vieira da.

Estudo reológico de um fluido de perfuração à base n-parafina, utilizando argila modificada com tensoativo / Fernando José Vieira da Cunha Filho. - Natal, 2015.
79 f.: il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Engenharia Química - Dissertação. 2. Poços de petróleo - Perfuração - Dissertação. 3. Reologia - Dissertação. 4. Fluidização - Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 66.0(043.3)

CUNHA FILHO, Fernando José Vieira - Estudo reológico de um fluido de perfuração à base n-parafina, utilizando argila modificada com tensoativo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Energia, Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Rio Grande do Norte, Natal-RN, Brasil, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

RESUMO: Em perfuração de poços de petróleo, uma das etapas da exploração de óleo e gás, é de extrema importância a utilização do fluido de perfuração. Dentre os fluidos de perfuração existentes, os formulados à base de óleo são utilizados em situações nas quais se requer maior resistência a temperaturas elevadas, baixa taxa de corrosão, baixa solubilidade das formações de sal, tais como as condições encontradas nas perfurações da camada pré-sal. Este trabalho teve como objetivo estudar reologicamente, utilizando STATISTICA 10, um fluido de perfuração produzido a partir de um sistema microemulsionado, utilizando uma argila (bentonita) organofilizada. O fluido estudado foi constituído de n-parafina como fase óleo, água salina, tensoativo nonilfenoletoxilado com quatro graus de etoxilação e a baritina, como adensante, para dar peso ao fluido e chegar ao peso de 8,5 lb/gal, usualmente utilizado em perfurações e padrão neste trabalho. O procedimento experimental foi dividido em seis etapas: processo de organofilização da bentonita, na qual foi realizada a modificação superficial da argila através do tensoativo catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) em três diferentes concentrações: 30% acima da concentração micelar crítica (c.m.c); 30% abaixo da concentração micelar crítica (c.m.c); na concentração micelar crítica (c.m.c); análise da tensão superficial e da molhabilidade, para avaliar o sucesso da modificação superficial; construção dos diagramas de fase ternários para obtenção dos sistemas microemulsionados; preparo do fluido de perfuração; planejamento fatorial, para estudo estatístico através do software STATISTICA 10.0; e análise reológica, em três diferentes temperaturas: 25°C, 45°C e 65°C. As variáveis de respostas obtidas após ensaio reológico foram: viscosidade plástica, viscosidade aparente, limite de escoamento e tixotropia. Foi percebido o aumento da molhabilidade, à medida que maiores quantidades de cátions quaternário de amônio foram adsorvidos na superfície da argila. Além disso, as análises estatísticas forneceram equações modelo para representar as variáveis de resposta em função das variáveis de controle de forma significativa e preditiva para os intervalos estudados.

Palavras-chave: fluidos de perfuração, fluido base óleo, tensoativos, organofilização, estudo estatístico, reologia.

Fernando José Vieira da Cunha Filho

**ESTUDO REOLÓGICO DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO À BASE N-
PARAFINA, UTILIZANDO ARGILA MODIFICADA COM TENSOATIVO.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN – como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em: 15 / Agosto / 2015



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Orientador - UFRN



Prof. Dra. Klismeryane Costa de Melo

Membro Externo - IFRN



Prof. Dra. Vanessa Cristina Santanna

Membro Interno - UFRN

ABSTRACT

For drilling of oil wells, one of the stages of oil and gas is of utmost importance to use the drilling fluid. Among the existing drilling fluids, the oil-based drilling fluids are used in situations which require higher strength at elevated temperatures, low corrosion rate, low solubility of the salt formations, such as those found in the perforations of the pre Layer -salt. This work aimed to study rheological, attracts STATISTICA 10 a drilling fluid, produced from a microemulsion system, using a clay (bentonite) organophilized. The fluid was studied consisting of n-paraffin as oil phase, brine (35g / L NaCl), surfactant nonilfenoletoxilado with four degrees of ethoxylation and barytes as density modifier to give weight to the fluid and reach the weight 8.5 lb / gal, usually used in drilling and standard in this work. The experimental procedure was divided into six steps: organophilization process of bentonite, which was carried out the surface of the clay modified by the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) at three different concentrations: 30% above the critical micelle concentration (cmc); 30% below the critical micelle concentration (CMC); the critical micelle concentration (c.m.c); Analysis of surface tension and wettability, to assess the success of surface modification; Construction of ternary phase diagrams in order to obtain the microemulsion systems; preparation of drilling fluid; factorial design, to statistical study using STATISTICA software 10.0; and rheological analysis at three different temperatures: 25 °C, 45 °C and 65 °C. The variable responses obtained after rheological testing were: plastic viscosity, apparent viscosity, yield stress and thixotropy. It was noticed increased wettability by decreasing the contact angle, as larger amounts of quaternary ammonium cations were adsorbed onto the clay surface. In addition, statistical analyzes have provided model equations to represent the response variables as a function of control variables significant for medium and predictive studied intervals.

Key words: drilling fluids, fluid base oil, surfactants, organophilization, statistical analysis, rheology.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e familiares, pelo apoio, companheirismo e incentivo nesta jornada, sobretudo, por terem me ensinado, desde cedo, a importância do estudo;

À professora Vanessa Cristina Santanna e ao professor Eduardo Lins de Barros Neto, por estarem sempre compartilhando conhecimento e guiando com muita paciência na orientação desta dissertação.

À professora Klismeryane, por sempre estar presente e me ajudando desde o início da minha vida acadêmica.

À doutoranda Wanessa Neves Paulino pela sua paciência e atenção.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) que participaram diretamente na minha aprendizagem.

À Luciana Avelino Ratkievicius, minha fiel companheira acadêmica e de vida.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1 - Classificação dos fluidos de perfuração. Fonte: Modificado de Pereira (2008)...	16
Figura 2.2 - Representação esquemática de um tensoativo. Fonte: Schramm (2000).	24
Figura 2.3 - Estrutura molecular do Nonilfenol Etoxilado. Fonte: Autor	24
Figura 2.4 - Processo de formação de micelas. Fonte: Swarup e Schoff (1993).....	25
Figura 2.5 - Representação das micelas: direta e inversa. Fonte: Santanna (2003).....	26
Figura 2.6 - Diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema de três constituintes. Fonte: Barros Neto (1996).	27
Figura 2.7 - Representação da região de microemulsão em um diagrama quaternário. Fonte: Barros Neto (1996).	27
Figura 2.8 - Diagrama pseudoternário com razão cotensoativo/tensoativo constante. Fonte: Barros Neto (1996).	28
Figura 2.9 – Classificação dos sistemas baseada no critério de Winsor. Fonte: Santanna (2003).....	29
Figura 2.10 - ângulo de contato (θ) entre uma gota líquida e uma superfície. Fonte: Autor ...	30
Figura 2.11 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior. Fonte: Adaptado de (THAIS, 2008).....	31
Figura 2.12 - Ângulo de contato e molhabilidade. Fonte: Adaptado de Luz (2008).	32

Capítulo 4

Figura 4.1 - Tensiometro Kruss K100. Fonte: Tensiometer	42
---	----

Capítulo 5

Figura 5.1 - Diagrama ternário para o sistema água salina (35000 ppm), n-Parafina e Nonilfenoletoxilado.	48
Figura 5.2 - Transferência de massa por tempo.....	50
Figura 5.3 - Diagrama de Pareto para a viscosidade plástica. Fonte: Autor	56
Figura 5.4 - Diagrama de Pareto para a viscosidade plástica. Fonte: Autor	56
Figura 5.5 - Diagrama de Pareto para a tixotropia. Fonte: autor	57
Figura 5.6 - Diagrama de Pareto para o limite de escoamento. Fonte: Autor	58
Figura 5.7 - Superfície de resposta para viscosidades plástica (a) e aparente (b)	62

Figura 5.9 - Superfície de resposta para o limite de escoamento	64
Figura 5.10 - Diagrama de valores preditos versus valores observados para as viscosidades plástica (a) e aparente (b)	66
Figura 5.11 - Diagrama de valores preditos versus valores observados para a tixotropia.	68
Figura 5.12 - Diagrama de valores preditos versus valores observados para o limite de escoamento.	69

LISTA DE TABELAS

Capítulo 4

Figura 4.1 - Tensiometro Kruss K100. Fonte: Tensiometer	42
---	----

Capítulo 5

Tabela 5.1 - Valores de tensão superficial dos filtrados	49
Tabela 5.2 - Ângulo de avanço das bentonitas em estudo	51
Tabela 5.3 - Resultado comparativo para os ensaios reológicos utilizando bentonita original e bentonita modificada (Temperatura: 25°C; Concentração de viscosificante: 2%).	52
Tabela 5.4 - Valores reológicos obtidos para o planejamento experimental.	53
Tabela 5.5 - Tabela reconfigurada de forma a ser inserida no STATISTICA 10.	54
Tabela 5.6 - Relação ANOVA para a viscosidade plástica.	67
Tabela 5.7 - Relação anova para a viscosidade plástica.	67
Tabela 5.8 - Relação ANOVA para a tixotropia	68
Tabela 5.9 - Relação ANOVA para o limite de escoamento.	70

NOMENCLATURA

F	Valor da estatística F (distribuição F de Snedecor)
F_{cal}	Valor da estatística F calculado
F_{tab}	Valor da estatística F tabelado
SQ	Soma quadrática
GL	Graus de liberdade
MQ	Média quadrática
R^2	Coefficiente de correlação múltipla
T	Temperatura
C_v	Concentração de viscosificante
C_s	Concentração de tensoativo
H	Tixotropia
V_p	Viscosidade plástica
V_a	Viscosidade aparente
A	Área
F	Força
τ	Tensão de cisalhamento
γ	Taxa de deformação ou cisalhamento
μ	Viscosidade
τ_0	Tensão limítrofe de escoamento ou limite de escoamento
K	Índice de consistência
n	Índice de comportamento de escoamento
μ_p	Viscosidade plástica
V	Volume
m	Massa
ρ	Peso específico
τ_s	Tensão superficial

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1	13
1.	INTRODUÇÃO	13
	CAPÍTULO 2	14
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 -	FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	15
2.1.1 -	Funções	15
2.1.2 -	Classificação dos fluidos de perfuração	16
2.1.2.1 -	<i>Fluidos base óleo</i>	17
2.1.3 -	Aditivos	17
2.1.4 -	Propriedades dos fluidos de perfuração	18
2.1.4.1 -	<i>Propriedades físicas</i>	18
2.1.4.2 -	<i>Propriedades Químicas</i>	22
2.1.5 -	Estabilidade elétrica	23
2.2 -	TENSOATIVO	23
2.2.1 -	Definição	23
2.2.2 -	Classificação dos tensoativos	24
2.2.3 -	Micelização	25
2.3 -	DIAGRAMAS DE FASES	26
2.3.1 -	Diagramas ternários	26
2.3.2 -	Diagramas quaternários	27
2.3.3 -	Diagramas pseudoternários	28
2.4 -	ASPECTOS GERAIS SOBRE MICROEMULSÃO	28
2.4.1 -	Classificação de Winsor	29
2.5 -	MOLHABILIDADE	30
2.6 -	MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ARGILAS	32
	CAPÍTULO 3	14
3.	ESTADO DA ARTE	35
	CAPÍTULO 4	3341
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 -	REAGENTES UTILIZADOS	39
4.2 -	MATERIAIS UTILIZADOS	39

4.3 -	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	40
4.4 -	OBTENÇÃO DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS E CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASE	40
4.5 -	MODIFICAÇÃO DA ARGILA	41
4.6 -	ANÁLISE DE MOLHABILIDADE	41
4.7 -	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	43
4.8 -	PREPARO DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO	45
4.9 -	ENSAIOS REOLÓGICOS	46
	CAPÍTULO 5	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 -	TENSÃO SUPERFICIAL DOS FILTRADOS E ANÁLISE DE MOLHABILIDADE	49
5.3 -	RESULTADOS PRELIMINARES	51
5.3 -	RESULTADOS REOLÓGICOS OBTIDAS PELO REÔMETRO HAAKE MARS	52
5.4 -	ANÁLISE DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE CONTROLE	54
5.4.1 -	Análise dos efeitos das variáveis de controle nas viscosidades plástica e aparente	55
5.4.2 -	Análise dos efeitos das variáveis de controle na tixotropia	57
5.4.3 -	Análise dos efeitos das variáveis de controle no limite de escoamento	58
5.5 -	ANÁLISE DE REGRESSÃO	59
5.5 -	SUPERFÍCIES DE RESPOSTA	60
5.5.1 -	Superfícies de resposta das viscosidades plásticas e aparente	61
5.5.2 -	Superfícies de resposta da tixotropia	62
5.5.3 -	Superfícies de resposta do limite de escoamento	63
5.6 -	VALIDAÇÃO DOS MODELOS	64
5.6.1 -	Validação do modelo para as viscosidades plástica e aparente	65
5.6.2 -	Validação do modelo para a tixotropia	67
5.6.3 -	Validação do modelo para o limite de escoamento	69
	CAPÍTULO 6	74
6.	CONCLUSÕES	72
	REFERÊNCIAS	76

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. Introdução

É de extrema importância a utilização do fluido de perfuração na perfuração de poços de petróleo, uma das etapas da exploração de óleo e gás, que hoje é capaz de ser realizada em regiões de grande complexidade como nas chamadas águas profundas.

Sabendo que diversos fatores afetam o comportamento dos fluidos de perfuração durante uma operação, desde as variações de profundidade, interação com a formação rochosa do poço, variações de pressão e temperatura, deve-se ter cuidado na formulação do fluido de perfuração, para que ele seja capaz de exercer suas funções. Portanto, um fluido de perfuração apresenta como algumas de suas funções, a suspensão dos cascalhos, o controle de pressão, a estabilização das formações, a flutuação e o resfriamento da broca (DUARTE, 2004).

Neste trabalho, para a formulação do fluido de perfuração, partiu-se de um diagrama ternário obtido utilizando-se o tensoativo nonilfenoletoxilado com quatro óxidos de eteno e fases aquosa e orgânica. Foi escolhido um ponto dentro da região de microemulsão para determinar a composição do fluido de perfuração a ser analisado. O fluido estudado foi constituído por tensoativo não-iônico, fase aquosa (salmora) e fase orgânica (n-parafina), sendo adicionados aditivos viscosificantes (bentonita modificada) e adensante (baritina). Os fluidos preparados neste trabalho foram submetidos a estudo e caracterização reológica.

O viscosificante, a bentonita, inicial, foi modificado superficialmente, através de um processo de organofilização utilizando o tensoativo catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) em três diferentes concentrações: 30% acima da concentração micelar crítica (c.m.c); 30% abaixo da concentração micelar crítica (c.m.c); na concentração micelar crítica (c.m.c), a fim de estudar estatisticamente o comportamento do fluido frente a essa bentonita modificada.

CAPÍTULO 2
ASPECTOS TEÓRICOS

2. Revisão Bibliográfica

A fim de introduzir uma base de entendimento ao leitor, neste tópico serão descritos de acordo com a literatura alguns conceitos de fluido de perfuração, como também as suas principais funções, propriedades e classificação. Além disso, serão abordados os principais pontos de interesse acerca dos diagramas de fases, microemulsão e dos tensoativos.

2.1 - Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração podem ser definidos de diversas maneiras por diferentes autores. Segundo API (1979), fluido de perfuração é um fluido circulante capaz de tornar viável a atividade de perfuração; definem-se fluidos como matérias multifásicas que contém água, material orgânico, sólidos em suspensão e sais dissolvidos em diversas proporções, auxiliando na penetração das brocas e na suspensão dos cascalhos gerados durante a perfuração (DARLEY, 1988).

Assim, de forma mais sucinta, fluido de perfuração é todo líquido usado em uma operação de perfuração. Esse líquido é circulado, ou bombardeado, da superfície até a broca, através do poço, retornando pelo espaço anular.

2.1.1 - Funções

Os fluidos de perfuração são indispensáveis durante as operações de perfuração, pois desempenham uma série de funções essenciais. Este desempenho é diretamente dependente das propriedades reológicas (viscosidades, força gel), de filtração (controle de filtrado, reboco) e lubricidade (coeficiente de lubricidade) dos fluidos de perfuração, dentre outros (MEDEIROS et al., 2008).

Segundo Caenn et al., (2014) para garantir uma perfuração rotativa segura e rápida, os fluidos de perfuração devem apresentar as seguintes funções:

- Carrear os cascalhos gerados na broca, transportá-los pelo espaço anular e permitir sua separação na superfície.
- Resfriar e limpar a broca.
- Reduzir o atrito entre a coluna de perfuração e as laterais do poço.
- Manter a estabilidade das seções não revestida do poço.
- Prevenir a entrada de fluidos – óleo, gás ou água – a partir das rochas permeáveis penetradas.
- Formar um reboco (*filter cake*) fino e de baixa permeabilidade que sele os poros e outras aberturas nas formações penetradas na broca.
- Auxiliar na coleta e na interpretação das informações disponíveis a partir dos cascalhos provenientes da perfuração, de testemunhos e do perfil elétrico.

2.1.2 - Classificação dos fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração de maneira geral são classificados em três categorias, de acordo com a sua formulação: fluidos base óleo, água e ar (Figura 2.1). Uma nova geração de fluidos de perfuração tem sido estabelecida, na qual a base do fluido é constituída por moléculas orgânicas sintéticas. (DARLEY, 1988)

Os fluidos de perfuração são constituídos por fase dispersante ou contínua e fase dispersa. A classificação de um fluido de perfuração é feita em função de sua composição. O principal critério para classificação se baseia no constituinte principal da fase dispersante ou contínua.

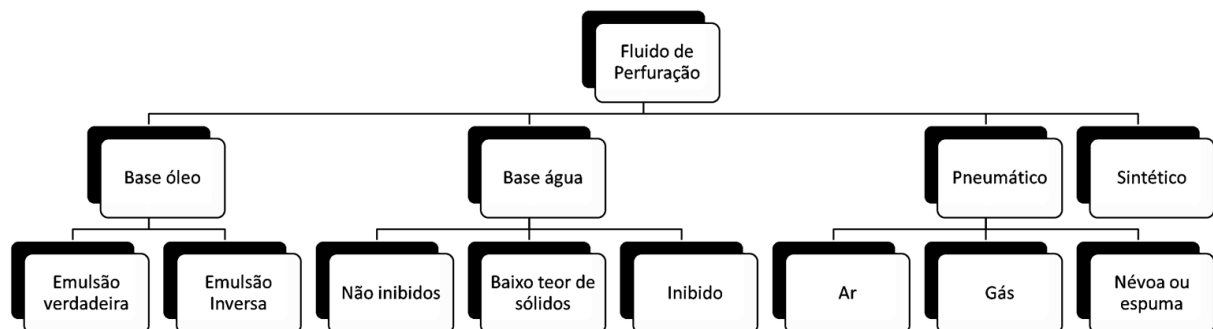


Figura 2.1 - Classificação dos fluidos de perfuração. Fonte: Modificado de Pereira (2013).

2.1.2.1 - Fluidos base óleo

Os fluidos base óleo apresentam grande aplicabilidade devido à sua maior eficiência frente aos outros tipos de fluido, maior estabilidade térmica, lubrificidade e estabilização das paredes do poço, são algumas das características superiores. Porém algumas desvantagens são evidenciadas em relação aos custos elevados e maiores problemas ambientais ocasionados por eles (CAENN, 1995).

As principais propriedades, que diferenciam os fluidos base óleo dos demais são: resistência a temperaturas elevadas, com propriedades reológicas e filtrantes controláveis até 500°F; intervalo amplo para variação de densidade (0,89 a 2,4); baixa taxa de corrosão; baixa solubilidade das formações de sal; atividade química controlada pela natureza e concentração do eletrólito dissolvido na fase aquosa; alta capacidade de inibição em relação às formações argilosas hidratáveis; alto índice lubrificante ou baixo coeficiente de atrito; baixa taxa de corrosão (MACHADO, 2002).

2.1.3 - Aditivos

Os fluidos de perfuração devem ser desenvolvidos com a finalidade de atender as necessidades e particularidades de cada perfuração, havendo a necessidade de serem adicionados aditivos para suprir as exigências de cada poço.

Lummus e Azar (1986) classificam os aditivos para fluidos de perfuração em viscosificantes, agentes densificantes, emulsificantes, redutores de viscosidade (defloculantes ou dispersantes), redutores de filtrado e aditivos especiais.

a) **Viscosificantes:** São aditivos utilizados para aumentar a viscosidade do fluido, representados pela bentonita, goma xantana, CMC, atapulgita e polímeros naturais e sintéticos.

b) **Adensantes:** São aditivos que tem a função de aumentar a densidade do fluido, sendo a baritina o adensante mais utilizado.

c) **Emulsificantes:** Estabilizam a emulsão através da dispersão de dois líquidos imiscíveis

d) **Redutores de viscosidade:** São aditivos utilizados para reduzir a viscosidade do fluido.

e) **Redutores de perda de fluido:** Estes aditivos possuem a função de reduzir o volume de filtrado.

f) **Aditivos especiais:** Desempenham funções específicas, são eles floculantes, controladores de pH, lubrificantes, antiespumantes, entre outros.

2.1.4 - Propriedades dos fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração apresentam várias propriedades físico-químicas que devem ser levadas em consideração durante a sua utilização. As propriedades físicas, mais importantes, a serem analisadas são: parâmetros reológicos, força gel, densidade, parâmetros de filtração, estabilidade térmica e teor de sólidos. Já as propriedades químicas, com maior relevância, são: potencial hidrogeniônico (pH) e a resistividade elétrica (SHIROMA 2012).

Segundo Caenn et al. (1995), as propriedades que devem ser estudadas para classificar um fluido são: densidade; força gel e parâmetros reológicos; parâmetros de filtração e teor de sólidos, pH, sólidos ativos e lubricidade.

2.1.4.1 - Propriedades físicas

a) **Parâmetros reológicos:** A reologia está relacionada a um ramo da física que estuda o fluxo de matéria e o comportamento deformacional quando submetidos a tensões, sob determinadas condições termodinâmicas, de temperatura e pressão, ao longo de um intervalo de tempo. Descreve, portanto, a deformação de um corpo sob influência de tensão.

É importante a realização de medidas rotineiras das propriedades de fluxo dos fluidos de perfuração. Dentre os parâmetros comumente medidos nas sondas destacam-se o índice de comportamento, o índice de consistência, a viscosidade aparente, a viscosidade plástica, o limite de escoamento e a força gel (CAENN et al., 2014).

Segundo Vital (2005), é importante controlar as propriedades reológicas do fluido visando aperfeiçoar a operação de perfuração, através da maximização da limpeza do poço,

minimização da pressão de bombas, evitando o influxo da formação e prevenindo perda de circulação para a formação perfurada.

Os fluidos podem ser classificados quanto à relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento em fluidos newtonianos e não-newtonianos:

Fluidos Newtonianos: Isaac Newton propôs uma lei para a viscosidade que afirma que a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente local de velocidade é definida através de uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido. Portanto, os fluidos que mantêm essa relação linear seguindo este modelo são denominados fluidos newtonianos.

Fluidos Não Newtonianos: é um fluido cuja viscosidade varia com o tempo e a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento não é constante. Este tipo de fluido apresenta várias subdivisões, esses fluidos são classificados conforme o aspecto da curva de fluxo e a viscosidade desses fluidos, portanto, varia com a taxa de cisalhamento. Pode-se classificar esses fluidos em fluido plástico ideal, fluido pseudoplástico e fluido dilatante.

- **Modelo Newtoniano**

Isaac Newton foi o primeiro a desenvolver a lei básica da viscosimetria, descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal (SCHRAMM, 1988). A equação matemática desenvolvida por Newton está mostrada na Equação (1):

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (1)$$

Sendo:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

μ - viscosidade (Pa.s)

$\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento (s^{-1})

Por vez, a definição de tensão de cisalhamento é força por unidade de área cisalhante necessária para manter o escoamento do fluido Equação (2).

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2)$$

- **Modelo de Bingham**

Neste modelo, a tensão de cisalhamento para um fluido de Bingham é definida pelas equações a seguir:

$$\tau = \mu_p \dot{\gamma} + \tau_0, \text{ para } \tau > \tau_0 \quad (3)$$

$$\dot{\gamma} = 0, \text{ para } -\tau_0 > \tau > \tau_0 \quad (4)$$

$$\tau = \mu_p \dot{\gamma} - \tau_0, \text{ para } \tau < -\tau_0 \quad (5)$$

Sendo:

μ_p – viscosidade plástica do fluido

τ_0 – tensão limite de escoamento do fluido

Este tipo de modelo só é válido para escoamento laminar. E, além disso, é necessária uma tensão de cisalhamento (τ) inicial para que possa retirar o fluido do repouso e fazê-lo escoar, esta tensão pode ser chamada de tensão limite, ou ainda, limite de escoamento (τ_l). Após a aplicação desta tensão cisalhante mínima, as variações da tensão de cisalhamento são proporcionais a taxas de cisalhamento.

- **Modelo de Ostwald Waale ou fluido de potência**

A tensão de cisalhamento em um fluido de potência está relacionada à taxa de cisalhamento através da seguinte equação:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (6)$$

Sendo:

K - índice de consistência do fluido,

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação por cisalhamento do fluido

n – índice de comportamento

No qual, o índice de comportamento, pode ser dividido em:

$$n \begin{cases} 0 < n < 1, \text{ fluido Pseudoplástico} \\ n = 1, \text{ fluido Newtoniano} \\ n > 1, \text{ fluido Dilatante} \end{cases}$$

b) **Força gel:** Alguns fluidos de perfuração são tixotrópicos, isto é, adquirem um estado semi-rígido quando estão em repouso e voltam a adquirir um estado de fluidez quando estão novamente em movimento. A força gel é um parâmetro também de natureza reológica, que indica o grau de gelificação devido à interação elétrica entre as partículas dispersas. A força gel inicial mede a resistência para colocar o fluido em fluxo, enquanto a força gel final mede a resistência do fluido para reiniciar o fluxo, quando este fica certo tempo em repouso. A diferença entre elas indica o grau de tixotropia do fluido (VITAL, 2005).

O fluido de perfuração é projetado para gelificar gradativamente quando não há cisalhamento aplicado sobre ele. A esta propriedade dá-se o nome de tixotropia, a qual é definida como um decréscimo contínuo da viscosidade com o tempo quando um escoamento é aplicado a uma amostra que tenha estado previamente em repouso e a subsequente recuperação da viscosidade no tempo quando o escoamento é descontinuado. Quando o escoamento é então reiniciado, o gel é quebrado e picos de pressão são observados, os quais podem ser suficientes para comprometer a estabilidade do poço ou até fraturar a formação nas imediações do poço (ROCHA, 2010).

c) **Densidade:** Segundo Félix et al. (2007) é através da medida de densidade que se conhece o peso do fluido e quanto de pressão esse fluido pode suportar. É o peso do fluido, ou seja, a pressão que ele exerce na formação, que impedirá que fluidos indesejados migrem para o interior do poço, fator esse de suma importância na segurança da formação, pois impede a ocorrência de kick's e blowout. O diferencial de pressão entre o interior do poço e a formação deve ser pequeno, sendo que, a pressão exercida pelo fluido (interior do poço) seja maior que a pressão exercida pela formação (fluidos no interior da formação), pois é esse diferencial de pressão que garante que fluidos indesejados não migrem do interior da formação para a superfície.

d) **Parâmetros de filtração:** A capacidade do fluido de perfuração em formar uma camada de partículas sólidas úmidas, denominada reboco, sobre as rochas permeáveis expostas pela broca é de fundamental importância para o sucesso da perfuração e da completação do poço. Para formar o reboco, deve haver o influxo da fase líquida do fluido do poço para a formação. Este processo é conhecido como filtração. É essencial que o fluido tenha uma fração razoável de partículas com dimensões ligeiramente menores que as dimensões dos poros das rochas expostas. Quando existem partículas sólidas com dimensões adequadas, a obstrução dos poros é rápida e somente a fase líquida do fluido, o filtrado,

invade a rocha. O filtrado e a espessura do reboco são dois parâmetros medidos rotineiramente para definir o comportamento do fluido quanto à filtração (VITAL, 2005).

Invasão excessiva de filtrado nas formações hidratáveis, indicam elevados valores de volume de filtrado. Portanto, deve-se ter cuidado com as avaliações das formações que estão sendo perfuradas, para que não sejam equivocadas. O filtrado e a espessura do reboco são dois parâmetros medidos rotineiramente para definir o comportamento do fluido quanto à filtração.

e) **Estabilidade térmica:** À medida que aumenta a profundidade vertical de um poço de petróleo, vários fatores são alterados. Um deles é a temperatura. Por isso, há grande necessidade de se desenvolver fluidos de perfuração com boa estabilidade térmica, ou seja, que quando submetido a um amplo intervalo de variação de temperatura, o mesmo não venha a ser degradado. Com o aumento da temperatura, muitos fluidos apresentam uma diminuição na sua viscosidade, conseqüentemente, um aumento no volume de filtrado (FÉLIX et al., 2007).

f) **Teor de sólidos:** O teor de sólidos, cujo valor deve ser mantido no mínimo possível, é uma propriedade que deve ser controlada com rigor, porque o seu aumento implica em aumento de várias outras propriedades, tais como densidade, viscosidade e forças géis, além de aumentar a probabilidade de ocorrência de problemas como desgaste dos equipamentos de circulação, fratura da formação, devido à elevação das pressões de bombeio ou hidrostática, prisão da coluna e redução da taxa de penetração (THOMAS et al., 2001).

2.1.4.2 - Propriedades Químicas

a) **Potencial Hidrogeniônica pH:** O pH dos fluidos de perfuração é medido através de papéis indicadores ou de potenciômetros, e é geralmente mantido no intervalo alcalino baixo, isto é, de 7 a 10. O objetivo principal é reduzir a taxa de corrosão dos equipamentos e evitar a dispersão das formações argilosas (SILVA, 2003).

b) **Resistividade elétrica:** A resistência elétrica é definida como sendo a capacidade que tem um meio de impedir passagem da corrente elétrica. A resistividade (R) de um condutor é diretamente proporcional ao comprimento (L) a ser percorrido pela corrente elétrica, e inversamente proporcional à área (A) atravessada.

Nos poços de petróleo essa propriedade é fundamental, pois na perfilagem, operação em que os geólogos verificam a formação rochosa e até mesmo a presença de

hidrocarbonetos, através de ondas eletromagnéticas, o fluido precisa obter características em que haja uma baixa resistência elétrica para que a operação citada não sofra influência nos parâmetros coletados.

2.1.5 - Estabilidade elétrica

Propriedade específica de fluidos não aquosos, fluidos de emulsão inversa, determina a estabilidade física da emulsão, ou seja, o quanto a fase dispersa está fortemente envolvida por partículas orgânicas, as dispersantes. Quanto maior o valor da estabilidade, melhor a estabilidade da emulsão (SANTOS, 2006).

2.2 - Tensoativo

A seguir será explanada de forma sucinta as características principais acerca destas moléculas.

2.2.1 - Definição

De maneira simplificada, um tensoativo pode ser definido como uma substância que apresenta, na mesma molécula, grupos apolares (hidrófobos), sem afinidade com água, mas com afinidade com outros grupos apolares e grupos polares (hidrófilos), que têm afinidade com água.

Segundo Hunter (1992), tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas, que possuem em sua estrutura uma parte lipofílica (ou hidrofóbica) e uma parte hidrofílica, responsáveis pela adsorção nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema.

A representação esquemática de um tensoativo pode ser observada na Figura 2.2.

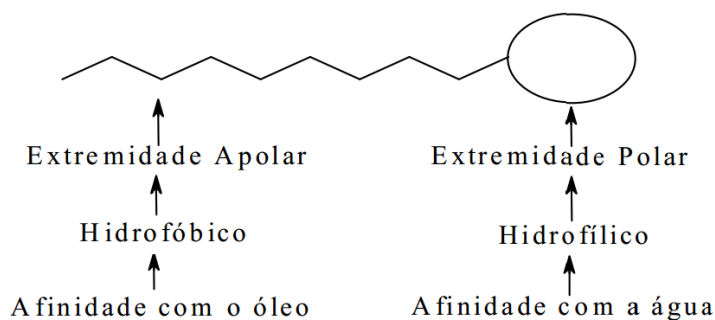


Figura 2.2 - Representação esquemática de um tensoativo. Fonte: Schramm (2000).

2.2.2 - Classificação dos tensoativos

Os tensoativos, segundo Rosa et al. (2003), podem ser divididos em classes de acordo com a característica da sua parte hidrófila.

a) **Tensoativos Não Iônicos:** Produtos cuja parte hidrófila é composta por cadeias etoxiladas. Por exemplo:

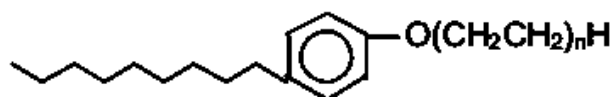


Figura 2.3 - Estrutura molecular do Nonilfenol Etoxilado. Fonte: Autor

As principais características desta classe são a elevada resistência a eletrólitos, à dureza de água (íons de cálcio e magnésio) e o bom desempenho em ampla faixa de pH, quer em meio ácido ou alcalino.

b) **Tensoativos Aniônicos:** Produtos que apresentam a parte hidrófila composta por grupos com carga negativa, como por exemplo sulfatos, sulfonatos e carboxilas.

As principais características desta classe são a baixa resistência a eletrólitos, à dureza de água, além da baixa eficiência em meios ácidos, em que os grupos aniônicos são protonados e a capacidade de atuação do tensoativo é reduzida.

c) **Tensoativos Catiônicos:** A parcela representativa da molécula é composta por grupos com carga positiva. Por exemplo: quaternários de amônio com cadeia graxa (usados em detergentes).

d) **Tensoativos Anfóteros:** Apresentam em sua molécula carga positiva ou negativa, de acordo com o pH do meio, podendo ser aniônicos, catiônicos ou não iônicos. Quando o pH for maior que 7, o tensoativo será aniônico; menor que 7, catiônico; e igual a 7, não iônico. Por exemplo: Betaínas (usados em cosméticos e em mineração).

2.2.3 - Micelização

Uma das propriedades fundamentais dos tensoativos é a propriedade de adsorção nas interfaces (limite entre duas fases imiscíveis) ou superfícies de um dado sistema. As propriedades físicoquímicas de tensoativos, na sua grande maioria, não variam significativamente, mesmo em baixas concentrações. No entanto, para uma dada concentração específica de tensoativo, conhecida como concentração micelar crítica (cmc), ocorre uma mudança brusca nestas propriedades. Abaixo da c.m.c, as moléculas de tensoativo estão presentes na forma de monômeros dispersos, e acima, estão presentes na forma de agregados (micelas) Figura (4). Este processo de formação é conhecido como micelização (SWARUP e SCHOFF, 1993).

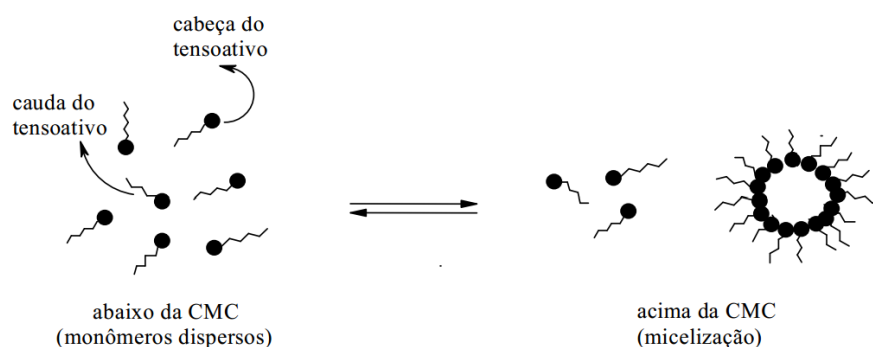


Figura 2.4 - Processo de formação de micelas. Fonte: Swarup e Schoff (1993).

Existem dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas, que são caracterizadas pela natureza do solvente em que os tensoativos estão presentes. Em agregados de caráter iônico, ocorre no interior da micela um agrupamento da parte hidrofóbica da molécula tensoativa de forma a se ter um mínimo de superfície em contato com a água, a cauda apolar do tensoativo fica orientada para o meio da micela, esses agregados são chamados de micelas diretas. Em se tratando das micelas inversas, as mesmas se orientam de forma oposta, as cabeças hidrofílicas estão direcionadas para o centro e as caudas hidrofóbicas estão direcionadas para o meio externo (SILVA, 2011; SANTANNA, 2003), como mostra a Figura 2.5.

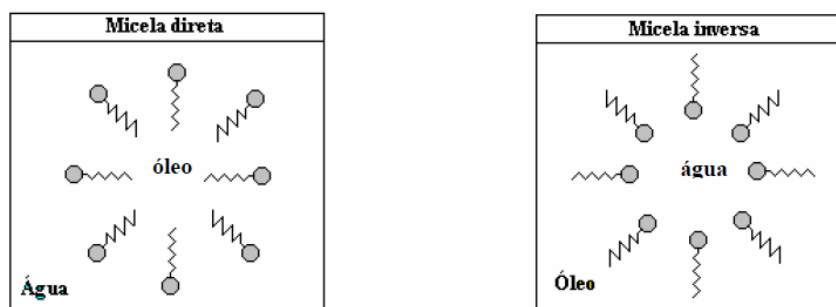


Figura 2.5 - Representação das micelas: direta e inversa. Fonte: Santanna (2003).

2.3 - Diagramas de fases

Os diagramas de fases são representações da situação de equilíbrio termodinâmico, e instrumento imprescindível na caracterização das microemulsões. O diagrama de fases contém informação sobre o número de fases presentes e a composição de cada fase.

O diagrama de fases retrata em que condição experimental é possível se obter microemulsões e as regiões que limitam as emulsões, fases separadas, e microemulsões O/A e A/O (SILVA, 2008).

Estes diagramas podem ser divididos em ternários, quaternários e pseudoternários.

2.3.1 - Diagramas ternários

Os diagramas ternários apresentam a relação entre a composição de três constituintes. Cada componente assumirá um dos vértices do triângulo, e suas proporções podem variar de 0 a 100% como mostrado na Figura 2.6.

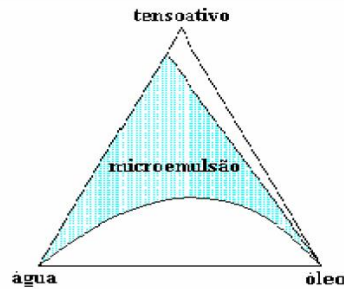


Figura 2.6 - Diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema de três constituintes. Fonte: Barros Neto (1996).

2.3.2 - Diagramas quaternários

Para a construção de um diagrama quaternário, Figura 2.7, são necessários quatro constituintes, no qual cada um dos componentes assumirá um dos vértices, formando então um tetraedro. Basicamente utiliza-se tensoativo, cotensoativo, fase oleosa e fase aquosa como os constituintes deste diagrama.

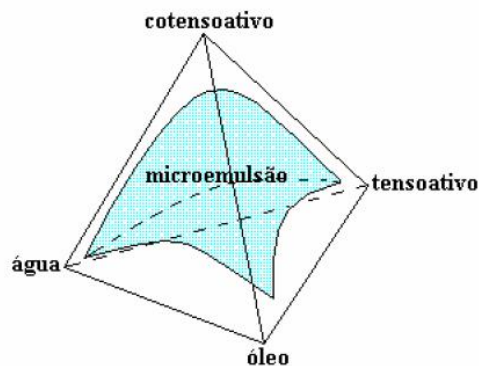


Figura 2.7 - Representação da região de microemulsão em um diagrama quaternário. Fonte: Barros Neto (1996).

2.3.3 - Diagramas pseudoternários

A representação dos sistemas de microemulsão com quatro constituintes torna-se mais fácil quando é fixada uma razão entre dois componentes, geralmente cotensoativo/tensoativo, obtendo-se um sistema de três pseudo-componentes (água, óleo e a mistura cotensoativo/tensoativo). Os diagramas pseudoternários representam cortes axiais nos diagramas quaternários, onde se obtém diagramas triangulares em que um dos vértices representa a mistura de dois componentes, a uma razão constante (SANTANNA 2003), conforme mostra a Figura 2.8.

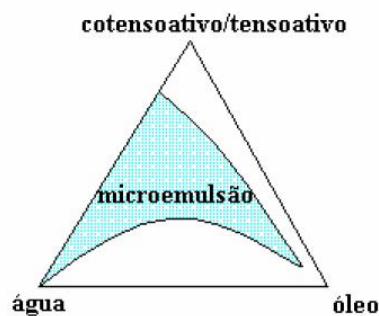


Figura 2.8 - Diagrama pseudoternário com razão cotensoativo/tensoativo constante. Fonte: Barros Neto (1996).

2.4 - Aspectos gerais sobre microemulsão

Segundo Barros Neto (1996), microemulsão é a mistura de água, óleo, tensoativo e algumas vezes cotensoativo, que forma uma fase microheterogênea e transparente.

Desta maneira, o antigo conceito de que água e óleo não se misturam sofreu mudanças significativas. A adição de um terceiro componente em um sistema composto por dois líquidos que sejam parcialmente ou totalmente imiscíveis entre si pode resultar na diminuição (ou aumento) da solubilidade destes líquidos. O tensoativo pode ser adicionado como um

terceiro componente, proporcionando uma redução da tensão interfacial entre os líquidos imiscíveis tornando-os capazes de se dispersarem um no outro (ROSSI et al., 2007).

As microemulsões são constituídas de microgotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 300 nm.

As microemulsões diferem das emulsões não somente por seu tamanho estrutural ser bem menor, como também por sua baixa tensão interfacial, grande estabilidade e seu alto poder de solubilização tanto oleosa como aquosa.

As microemulsões podem ser do tipo água em óleo (A/O) e óleo em água (O/A). A diferença entre estes tipos é que no primeiro A/O, os domínios aquosos são cercados por uma região contínua de óleo. Já no segundo caso O/A, os domínios de óleo são cercados por uma região contínua de água.

2.4.1 - Classificação de Winsor

As microemulsões podem entrar em equilíbrio com outras fases. Com isso, os diferentes tipos de equilíbrio existentes entre as microemulsões, fase aquosa e oleosa, foram classificados por Winsor em 1938, como mostra a Figura 2.9:

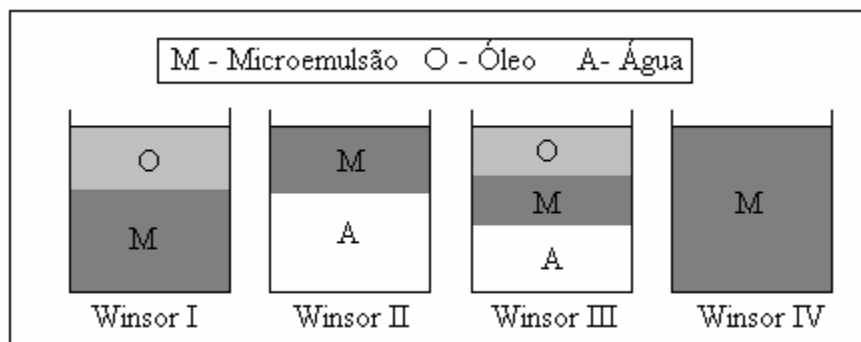


Figura 2.9 – Classificação dos sistemas baseada no critério de Winsor. Fonte: Santanna (2003).

- WINSOR I (WI): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso. A fase oleosa se encontra acima da microemulsão por possuir densidade menor que a da água.

- WINSOR II (WII): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso. A microemulsão se encontra na parte superior à fase aquosa por possuir menor densidade.
- WINSOR III (WIII): É caracterizado por um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa e outra orgânica ao mesmo tempo. Sendo que o óleo é a fase superior, a microemulsão é a fase intermediária e a água, a fase inferior.
- WINSOR IV (WIV): Este sistema, em escala macroscópica, é monofásico, constituído por uma fase microemulsionada única.

2.5 – Molhabilidade

Dentre o estudo da físico-química de líquidos e colóides, muito se destaca a medição do ângulo de molhabilidade entre uma gota do líquido e a superfície no qual ela repousa. Este ângulo é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 2.10. O ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade (SHAW, 1975).

Formalmente, o ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas (que fariam a gota se espalhar sobre a superfície) e as forças coesivas do líquido (que querem contrair a gota a uma esfera com uma superfície mínima) (SHAW, 1975).

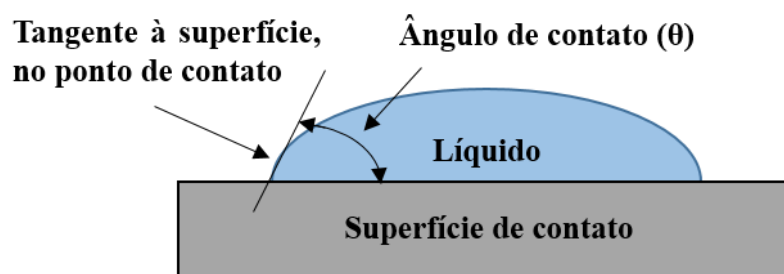


Figura 2.10 - ângulo de contato (θ) entre uma gota líquida e uma superfície. Fonte: Adaptado de Luz (2008)

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas), que agem em todas as direções, estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do líquido experimentam apenas forças dirigidas para dentro do mesmo (Figura 2.11). (SILVERSTEIN, 1993).

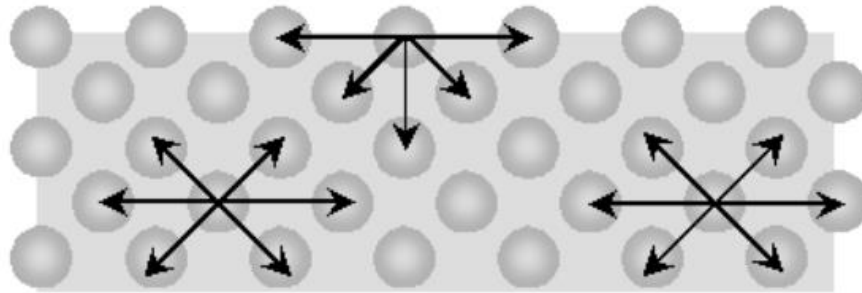


Figura 2.11 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior. Fonte: Adaptado de (OGEDA, 2008)

Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial (OGEDA, 2008).

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas (OGEDA, 2008).

O grau de molhabilidade é expresso qualitativamente pela magnitude do ângulo de contato (θ) entre a fase líquida e a superfície de contato. Convencionalmente este ângulo é lido através da fase líquida. Pequenos valores de ângulo de contato estão relacionados a um maior grau de molhabilidade, visto que há um maior espalhamento do líquido na superfície de contato, de modo contrário, maiores valores do ângulo de contato indicam menor grau de molhabilidade, já que a tendência da gotícula líquida desanexar-se da superfície de contato, conforme mostrado na Figura 2.12.

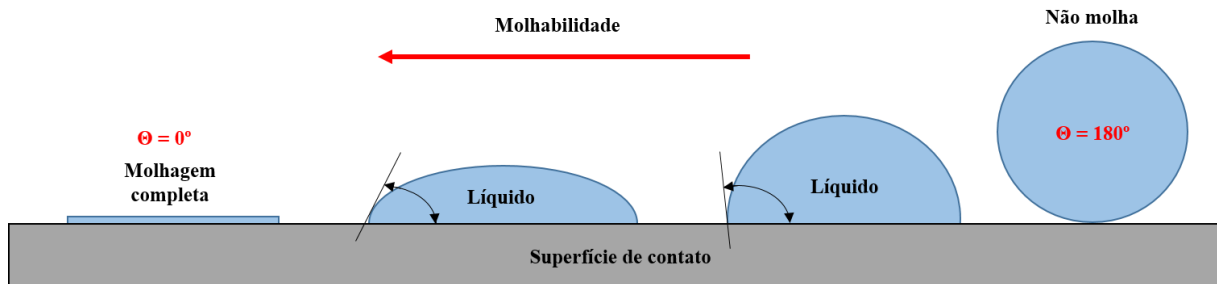


Figura 2.12 - Ângulo de contato e molhabilidade. Fonte: Adaptado de Luz (2008).

2.6 – Modificação superficial de argilas

Argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas. As argilas são usadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. São usadas para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores. A possibilidade de modificação química das argilas permite o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural (TEIXEIRA NETO, 2009).

As argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. De modo geral, o termo argilas refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (SOUZA SANTOS, 1992).

A modificação química das argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas (COELHO, 2007).

Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização de

compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (BERGAYA, 2001).

As argilas organofílicas podem ser obtidas pela troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos, principalmente tensoativos quaternários de amônio. Dessa forma, a superfície das lamelas individuais de argila torna-se hidrofóbica. (TEIXEIRA NETO, 2009).

As argilas organofílicas são matérias-primas de elevado valor agregado para uma série de aplicações industriais. A maior parte da argila organofílica adquirida no mercado nacional é importada. Sua produção industrial é pequena no Brasil, contando com a atuação de poucas empresas, como a Spectrochem Ind. e Com. de Aditivos Ltda., de Santa Catarina, que atualmente fornece argilas organofílicas para os mercados de tintas, graxas e resinas de poliéster. Assim, o desenvolvimento tecnológico da fabricação de argilas organofílicas em escala industrial é economicamente interessante para o Brasil (FERREIRA et al., 2008).

CAPÍTULO 3
ESTADO DA ARTE

3. Estado da arte

Neste capítulo busca-se estabelecer a cronologia das pesquisas sobre modificação superficial de argilas em estudos científicos.

A pesquisa de intercalação de moléculas orgânicas no espaço interlamelar de minerais de argila começou na década de 1920, após a introdução de difração de raios-X em 1913 (Merinska et al., 2002).

Giesecking (1939) utilizou o azul de metileno para ser eficaz na substituição de cátions nas intercamadas de argilas. Estes resultados sugeriram a possibilidade de utilizar íons de amônio dos tipos NH_3R^+ , NH_2R_2^+ , NHR_3^+ , e NR_4^+ para lançar mais luz sobre o mecanismo de troca de cátions em minerais argilosos aumentando a eficácia da troca dos íons.

Bradley (1945) estudou a associação molecular entre montmorilonita e líquidos orgânicos di-alifáticos e poliaminas e glicóis, poliglicóis e éteres de poliglicol. Foram feitas análises dos complexos estabelecidos e verificado que as aminas são bastante ativas em trocas de cátions, enquanto glicerol e glicol entram no espaço interlamelar sem deslocar os cátions.

Estudos de interações entre os minerais de argila e os compostos orgânicos foram apresentados por Theng (1974), Lagaly (1984), e Yariv e Cruz (2002). Os inúmeros complexos de argila orgânica de grande importância industrial são as organoargilas preparados a partir de esmectitas e sais de amônio quaternário. Jordan (1950) na sua patente (US 2.531.427) descreve os procedimentos para a obtenção de organoargilas que incham e formam géis dispersos em líquidos orgânicos, da mesma forma como esmectitas de sódio geralmente incham em água.

Em 1990, Born estudou a troca iônica utilizando o íon alquilamônio, a fim de modificar a estrutura superficial da argila dispersável em solventes orgânicos e torna-los compatíveis com matérias hidrofóbicas. Born observou a adsorção de ânions, polarizáveis, como o iodeto de alquilamônio e afirmou que estes ânions provavelmente são absorvidos devido a efeitos de estrutura da água.

Em 1999, Lagaly estudou a polimerização de monômeros. Os mecanismos destas reações são realmente de grande importância para a preparação e produção de argila mineral polimérica a partir de nanocompósitos. Este autor estudou as fixações das trocas dos monômero catiônicos e as condições para a ocorrência da reação de polimerização.

Ainda referente ao mesmo estudo, as partículas de caulinita foram utilizadas por um longo tempo como agentes de enchimento de ativos de polímeros. No entanto, apenas algumas reações conseguem realizar a modificação superficial da caulinita. A adsorção de polifosfatos, por exemplo, aumenta o número de sítios de adsorção com carga negativa de caulinita e alumina e pode melhorar a adsorção de íons de metais pesados (LAGALY, 1999).

Em 1999 e 2001, Benna *et al* publicaram artigos estudando algumas aplicações do estado coloidal das dispersões de bentonita, como por exemplo, a dependência de valores de pH, de pressão aplicada e o tamanho do conteúdo sólido na purificação de dispersões de bentonita formadas por cátions de sódio.

Também em 2001, Lagaly, devido a necessidade de remover os compostos tóxicos do ambiente e reduzir a dispersão de poluentes no solo, água e no ar, desenvolveu uma aplicação muito particular de grande importância no controlo da poluição que foi o desenvolvimento de novas formulações de pesticidas com base em minerais de argila (LAGALY, 2001).

Várias rotas podem ser empregadas para modificar argilas e minerais de argila, tais como adsorção, troca iónica com cátions inorgânicos e cátions orgânicos, a ligação de ânions inorgânicos e orgânicos, o enxerto de compostos orgânicos, a reação com ácidos, por diferentes tipos de polarização de poli cátions, intrapartícula e polimerização de interpartículas, a desidroxilação e calcinação, deslaminação e reagregação de esmectitas, e liofilização, ultra-sons, e de plasma (BERGAYA e LAGALY, 2001).

Uma aplicação importante dos organoargilas é em nanocompósitos de polímero. Organoargilas são o nanomaterial comercial mais dominante para preparar nanocompósitos poliméricos, respondendo por quase 70% do volume utilizado (MARKARIAN, 2005).

Os minerais da argila encontram inúmeras aplicações, e a diversidade de usos continua a aumentar. A razão é a grande variedade de argilas e minerais de argila e a facilidade com que esses materiais são modificados. Apresenta comportamento de inchamento, propriedades de adsorção, é coloidal, pode ser utilizado em estudos reológicos, além de poder ser otimizado e ajustado para as utilizações desejadas (LAGALY, 2001).

Organoargilas também têm sido usados em outras aplicações. Estas aplicações incluem adsorventes, agentes de controlo reológicas, tintas, graxas, cosméticos, produtos de higiene pessoal, fluidos de perfuração de poços de petróleo, etc (SANTOS, 1989; BEALL e GOSS, 2004; XI et al, 2005;. ARAUJO et al., 2005).

Modificações de superfície de minerais de argila têm recebido atenção porque permite a criação de novos materiais e novas aplicações. O principal foco de modificação da

superfície das argilas é ciência dos materiais, porque organoargilas são essenciais para o desenvolvimento de nanocompósitos de polímeros. Nanocompósitos constituem uma das áreas mais desenvolvidas da nanotecnologia (PAIVA et al., 2008).

Argilas modificadas também são usados em outras aplicações, tais como adsorventes de poluentes orgânicos em solo, água e ar; agentes de controlo de reologia; tintas; cosméticos; verniz refratário; fluidos tixotrópicos, etc (PAIVA et al., 2008).

CAPÍTULO 4
MATERIAIS E MÉTODOS

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão discriminados os reagentes, materiais, equipamentos e a metodologia utilizada no desenvolvimento da parte experimental desta pesquisa, bem como a construção dos diagramas de fase, modificação da argila, análise de tensão superficial, análise de molhabilidade, preparo do fluido de perfuração e dos ensaios reológicos realizados.

4.1 - Reagentes utilizados

Foram utilizados os seguintes reagentes para o desenvolvimento desta pesquisa:

- ✓ Água destilada, como fase aquosa;
- ✓ NaCl, para preparar salmoura;
- ✓ n-Parafina, a fase óleo;
- ✓ Nonifenoletoxilado, tensoativo não-iônico, utilizado como agente emulsificante;
- ✓ Bentonita, viscosificante utilizado para modificar a viscosidade do fluido;
- ✓ Baritina, adensante, utilizado para dar peso ao fluido;
- ✓ Brometo de Hexadecil Trimetilamônio (CTAB), tensoativo catiônico, utilizado na organofilização da argila.

4.2 - Materiais utilizados

Ao longo dos experimentos, foram necessárias a utilização dos seguintes materiais:

- ✓ Tubo de ensaio;
- ✓ Béquer;
- ✓ Conta gotas;

- ✓ Provetas;
- ✓ Espátula.

4.3 - Equipamentos utilizados

Para esta pesquisa foi necessário a utilização dos seguintes equipamentos:

- ✓ Balança analítica Tecnal, modelo B-TEC-W210A;
- ✓ Aquecedor Fisatom modelo 752A;
- ✓ Agitador mecânico Fisatom modelo 713D;
- ✓ Agitador Hamilton Beach adaptado;
- ✓ Centrífuga Quimis, microprocessada;
- ✓ Reômetro Thermo Cientific – Modular Advanced Rheometer System.
- ✓ SensaDyne Tensiometer QC3000;
- ✓ Tensiômetro K100 - KRÜSS

4.4 - Obtenção dos sistemas microemulsionados e construção dos diagramas de fase

Foi necessário a construção do diagrama de fases para a determinação das regiões de microemulsão. Utilizou-se o princípio da titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, para se obter as proporções mássicas respectivas, construindo o diagrama de fases.

Fixou-se dois vértices do triângulo equilátero (os vértices do tensoativo e o da fase orgânica) e titulou-se com a fase aquosa ou oleosa, varrendo toda a extensão do diagrama até a formação ou desaparecimento das regiões de microemulsão.

Como vértices do triângulo, foram utilizados o óleo (n-Parafina), o tensoativo, e a salmoura, na qual foi adicionado NaCl, na concentração de 35 g/L, à água destilada.

E com a ajuda do Excel 2010, foram construídos o diagrama de fases.

4.5 - Modificação da argila

A modificação superficial da argila através do uso de tensoativo teve o propósito de adsorver-lo na superfície da argila, de modo que, devido a sua estrutura com partes polar e apolar, a argila que antes era hidrofílica se transformasse em hidrofóbica.

Para a modificação superficial, foi utilizada a bentonita original, e um tensoativo comercial do tipo catiônico, o Brometo de Hexadecil Trimetilamônio, em três diferentes concentrações sendo elas:

- 30% acima da concentração micelar crítica (c.m.c).
- 30% abaixo da concentração micelar crítica (c.m.c).
- Na concentração micelar crítica (c.m.c).

A modificação da argila, foi baseado na modificação de Ferreira (2009):

- Preparou-se soluções de Brometo de Hexadecil Trimetilamônio (500 mL) nas concentrações de 0,4392 g/L, 0,6275 g/L e 0,8157 g/L;
- Colocou-se 4,16% de argila em contato com a solução de tensoativo (em 500 mL de solução);
- Foi deixado a mistura em repouso por 24h ;
- Agitou-se a mistura na velocidade de 750 rpm, durante 20 min, na temperatura de 80 °C;
- A argila foi filtrada e colocada em estufa a 60 °C por 48h.
- E os filtrados foram utilizados para medir as suas tensões superficiais a fim de determinar a concentração de tensoativo ainda presentes nestas soluções;

4.6 – Análise de molhabilidade

Para avaliar a molhabilidade, foi realizada a análise de sorção no Tensiômetro K100 – KRÚSS (Figura 4.1), utilizando 50 mL de solvente (n-parafina e hexano) e aproximadamente 15 gramas de cada argila, bentonita original e bentonitas modificadas. Os sólidos foram adicionados a uma cubeta de fundo aberto contendo papel filtro. O solvente foi adicionado a

um recipiente e conectado ao elevador do equipamento. Realiza-se o contato das fases e por capilaridade o solvente infiltra-se no sólido. O ensaio de transferência de massa foi realizado durante 1 minuto para medir a quantidade transferida de solvente que se infiltra neste cubeta, caracterizando, assim, qual das bentonitas tem maior e menor afinidade com cada solvente.



Figura 4.1 - Tensiômetro Kruss K100. Fonte: Tensiometer

Foram obtidos os resultados de massa² por tempo e foram construídos os gráficos para verificar as inclinações das retas e seus ângulos de avanço. Foram calculados os $\cos\theta$ para as argilas com o solvente n-parafina utilizando o comando solver no Excel 2010 de maneira iterativa, aplicando o solvente hexano como padrão. O cálculo iterativo consistiu no uso da seguinte equação:

$$m^2/t = c_w \frac{\rho^2 \gamma \cos\theta}{\eta} \quad (7)$$

Sendo,

$m^2/t \rightarrow$ Coeficiente angular da reta;

$c_w \rightarrow$ Constante de capilaridade;

$\rho \rightarrow$ Densidade do solvente;

- $\eta \rightarrow$ Viscosidade do solvente;
 $\gamma \rightarrow$ Tensão superficial do solvente;
 $\cos\theta \rightarrow$ Cosseno do ângulo de avanço.

Para realizar este cálculo, foi necessário determinar as densidades, viscosidades e tensões superficiais tanto para a n-parafina, quanto para o hexano.

Os valores das densidades foram obtidos utilizando um picnômetro de líquidos, e, através da Equação (8), os mesmos foram calculados.

$$\rho = \frac{M' - m}{M'' - m} \quad (8)$$

No qual,

- $\rho \rightarrow$ Densidade do solvente;
 $M' \rightarrow$ Massa do conjunto picnômetro cheio com o solvente problema;
 $M'' \rightarrow$ Massa do picnômetro cheio com água;
 $m \rightarrow$ Massa do picnômetro vazio.

Para o cálculo da viscosidade foi utilizado o reômetro Thermo Cientific – HAAKE MARS (Modular Advanced Rheometer System) na temperatura de 25°C e na rotação de 300 rpm.

Já os valores das tensões superficiais para cada solvente foram determinados utilizando o método do anel no Tensiometro K100 – KRÚSS.

4.7 – Planejamento experimental

Com a finalidade de avaliar quantitativamente a influência individual e combinada das variáveis controladas nas variáveis de resposta, foi desenvolvido um planejamento fatorial 2³ com triplicata do ponto central (codificado com o zero). Foram escolhidas três variáveis controladas: a concentração mássica de bentonita no fluido (1%, 1,5% e 2%), a temperatura (25 °C, 45 °C e 65 °C) e a concentração mássica de tensoativo CTAB na bentonita a ser

modificada (30% abaixo da c.m.c., na c.m.c. e 30% acima da c.m.c.). Para serem inseridas no STATISTICA 10, estes parâmetros foram codificados em +1, 0 e -1, como mostrado na Tabela 4.1.

	Concentração de viscosificante	Temperatura	Concentração de tensoativo na modificação
-1	0,25%	25°C	30% abaixo da C.M.C.
0	1,00%	45°C	C.M.C
+1	1,75%	65°C	30% acima da C.M.C.

Tabela 4.1 - Codificação dos parâmetros controlados para uso no STATISTICA 10.

Dessa forma, faz-se combinações entre estes parâmetros codificados (Tabela 4.2), e realiza os ensaios referentes a essas interações para obter as variáveis de respostas. Com isso, através da opção Experimental Design (DOE), presente no STATISTICA 10, constrói-se os diagramas e realiza-se as análises estatísticas.

	Concentração de viscosificante	Temperatura	Concentração de tensoativo na modificação
	+1	+1	+1
	-1	+1	+1
	+1	-1	+1
	-1	-1	+1
	+1	+1	-1
	-1	+1	-1
	+1	-1	-1
	-1	-1	-1
	0	0	0
	0	0	0
	0	0	0

Tabela 4.2 - Combinação dos parâmetros codificados.

4.8 - Preparo do fluido de perfuração

Após a construção do diagrama de fases, foi escolhido o ponto a ser estudado, apresentando então a percentagem dos três constituintes deste diagrama. Foi adotada a base de cálculo de 25 g para o preparo do fluido, após isso, o viscosificante (Bentonita) foi adicionado lentamente sob agitação na fase óleo. Em seguida, adicionou-se ao misturador a fase óleo (n-parafina), o tensoativo emulsificante (Nonilfenoletoxilado), e em seguida a fase aquosa (água salina) contendo viscosificante.

Com a utilização de uma proveta, calculou-se a densidade deste fluido para realizar o cálculo de balanço de massa, a fim de calcular a quantidade de baritina necessária para elevar o peso do fluido ao valor desejado de 8,5lb/gal, utilizado neste trabalho. O balanço de massa foi obtido pela Equação (7):

$$\rho V + \rho_{Baritina} V_{Baritina} = \rho_f V_f \quad (9)$$

Sendo:

ρ - peso específico do fluido obtido;

V - volume do fluido obtido;

$\rho_{Baritina}$ - massa específica da baritina;

$V_{Baritina}$ - volume necessário de baritina;

ρ_f - peso específico desejado do fluido;

V_f - volume do fluido ($V + V_{Baritina}$).

Com o volume da baritina ($V_{Baritina}$) obtido pelo balanço de massa, calculou-se a sua massa pela Equação (8):

$$m_{Baritina} = \rho_{Baritina} V_{Baritina} \quad (10)$$

Por fim, a massa de baritina calculada foi adicionada ao fluido no misturador, continuando com a agitação para total mistura do sistema.

4.9 - Ensaio reológico

Os ensaios reológicos de viscosidade e tixotropia, foram realizados no reômetro Thermo Cientific – HAAKE MARS (Modular Advanced Rheometer System).

Para a determinação da viscosidade plástica e do limite de escoamento, foi variada a taxa de cisalhamento de 5 a 1010 s^{-1} por um minuto.

Já para determinar o grau de tixotropia, foram necessários três minutos de experimento. No primeiro minuto, variou-se a taxa de cisalhamento de 5 a 1010 s^{-1} , no segundo minuto foi mantido a taxa de cisalhamento em 1010 s^{-1} , e no terceiro minuto foi variado a taxa de cisalhamento de 1010 a 5 s^{-1} . Por fim, foi calculada a área do ciclo de histerese, caracterizando o grau de tixotropia do fluido.

CAPÍTULO 5
RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos referentes à modificação superficial da argila e aos ensaios reológicos dos fluidos de perfuração preparados.

5.1 - Construção do diagrama ternário

O diagrama ternário, construído a partir do balanço de massa utilizando o sistema de água salina 35000 ppm de NaCl (fase aquosa), n-parafina (fase orgânica) e tensoativo nonilfenoletoxilado, como também, o ponto escolhido no diagrama para ser utilizado como base do preparo dos fluidos de perfuração, estão apresentados na Figura 5.1. O ponto escolhido apresentou a seguinte composição: 60% n-parafina, 30% nonilfenoletoxilado e 10% solução salina com 35000 ppm de NaCl, respeitando o limite da região de microemulsão.

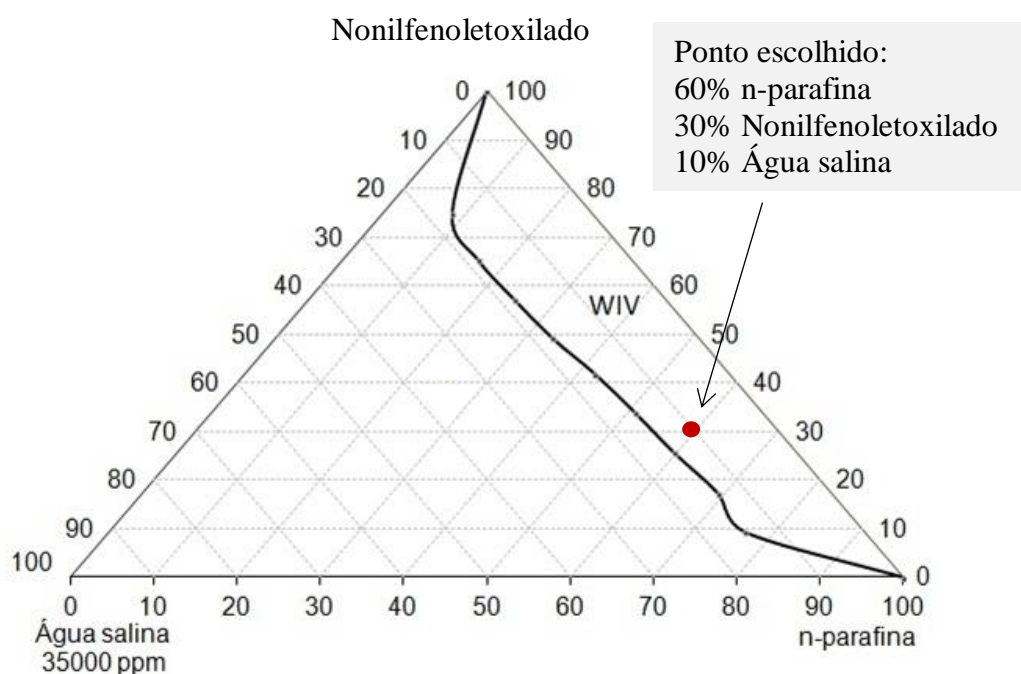


Figura 5.1 - Diagrama ternário para o sistema água salina (35000 ppm), n-Parafina e Nonilfenoletoxilado.

5.2 - Tensão superficial dos filtrados e análise de molhabilidade

Os valores de tensão superficial foram obtidos a partir da medição no SensaDyne Tensiometer e estão mostrados na Tabela 5.1, de acordo com as concentrações de brometo de hexadeciltrimetilamônio em cada solução, respectivamente, 30% acima da c.m.c (0,8157 g/L), na c.m.c (0,6275 g/L) e 30% abaixo da c.m.c (0,4392 g/L).

Realizando um comparativo da segunda coluna (Tabela 5.1), de tensão superficial da solução de tensoativo, observa-se que, anterior à da adição da argila bentonítica para realização da modificação superficial, apresenta valores bem mais baixos do que a terceira coluna, referente à solução que foi filtrada posterior à adição da argila bentonítica. Inferindo assim, que o tensoativo brometo de hexadeciltrimetilamônio foi adsorvido na argila neste processo.

As soluções filtradas da bentonita organofilizada apresentaram valores de tensão superficial próximo ao da água destilada que, à temperatura ambiente, equivale a 72,2 dina/cm, indicando que praticamente todo o tensoativo ficou adsorvido na argila.

Tabela 5.1 - Valores de tensão superficial dos filtrados

Concentração de tensoativo (CTAB) (g/L)	Tensão superficial da solução de tensoativo (dina/cm)	Tensão superficial dos filtrados (dina/cm)
0,8157	42,9	71,5
0,6275	43,4	71,6
0,4392	47,1	71,4

Os resultados obtidos com análise de molhabilidade das argilas, bentonita original, bentonita modificada com CTAB nas concentrações 30% abaixo da c.m.c, na c.m.c e 30% acima da c.m.c e a bentonita inicial realizadas no Tensiometro KRUSS K100 e utilizando a n-parafina como solvente, estão apresentadas na Figura 5.2.

Após os ensaios foi traçado um gráfico de transferência de massa ao quadrado por tempo e selecionado o intervalo de 0 a 3 s (referente a uma reta) para avaliar a molhabilidade das argilas na n-parafina. Assim, partindo do coeficiente angular da equação da reta (m^2/t), foi possível determinar variações de molhabilidade entre as argilas.

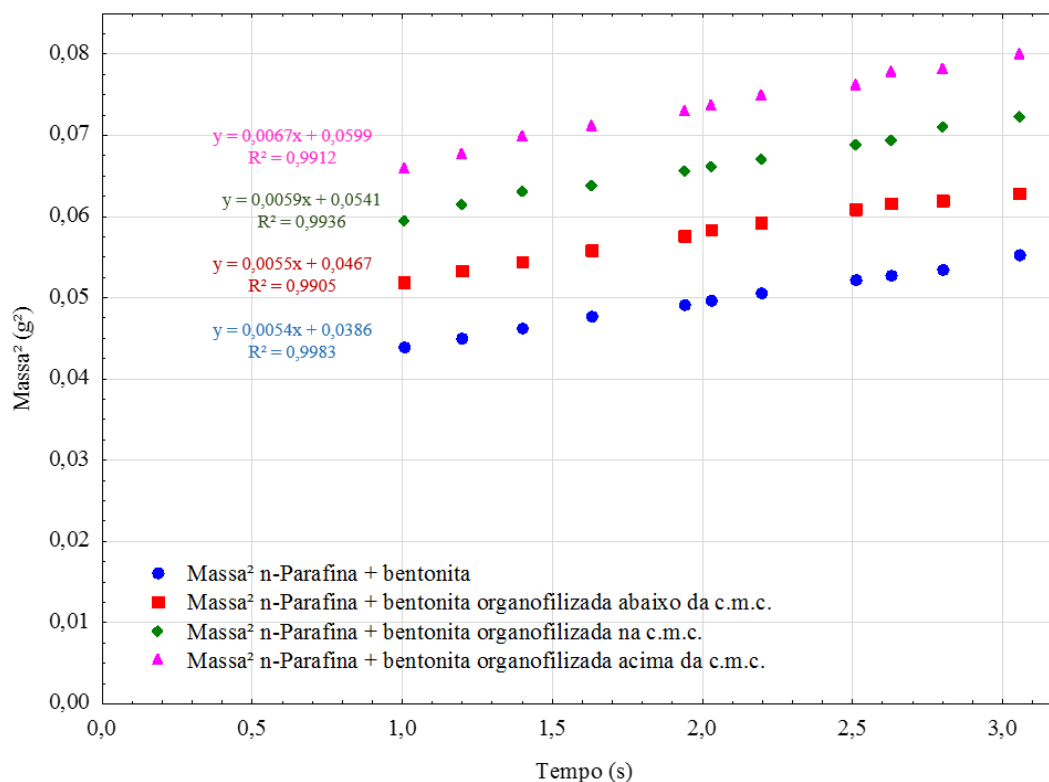


Figura 5.2 - Transferência de massa por tempo.

Inicialmente, analisando a Figura 5.2, infere-se que o ensaio com a bentonita modificada acima da c.m.c apresentou uma maior troca de massa frente as demais, como também que a bentonita original foi a argila que menos trocou massa com o solvente n-parafina. Sobretudo, analisando apenas os coeficientes angulares, percebe-se que houve um ligeiro aumento nos seus valores à medida que foi aumentando a concentração do tensoativo CTAB na modificação superficial da argila. Este aumento no coeficiente angular caracteriza uma maior inclinação na reta, e conseqüentemente um menor ângulo de contato entre a argila e o líquido, caracterizando uma maior afinidade das argilas modificadas frente a argila original quando inseridas em meio orgânico, mais especificamente, em n-parafina.

Fazendo uma análise comparativa da molhabilidade da bentonita modificada acima da c.m.c, que apresentou um maior coeficiente angular, comparada com a bentonita original, que apresentou o menor grau de molhabilidade, percebe-se que houve um aumento de 25% na molhabilidade da bentonita modificada acima da c.m.c.

Os valores obtidos para os ângulos de avanço com o auxílio do comando solver do Excel 2010 estão representados na Tabela 5.2, mostrada a seguir:

Tabela 5.2 - Ângulo de avanço das bentonitas em estudo

	Ângulo de avanço
Bentonita original	48,5°
Bentonita modificada abaixo da c.m.c	47,5°
Bentonita modificada na c.m.c	46,0°
Bentonita modificada acima da c.m.c	39,6°

Analisando a Tabela 5.2, percebe-se que o objetivo de aumentar a afinidade da argila na fase óleo (n-parafina) foi alcançado. Percebe-se também que houve uma diminuição de aproximadamente 9° no ângulo de avanço da bentonita modificada com o tensoativo Brometo de Hexadecil Trimetilamônio acima da sua c.m.c., caracterizando esta bentonita como a de maior eficiência de solubilização no solvente n-parafina.

5.3 – Resultados preliminares

Inicialmente os ensaios reológicos foram realizados utilizando a bentonita original, mas, ficou evidente no decorrer do trabalho que a mesma não apresentava uma boa relação com o fluido base óleo, visto que, em pouco tempo, a baritina presente no fluido começava a sedimentar. Com isso, foi decidido realizar a modificação superficial da bentonita, com o intuito de realizar uma comparação inicial tanto no decorrer dos experimentos, como também nos resultados reológicos.

Os ensaios foram realizados em duplicata para obter uma relação mais confiável dos resultados, e, foram inseridos na forma de média aritmética na Tabela 5.3 para a realização de

um comparativo entre os valores obtidos para as variáveis de resposta: viscosidades plástica e aparente, tixotropia e limite de escoamento.

Tabela 5.3 - Resultado comparativo para os ensaios reológicos utilizando bentonita original e bentonita modificada (Temperatura: 25°C; Concentração de viscosificante: 2%).

	Viscosidade Plástica (cP)	Viscosidade Aparente (cP)	Tixotropia (Pa/s)	Limite de Escoamento (Pa)
Fluido com bentonita original	16,13	16,45	356	0,4120
Fluido com bentonita modificada acima da c.m.c	20,79	21,45	525	0,5895

Percebeu-se que os valores obtidos para todas as variáveis reológicas de resposta referente ao fluido com bentonita modificada foram maiores do que os resultados obtidos para o fluido com bentonita original. Como também que no decorrer dos experimentos a bentonita modificada devido a maior solubilidade na fase óleo, forneceu uma maior estabilidade ao fluido, fazendo com que a sedimentação da baritina tenha sido cessada.

Portanto, a partir das análises comparativas, decidiu-se continuar a pesquisa e realizar um estudo mais aprofundado, utilizando o software STATISTICA 10 para realizar uma análise estatística da reologia do fluido viscosificado com a bentonita modificada em três diferentes concentrações, 30% abaixo da c.m.c, na c.m.c e 30 % acima da c.m.c.

5.4 - Resultados reológicos obtidas pelo reômetro HAAKE MARS

Conforme foi explicitado nos materiais e métodos, as variáveis de resposta, viscosidades plástica e aparente, tixotropia e limite de escoamento foram obtidas a partir do reômetro HAAKER MARS, e plotadas na Tabela 5.4 para melhor visualização

Tabela 5.4 - Valores reológicos obtidos para o planejamento experimental.

Concentração de CTAB na modificação superficial da bentonita	Concentração de viscosificante (%)	Temperatura (°C)	Viscosidade plástica (cP)	Limite de Escoamento (Pa)	Viscosidade Aparente a 300 rpm (cP)	Tixotropia (Pa/s)
30% acima da c.m.c.	2,00%	25	20,79	0,5895	21,45	271,085
30% acima da c.m.c.	1,00%	25	17,17	0,3808	17,96	347,05
30% abaixo da c.m.c.	2,00%	25	20,19	0,6282	21,015	501,4
30% abaixo da c.m.c.	1,00%	25	17,29	0,3057	18,075	209,25
Na c.m.c.	1,5%	45	9,944	0,3496	10,78	609
Na c.m.c.	1,5%	45	10,71	0,3601	11,22	635,4
Na c.m.c.	1,5%	45	8,273	0,3923	10,27	659,7
30% acima da c.m.c.	2,00%	65	7,5556	0,2432	10,08	674,2
30% acima da c.m.c.	1,00%	65	6,937	0,2725	7,589	731,3
30% abaixo da c.m.c.	2,00%	65	6,937	0,2775	8,85	703,5
30% abaixo da c.m.c.	1,00%	65	7,556	0,2432	8,224	723,5

Analisando apenas a Tabela 5.4, pode-se inferir algumas informações dos resultados das variáveis de resposta, viscosidades plástica e aparente, tixotropia e limite de escoamento.

Com relação as viscosidades, percebe-se que há uma diminuição com o aumento das concentrações e viscosificantes com o aumento da temperatura, evidenciando um comportamento inversamente proporcional, como também, percebe-se que para uma mesma temperatura, quanto maior a concentração de viscosificante maiores os valores das viscosidades.

Com relação a tixotropia, observa-se que a temperatura exerce uma influência diretamente proporcional e que no geral a concentração de viscosificante também exerce influencia diretamente proporcional.

Já para o limite de escoamento, percebe-se que o fator com maior influência é a concentração de viscosificante, e que este influencia diretamente na variável de resposta. E que a temperatura é inversamente proporcional a variável de resposta, ou seja, em maiores temperaturas foram obtidos menores valores de limite de escoamento.

As três primeiras colunas da Tabela 5.4, referentes a concentração de CTAB na modificação da bentonita, concentração de viscosificante e temperatura tiveram seus valores codificados para serem inseridos no STATISTICA 10 e estudadas as suas influências nas respostas obtidas de forma estatística. Os valores 30% acima da c.m.c, 2% e 65 °C, foram codificados em +1; os valores na c.m.c, 1,5% e 45 °C foram codificados em 0; e os valores 30% abaixo da c.m.c, 1% e 25 °C, foram codificados em -1. Assim foi desenvolvido uma nova tabela, referente ao planejamento experimental para ser inserida no STATISTICA 10.

Tabela 5.5 - Tabela reconfigurada de forma a ser inserida no STATISTICA 10

Bentonita modificada com CTAB	Concentração de viscosificante	Temperatura (°C)	Viscosidade plástica (cP)	Limite de Escoamento (Pa)	Viscosidade Aparente a 300 rpm (cP)	Tixotropia (Pa/s)
30% acima da c.m.c.	2,00%	25	20,165	0,2711	21,45	501,75
30% acima da c.m.c.	1,00%	25	17,305	0,2728	17,96	440,2
30% abaixo da c.m.c.	2,00%	25	19,805	0,26005	21,015	501,4
30% abaixo da c.m.c.	1,00%	25	17,71	0,25335	18,075	416,3
Na c.m.c.	1,5%	45	9,944	0,3496	10,78	609
Na c.m.c.	1,5%	45	10,53	0,36085	11,22	635,4
Na c.m.c.	1,5%	45	10,68	0,3923	11,7	659,7
30% acima da c.m.c.	2,00%	65	8,79	0,5391	10,08	674,2
30% acima da c.m.c.	1,00%	65	8,187	0,5129	9,325	731,3
30% abaixo da c.m.c.	2,00%	65	8,762	0,5427	10,24	662,2
30% abaixo da c.m.c.	1,00%	65	8,139	0,5033	9,404	723,5

5.5 - Análise dos efeitos das variáveis de controle

Para análise da influência dos parâmetros nas variáveis de resposta foi utilizado, com o auxílio do STATISTICA 10.0, o diagrama de Pareto. Nestes gráficos, consideram-se significativos estatisticamente, os efeitos com p-valores superiores a 0,05. Já a tendência do comportamento da variável no processo é indicada através dos sinais dos efeitos estimados, positivo e negativo representando respectivamente, diretamente e inversamente proporcional à resposta.

5.5.1 - Análise dos efeitos das variáveis de controle nas viscosidades plástica e aparente

Analisando o diagrama de Pareto para a viscosidade plástica, Figura 5.3, e para viscosidade aparente, Figura 5.4, verifica-se que as concentração de viscosificante e a concentração de CTAB na modificação superficial da bentonita não possuem efeitos significativos quando comparados com a temperatura. Neste caso, a temperatura foi a única variável de controle com efeito significativo para os valores de viscosidade. Com isso, infere-se que o efeito do aumento da viscosidade que naturalmente ocorre quando aumentado-se a concentração de viscosificante, devido ao comportamento diretamente proporcional, não é suficientemente alto para transforma-lo em significativo. Percebe-se também, a partir do sinal negativo que a temperatura apresenta comportamento inversamente proporcional às viscosidades do fluido.

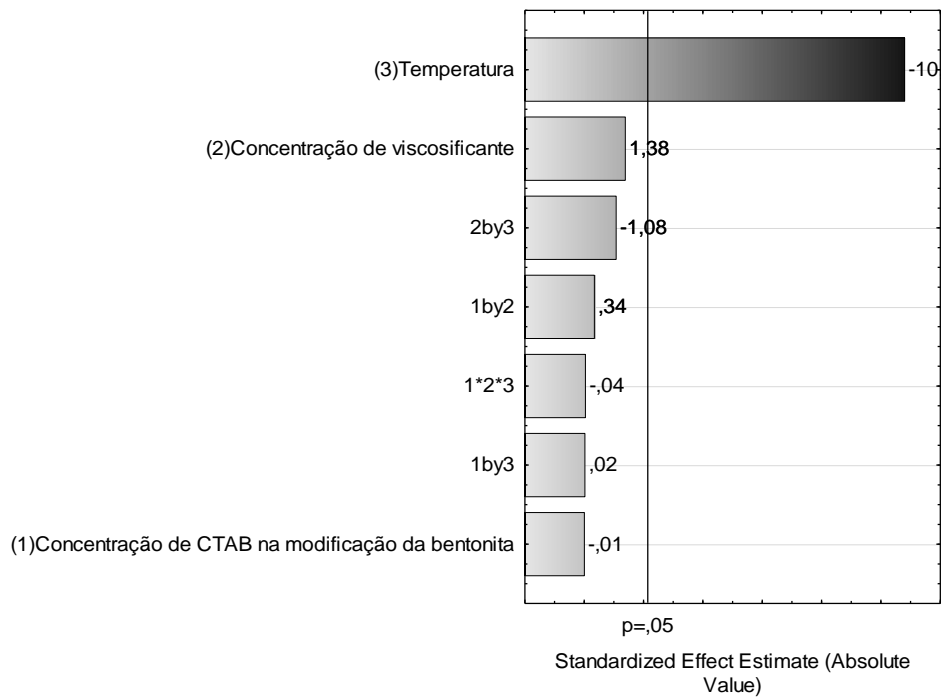


Figura 5.3 - Diagrama de Pareto para a viscosidade plástica. Fonte: Autor

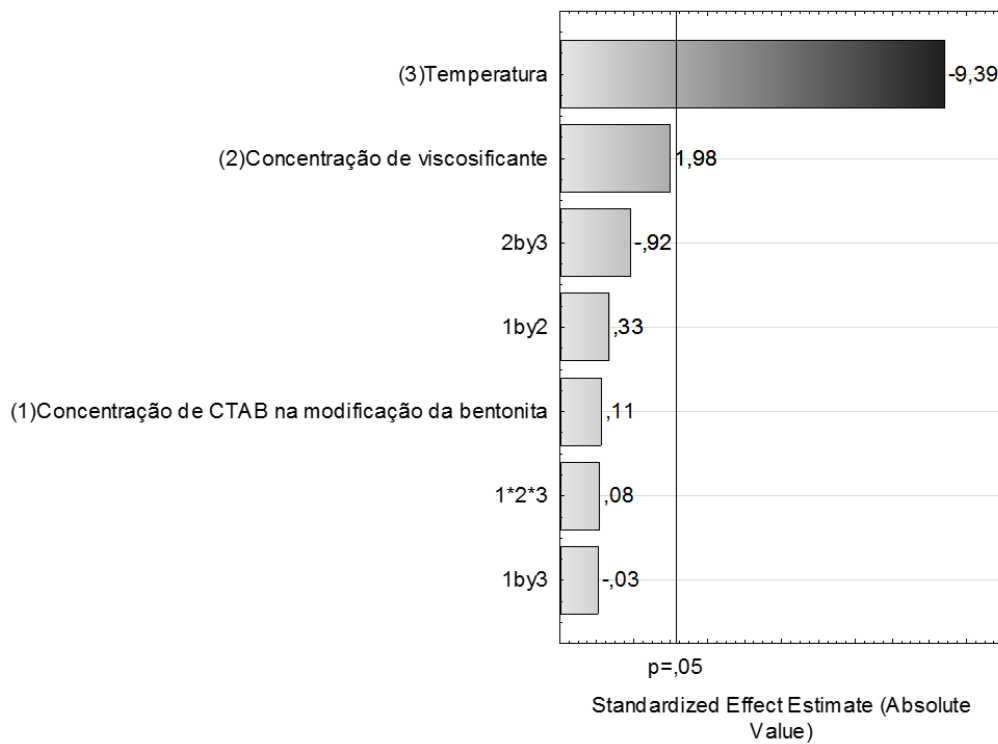


Figura 5.4 - Diagrama de Pareto para a viscosidade aparente. Fonte: Autor

5.4.2 - Análise dos efeitos das variáveis de controle na tixotropia

Com relação a tixotropia, infere-se do diagrama de Pareto, que novamente a temperatura foi o fator de maior significância, mas que a concentração de viscosificante também afeta significativamente o comportamento da variável de resposta tixotropia. Percebe-se também que ambas, temperatura e concentração de viscosificante são diretamente proporcionais a tixotropia. Logo, se deseja-se aumentar a área tixotrópica deve-se aumentar a temperatura e/ou a concentração de viscosificante.

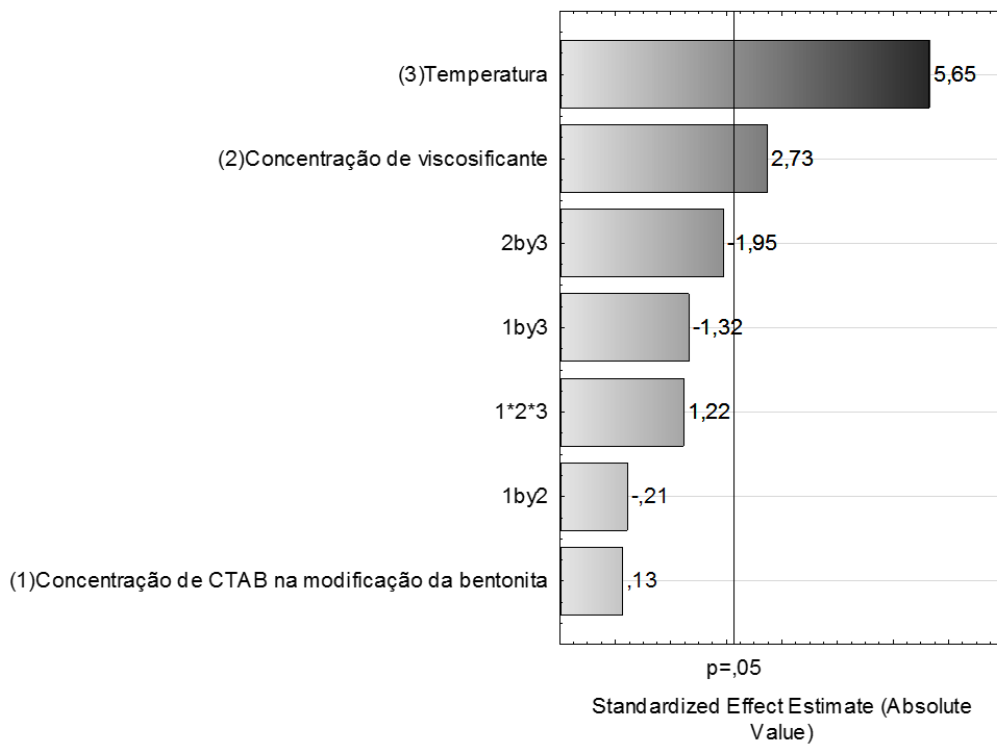


Figura 5.5 - Diagrama de pareto para a tixotropia. Fonte: autor

5.4.3 - Análise dos efeitos das variáveis de controle no limite de escoamento

Por fim, analisando o diagrama de Pareto para o limite de escoamento, infere-se que a concentração de viscosificante e a interação entre a concentração de viscosificante com a temperatura são as variáveis de controle que apresentam significância estatística. Através do diagrama, observa-se também que a concentração de viscosificante sozinha é diretamente proporcional ao limite de escoamento e que quando combinada com a temperatura o comportamento passa a ser inversamente proporcional. Portanto, para obter um aumento no valor de limite de escoamento é necessário trabalhar com valores de concentração de viscosificante mais elevados e em baixas temperaturas.

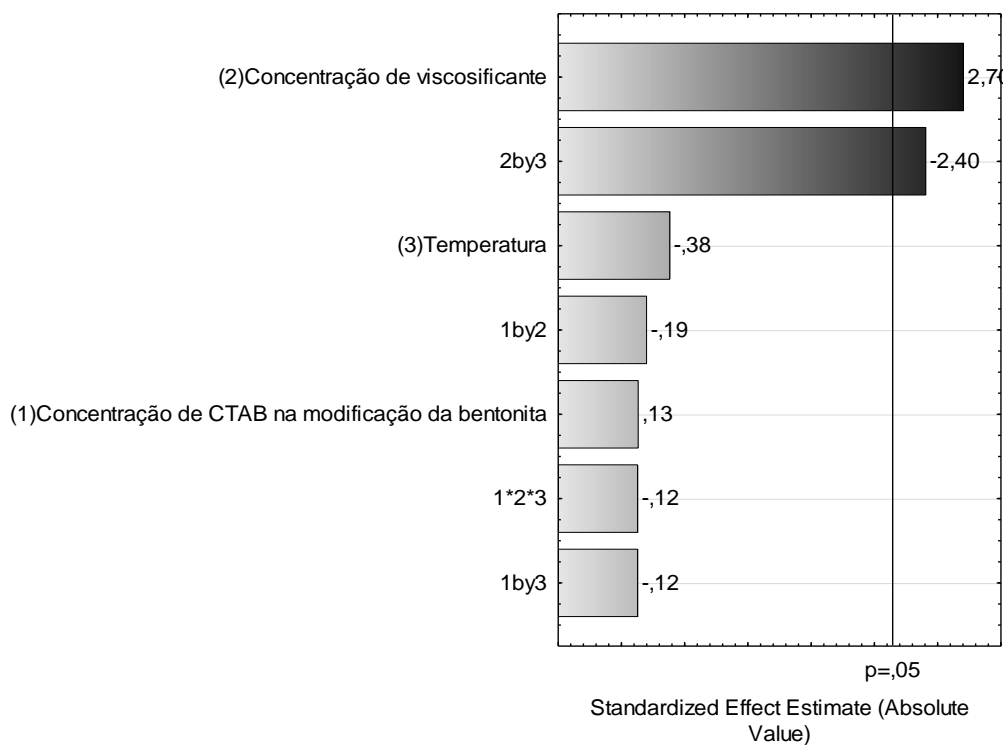


Figura 5.6 - Diagrama de Pareto para o limite de escoamento. Fonte: Autor

5.6 - Análise de regressão

Sabendo-se, a partir dos diagramas de Pareto, quais foram as variáveis significativas estatisticamente, foram ajustadas duas equações características, modelos, para cada variável de resposta em função das variáveis de controle. Uma equação com todos os parâmetros e outra apenas com os parâmetros que foram considerados significativos estatisticamente com o intervalo de confiança de 95%.

Equações modelo para a Viscosidade Plástica (V_p):

$$V_p = 12,40 - 0,01C_s + 0,70C_v - 5,44T + 0,17C_sC_v + 0,01C_sT - 0,54C_vT - 0,02C_sC_vT \quad (11)$$

Simplificando a equação apenas com os parâmetros significativos estatisticamente:

$$V_p = 12,40 - 5,44T \quad (12)$$

Equações modelo para a Viscosidade Aparente (V_a):

$$V_a = 13,42 + 0,06C_s + 1,10C_v - 5,20T + 0,18C_sC_v - 0,02C_sT - 0,51C_vT - 0,04C_sC_vT \quad (13)$$

Simplificando a equação apenas com os parâmetros significativos estatisticamente:

$$V_a = 13,42 - 5,20T \quad (14)$$

Equações modelo para a Tixotropia (H):

$$H = 554,80 + 3,03C_s + 65,21C_v + 134,98T - 5,10C_sC_v - 31,51C_sT - 46,50C_vT + 0,04C_sC_vT \quad (15)$$

Simplificando a equação apenas com os parâmetros significativos estatisticamente:

$$H = 554,80 + 65,21C_v + 134,98T \quad (16)$$

Equações modelo para o limite de escoamento (τ_l):

$$\tau_l = 0,39 + 0,01C_s + 0,08C_v - 0,01T - 0,01C_sC_v - 0,01C_sT - 0,07C_vT - 0,01C_sC_vT \quad (17)$$

Simplificando a equação apenas com os parâmetros significativos estatisticamente:

$$\tau_l = 0,39 + 0,08C_v - 0,07C_vT \quad (18)$$

Estas equações, obtidas através do STATISTICA 10, podem ser utilizadas para descobrir valores aproximados das variáveis de resposta, inserindo valores das variáveis de controle, dentro dos limites estudados neste trabalho, com um elevado grau de confiabilidade.

5.7 - Superfícies de resposta

O estudo da influência dos principais parâmetros sobre a reologia também pode ser realizado por meio da análise das superfícies de resposta com três variáveis. As superfícies de resposta fornecem informações visuais interessantes sobre o comportamento geral das variáveis de resposta frente a duas variáveis de controle escolhidas para compor o diagrama.

Para o estudo das variáveis de resposta, foram fixados no diagrama de superfície dois vértices, temperatura e concentração de viscosificante, variando o último vértice com as variáveis de respostas, parâmetros reológicos, viscosidade plástica e aparente, tixotropia e limite de escoamento no STATISTICA 10.

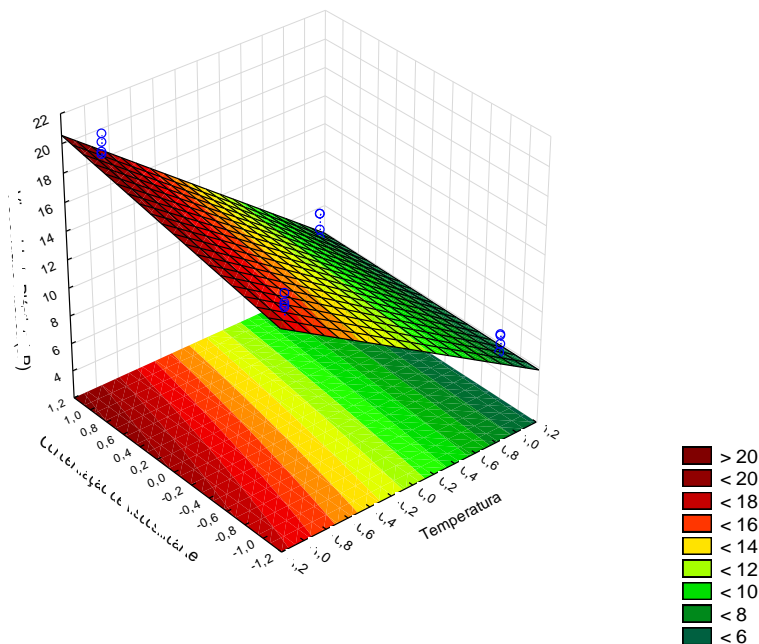
A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamento fatoriais que vem sendo usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. É constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias e têm como objetivo atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais

obtidos a partir de planejamento fatorial. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais profunda, (BARROS NETO, 2002).

5.5.1 - Superfícies de resposta das viscosidades plásticas e aparente

A partir das legendas dos gráficos (Figura 5.7), percebe-se que quanto mais puxado para o vinho maior os valores das viscosidades plástica e aparente. Com isso, a superfície de resposta evidencia a diminuição significativa da viscosidade plástica e aparente com o aumento da temperatura. Havendo também um aumento suave na concentração das viscosidades, quando analisada juntamente ao eixo da concentração de bentonita organofílica.

Infere-se também que para obter maiores valores de viscosidades é necessário trabalhar com as menores temperaturas e com as maiores concentrações de viscosificante possíveis.



(a)

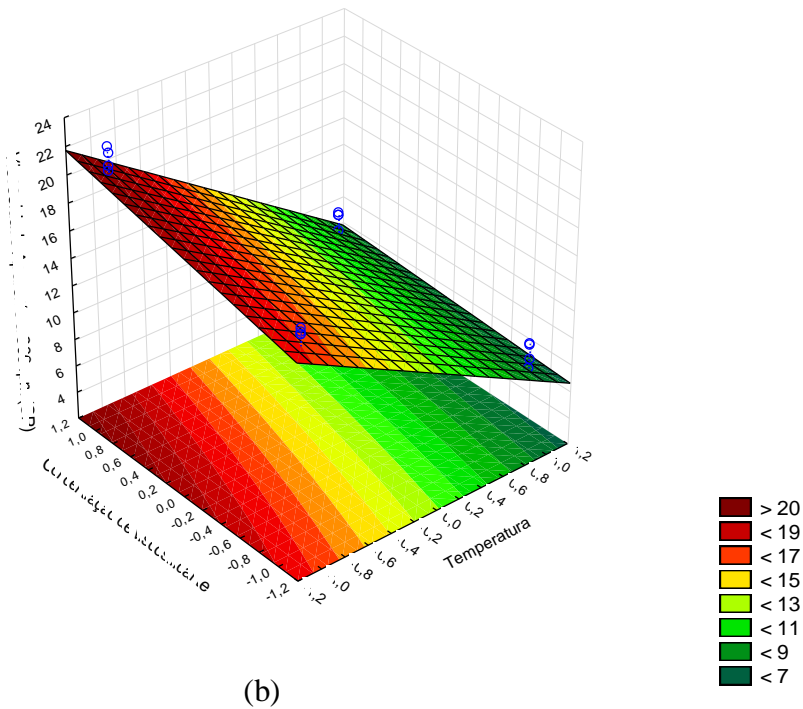


Figura 5.7 - Superfície de resposta para viscosidades plástica (a) e aparente (b)

5.5.2 - Superfícies de resposta da tixotropia

O gráfico de superfície de resposta para a variável de resposta tixotropia mostra claramente a influência diretamente proporcional da temperatura e da concentração de viscosificante, já observada pelo diagrama de Pareto (Figura 5.8).

Portanto, havendo uma necessidade de se trabalhar com altos valores de tixotropia é necessário elevar os valores de temperatura e concentração de viscosificante.

Outra importante informação que se infere por este gráfico é o efeito linear que estas variáveis de controle têm frente a variável de resposta, como já foi evidenciado na equação 12 e 13 da análise de regressão.

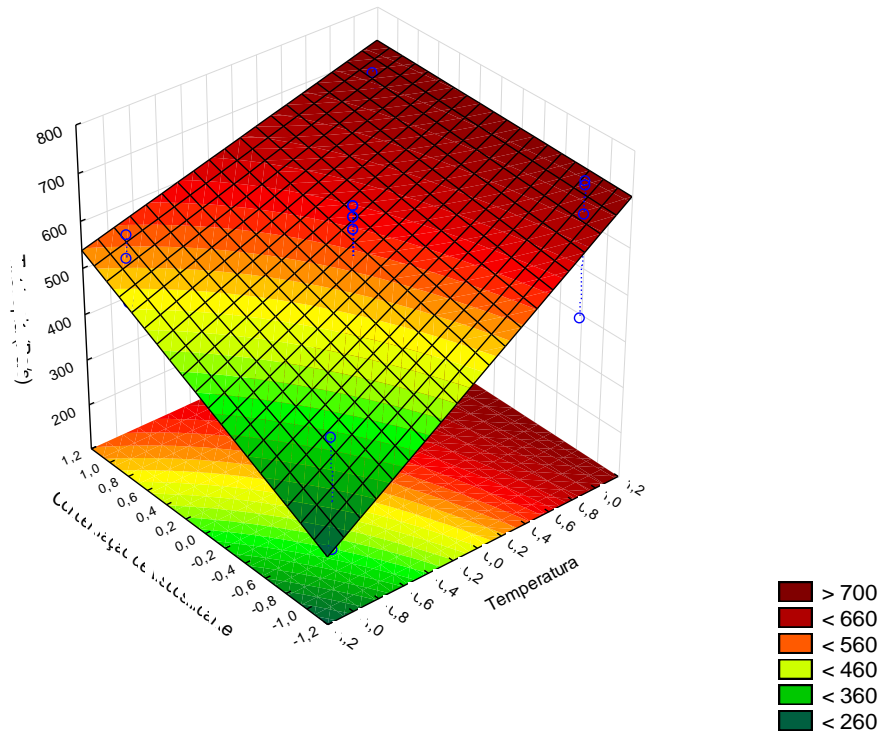


Figura 5.8 - Superfície de resposta para a tixotropia

5.5.3 - Superfícies de resposta do limite de escoamento

Com relação ao limite de escoamento, o gráfico de superfície de resposta fornece uma combinação interessante. Como foi visto no diagrama de Pareto, e na equação por análise de regressão, as variáveis de controle significativas estatisticamente são concentração de viscosificante e temperatura, porém já foi evidenciado que a primeira exerce influência de forma diretamente proporcional e a segunda inversamente proporcional.

Este comportamento descrito no parágrafo anterior é comprovado quando deseja-se obter o maior valor possível para a variável de resposta, limite de escoamento, no qual será obtido ao se combinar o maior valor de concentração de viscosificante com o menor valor de temperatura, conforme apresentado na Figura 5.9.

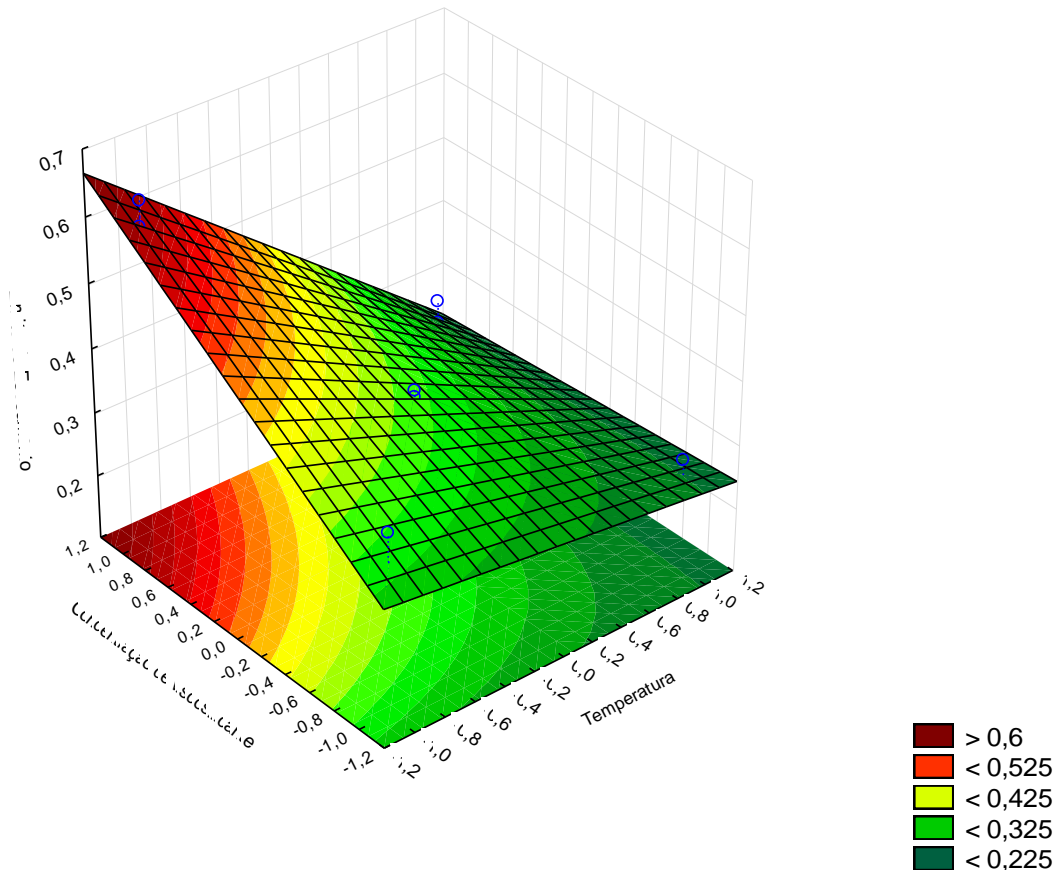


Figura 5.9 - Superfície de resposta para o limite de escoamento

5.7 - Validação dos modelos

Uma das informações mais importantes obtidas em análises estatísticas é se os valores das variáveis de respostas apresentam algum padrão e se podem ser reproduzidos. Lembrando que estas informações só podem ser dadas para os limites de estudo referente às variáveis de controle. Com isso, foi construído um diagrama com valores preditos e observados para se realiza uma comparação, como também através de um cálculo a partir de uma tabela de análise de variância (ANOVA), pode-se dizer, se os modelos de equações obtidos realmente são preditivos e significativos.

Em relação a tabela ANOVA, para se chegar a uma conclusão, busca-se através do STATISTICA 10, os valores da soma quadrática (SQ), dos graus de liberdade (GL), tanto da regressão (soma das influências de todos os parâmetros) como dos resíduos (valor do erro)

para calcular o valor da média quadrática e por fim determinar a função F calculada (Fcal). Caso o valor do Fcal seja maior do que 5, pode-se afirmar que a função modelo obtida na análise de regressão é preditivo e significativo, podendo então ser utilizado para prever valores dentro dos limites estudados para as variáveis de controle. Caso o valor de Fcal seja menor do que 5, deve-se buscar na tabela de distribuição F de Fisher-Snedecor, que é uma distribuição de probabilidade contínua, o valor referente a combinação dos graus de liberdade para se calcular a probabilidade do Fcal ser preditivo. Se o valor for menor do que 1 pode-se afirmar que o modelo é preditivo e significativo.

As equações 16 e 17, referem-se as formas de calcular a MQ e o Fcal.

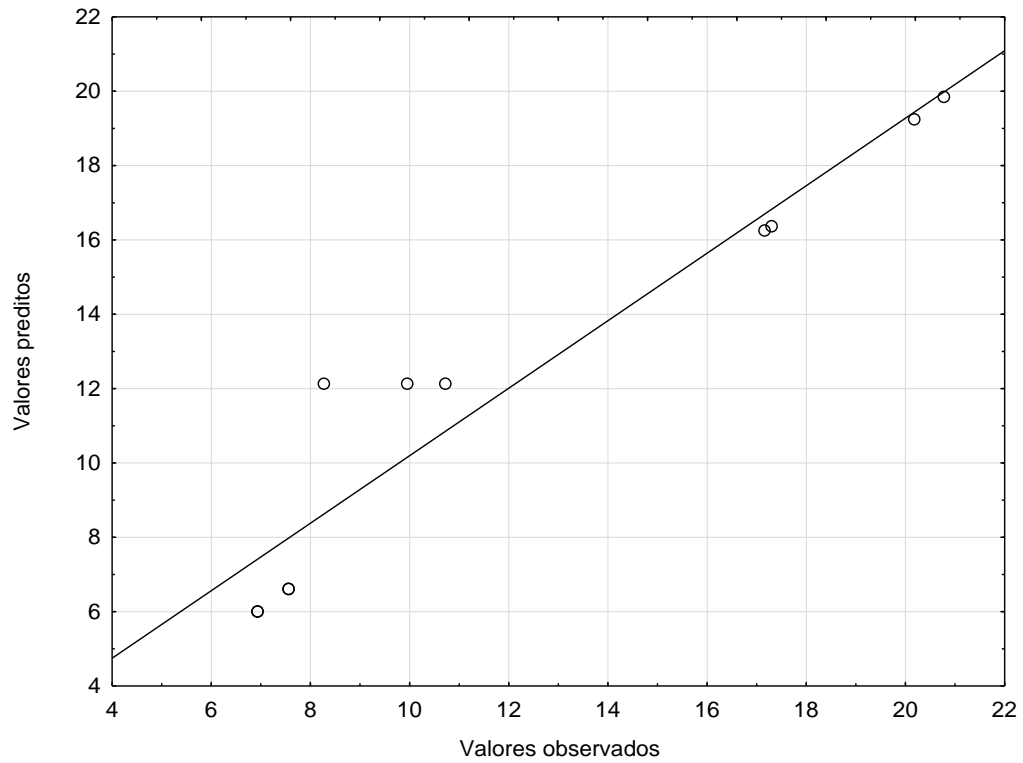
$$MQ = \frac{SQ}{GL} \quad (19)$$

E

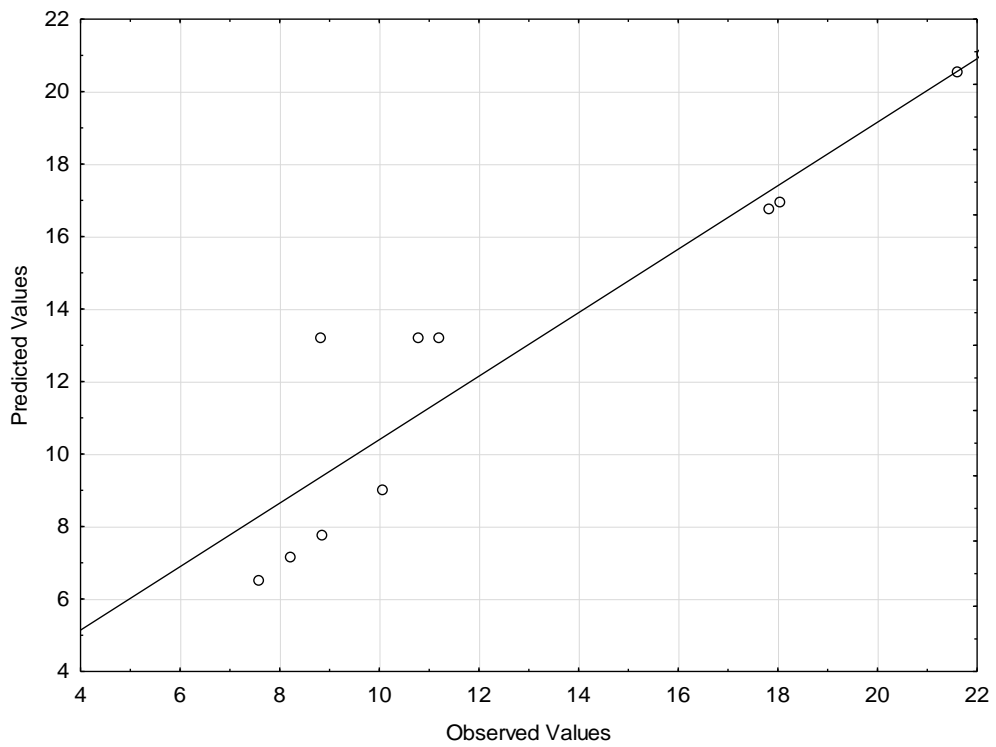
$$Fcal = \frac{MQ_{regressão}}{MQ_{resíduo}} \quad (20)$$

5.7.1 - Validação do modelo para as viscosidades plástica e aparente

Segue a Figura 5.10, referente aos valores preditos versus valores observados para as viscosidades plástica e aparente, no qual pode ser percebido que para ambos os casos, em sua maioria dos valores obtidos nas análises experimentais estão bastante próximo da linha referente aos valores preditos. Pode ser inferido também que os pontos centrais foram os que mais destoaram dos demais, exatamente os pontos referentes a concentração de CTAB na modificação superficial da bentonita na c.m.c.



(a)



(b)

Figura 5.8 - Diagrama de valores preditos versus valores observados para as viscosidades plástica (a) e aparente (b)

Com relação a tabela ANOVA, para concluir se os modelos encontrados realmente são preditivos e significativos para a faixa de estudo, seguem os resultados abaixo:

Tabela 5.6 - Relação ANOVA para a viscosidade plástica.

Fonte	SQ	GL	MQ	Fcal
Regressão	487,16	7	69,59	17,10
Resíduo	56,98	14	4,07	

Tabela 5.7 - Relação ANOVA para a viscosidade aparente.

Fonte	SQ	GL	MQ	Fcal
Regressão	456,78	7	65,25	13,31
Resíduo	68,62	14	4,90	

Como pode ser visto, em ambos os casos, o valor para o $F_{cal} > 5$, caracterizando que os modelos encontrados na análise regressão são preditivos e significativos para a faixa de estudo deste trabalho.

5.6.2 - Validação do modelo para a tixotropia

Segue a Figura 5.11, referente aos valores preditos versus valores observados para as tixotropia. É observado e que no geral os valores se enquadram bem na linha de tendência dos valores preditos.

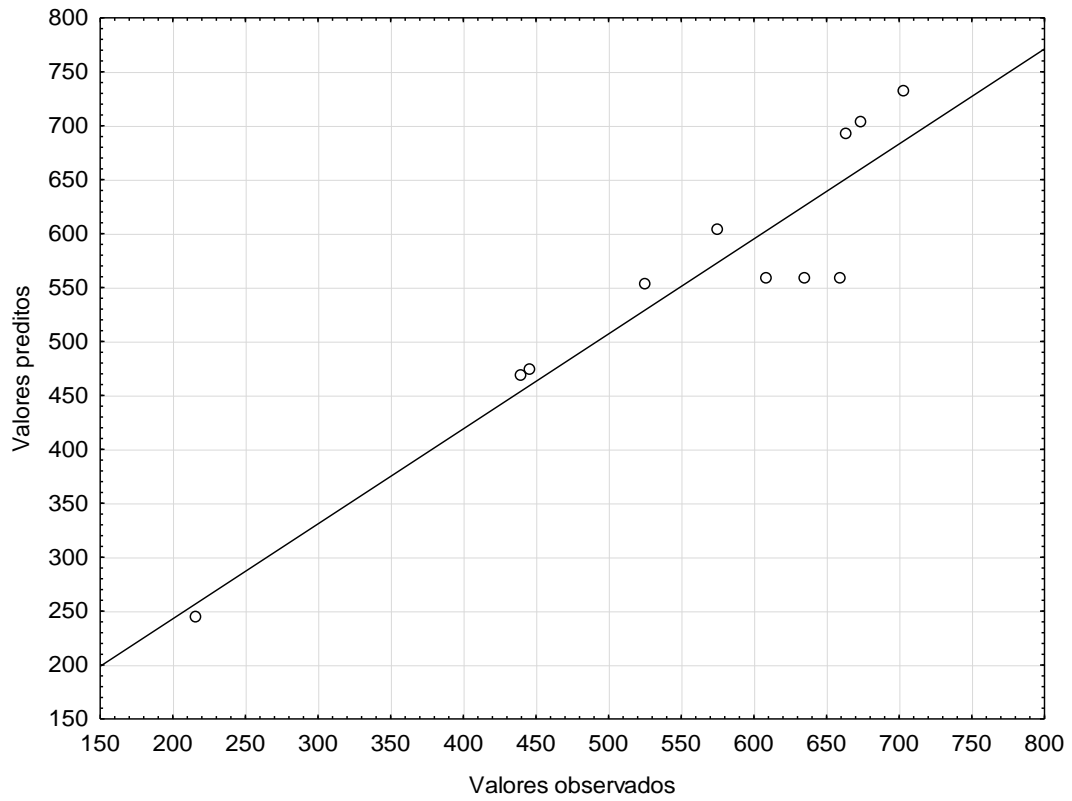


Figura 5.9 - Diagrama de valores preditos versus valores observados para a tixotropia.

Com relação à Tabela ANOVA, para concluir se os modelos encontrados realmente são preditivos e significativos para a faixa de estudo, seguem os resultados abaixo (Tabela 5.8):

Tabela 5.8 - Relação ANOVA para a tixotropia

Fonte	SQ	GL	MQ	Fcal
Regressão	424282,61	7	60611,80	6,63
Resíduo	127955,41	14	9139,67	

Novamente o valor para o $F_{cal} > 5$, caracterizando que o modelo encontrado na análise de regressão é preditivo e significativo para a faixa de estudo deste trabalho.

5.6.3 - Validação do modelo para o limite de escoamento

Para o limite de escoamento, a Figura 5.12, referente aos valores preditos versus valores observados, mostra que apenas um ponto se afastou da linha de tendência dos valores preditos, caracterizando de antemão a compatibilidade dos resultados encontrados com o modelo de equação obtido na análise de regressão.

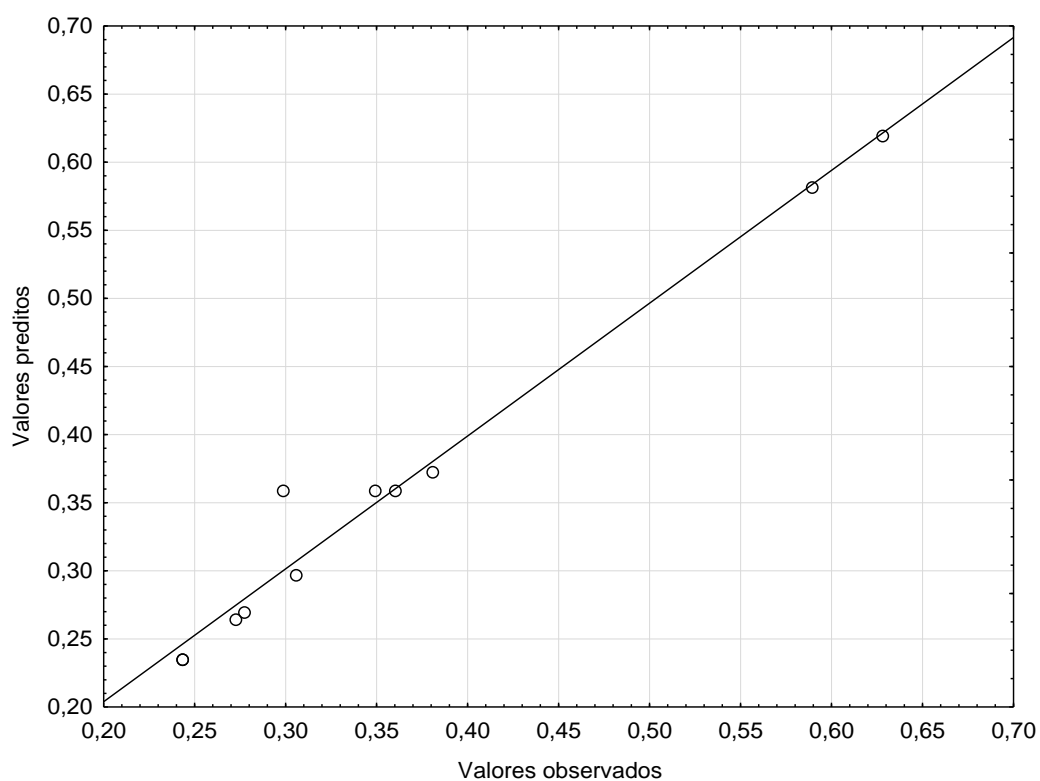


Figura 5.10 - Diagrama de valores preditos versus valores observados para o limite de escoamento.

Para assegurar essa compatibilidade, realizou-se também o teste da ANOVA, conforme Tabela 5.9 a seguir:

Tabela 5.9 - Relação ANOVA para o limite de escoamento

Fonte	SQ	GL	MQ	Fcal
Regressão	0,187	7	0,0267	5,0377
Resíduo	0,074	14	0,0053	

Por fim, conforme pode ser observado, novamente, o valor para o $F_{cal} > 5$, caracterizando que o modelo encontrado na análise de regressão referente ao limite de escoamento é preditivo e significativo com relação a faixa de estudo deste trabalho.

CAPÍTULO 6
CONCLUSÕES

6. Conclusões

A eficácia da modificação superficial da bentonita pôde ser comprovada através da análise dos filtrados, da análise de molhabilidade, como também pelo teste reológico inicial, no qual mostraram que o método utilizado promoveu a agregação do tensoativo à superfície da argila.

Porém, quando esta modificação é analisada estatisticamente através do planejamento experimental, percebe-se que devido à grande influência exercida pela temperatura a porcentagem de concentração do tensoativo CTAB na modificação não influenciou significativamente nos resultados, concluindo, portanto, que pode ser utilizada a modificação em qualquer concentração das estudadas.

A ação viscosificante da argila foi constatada e apresentou valores compatíveis com o intervalo de concentração estudado. Portanto, o processo de modificação superficial da bentonita promoveu um agente viscosificante adequado para fluidos à base de óleo.

Foi inferido que maiores valores de viscosidade foram alcançados utilizando-se menores temperaturas e maiores concentrações de viscosificante.

Verificou-se que com relação ao limite de escoamento, a concentração de viscosificante e a combinação de temperatura e concentração de viscosificante apresentaram efeitos significativos. E que uma interação de altas concentrações de viscosificante e de baixas temperaturas fornece maiores valores para o limite de escoamento.

Foi observado também que o grau tixotrópico aumentou significativamente com a temperatura e com a concentração de viscosificante.

As análises estatísticas do planejamento experimental permitiram uma avaliação bastante abrangente do efeito das diferentes combinações dos parâmetros nas respostas obtidas, bem como das variáveis mais influentes para o sistema, mostrando-se ser uma ferramenta de extrema importância. As superfícies de resposta possibilitam que se inspecionem pontos de máxima eficiência para diferentes interações e que se observem as tendências de variações de cada parâmetro estudado.

Com o auxílio do software STATISTICA 10 pode ser desenvolvido um modelo de equação para os limites das variáveis de controle estudados, possibilitando reprodução de novos pontos dentro dessa faixa de forma preditiva e significativa.

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

Referências bibliográficas

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Glossary of drilling fluid and associated terms**, 2^o edição, Bulletin D 11, 1979.

ARAÚJO, S.S., ANDRADE, D.L.A.C.S., CARVALHO, L.H., GOMES, A.S., SILVA, S.M.L., 2005. **Quais são os efeitos da velocidade de processamento sobre as propriedades mecânicas de formulações PP/bentonita**. *Plástico Industrial*, pp. 104–116.

BARROS NETO, E.L. **Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem**. Dissertação de Mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 1996.

BEALL, G.W., GOSS, M., 2004. **Self-assembly of organic molecules on montmorillonite**. *Appl. Clay Sci.* 27, 179–186.

BENNA, M., KBIR-ARIGUIB, N., MAGNIN, A., BERGAYA, F., 1999. **Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite dispersions**. *J. Colloid Interface Sci.* 218, 442–455.

BENNA, M., KBIR-ARIGUIB, N., CLINARD, C., BERGAYA, F., 2001. **Card-house microstructure of purified Na–montmorillonite gels evidenced by filtration properties at different pH**. *Prog. Colloid Polym. Sci.* *in press*.

BERGAYA, F., LAGALY, G., 2001. **Surface modifications of clay minerals**. *Appl. Clay Sci.* 19, 1–3.

BRADLEY, W.F., 1945. **Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids**. *J. Am. Chem. Soc.* 67, 975–981.

BORS, J., 1990. **Sorption of radioiodide in organo-clays and soils**. *Radiochim. Acta* 51, 139–143.

CAENN, RYEN; CHILLINGAR, GEORGE V. **Drilling Fluids : State of the Art.. Journal of Petroleum Science and Engineering**. USA: Westport technology Center; bCivil engineering department, University of Southern California. June 1995.

CAENN, RYEN; DARLEY H. C. H, **Fluidos de perfuração e completção**. Elsevier, Rio de Janeiro, 2014.

COELHO, A. C. V.; Souza Santos, P.; Souza Santos, H.; *Química Nova*, 2007, 30, 1282.

DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.

DUARTE, RICARDO G. **Avaliação da Interação Folhelho-Fluido de Perfuração para Estudos de Estabilidade de Poços**. Junho 2004. 123 pg. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2004.

FÉLIX, T. F., VIDAL, E. L. F., GARCIA, R. B., COSTA, M., GIRÃO, J. H. S., PEREIRA, H. **Desenvolvimento de fluidos de perfuração à base de água com alta capacidade de inibição e alta lubrificidade**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de química, Natal, Outubro de 2007.

FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; DA COSTA, D. L.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A.; DE MELO, T. J. A.; TEIXEIRA NETO, E.; Livro de Resumos Rio Oil & Gas 2008 Expo and Conference , Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

GIESEKING, J.E., 1939. **The mechanism of cation exchange in the montmorillonite–beidellite–nontronite type of clay minerals**. *Soil Sci.* 47, 1–14.

HUNTER, R. J. **Introduction to Modern Colloid Science**. Oxford University Press, New York. 1992.

JORDAN, J.W., HOOK, B.J., FINLAYSON, C.M., 1950. **Organophilic bentonites II. Organic liquid gels.** J. Phys. Colloid Chem. 54, 1196–1208.

LAGALY, G., 1984. **Clay–organic interactions.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 311, 315–332.

LAGALY, G., 1999. **Introduction: from clay mineral–polymer interactions to clay mineral–polymer nanocomposites.** Appl. Clay Sci. 15, 1–9.

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

LUZ A. P., RIBEIRO S., PANDOLFELLI V. C. **Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários.** Cerâmica. 54, 174-183, 2008.

MACHADO, J.C.V., **Reologia e escoamento de fluidos,** Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MEDEIROS, R. C. A.; AMORIM, L. V.; SANTANA, L. N. L. **Avaliação de aditivos lubrificantes em fluidos aquosos para perfuração de poços de petróleo.** Artigo científico. Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Paraíba 2008.

MARKARIAN, J., 2005. **Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites.** Plast. Addit. Compound. 18–25 (November/December).

MERINSKA, D., MALAC, Z., POSPISIL, M., WEISS, Z., CHMIELOVA, M., CAPKOVA, P., SIMONIK, J., 2002. **Polymer/clay nanocomposites on MMT/ODTA intercalates.** Comp. Interf. 9, 529–540.

OGEDA T. L., **Ângulo de contato.** Universidade de São Paulo. 2008

PAIVA, L. B., **Organoclays: Properties, preparation and applications,** Applied Clay Science 42 (2008) 8–24.

PEREIRA, E., **O uso de inibidores de Argilas como soluções de Problemas em Sondagens**. Disponível em: www.systemmud.com.br. Acesso em: 15 de junho, 2013.

ROCHA, L. L. V. **Modelagem do reinício do escoamento de um fluido de perfuração tixotrópico**. Dissertação de Mestrado, 2010.

ROSA, F., SILVA, A. L. C. **Tensoativos: conceitos gerais e suas aplicações em tintas**. Artigo técnico Oxiteno, 2003.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MACIEL, M. A. M., **Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial**. Universidade Rural, Rio Janeiro, v. 26, n.1-2, p. 45-66, 2007.

SANTANNA, V. C., **Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível**. 2003. p25. Tese (Doutorado em Engenharia Química).

SANTOS, P.S., 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, second ed. Edgard Blucher, São Paulo.

SANTOS, J. A. C. M. et al. **Fluidos de perfuração a base óleo vegetal in natura**. In: RIO OIL & GÁS EXPO AND CONFERENCE 2006, RIO DE JANEIRO. Disponível em: http://servicos.capes.gov.br/arquivos/avaliacao/estudos/dados1/2006/23001011/004/2006_004_23001011012P3_Prod_Tec.pdf. Acesso em 02/04/2014.

SCHRAMM, G. **A practical Approach to Rheology and Reometry**. 2ª Ed. Gbreeder HAAKE GmbH, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1988.

SHAW, D. J., **Introdução à Química de Colóides e Superfícies**; Editora Edgard Blucher/Edusp, 1ª Ed., 1975, S.P.

SHIROMA P. H., **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: influência da concentração do NaCl**. São Paulo, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).

SILVA, C. T., **Desenvolvimento de fluidos de perfuração a base de óleos vegetais**. 2003. p2. Monografia apresentada ao Programa de Recursos Humanos ANP – 14. Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.

SILVA, G. C. **Sistema microemulsionado: Caracterização e aplicação na indústria do petróleo**. 2011. p25. Tese (Doutorado em Química). Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

SILVA, P. K. L., **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. 2008. p37. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

SILVERSTEIN, T. P., **Polarity, miscibility and surface tension of liquids**, J. Chem. Edu., 1993, 70, 253.

SOUZA SANTOS, P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2a ed., Edgar Blücher: São Paulo, 1992, vol. 1.

SWARUP, S.; SCHOFF, C. K. **Survey of surfactants in coatings technology**. Progress in Organic Coatings, 23, p. 1- 22. 1993.

TEIXEIRA NETO, E. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. Química Nova, Vol. 32, No. 3, 2009.

Tensiometer for surface and interfacial tension measurement K100. Disponível em: << <http://www.directindustry.com/prod/kruss/product-14849-33037.html> >> Acesso em: 18/08/2015.

THENG, B.K.G., 1974. **The Chemistry of Clay–Organic Reactions**. Adam Hilger, London.

THOMAS, J.E., organizador. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, PE TROBRAS, 2001.

THOMAS, J.E (org). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2a Ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2004. 271 p.

VITAL, G. S. **Seleção de tensoativos e influência de um estabilizante para a otimização de formulações de fluidos de perfuração à base de óleo vegetal**, Monografia de fim de Curso. Natal: UFRN, 2005. 50p.

WINSOR, P. A., **Hidrotody, solubilization, and related emulsification processes**. J. Chem. Trans. Faraday. **Soc**, v44, n. 1, p. 376-398, 1938.

YARIV, S., CROSS, H. (Eds.), 2002. **Organo-clay complexes and interactions**. Marcel Dekker, Inc., New York.