

**UFRRJ INSTITUTO DE TECNOLOGIA CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA QUÍMICA TECNOLOGIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Avaliação dos efeitos de aditivos sólidos na reologia  
de suspensões aquosas de CMC na formulação de  
fluidos de perfuração.**

**VICTOR GABRIEL DE PAULA SAIDE**

**Julho, 2017**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**Avaliação dos efeitos de aditivos sólidos na reologia  
de suspensões aquosas de CMC na formulação de  
fluidos de perfuração.**

**VICTOR GABRIEL DE PAULA SAIDE**

*Sob a Orientação de*  
**Luís Américo Calçada**

*e Co-orientação de*  
**Cláudia Miriam Scheid**

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Ciências** em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ  
Julho de 2017

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

S132a Saide, Victor Gabriel de Paula, 1991-  
Avaliação dos efeitos de aditivos sólidos na reologia de suspensões aquosas de CMC na formulação de fluidos de perfuração. / Victor Gabriel de Paula Saide. - 2017.  
104 f.

Orientador: Luís Américo Calçada. Coorientadora: Cláudia Mirian Scheid. Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA, 2017.

1. Reologia . 2. Fluidos de perfuração. 3. Potencial Zeta. 4. Viscosidade aparente. 5. Fluidos pseudoplásticos. I. Calçada, Luís Américo , 1966-, orient. II. Scheid, Cláudia Mirian , 1967-, coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**VICTOR GABRIEL DE PAULA SAIDE**

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 19/07/2017

---

Luís Américo Calçada, DSc., DEQ/UFRRJ  
(Orientador)

---

Verônica Maria de Araújo Calado, DSc., EQ/UFRRJ

---

Marcelo Sierpe Pedrosa, DSc., DQ/IFRRJ

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

Marthin Luther King

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus e ao Divino mestre Jesus por terem me proporcionado a força necessária para concluir o mestrado; Aos meus pais Antônio Gabriel Saide e Maria do Carmo de Paula Saide por todo apoio, sem eles eu não chegaria até aqui.

Agradeço também ao meu irmão Claudio Gabriel de Paula Saide e a minha cunhada Clara Martins Saide por terem me dado minhas sobrinhas que são como uma inspiração nos momentos difíceis.

Agradeço a minha namorada e companheira Andreza Duarte Memelli Mendonça por toda a força e companheirismo nos momentos difíceis e toda ajuda com este trabalho amo você, minha melhor amiga.

Ao meu orientador professor Dsc. Luís Américo Calçada por ter me dado um projeto no qual eu me identifiquei e aprendi muito, sou muito grato pela confiança depositada em mim e pelos conhecimentos transmitidos.

Agradeço também as minhas estagiarias e amigas Beatriz Rosas e Camila Nascimento, que me ajudaram muito na realização deste trabalho, sem vocês o caminho seria muito mais longo.

Agradeço aos meus amigos companheiros do LEF e da UFRRJ; Mateus Dalbone, Felipe Godoi, Antônio Alexandre, João Albuquerque, Victor Matos sem vocês essa caminhada não seria a mesma, espero manter essa amizade para toda a vida.

Agradeço ao engenheiro do LEF, Eduardo Paraíso por toda a colaboração com esse projeto, muito obrigado.

Agradeço aos professores Dsc. Renata Nunes e Dsc. José Lucena e Dsc Claudia Scheid por terem feito parte da minha banca examinadora e me terem transmitido conhecimentos valiosos.

Agradeço ao apoio financeiro fornecido pela CAPES e ao apoio fornecido pelo NQTR, UFRJ e pelo CETEM na análise dos experimentos.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Estrutura do trabalho.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Fluidos de Perfuração.....	3
2.2 Funções dos fluidos de perfuração.....	3
2.3 Classificação do Fluido de Perfuração.....	4
2.3.1 Fluidos de base água.....	5
2.3.2 Fluidos de base óleo.....	6
2.3.3 Fluidos à base de ar.....	6
2.3.4 Vantagens e Desvantagens dos fluidos aquosos e não aquosos.....	7
2.4 Propriedades dos fluidos de perfuração.....	8
2.4.1 Densidade.....	8
2.4.2 Viscosidade.....	9
2.4.3 Teor de sólidos.....	9
2.4.4 Parâmetros de filtração.....	9
2.5 Principais aditivos usados nos fluidos de perfuração.....	10
2.6 Polímero Carboximetilcelulose (CMC).....	11
2.7 Reologia.....	13
2.7.1 Reometria.....	14
2.7.2 Viscosidade, conceitos básicos.....	14
2.7.3 Classificação reológica dos fluidos de perfuração.....	16
2.7.4 Fluido Newtoniano.....	16
2.7.5 Fluido não Newtoniano.....	17
2.7.5.1 Fluidos independentes do tempo.....	18
2.7.5.2 Fluidos dependentes do tempo.....	21
2.7.6 Principais modelos reológicos.....	24
2.7.6.1 Modelo de Ostwald de Waale.....	24
2.7.6.2 Modelo de Herschell-Buckley.....	25
2.8 Suspensões.....	25
2.9 Reologia de suspensões.....	26
2.10 Fatores que influenciam a reologia de suspensões.....	29
2.10.1 Efeito da carga superficial e potencial zeta na reologia de suspensões.....	29
2.10.2 Estudo das partículas sólidas na reologia de suspensões.....	31
2.10.3 Estudo do efeito da adsorção de polímeros sobre a superfície de sólidos em suspensão.....	34
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	37
3.1 Material .....	38
3.1.1 Aditivos .....	38
3.2 Métodos .....	39
3.2.1 Determinação da granulometria.....	39
3.2.2 Caracterização do tamanho dos sólidos .....	40
3.2.3 Determinação da densidade dos sólidos (Picnometria).....	41
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de Espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS) integrado.....	42
3.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR).....	43
3.2.6 Preparo dos fluidos .....	44
3.2.6.1 Caracterização dos fluidos .....	47

3.2.6.1.1 Densidade do fluido.....	47
3.2.6.1.2 Potencial hidrogeniônico dos fluidos (pH).....	48
3.2.6.1.3 Fração volumétrica de sólidos.....	48
3.2.6.1.4 Ensaios reológicos.....	49
3.2.6.1.5 Potencial Zeta.....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1 Caracterização do tamanho das partículas.....	52
4.2 Densidade dos sólidos.....	55
4.3 Análise da área superficial (MEV).....	55
4.3.1 Microscopia das partículas de calcita.....	55
4.3.2 Microscopia das partículas de barita.....	57
4.3.3 Microscopia das partículas de esferas de vidro.....	57
4.4 Composição elementar dos sólidos (EDS).....	59
4.4.1 Composição elementar da calcita (EDS).....	59
4.4.2 Composição elementar da barita (EDS).....	61
4.4.3 Composição elementar das esferas de vidro (EDS).....	62
4.5 Caracterização das suspensões.....	64
4.6 Potencial zeta dos sólidos e das suspensões.....	67
4.7 Comportamento reológico.....	69
4.7.1 Teste de hidratação do polímero carboximetilcelulose.....	69
4.7.2 Comportamento reológico das suspensões.....	70
4.7.2.1 Suspensões de CMC e calcita.....	70
4.7.2.2 Suspensões de CMC e esferas de vidro.....	75
4.7.2.3 Suspensões de CMC e barita.....	80
4.7.2.4 Comparação reológica entre os minerais.....	82
4.7.3 Tratamento estatístico.....	84
4.7.4 Estimação dos parâmetros reológicos.....	84
4.7.5 Avaliação das curvas de viscosidade em função da concentração de sólidos.....	87
4.8 Análises por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR).....	91
5 CONCLUSÃO.....	95
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de circulação de um fluido de perfuração.....	4
Figura 2. Classificação dos fluidos de perfuração.....	5
Figura 3. Molécula de Carboximetilcelulose.....	12
Figura 4. Conformações da molécula de CMC, a esquerda conformação estendida, a direita conformação enovelada. ....	13
Figura 5. Representação da deformação causada por uma tensão de cisalhamento em um fluido.....	15
Figura 6. Classificação reológica dos fluidos. ....	16
Figura 7. Representação esquemática do comportamento de fluido Newtoniano: curva de fluxo (à esquerda) e curva de viscosidade (à direita). ....	17
Figura 8. Curvas de comportamento para os diferentes tipos de fluidos não-Newtonianos. ....	19
Figura 9. Representação esquemática do comportamento de fluidos pseudoplásticos: curva de fluxo e curva de viscosidade.....	19
Figura 10. Dispersões paradas e fluindo através de um tubo. ....	20
Figura 11. Curvas de comportamento para fluidos tixotrópicos. ....	23
Figura 12. Curva de comportamento de um fluido reopético.....	24
Figura 13. Estrutura das partículas em uma suspensão: (a) diluídas sem interação entre as mesmas; (b) estabilizadas estearicamente; (c) floculadas; (d) parcialmente estáveis com alguma estrutura formada; (e) sedimentando. ....	26
Figura 14. Representação esquemática da ruptura da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com o modelo de Stern: (a) inversão da carga devido à adsorção específica de contra-íons (em geral surfactantes ou polivalentes); (b) adsorção de co-íons surfactantes. Fonte: SHAW (1975).....	31
Figura 15. Esquema de adsorção de polissacarídeos em minerais. Fonte: LIU, 2000. ....	35
Figura 16. Estabilização de suspensões minerais (a) eletrostática (b) estérica e (c) combinação de estérica e eletrostática. Fonte: MORENO, 2005.....	36
Figura 17. Agitador eletromagnético de peneiras. Fonte: BERTEL, 2017. ....	40
Figura 18. Equipamento Malvern. Fonte: Malvern (2017). ....	41
Figura 19. Picnometro. Fonte: Prolab, 2017.....	41
Figura 20. Microscópio eletrônico de varredura com EDS integrado. Fonte: autor .....	43
Figura 21. Espectrofotômetro de infravermelho FTIR. Fonte: BETTEL, 2017. ....	44
Figura 22. Agitador mecânico. Fonte: FISATOM, 2017. ....	45
Figura 23. Agitador Hamilton Beach-Fann. Fonte: FANN, 2017. ....	46
Figura 24. Balança de lama modelo Fann 140. Fonte: FANN, 2017 .....	48
Figura 25. Equipamento pHmetro. Fonte: Beleng (2017). ....	48
Figura 26. Reômetro HAAKE RheoStress 1 utilizado nos experimentos reológicos. ....	50
Figura 27. Geometria de cilindros coaxiais utilizada nos experimentos reológicos. À esquerda sua vista superior e à direita sua vista frontal. ....	50
Figura 28. Banho termostático HAAKE K10 utilizado para controle da temperatura nos experimentos reológicos. ....	51
Figura 29. Equipamento Malvern Zetasizer Nano.....	51
Figura 30. Distribuição da granulometria da calcita.....	53
Figura 31. Distribuição da granulometria das esferas de vidro .....	53
Figura 32. Distribuição da granulometria da barita.....	54

Figura 33. Micrografia obtida da calcita (0-138 $\mu$ m) – ampliação 265x (a), ampliação 600x (b), ampliação 1000x (c). .....	56
Figura 34. Micrografia obtida da calcita (43-177 $\mu$ m) – ampliação 265x (a), ampliação 600x (b), ampliação 1000x (c). .....	56
Figura 35. Micrografia obtida a partir da barita (0-120 $\mu$ m) – ampliação 265x (a), ampliação 600x (b), ampliação 1000x (c). .....	57
Figura 36. Micrografia obtida a partir das esferas de vidro (14-83 $\mu$ m) – ampliação 265x (a), ampliação 600x (b), ampliação 1000x (c). .....	58
Figura 37. Micrografia obtida a partir das esferas de vidro (53-272 $\mu$ m) – ampliação 265x (a), ampliação 600x (b), ampliação 1000x (c). .....	58
Figura 38. Espectro de energia dispersiva da calcita. ....	59
Figura 39. Espectro de energia dispersiva da Barita .....	61
Figura 40. Espectro de energia dispersiva da esfera de vidro. ....	62
Figura 41. Tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação das soluções de CMC. ....	69
Figura 42. Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação das soluções de CMC .....	70
Figura 43. Tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de calcita (0-138 $\mu$ m). .....	71
Figura 44. Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de calcita (43-177 $\mu$ m). .....	71
Figura 45. Tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de calcita (43-177 $\mu$ m). .....	72
Figura 46. Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de calcita (43-177 $\mu$ m). .....	72
Figura 47. Tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de calcita com 25% de teor de sólidos. ....	74
Figura 48. Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de calcita com 25% de teor de sólidos. ....	74
Figura 49. Tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro (14-83 $\mu$ m). .....	76
Figura 50. Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro .....	76
Figura 51. Tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro (53-277 $\mu$ m). .....	77
Figura 52. Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro. ....	77
Figura 53. Tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro com 25% de teor de sólidos .....	79
Figura 54. Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro com 25% de teor de sólidos. ....	79
Figura 55. Tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de barita (0-120 $\mu$ m). .....	80
Figura 56. Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação das suspensões de barita (0-120 $\mu$ m). .....	81
Figura 57. Tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação de todas as suspensões estudadas. ....	82

Figura 58. Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação de todas as suspensões estudadas. ....	83
Figura 59. Viscosidade relativa <i>versus</i> Fração volumétrica de sólidos para as suspensões de calcita (0-138 $\mu\text{m}$ ).....	88
Figura 60. Viscosidade relativa <i>versus</i> Fração volumétrica de sólidos para as suspensões de calcita (43-177 $\mu\text{m}$ ).....	88
Figura 61. Viscosidade relativa <i>versus</i> Fração volumétrica de sólidos para as suspensões de esferas de vidro (14-83 $\mu\text{m}$ ).....	89
Figura 62. Viscosidade relativa <i>versus</i> Fração volumétrica de sólidos para as suspensões de esferas de vidro (53-272 $\mu\text{m}$ ).....	89
Figura 63. Viscosidade relativa <i>versus</i> Fração volumétrica de sólidos para as suspensões de barita (0-120 $\mu\text{m}$ ).....	90
Figura 64. Espectro FTIR do sólido calcita. ....	91
Figura 65. Espectro FTIR do sólido barita. ....	91
Figura 66. Espectro FTIR do sólido esfera de vidro.....	92
Figura 67. Espectro FTIR do polímero CMC.....	92
Figura 68. Espectro FTIR do sólido da calcita em azul e da torta seca da suspensão de calcita em vermelho. ....	93
Figura 69. Espectro FTIR do sólido da barita em azul seguido da torta seca da suspensão de barita em vermelho. ....	94

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Vantagens e desvantagens dos fluidos aquosos e não aquosos. ....	7
Tabela 2. Classificação das dispersões .....	26
Tabela 3 Influência do formato das partículas na fração máxima de empacotamento ( $\phi_m$ ) de suspensões monomodais.....	28
Tabela 4. Principais técnicas utilizadas. ....	38
Tabela 5. Suspensões preparadas a partir da adição de calcita em 350mL de volume de água/CMC.....	46
Tabela 6. Suspensões preparadas a partir da adição de esferas de vidro (EsV) em 350mL de volume de água/CMC .....	47
Tabela 7. Suspensões preparadas a partir da adição de barita em 350mL de volume de água/CMC.....	47
Tabela 8.Parâmetros obtidos na caracterização dos sólidos.....	54
Tabela 9. Densidade dos sólidos obtidas por picnometria.....	55
Tabela 10. Dados fornecidos com base no espectro de EDS da calcita. ....	60
Tabela 11. Composição da calcita fornecida pelo fabricante. ....	60
Tabela 12.Dados fornecidos com base no espectro de EDS da barita.....	61
Tabela 13. Composição da barita fornecidos pelo fabricante.....	62
Tabela 14. Dados fornecidos com base no espectro de EDS das esferas de vidro.....	63
Tabela 15. Dados das esferas de vidro fornecidos pelo fabricante.....	63
Tabela 16. Dados de caracterização das suspensões de calcita (0-138 $\mu$ m).....	64
Tabela 17. Dados de caracterização das suspensões de calcita (43-177 $\mu$ m).....	65
Tabela 18. Dados de caracterização das suspensões de barita (0-120 $\mu$ m).....	65
Tabela 19. Dados de caracterização das suspensões de esferas de vidro (14-83 $\mu$ m).....	66
Tabela 20. Dados de caracterização das suspensões de esferas de vidro (53-277 $\mu$ m).....	66
Tabela 21. Dados de potencial zeta dos sólidos e das suspensões analisadas a 25°C.....	67
Tabela 22. Resultados do test t-student. ....	84
Tabela 23. Estimação dos parâmetros reológicos K e n das suspensões de calcita.....	85
Tabela 24.Estimação dos parâmetros reológicos K e n das suspensões de esferas de vidro....	86
Tabela 25.Estimação dos parâmetros reológicos K e n das suspensões de barita.....	86
Tabela 26. Modelos reológicos de suspensões utilizados.....	87

## NOMENCLATURA

API *American Petroleum Institute*;

$C_s$  Concentração de sólidos no fluido (g/L);

$k$  Índice de consistência do fluido (Pa.S<sup>n</sup>);

$n$  Índice de comportamento do fluido (adim.);

$\mu_a$  Viscosidade aparente do fluido (Pa.s);

$V_s$  Volume de sólidos no fluido (g);

$V_t$  Volume total de fluido (mL);

VP Viscosidade plástica ;

CMC Carboximetilcelulose ;

T Temperatura;

°C Grau Célsius;

EsV Esferas de vidro;

$\overline{D_p}$  Diâmetro médio de Sauter (m);

t Tempo (s);

$\mu$  Viscosidade (Pa.s);

$\mu_r$  Viscosidade relativa (adim.);

$\rho$  Densidade (g/cm<sup>3</sup>);

$\phi$  Fração volumétrica de sólidos (adim.);

$\phi_m$  Fração máxima de empacotamento (adim.);

$\sigma$  Desvio padrão (adim.);

$\zeta$  Potencial zeta (mV);

$\tau$  Tensão de cisalhamento (Pa);

$\tau_0$  Tensão limite de escoamento (Pa);

$\gamma$  Taxa de cisalhamento (s<sup>-1</sup>);

## RESUMO

SAIDE, Victor Gabriel de Paula. **Avaliação dos efeitos de aditivos sólidos na reologia de suspensões aquosas de CMC na formulação de fluidos de perfuração**, 2016. 104 p. Dissertações (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Os fluidos de perfuração desempenham diversas funções na perfuração de um poço de petróleo. Essas funções são dependentes das características físicas e químicas e dependem das características da fase dispersa e da fase dispersante. Polímeros podem ser utilizados como agentes viscosificantes ou como agentes estabilizantes. As partículas sólidas dispersas em um fluido podem agir como agentes adensantes ou como agentes viscosificantes. As características físico-químicas das partículas sólidas influenciam diretamente nas propriedades dos fluidos de perfuração, sendo elas a concentração de sólidos, a densidade, a granulometria, a composição química e a carga superficial. Neste trabalho, foi feito um estudo da reologia de suspensões com objetivo de avaliar a influência da concentração de sólidos, do diâmetro das partículas e do efeito da fase sólida composta por calcita, barita e esferas de vidro. Foi avaliado o efeito da fase sólida, do polímero e do fluido base, neste caso CMC/água, na reologia das suspensões. O polímero estudado foi o carboximetilcelulose (CMC), atuando como agente viscosificante. Amostras de calcita e esferas de vidro foram caracterizadas e divididas em dois intervalos de distribuição de tamanho de partículas utilizando a técnica de análise granulométrica. As partículas de barita apresentaram um único intervalo de tamanho de partículas. Foram preparadas soluções de CMC 2lb/lbb (0,05% em volume). A partir da solução, foram preparadas suspensões em cinco concentrações distintas com calcita, barita e esferas de vidro nas duas distribuições de partículas estudadas, totalizando 25 suspensões. As curvas de escoamento das amostras de fluidos foram analisadas em um reômetro utilizando a geometria de cilindros coaxiais. Os fluidos ainda foram caracterizados com determinação de pH, da densidade, fração volumétrica de sólidos e potencial zeta. Os resultados mostraram que a distribuição de tamanho das partículas de calcita influenciou nas curvas de viscosidade e de escoamento. Os fluidos preparados com a menor faixa de diâmetro de partículas apresentaram maiores valores de viscosidade aparente. As suspensões preparadas com esferas de vidro apresentaram uma diminuição da viscosidade aparente com a diminuição do diâmetro de partícula. As maiores concentrações de sólidos apresentaram maiores valores de tensão nas curvas de escoamento e de viscosidade aparente. A suspensão com calcita apresentou os maiores valores de viscosidade aparente. A suspensão com barita apresentou maior valor de potencial zeta em modulo dentre todas as suspensões. Na suspensão com barita ocorreu o surgimento de bandas de carbonila no espectro infravermelho, comprovando adsorção química, justificando sua menor viscosidade aparente em relação aos outros sólidos.

## ABSTRACT

SAIDE, Victor Gabriel de Paula. **Evaluation of the effects of solid additives on the rheology of CMC aqueous suspensions in the formulation of drilling fluids.**, 2017. 104 p. Dissertation (Master degree in Chemical Engineering, Chemical Technology). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Drilling fluids perform various functions in the drilling of an oil well. These functions are dependent on the physical and chemical characteristics and depend on the characteristics of the dispersed phase and the dispersant phase. Polymers may be used as viscosifying agents or as stabilizing agents. Solid particles dispersed in a fluid may act as thickening agents or as viscosifying agents. The physical-chemical characteristics of the solid particles directly influence the properties of the drilling fluids, they are the concentration of solids, the density, the granulometry, the chemical composition and the surface charge. In this work, a study of the suspensions rheology was carried out to evaluate the influence of solids concentration, particle diameter and the solid phase effect composed by calcite, barite and glass beads. The effect of the solid phase, the polymer and the base fluid, in this case CMC / water, was evaluated in the rheology of the suspensions. The polymer studied was carboxymethylcellulose (CMC), acting as a viscosifying agent. Calcite samples and glass beads were characterized and divided into two particle size distribution intervals using the particle size analysis technique. The barite particles had a single particle size range. Solutions of CMC 2 lb/lbb (0.05% by volume) were prepared. From this solution, suspensions were prepared at five different concentrations with calcite, barite and glass beads in the two particle distributions studied, totaling 25 suspensions. The flow curves of the fluid samples were analyzed on a rheometer using the coaxial cylinder geometry. The fluids were still characterized with determination of pH, density, volumetric fraction of solids and zeta potential. The results showed that the size distribution of the calcite particles influenced the viscosity and flow curves. The fluids prepared with the smallest particle diameter range showed higher viscosity values. Suspensions prepared with glass beads exhibited a decrease in apparent viscosity with decreasing particle diameter. Higher concentrations of solids had higher values of tension in the flow curves and apparent viscosity. The suspension with calcite presented the highest values of apparent viscosity. The suspension with barite presented higher value of zeta potential in the modulus of all the suspensions. In the suspension with barite the presence of carbonyl bands in the infrared spectrum, proving chemical adsorption, justifying its lower apparent viscosity in relation to the other solids.



# CAPÍTULO I

## 1 INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração (lamas) são fluidos heterogêneos complexos, constituídos por vários aditivos que são utilizados na perfuração de poços de petróleo e gás natural desde o início de 1900. No princípio do uso de fluidos de perfuração resumia-se em remover os cascalhos e lubrificar o sistema de perfuração e remoção durante a perfuração de forma contínua. Com o avanço da engenharia de perfuração de poços, as funções dos fluidos aumentaram e exigiu-se o aperfeiçoamento da lama de perfuração. A fim de melhorar o uso na perfuração com os fluidos, foram introduzidos numerosos aditivos e um fluido simples tornou-se uma mistura complexa de líquidos, sólidos e produtos químicos (Moore, 1974). À medida que os fluidos de perfuração evoluíam, suas características comuns que contribuam para a realização segura, econômica e satisfatória de um poço melhoravam significativamente. Além disso, também são necessários fluidos de perfuração para executar diversas outras atividades em um poço de petróleo como: limpar os fragmentos de rocha no fundo do poço e carregá-los até a superfície, resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca, minimizar o dano no reservatório, manter a estabilidade da parede de formação entre outros (Darley & Gray, 1988; Growcock & Harvey, 2005).

De acordo com Thomas (2001) os fluidos são imprescindíveis na perfuração, pois exercem uma série de funções essenciais, dependentes diretamente das suas propriedades físicas, químicas e reológicas. A composição do fluido de perfuração tem efeito importante sobre a reologia e as propriedades físico-químicas do fluido. Conseqüentemente, a composição é o principal fator a considerar no controle de suas propriedades.

Ortega *et al.* (1997) constataram as principais características tanto do meio dispersante como do meio disperso que são colaboradoras para a mudança significativa das propriedades dos fluidos, dentre os mesmos destaca-se; concentração de sólidos, características do meio líquido (como densidade e viscosidade), temperatura, características físicas das partículas (como distribuição granulométrica, densidade, forma, área superficial específica, etc.), tipo de interação entre as partículas (repulsão, atração), concentração de moléculas dispersantes no meio líquido, peso molecular e conformação espacial da molécula de aditivos como

dispersantes, espessura da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno das partículas, entre outros.

Polímeros são comumente usados como modificadores reológicos dentre eles destaca-se a carboximetilcelulose (CMC) que é um polímero linear derivado da celulose com características de polieletrólito, a CMC atua principalmente como agente doador de viscosidade e/ou como agente de suspensão.

Dentre os aditivos comumente utilizados nos fluidos podemos citar os adensantes que têm o objetivo de atuar na densidade do fluido, melhorando o transporte dos cascalhos produzidos durante a perfuração. Estes materiais, normalmente são argilominerais como barita, calcita dentre outros, são totalmente imiscíveis no fluido de perfuração e, por conseguinte, promovem decantação.

Neste trabalho, foi feito um estudo sobre o efeito da interação polímero-mineral nas propriedades reológicas do fluido de perfuração, através de medições de potencial zeta, efeito da concentração de sólidos (calcita, barita e esferas de vidro) em suspensão, influência do tamanho de partícula sólida e efeito da carga superficial na reologia de fluidos de perfuração base água utilizando CMC como viscosificante. Foram utilizados modelos de predição de viscosidade de suspensões encontrados na literatura a fim de avaliar qual se adequou melhor as suspensões preparadas.

Os sólidos foram caracterizados quando a densidade, distribuição granulométrica, composição química, infravermelho e área superficial. As suspensões preparadas foram caracterizadas quanto ao pH, densidade, concentração de sólidos, fração volumétrica. A interação eletrostática foi observada através de medições de potencial zeta. As medidas reológicas foram feitas utilizando um reômetro com cilindros coaxiais. Análises de infravermelho foram feitas para comprovar a adsorção do polímero nos sólidos.

## **1.1 Estrutura do Trabalho**

O presente trabalho apresenta a seguinte estrutura:

Capítulo 1: Introdução e objetivos do trabalho.

Capítulo 2: Estudo bibliográfico sobre o tema proposto por este trabalho.

Capítulo 3: Materiais e a metodologia utilizada para elaboração deste trabalho.

Capítulo 4: Resultados obtidos seguido de discussão sobre os mesmos.

Capítulo 6: Sugestão para trabalhos futuros.

Capítulo 7: Apresentação das referências utilizadas neste trabalho.

## CAPÍTULO II

### 2 REVISÃO DE LITERATURA

#### 2.1 Fluidos de Perfuração

O fluido de perfuração ou lama foi introduzido pela primeira vez em 1913 para controle de pressão subterrânea. Na sequência empresas americanas especializadas em distribuição, desenvolvimento e engenharia de fluidos levou os fluidos de perfuração a uma melhoria significativa na eficiência de perfuração e produtividade de poços (KRINSTENSEN, 2013).

Thomas *et al.* (2001) classificaram os fluidos de perfuração como misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes até gases. No ponto de vista químico podendo assumir aspectos de dispersão coloidal, emulsão ou suspensão, dependendo da composição do mesmo.

A completção de um poço de petróleo e seu custo dependem vastamente das propriedades do fluido de perfuração (CAENN *et al.* 2013). O custo de um fluido e de seus aditivos pode chegar a 10% ou mais do custo total do poço, por isso torna-se necessária uma melhor gestão e desenvolvimento dos fluidos de perfuração e de seus aditivos.

#### 2.2 Funções dos fluidos de perfuração

Fluidos de perfuração têm muitas funções e desempenham uma parte importante de todas as operações de perfuração. As principais funções dos fluidos de perfuração são (KRISTENSEN, 2013):

- Limpeza do poço transporta o cascalho gerado na broca pelo espaço anular e permiti sua separação na superfície;
- Controle de pressão na formação;
- Flutuabilidade mantem a broca submersa que gera redução no peso efetivo da broca no gancho;
- Arrefecimento, mantem a boca fria para manter as propriedades mecânicas;

- Prevenir a entrada de fluidos, óleo, gás ou água a partir das rochas permeáveis penetradas;
- Reduz o atrito entre a coluna de perfuração e as laterais do poço.

A Figura 1 mostra o esquema da circulação de um fluido de perfuração.

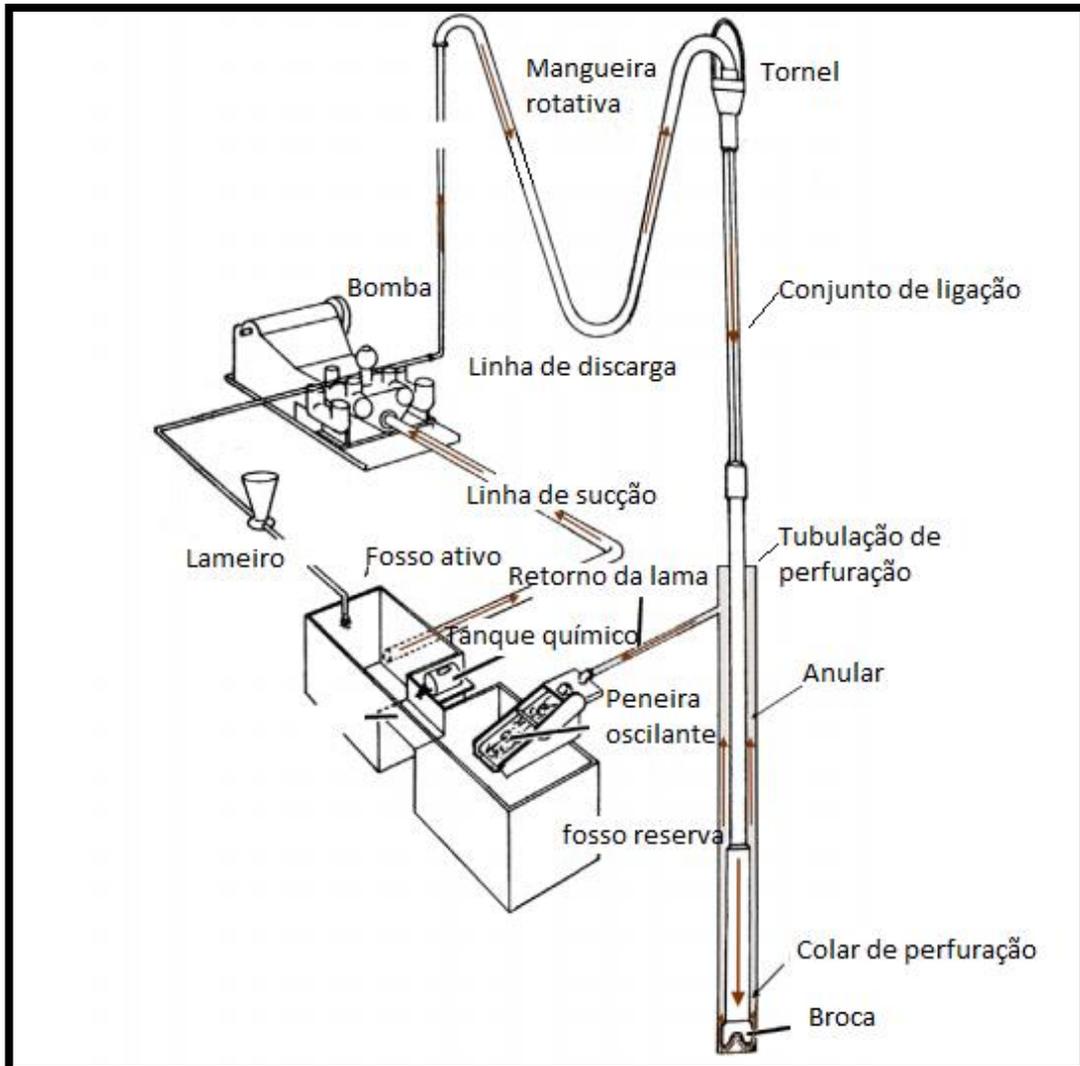


Figura 1. Esquema de circulação de um fluido de perfuração  
 Fonte: adaptado de SKJEGGESTAD, 1989.

### 2.3 Classificação do fluido de perfuração

Um fluido de perfuração é constituído por duas fases distintas, uma fase líquida contínua (dispersante) e por uma fase interna (dispersa). A classificação do fluido se dá pela composição

de sua fase dispersante (DARLEY e GRAY, 1988). Os fluidos de perfuração podem ser a base de água se sua fase contínua for composta basicamente de água, doce ou salgada. Fluidos a base de óleo caso sua fase contínua seja composta de um ou mais hidrocarbonetos líquidos. Fluido a base de gás caso sua fase contínua seja composta de ar puro ou gás natural. A Figura 2 fornece um esquema simplificado da classificação geral dos fluidos.

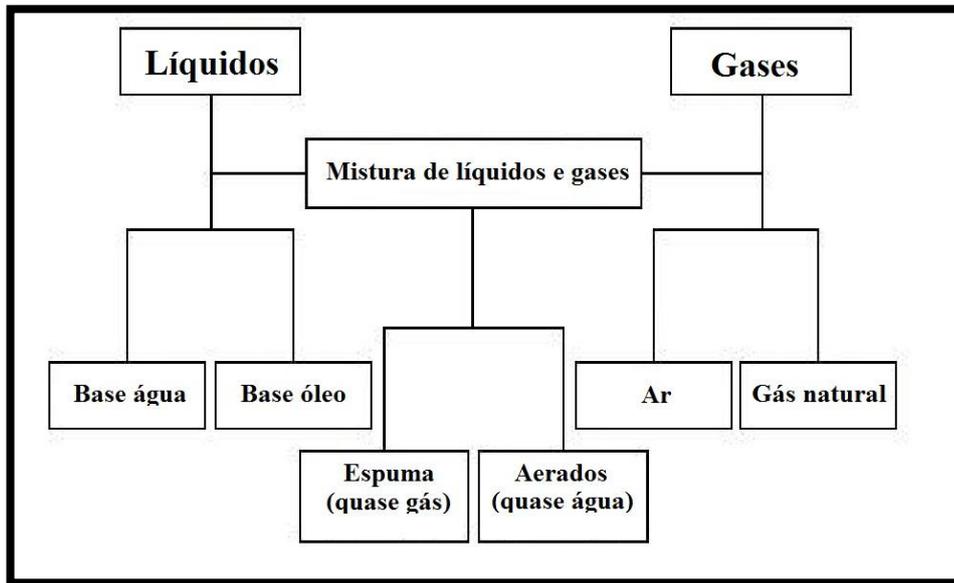


Figura 2. Classificação dos fluidos de perfuração.  
 Fonte: Adaptada de Bourgoyne Jr et al. (1991)

### 2.3.1 Fluidos à base água

Um fluido de perfuração base água possui como fase dispersante água, doce ou salgada, em conjunto com diferentes aditivos químicos adicionados à sua composição. Além disso, a interação entre a água e esses aditivos é que influenciará nas propriedades finais e consequentemente na classificação do fluido.

A principal função da água é dispersar os materiais coloidais adicionados no preparo do fluido (THOMAS, 2001). Tais materiais, como por exemplo, argilas e polímeros, normalmente possuem partículas muito finas e pequenas. Entretanto, ajudam no controle da viscosidade, da filtração, da densidade, da alcalinidade entre outros, ou seja, os aditivos adicionados dependem do objetivo desejado para o fluido e do tipo de formação que será perfurada.

Os fluidos aquosos geralmente são compostos por água, aditivos poliméricos e argilosos para controle da viscosidade, sais solúveis para aumento da atividade iônica, aditivos obturantes

para selar formações permeáveis, aditivos adensantes para controle da densidade e aditivos secundários.

### **2.3.2 Fluidos à base óleo**

Fluidos ditos como base óleo são aqueles como a fase contínua e composta por hidrocarbonetos líquidos. Em muitos casos, o óleo diesel, óleos minerais de baixa toxicidade e parafinas são usados para a fase óleo por causa de suas características de viscosidade, de lubrificação, baixa inflamabilidade, entre outras. A fase dispersa é composta por água, formando uma emulsão. Além disso, como a água possui um custo muito abaixo do óleo, de um modo geral, ela diminui o custo total do fluido base óleo (BOURGOYNE JR *et al.*, 1991).

Os fluidos base óleo se diferem da base água por possuírem uma emulsão estável como base. Alguns aditivos utilizados são diferentes daqueles adicionados aos fluidos base água por eles serem quimicamente incompatíveis com esse tipo de fluido.

Os fluidos base óleo possuem diversas vantagens frente aos fluidos base água, contudo devido ao custo elevado e ao grau de poluição, são utilizados com menor frequência. Entretanto, são amplamente empregados na perfuração de poços de alto risco operacional, devido à sua maior estabilidade frente a condições operacionais mais severas, como altas temperaturas, por exemplo.

### **2.3.3 Fluidos à base ar**

Perfuração a ar ou gás é o caso quando se utiliza ar comprimido ou gás nitrogênio como fluido de perfuração. Esse tipo de fluido é o menos utilizado nas operações de perfuração de poços, devido às limitações existentes.

Essa técnica possui limitações quanto à formação a ser perfurada. A perfuração utilizando fluidos base ar, normalmente, é realizada em formações muito rígidas, com alto índice de zonas com perda de circulação, formações com elevada susceptibilidade a danos estruturais e que não produzam quantidades elevadas de água, além de não conter hidrocarbonetos (CAENN e CHILINGARIAN, 1996). O motivo é a baixa densidade apresentada por esse tipo de fluido.

### 2.3.4 Vantagens e desvantagens dos fluidos aquosos e não aquosos

Para se escolher determinado tipo de fluido deve ser levado em consideração as exigências do poço, assim como o custo total do fluido de perfuração, é de suma importância conhecer os principais fatores que podem alterar a performance final do fluido.

Guimarães e Rossi, (2007) classificaram e compararam as principais vantagens e desvantagens entre os fluidos aquosos e não aquosos destaca-se na Tabela 1.

Tabela 1. Vantagens e desvantagens dos fluidos aquosos e não aquosos.

Fase	Vantagens	Desvantagens
contínua		
Água	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tornar o fluido menos agressivo ao meio ambiente</li> <li>- Facilitar a detecção de gás no poço o Permite maior taxa de penetração</li> <li>- Permite um maior número de perfis que podem ser executados</li> <li>- Permite mais facilidade no combate a perda de circulação</li> <li>- Tem menor custo inicial</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Menor estabilidade a altas temperaturas</li> <li>- Não são adequados em operações exigentes de perfuração</li> <li>- Não podem ser usados onde existem argilas sensíveis à água</li> </ul>
Não aquosos	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estabilidade a altas temperaturas</li> <li>- Lubrificação o Estabilizantes do poço</li> <li>- Usados em altas profundidades o Prevenção da formação de hidratos</li> <li>- Fluidos de perfuração mais leves o Permitir uma perfuração mais rápida</li> <li>- Confere mais segurança na perfuração o Gerar menor produção de cascalhos</li> <li>- Ter baixa taxa de corrosão</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Têm maior custo inicial</li> <li>- Podem causar danos ambientais</li> <li>- Têm menores taxas de penetração.</li> <li>- Há dificuldade no combate a perda de circulação.</li> </ul>

Fonte: Adaptada de Guimarães e Rossi,( 2007).

## 2.4 Propriedades dos fluídos de perfuração

Os fluidos de perfuração têm quatro propriedades básicas que determinam o comportamento da lama como um fluido de perfuração - viscosidade, densidade, resistência do gel e filtração. Várias outras propriedades, embora de menor importância, precisam ser verificadas, especialmente se os problemas são antecipados ou encontrados. Estas propriedades incluem o teor de areia, pH (alcalinidade ou acidez) e teor de cálcio (água dura). Embora existam testes para medir cada uma dessas propriedades, testes de campo simples para viscosidade e densidade, juntamente com a compreensão da perfuração e as capacidades dos produtos de lama disponíveis, podem satisfazer as necessidades de perfuração para a maioria das aplicações.

### 2.4.1 Densidade

Densidade é definida como o peso por unidade de volume de fluido de perfuração. É comumente relatado como libras por galão. A densidade desejada, que frequentemente é chamada incorretamente de peso, para a maioria das situações de perfuração geralmente é inferior a 9 libras por galão e pode ser facilmente determinada por uma balança de lama.

A grande mudança na densidade do fluido de perfuração é definida pela pressão que atua no fluido que se encontra no espaço de poros na formação (limite mínimo) e pela pressão de rompimento (limite máximo) (Thomas, 2001). Segundo com Darley e Gray (1988) para não ocorrer o fenômeno de influxo da formação para o poço e também a baixa permeabilidade do reboco na parede do poço, a pressão na coluna de fluido deve exceder a pressão de poros de no mínimo de 200 psi, onde essa pressão dependerá da profundidade do poro da formação, da densidade do fluido da formação e das condições geológicas.

A barita ( $\text{BaSO}_4$ ) é o mineral mais utilizado como agente adensante em um poço. Com uma densidade em média de  $4,25\text{g/cm}^3$ , enquanto a densidade dos sólidos perfurados é em torno de  $2,6\text{g/cm}^3$ . Para reduzir a densidade dos fluidos à base de água, dilui-se com água (densidade 1,00) ou óleo diesel (densidade 0,82) (Thomas, 2001).

## **2.4.2 Viscosidade**

A viscosidade de um fluido é caracterizada por sua resistência ao fluxo, após a densidade, a viscosidade do fluido de perfuração é a próxima propriedade mais importante a ser monitorada e corrigida, pois tem influência em várias das funções que o fluido deve fornecer durante uma operação de perfuração normal. Por isso, é de grande valor implementar um sistema de ajuste da propriedade, de modo que a eficiência da operação possa ser maximizada e não condicionado pela atenção ou disponibilidade da tripulação para tratar o fluido de perfuração. Comumente viscosidades mais elevadas resultam em melhor transporte de cascalhos cortados para a superfície. (MI & SWACO, 2001).

## **2.4.3 Teor de sólidos**

O teor de sólidos, no qual o valor deve ser controlado visando o mínimo possível, é uma propriedade bastante importante no fluido, pois se o teor é elevado pode ocorrer o aumento de inúmeras outras propriedades no fluido, afetando não só a densidade do fluido como também as propriedades reológicas do mesmo, podendo também danificar os equipamentos durante a perfuração (Thomas, 2001). O tratamento do fluido para reduzir o teor de sólidos pode ser preventivo ou corretivo. O tratamento preventivo consiste em inibir o fluido, físico ou quimicamente, evitando-se a dispersão dos sólidos perfurados. No método corretivo pode-se fazer uso de equipamentos extratores de sólidos, tais como tanques de decantação, peneiras, hidrociclones e centrifugadores, ou diluir o fluido (Thomas, 2001).

## **2.4.4 Parâmetros de filtração**

O parâmetro de filtração revela a capacidade do fluido de perfuração para formar uma barreira, chamado bolo de filtro ou reboco, que irá evitar a perda de fluido para a área de formação em torno da parede da formação. Este líquido é constituído pela fração de líquido da lama de perfuração e é conhecido como filtrado. O reboco deve ser fino e suave, e a perda de fluido deve ser baixa. O valor de especificação para a perda de fluido varia com a formação e o fluido utilizado. A perda de fluido é medida colocando o fluido em uma célula de filtração,

através de um pedaço de papel de filtro e exercendo pressão, para simular a situação encontrada durante a perfuração (CIVAN, 2007).

## **2.5 Principais aditivos usados nos fluidos de perfuração**

Os aditivos adicionados nos fluidos de perfuração são de suma importância durante a perfuração de poços. Amorim *et al.* (2008) citam que cada aditivo incorporado ao fluido de perfuração exercem uma determinada função e possuem um custo. Isto sugere que o custo total da preparação de um determinado fluido depende diretamente da quantidade e tipo de aditivos utilizados.

A adição de aditivos aos fluidos de perfuração pode acontecer tanto durante sua confecção quanto durante o processo de perfuração caso se detecte a necessidade do ajuste ou melhoria de suas propriedades. Os aditivos auxiliam diretamente para que o fluido de trabalho se adeque às especificações desejadas.

Bourgoyne Jr *et al.* (1991) afirmam que os aditivos requeridos para manter o fluido de perfuração em boas condições operacionais podem ter custo muito elevado. O custo total de confecção de um fluido pode exceder facilmente 1 milhão de dólares em um único poço, sendo necessário um acompanhamento profissional integral para que o fluido utilizado exerça suas funções adequadamente com o menor custo possível.

Aditivos adensantes são utilizados no controle da densidade do fluido de perfuração e são escolhidos levando em consideração a densidade de cada um, a dureza, a taxa de atrito entre as partículas e seu custo (BOURGOYNE JR *et al.*, 1991). O adensamento de um fluido de perfuração é importantíssimo para a operação de perfuração. É ele que proporciona ao fluido a capacidade de manter a pressão hidráulica do poço controlada, principalmente nos momentos em que o fluido se encontra em repouso, como no processo de completação, por exemplo. Além disso, o controle da densidade também é responsável por evitar kicks, uma vez que conforme a profundidade aumenta a pressão de poros também o faz. Como exemplos de aditivos adensantes têm-se a barita e o calcário.

Aditivos viscosificantes são utilizados no controle da viscosidade do fluido e são selecionados principalmente pela sua capacidade de viscosificação, pelo tipo de interação com a fase contínua do fluido e pelo poder de dispersão na solução (BOURGOYNE JR *et al.*, 1991). A adição de polímeros orgânicos em fluidos base água, por exemplo, melhoram suas propriedades e seu comportamento reológico. Segundo Hanna *et al.* (2006), isso ocorre devido

à afinidade química que tais polímeros possuem com a água. O contato com a água promove a hidratação das cadeias poliméricas, causando o aumento da viscosidade do fluido. Os agentes viscosificantes são extremamente importantes por proporcionarem ao fluido suas características viscosas, que são as responsáveis por manter os sólidos e os cascalhos em suspensão durante a operação. Alguns tipos de agentes viscosificantes também auxiliam no controle da perda de circulação (CAENN e CHILLINGAR, 1996). Exemplos de agentes viscosificantes são: goma xantana, carboximetilcelulose, argilas bentoníticas, entre outros.

Aditivos obturantes, por sua vez, auxiliam no controle da perda de circulação provocada pela invasão do fluido de perfuração nas fraturas e fissuras existentes nas formações geológicas. Eles podem ser classificados como fibrosos, floculantes ou granulares (BARRETT *et al.*, 2005). Os agentes obturantes em contato com a fase contínua do fluido criam uma lama de consistência firme (BOURGOYNE JR *et al.*, 1991). Esta lama também pode ser chamada de reboco e tem a função de selar as fraturas e fissuras permeáveis presentes na formação rochosa. O reboco criado evita a invasão do fluido de perfuração na formação diminuindo o índice da perda de circulação.

Aditivos dispersantes são responsáveis por dispersar de forma eficiente os sólidos presentes nos fluidos reduzindo a atração existente entre as moléculas (FARIAS *et al.*, 2006). Aditivos emulsificantes são responsáveis por formar, manter e estabilizar emulsões. Aditivos bactericidas promovem o controle de processos fermentativos devido à ação de microorganismos existentes no meio. Aditivos anticorrosivos agem no controle à corrosão, entre muitos outros.

## **2.6 Polímero Carboximetilcelulose (CMC)**

A Carboximetilcelulose (CMC) é obtida pela reação da celulose com monocloroacetato de sódio. A CMC é um hidrocolóide que contribui para formação de gel, na retenção de água, além de apresentar propriedades de polieletrólito (KÄISTNER, 1997). A presença de substituintes com grupos  $-CH_2-COOH$  na cadeia e celulose produz um afastamento das cadeias poliméricas e permite uma maior penetração de água, conferindo a CMC solubilidade em água a frio. A estrutura da CMC é baseada no polímero de  $\beta$ -(1,4)-D-glucopiranosose da celulose (Figura 3).

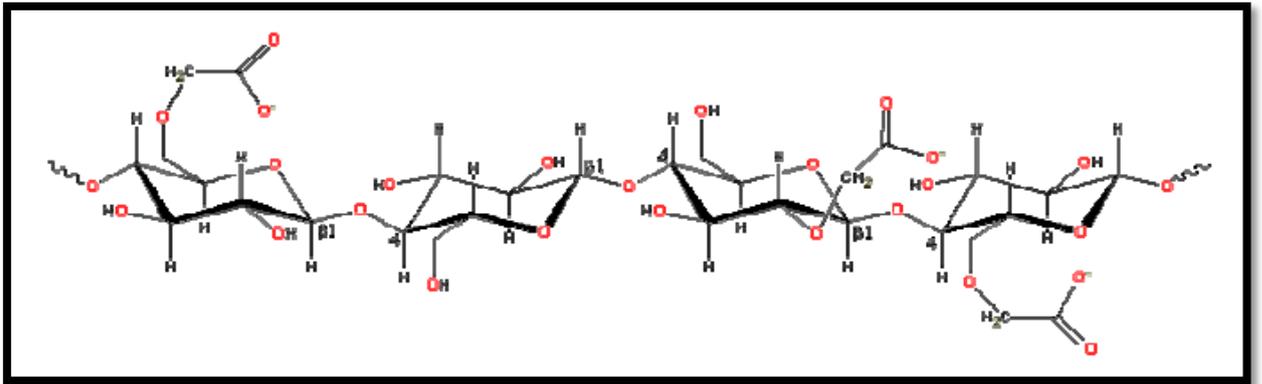


Figura 3. Molécula de Carboximetilcelulose.  
Fonte: KÄISTNER, 1996.

A Estrutura da celulose permite substituição de três grupos hidroxilas em cada molécula de glucose. Entretanto, um grau de substituição de 0,9 grupos OH/glucose é suficiente para conferir as propriedades desejadas. Devido as suas propriedades, tais como: solubilidade na água fria e quente, aumento da viscosidade na solução, habilidade para formar filme, adesividade, características de suspensão, retenção da água, resistência a óleos, gorduras e solventes orgânicos, o CMC tem uma ampla aplicação, tanto na formulação de muitos produtos alimentícios, quanto no melhoramento de seus processamentos. (ALHAMDAN & SASTRY, 1990; PILIZOTA et al., 1996). Em soluções diluídas, as moléculas de CMC apresentam-se, na maior parte, estendidas (rod-like), devido à repulsão eletrostática presente ao longo da cadeia principal do polímero, apresentando um maior raio hidrodinâmico. Em soluções concentradas as moléculas de CMC se enovelam, ocorrendo o emaranhamento, alcançando a forma de gel termo reversível (KÄISTNER, 1997). Tais conformações podem ser vistas na Figura 4.

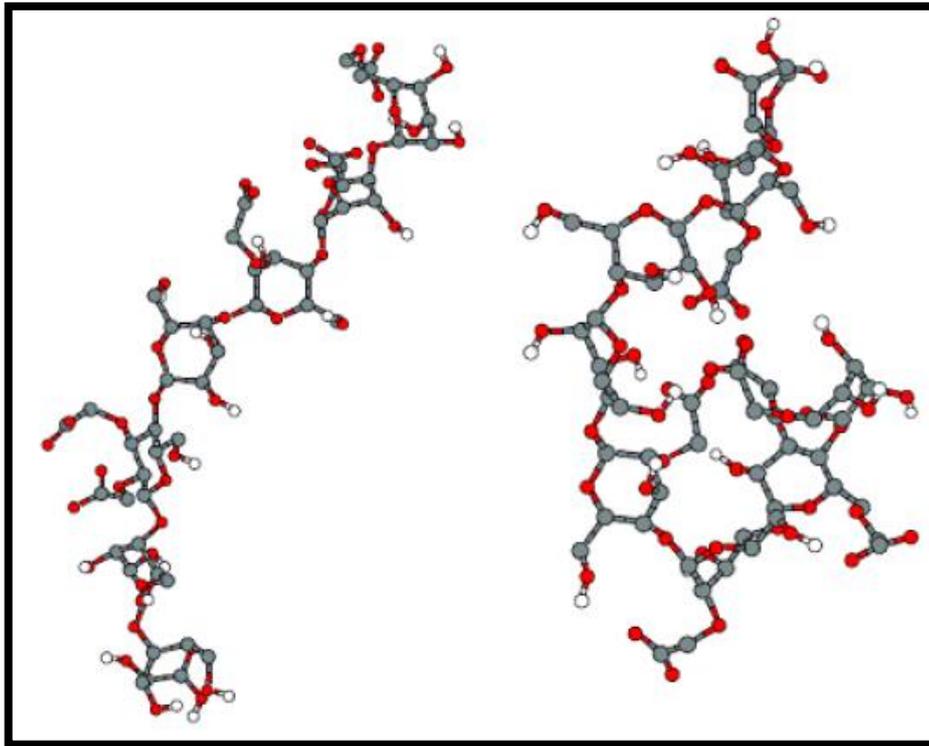


Figura 4. Conformações da molécula de CMC, a esquerda conformação estendida, a direita conformação enovelada.

Fonte: BIERMANN, 2001

## 2.7 Reologia

A reologia pode ser definida como a ciência do escoamento e deformação da matéria. Quando estamos lidando com fluidos de baixo peso molecular, o estudo da reologia envolve a medição da viscosidade, que depende principalmente da temperatura e da pressão hidrostática. No entanto, quando tratamos de líquidos de elevado peso molecular, com é o caso de soluções poliméricas, a reologia é muito mais complexa porque teremos a presença de um comportamento não-ideal (GUPTA, 2000).

Os principais conceitos teóricos da reologia são cinemática, leis de conservação e relações constitutivas. A cinemática trata os aspectos geométricos de deformação e escoamento; as leis de conservação tratam forças, tensões, e intercâmbios de energia; e, por fim, as relações constitutivas relacionam movimentos e forças, podendo ser aplicadas para solucionar problemas de engenharia (TANNER, 2000).

O conhecimento sobre a reologia dos fluidos é importante para o processo de perfuração e é usado nas seguintes aplicações (American Petroleum Institute, 2010).

- Cálculo da perda de pressão por fricção em anéis e tubulações.
- Determinação de regimes de fluxo no anel.
- Estimativa do DCE do fluido em condições de fundo de poço.
- Estimativa da eficiência de limpeza de orifícios do poço.
- Estimar as pressões de picos.
- Otimização do sistema de circulação para melhorar a eficiência da perfuração.

### 2.7.1 Reometria

Reometria é a ciência de reproduzir deformação e medir as consequências sobre os materiais de interesse. Um reômetro reproduz deformação em condições controladas representando as encontradas na produção real de um fluido, tais como temperatura e taxa de deformação (SCHRAMM, 2006).

### 2.7.2 Viscosidade, conceitos básicos

A viscosidade é tradicionalmente considerada como a propriedade do material mais importante, e qualquer estudo prático que exija o conhecimento da resposta material automaticamente remetem para a viscosidade (BARNES *et al.*, 1989).

O conceito de viscosidade foi introduzido pelo postulado de Newton (Equação 1), no qual a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) foi relacionada ao gradiente de velocidade, ou taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ), através da equação:

$$\tau = \mu \gamma \quad (1)$$

Para líquidos Newtonianos,  $\mu$  é às vezes chamado de coeficiente de viscosidade, mas é atualmente mais comumente referido simplesmente como a viscosidade. Tal terminologia é útil no contexto da reologia, uma vez que, para a maioria dos líquidos,  $\mu$  não é coeficiente, mas uma função da taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ).

Tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento são definidas na Figura 5, onde está representado um escoamento de cisalhamento simples.

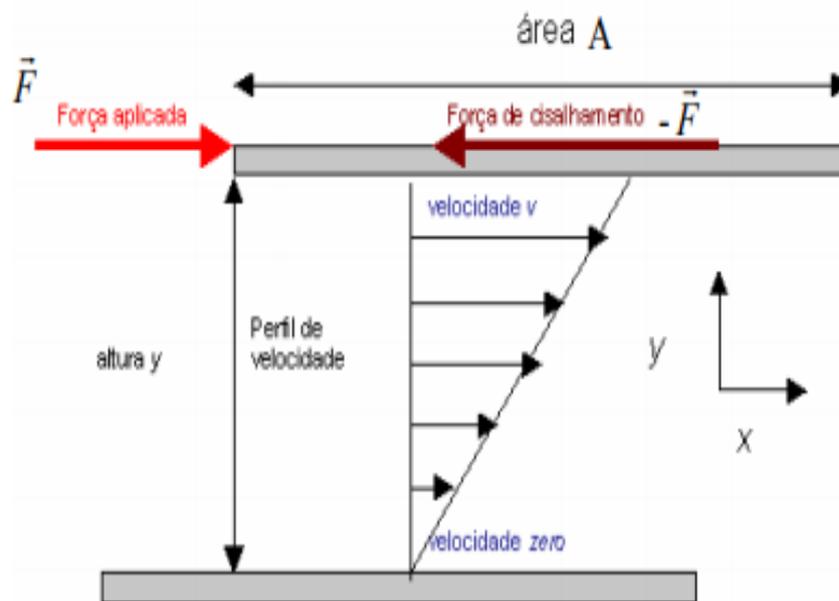


Figura 5. Representação da deformação causada por uma tensão de cisalhamento em um fluido.  
 Fonte: Adaptada de Bird *et al.* (2002).

Se considerarmos uma camada de fluido em um campo de fluxo laminar, com o eixo  $x$  na direção do escoamento, a velocidade na posição  $y$  é  $V=dx/dt$ , e, devido à força de cisalhamento  $F$  colocada sobre o elemento cartesiano, a velocidade na posição  $y+ dy$  é  $V+dV$ . Isto faz com que o material se deforme (BRAZEL e ROSEN, 2012).

Como o fluido move-se ao longo de uma superfície estacionária, a fricção na superfície retarda o escoamento de modo que a velocidade linear do fluido muda com a distância a partir da superfície. O gradiente de deslocamento (Equação 2),  $dx/dy$ , é conhecido como a deformação de cisalhamento, e é dado pelo símbolo  $\gamma$  (BRAZEL e ROSEN, 2012):

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad (2)$$

A tensão de cisalhamento (Equação 3) é a força (no sentido do escoamento) por unidade de área normal ao eixo dos  $y$  (BRAZEL e ROSEN, 2012):

$$\tau_{yx} = \frac{F}{A} \quad (3)$$

A viscosidade é definida como a razão da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento (Equação 04) (BRAZEL e ROSEN, 2012):

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

### 2.7.3 Classificação reológica dos fluidos de perfuração

Os fluidos são classificados de acordo com seu comportamento reológico através da análise da relação entre a tensão e taxa de cisalhamento para condições de temperatura e pressão estabelecidas. Reologicamente, os fluidos são divididos de acordo com a Figura 6.

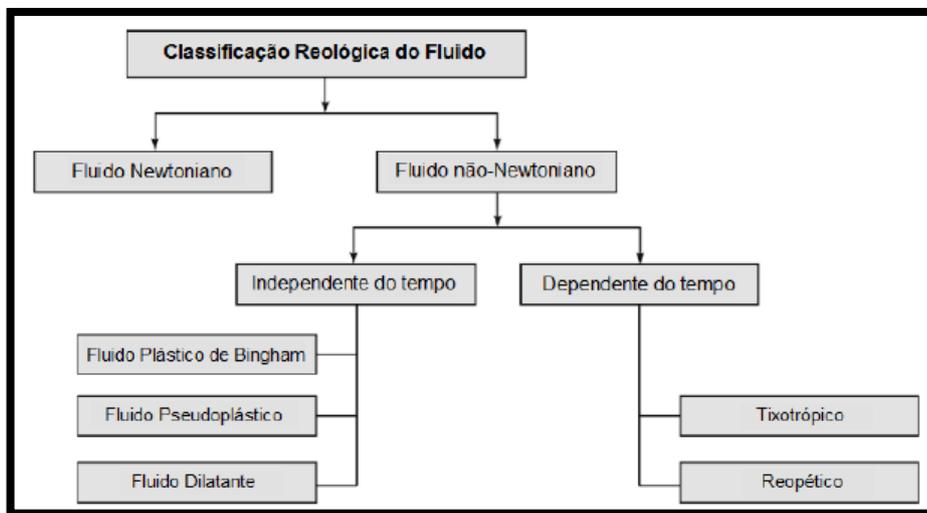


Figura 6. Classificação reológica dos fluidos.  
Fonte: Adaptada de SCHRAMM, 2006.

### 2.7.4 Fluido Newtoniano

Um fluido Newtoniano tem uma relação proporcional linear entre a taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento. A viscosidade do fluido é a inclinação da taxa de cisalhamento em relação aos dados de velocidade de cisalhamento. Para um fluido Newtoniano, a viscosidade é independente da taxa de cisalhamento (KREITH, 1999). Exemplos de fluidos Newtonianos são: água, álcool, benzeno e a maioria das soluções de moléculas simples.

De acordo com o postulado de Newton (Equação 1, pag. 13), se representado graficamente  $\tau$  contra  $\gamma$ , teremos uma relação linear cuja inclinação é a viscosidade, como pode ser observado na Figura 7. Tal gráfico é chamado de curva de comportamento e é uma forma conveniente para ilustrar as propriedades de diversos tipos de fluidos (KREITH, 1999).

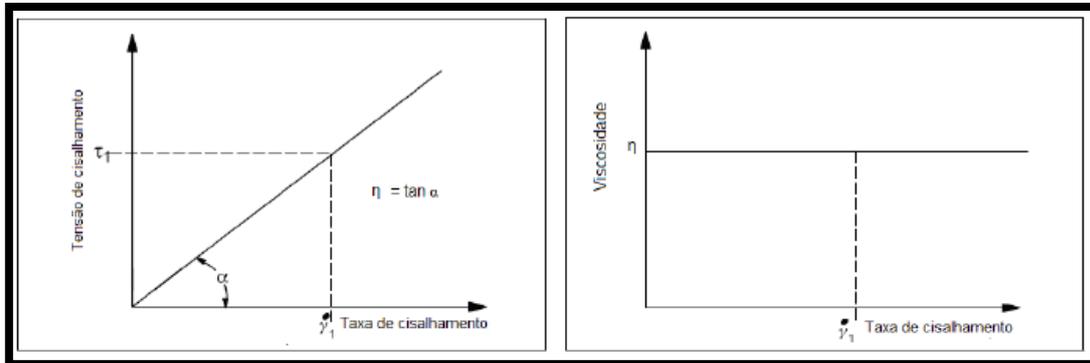


Figura 7. Representação esquemática do comportamento de fluido Newtoniano: curva de fluxo (à esquerda) e curva de viscosidade (à direita).  
Fonte: Adaptada de SCHRAMM, 2006.

### 2.7.5 Fluidos não Newtonianos

O comportamento do fluido não newtoniano ocorre quando  $\tau$  e  $\gamma$  não passam pela origem e/ou não resultam em uma relação linear entre os mesmos. Por outro lado, a viscosidade aparente muda, pois,  $\tau / \gamma$ , não é constante e é uma função de  $\tau$  ou  $\gamma$ . A viscosidade aparente de certos materiais não é apenas uma condição de fluxo (geometria, taxa de cisalhamento, etc.), mas também depende da cinemática e histórico de cisalhamento do fluido em consideração. Esses fluidos são agrupados nas seguintes categorias:

1. Sistemas para os quais o valor de  $\gamma$  em um ponto dentro do fluido é determinado apenas pelo valor atual de  $\tau$  nesse ponto; Estas substâncias são conhecidas como fluidos Newtonianos puramente viscosos, inelásticos, independentes do tempo ou generalizados.
2. Sistemas para os quais a relação entre  $\tau$  e  $\gamma$  mostra maior dependência da duração do cisalhamento e cinemática são chamados de fluidos dependentes do tempo.
3. Sistemas que exibem uma mistura de comportamento de fluido viscoso e de um sólido elástico são chamados de fluidos viscoelásticos ou elastoviscosos.

O esquema de classificação acima mencionado é bastante arbitrário, Embora conveniente, porque a maioria dos materiais reais frequentemente exibem uma combinação de dois Ou mesmo todos esses tipos de recursos sob circunstâncias apropriadas (CHHABRA, 2010).

### **2.7.5.1 Fluidos independentes do tempo**

Nesta classe de materiais, o valor da taxa de deformação em qualquer ponto dentro do fluido cisalhado é determinado apenas pela tensão de cisalhamento neste ponto ou vice-versa. Ou seja,

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \text{ ou } \dot{\gamma} = f(\tau) \quad (5)$$

Se assumirmos uma relação instantânea entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, este tipo de comportamento pode ser individualizado em três possíveis comportamentos do fluido (IANNONE, 2014):

- a. Comportamento pseudoplástico
- b. Comportamento dilatante
- c. Comportamento viscoplástico

A Figura 8 mostra as curvas de comportamento representando a dependência da tensão de cisalhamento da taxa de cisalhamento, distinguindo o comportamento dos fluidos não-Newtonianos independentes do tempo do comportamento ideal de um fluido Newtoniano.

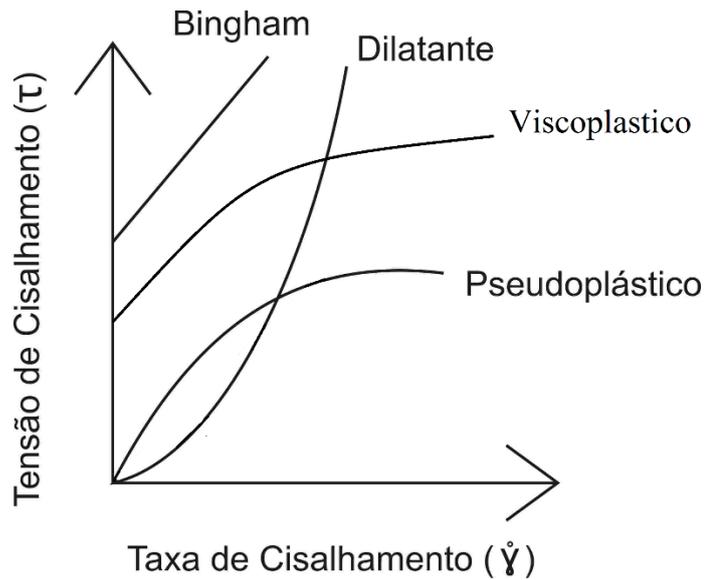


Figura 8. Curvas de comportamento para os diferentes tipos de fluidos não-Newtonianos.  
 Fonte: Adaptada de MACHADO, 2002.

**a) Fluido pseudoplástico**

É o tipo mais comum de comportamento de fluido não-Newtoniano independente do tempo, caracterizado pelo aumento da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento e por uma viscosidade aparente que diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, como pode ser observado na Figura 9. Esse efeito é de grande importância técnica, já que um fluido pseudoplástico pode ser bombeado com um gasto muito menor de energia do que um material idealmente viscoso com a mesma velocidade de escoamento (CHHABRA, 2010).

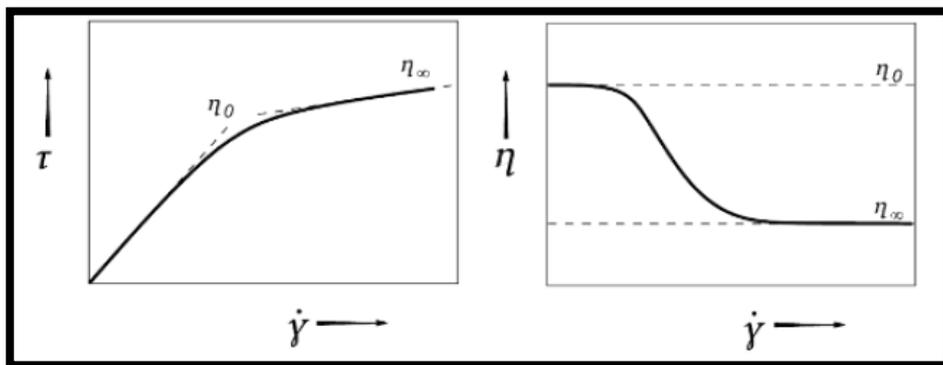


Figura 9. Representação esquemática do comportamento de fluidos pseudoplásticos: curva de fluxo e curva de viscosidade.

Fonte: Adaptada de FIGURA e TEIXEIRA, 2007.

Em dispersões ou emulsões, este comportamento deve-se ao fato de que as gotículas se alongam na direção de escoamento quanto maior a taxa de cisalhamento, reduzindo assim a resistência ao fluxo. Em dispersões de partículas carregadas altamente solvatadas, como as argilas, atribuí-se que quanto maior a taxa de cisalhamento mais a estrutura é quebrada, as camadas de solvatação destruídas e as partículas distanciadas e alinhadas com o escoamento, reduzindo a resistência (SCHWALBERT, 2013).

Explicação semelhante é atribuída ao comportamento dos polímeros, pois a resistência ao escoamento é reduzida devido ao alinhamento e alongamento das macromoléculas na direção do cisalhamento. Nestes fluidos, entretanto, existe ainda o comportamento viscoelástico, devido à tendência das moléculas voltarem à sua conformação original (SCHWALBERT, 2013).

As possíveis mudanças estruturais que podem ocorrer em fluidos pseudoplásticos ao submetê-los a uma dada taxa de cisalhamento estão esquematizadas na Figura 10.

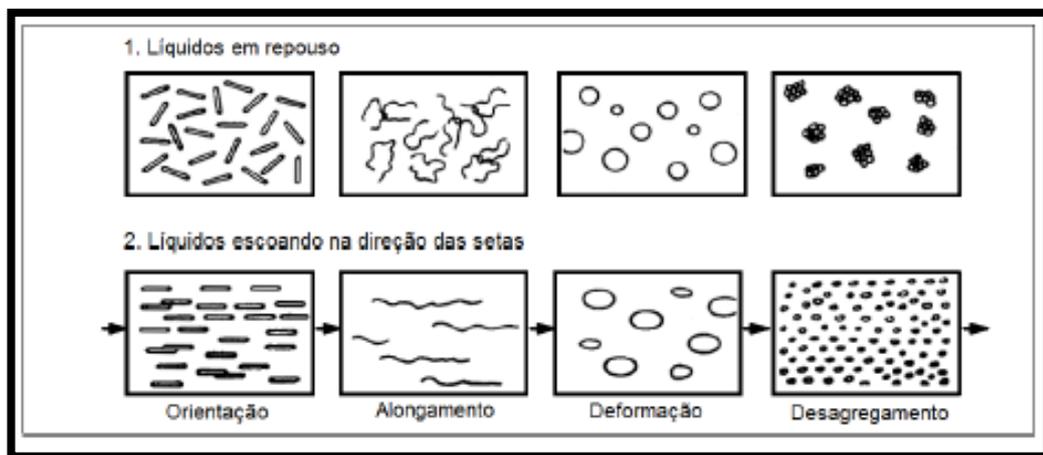


Figura 10. Dispersões paradas e fluindo através de um tubo.  
 Fonte: SCHRAMM, 2006.

### b) Fluido dilatante

Um outro tipo de material que tem sua viscosidade dependendo do valor da taxa de cisalhamento é conhecido como “dilatante”, são líquidos que sob determinadas circunstâncias de tensão ou taxa de cisalhamento, possuem um comportamento de fluxo dilatante, ou seja, aumentam a sua viscosidade quando aplicada uma taxa de cisalhamento crescente, um exemplo deste tipo de material podem ser suspensões altamente de partículas sólidas em emulsões do polímero PVC (cloreto de vinila), usado como plastificante para revestimento de tecido. A

resistência do fluxo pode ser tamanha que o tecido pode se romper ou os cilindros podem ser quebrados, isso ocorre porque as partículas são altamente empacotadas, e a quantidade de PVC adicionada é suficiente para completar apenas os vazios entre as partículas, em repouso o plastificante lubrifica a superfície da partícula e permite então uma mudança fácil na posição das partículas, quando as forças são aplicadas: a baixas taxas de cisalhamento se comportam como líquidos, e a altas taxas as partículas se separam causando um aumento no volume total assim aumentando o valor de viscosidade aparente (SCHRAMM, 2006).

### c) **Fluido viscoplástico**

Este tipo de comportamento de fluido não-Newtoniano é caracterizado pela existência de uma tensão limite de escoamento ( $\tau_0$ ), que deve ser excedida para o fluido se deformar ou escoar. Por outro lado, tal substância irá comportar-se como um sólido elástico quando a tensão aplicada externamente é menor do que a tensão limite de escoamento. Uma vez que a magnitude da tensão limite exceda o valor de  $\tau_0$ , o fluido pode apresentar um comportamento Newtoniano ou características pseudoplásticas (DESHPANDE *et al.*, 2010).

Segundo Machado (2002), no estudo da reologia, para fluidos pseudoplásticos que apresentam limite de escoamento, o termo de plasticidade é introduzido. Fluidos plásticos são geralmente dispersões que, em repouso, formam uma rede estruturada interpartículas ou intermoléculas, por causa de forças de atração presentes, polares e/ou de van der Waals, formando estruturas de alta viscosidade. Quando uma força aplicada ao sistema não excede a força equivalente de formação da rede, o fluido sofre uma deformação elástica. Exemplos de fluidos viscoplásticos são dispersões de argilas com polímeros, como certos tipos de graxas, pastas de dente e pastas de cimento.

#### **2.7.5.2 Fluidos dependentes do tempo**

Muitas substâncias, como: produtos alimentares, farmacêuticos e de cuidados pessoais apresentam características de fluxo diferenciadas. Isto ocorre porque as viscosidades aparentes não são apenas funções da tensão de cisalhamento aplicada ( $\tau$ ) ou da taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), mas também da duração para a qual o fluido foi submetido ao cisalhamento, bem como seu histórico de cisalhamento anterior. O exemplo de alguns materiais com este comportamento

são: bentonita em água, suspensões de carvão em água, suspensões de lama vermelha (um resíduo de alumina), pasta de cimento, óleo bruto ceroso, loções e cremes para mãos, etc. Se esses materiais mencionados são submetidos a um valor constante de  $\gamma$  após um longo período de repouso, sua viscosidade tende a diminuir à medida que suas estruturas internas são comprometidas no cisalhamento. À medida que o número de ligações estruturais que são susceptíveis a se comprometer com a taxa de cisalhamento se aproxima de zero, a taxa de variação de viscosidade com o tempo passa a tender a zero. Inversamente a esse efeito, aumenta-se a taxa de reconstrução das estruturas internas, até ocorrer um equilíbrio entre ambas. Dependendo da resposta de um material ao cisalhamento durante um período de tempo (SCHHABRA, 2010).

É costume subdividir fluidos dependentes do tempo em dois tipos:

- a) tixotropia
- b) reopexia (ou tixotropia negativa)

#### **a) Comportamento Tixotrópico**

Se a viscosidade aparente é medida sob condições de cisalhamento constante e ela diminui com o tempo para um valor de equilíbrio, o material é dito como sendo tixotrópico. Pelo cessamento do cisalhamento, a viscosidade aparente de um fluido tixotrópico aumenta com o tempo (BRAUN e ROSEN, 2000).

Foi adotado que a tixotropia é ocasionada pela ruptura de ligações estruturais que são provavelmente de natureza elétrica. Um tempo finito é necessário para a ruptura dessas ligações porque elas variam em intensidade ou distribuição por todo o fluido. Depois de cisalhar a uma taxa constante durante um determinado tempo, um equilíbrio é alcançado. A diminuição ou aumento da tensão aplicada resulta em um novo equilíbrio e o efeito é reversível. Em alguns casos, mesmo após um longo período de tempo, a viscosidade aparente apenas volta a uma fração do seu valor original. Este fenômeno é conhecido como degradação por cisalhamento (BRAUN e ROSEN, 2000).

Se a curva de escoamento é medida em um único experimento no qual a taxa de cisalhamento é progressivamente aumentada a uma taxa constante, de zero até um valor máximo, e então, diminuída na mesma taxa novamente para zero, uma curva de histerese como a da Figura 11 é obtida; a altura, forma e área fechada do ciclo de histerese dependem da duração

do cisalhamento, a taxa de aumento/diminuição da taxa de cisalhamento e o histórico cinético da amostra. (CHHABRA, 2010).

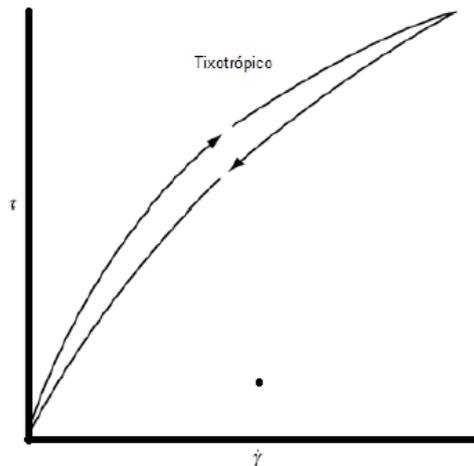


Figura 11. Curvas de comportamento para fluidos tixotrópicos.  
Fonte: Adaptada de CHHABRA, 2010.

#### **b) Comportamento reopético**

Existem poucos fluidos com comportamento reopético, eles são caracterizados pelo aumento da viscosidade durante o cisalhamento. Quando esses materiais são postos em repouso, eles recuperam sua forma original, aumentando assim a viscosidade com o tempo, como visto na Figura 12 (SCHRAMM, 2006).

A razão para o aumento da viscosidade (ou tensão de cisalhamento) é também assumida pelas interações intermoleculares causando fricções, que aumentam com o tempo, à velocidade de cisalhamento constante, dentro da estrutura molecular do material. Quando a taxa de cisalhamento é parada, a estrutura original é restabelecida, bem como a viscosidade inicial (FIGURA e TEIXEIRA, 2007).

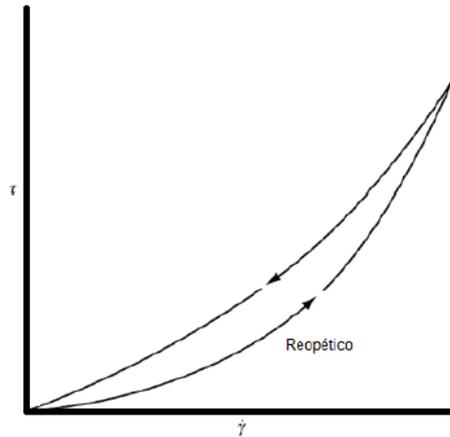


Figura 12. Curva de comportamento de um fluido reopético  
 Fonte: Adaptada de CHHABRA, 2010.

## 2.7.6 Principais modelos reológicos

### 2.7.6.1 Modelo de Ostwald de Waale

Um modelo bastante usado para representar os fluidos com comportamento pseudoplástico e dilatante é o modelo de Ostwald de Waale, também chamado de modelo da potência, são representados matematicamente através da Equação (6).

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

Os parâmetros reológicos deste modelo são denominados índice de consistência (K) e índice de comportamento (n). A propriedade que indica o tipo é o índice de comportamento. Valores de n entre 0 e 1 indicam que o fluido é do tipo pseudoplástico, enquanto valores maiores que 1 indicam que o fluido é dilatante. Quando o valor de n se iguala a 1, verifica-se que o comportamento se torna Newtoniano e a Equação (6) se equivale à Equação (1). Analisando algebricamente a Equação (6), para fluidos pseudoplásticos a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e para fluidos dilatantes o inverso ocorre.

O índice de consistência de um fluido indica o grau de resistência do fluido ao escoamento e o índice de comportamento indica o quão afastado ou próximo um fluido está do comportamento Newtoniano.

### 2.7.6.2 Modelo de Herschell-Buckley

Um modelo que descreve o comportamento de fluidos viscoplásticos é o modelo de Herschell-Buckley que são fluidos de potência que possuem tensão limite de escoamento. Também são conhecidos como fluidos de potência modificados ou fluidos de três parâmetros, já que o limite de escoamento se junta aos índices de consistência e comportamento. Sua representação matemática é descrita pelas Equações (7) e (8).

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n + \tau_0 \quad \text{para} \quad \tau > \tau_0 \quad (7)$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad \text{para} \quad \tau \leq \tau_0 \quad (8)$$

Na Equação (7) existem três parâmetros reológicos, o que torna o modelo de Herschell-Buckley mais completo que os demais. Além disso, os modelos de Newton, Bingham e Ostwald de Waale podem ser obtidos como casos particulares de Herschell-Buckley.

## 2.8 Suspensões

As Suspensões são sistemas de mais de uma fase, de uma fase sólida dispersa em um meio líquido dispersante. Podendo ou não haver contato entre as partículas da fase dispersa, que podem se organizar de diferentes maneiras: diluídas sem interação entre si; estabilizadas estericamente; floculadas e estruturadas, parcialmente estáveis ou sedimentando, Figura 13. A formação do tipo de estrutura em cada sistema pode depender de diversos fatores, entre eles: a composição química das duas fases, o tamanho e formato de partículas, os efeitos de superfície e/ou da presença de aditivos (FERGUSON & KEMBLOWSKI, 1991). Entre estes fatores, o tamanho das partículas suspensas é o que geralmente define o tipo de interação entre elas, enquanto que a concentração de partículas definirá como estas interações irão afetar a formação de estruturas e as propriedades de escoamento destes sistemas. Durante o escoamento de suspensões, existem três tipos de forças predominantes que dependem principalmente do tamanho e da natureza das partículas, Tabela 2. Em relação ao tamanho, suspensões com partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  são consideradas coloidais, enquanto que sistemas com partículas maiores são denominadas não-coloidais. Neste caso, a presença de partículas maiores (10 - 100  $\mu\text{m}$ ) pode ser o resultado de agregados de partículas coloidais (BEVERIDGE, 1997).

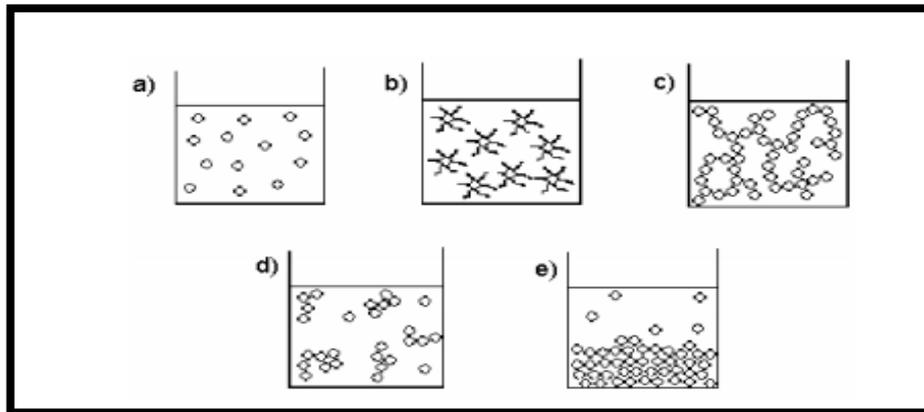


Figura 13. Estrutura das partículas em uma suspensão: (a) diluídas sem interação entre as mesmas; (b) estabilizadas estericamente; (c) flocoadas; (d) parcialmente estáveis com alguma estrutura formada; (e) sedimentando.

Fonte: SATO, 2009.

Tabela 2. Classificação das dispersões

Tamanho das partículas	Partículas	Forças que determinam a viscosidade
~ 1 nm	Molecular/coloidal	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sistemas diluídos: intermolecular- Browniano.</li> <li>Sistemas concentrados: entrelaçamentos e reptação.</li> </ul>
1 nm – 10µm	Microscópica/coloidal	<ul style="list-style-type: none"> <li>A baixas taxas de deformação: hidrodinâmicas, interpartículas e Brownianas.</li> <li>A altas taxas de deformação: hidrodinâmicas.</li> </ul>
10µm - 100µm	Microscópica/não-coloidais	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hidrodinâmicas</li> </ul>
> 100µm	Macroscópica/não-coloidal	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hidrodinâmicas</li> </ul>

Fonte: Adaptada de GENOVESE et al, 2007.

## 2.9 Reologia de Suspensões

As propriedades de escoamento das suspensões podem ser definidas tanto pela fase contínua, como pela dispersa, além da influência de uma fase na outra, pois mudanças na estrutura formada entre as partículas da fase dispersa também afetam o comportamento da fase dispersante (FERGUSON & KEMBLOWSKI, 1991). As suspensões mais simples consistem em uma dispersão diluída de partículas não-Brownianas, rígidas e esféricas, sem interação entre si, dispersas em um meio Newtoniano. Neste caso, as partículas suspensas devem estar

suficientemente diluídas de modo que as interações hidrodinâmicas possam ser desprezadas e o comportamento reológico da suspensão seja basicamente determinado pela fase contínua (FERGUSON & KEMBLAWSKI, 1991).

Einstein postulou que a viscosidade de sistemas altamente diluídos, com fração volumétrica de sólidos ( $\phi$ ) inferior a 0,03, escoando ao redor de uma esfera rígida pode ser predita pela equação 9. (MORENO, 2005).

$$\eta = \eta_s (1 + [\eta] \phi) \quad (9)$$

Onde  $\eta$  é a viscosidade da suspensão,  $\eta_s$  a viscosidade da fase contínua,  $\phi$  a fração volumétrica de sólidos e  $[\eta]$  o coeficiente de Einstein. Em soluções suficientemente diluídas, quando o escoamento ao redor de uma esfera não é influenciado pelas partículas vizinhas, o valor de  $[\eta]$  equivale a 2,5 (LARSON, 1999).

Segundo Moreno (2005), os modelos são aplicados de acordo com a fração volumétrica de sólidos em suspensão, segundo o autor a concentração das soluções pode ser observada pelas frações; para ( $\phi > 0,03$ ) é considerada altamente diluída, para ( $\phi > 0,03$ ) é considerada moderadamente concentrada, para ( $\phi > 0,3$ ) é considerada altamente concentrada.

Alguns modelos semi-empíricos foram desenvolvidos e permitem descrever a viscosidade de suspensões em regime não diluído em função da fração volumétrica de sólidos no sistema ( $\phi$ ). Dentre os modelos mais utilizados, encontra-se o modelo de Maron & Pierce (Equação 10), para suspensões de partículas esféricas monomodais (MARON & PIERCE, 1956). Baseados neste modelo, outros modelos empíricos foram propostos, permitindo um bom ajuste aos dados experimentais de suspensões com maior fração de sólidos, como é o caso dos modelos de Krieger & Dougherty (Equação 11) (KRIEGER & DOUGHERTY, 1959) e Batchelor (Equação 12) (1977 apud MORENO, 2005).

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \quad (10)$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (11)$$

$$\eta_r = (1 + 2,5\phi + 6,2\phi^2) \quad (12)$$

Onde,  $\eta_r$  é a viscosidade relativa ( $\eta/\eta_s$ ),  $[\eta]$  representa a viscosidade intrínseca que está relacionada com a forma do material, definida por Einstein com valor 2,5 para esferas rígidas, o expoente ( $[\eta] \cdot \phi_m$ ) também pode ser representado pela constante  $a$ , que normalmente, tem um valor entre 1,4 e 3 (SERVAIS et al., 2002). E finalmente  $\phi_m$  a fração máxima de empacotamento que é o valor máximo de partículas sólidas que podem ser colocadas em suspensão, quando  $\phi$  se aproxima de  $\phi_m$  a viscosidade relativa da suspensão tende ao infinito, valores de  $\phi_m$  dependem do formato da partícula tamanho e arranjo na suspensão, alguns valores de  $\phi_m$  são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Influência do formato das partículas na fração máxima de empacotamento ( $\phi_m$ ) de suspensões monomodais

<b>Formato das partículas</b>	<b><math>\phi_m</math></b>
Cúbicas	0,52
Laminas Hexagonais	0,74
Cúbico de corpo centrado	0,68
Esferas em arranjo tetragonal	0,70
Esferas em arranjo piramidal	0,74
Cúbica compacto/Hexagonal Compacto	0,74

Fonte: Adaptada de MORENO, 2005.

Quando a fração de sólidos atinge uma determinada concentração, o movimento das partículas passa a ser influenciado diretamente por outras, e aglomerados de partículas podem ser formados de modo a permitir mais “espaços livres” para a movimentação das partículas. Se não for possível a formação destas estruturas ordenadas, um conjunto de partículas pode impedir o escoamento da suspensão (MENG & HIGDON, 2008), levando à formação de uma estrutura sólida (que não escoar).

## **2.10 Fatores que influenciam a reologia de suspensões**

As suspensões em geral são fortemente dependentes das propriedades da partícula, pois essas propriedades como tamanho, formato e distribuição de tamanhos, assim como das forças entre as partículas e da concentração de sólidos do sistema, são determinantes para visar a estabilidade e as propriedades da suspensão (GRECO et al., 2007).

Além do tamanho das partículas suspensas, também é importante considerar parâmetros como formato, deformabilidade e distribuição do tamanho das partículas, além das propriedades interfaciais entre as partículas sólidas e o meio dispersante, que podem afetar a estrutura do sistema e, conseqüentemente, o comportamento das suspensões durante o escoamento e sua estabilidade ( TSAI & ZAMMOURI, 1988; WINDHAB, 2000).

De acordo com Oliveira *et al.* (2000) os parâmetros que afetam o comportamento reológico de suspensões dependem da concentração de sólidos. Para baixa concentração (< 5% em volume), na qual se observa baixa frequência de colisões entre as partículas, a viscosidade da suspensão é normalmente constante e a suspensão comporta-se como um fluido Newtoniano. Neste caso, os principais fatores que influenciam a viscosidade são a fração volumétrica de sólidos, características do meio líquido (viscosidade, densidade e temperatura). À medida que a concentração de sólidos é elevada e as partículas passam a interagir entre si, o comportamento reológico da suspensão se desvia do modelo Newtoniano e passa a depender de uma série de outras variáveis, tais como: forças de repulsão e atração, tamanho, distribuição granulométrica, densidade, área específica e características morfológicas das partículas (CHANDER, 1998).

Para as partículas menores entre (0-10 µm), como visto na Tabela 2, a partícula tem o efeito do movimento Browniano sobressalente ao efeito da gravidade. Para essas suspensões se manterem estáveis no movimento Browniano é importante prevenir agregação das partículas em suspensão, esse efeito pode ser alcançado aumento a carga superficial da suspensão ou potencial zeta. (MALVERN, 2003.)

### **2.10.1 Efeito da carga superficial e potencial zeta na reologia de suspensões**

Os minerais são substâncias químicas cristalinas naturais, constituídas de átomos ligados entre si por ligações iônicas, covalentes etc. A ruptura dessas ligações químicas pelo processo de fragmentação ocasiona o aparecimento de cargas superficiais em meio aquoso e

subsequente adsorção de íons presentes nesse meio. Outros mecanismos de adsorção e geração de carga na superfície de partículas ocorrem pela adsorção e dessorção de íons na rede cristalina, dissolução não estequiométrica ou por defeitos na rede cristalina (LEJA, 1982).

A forma com o qual as cargas se dispõem na superfície do sólido é de suma importância para o entendimento dos sistemas de partículas pequenas. Barba *et al.*, (1997) elucidaram tal questão através do modelo de Stern chamado de modelo da dupla camada elétrica. Neste modelo uma pequena fração de contra-íons é adsorvida e forma uma monocamada sobre a superfície da partícula (camada de Stern). Os outros contra-íons da solução formam outra camada (difusa) a partir da camada de Stern, quanto mais distante da mesma, menor a sua concentração. O potencial elétrico que se forma na superfície da camada adsorvida é chamado de potencial de Stern  $\psi_d$  e o potencial formado na superfície da partícula é denominado potencial de Nerst  $\psi_0$ .

A região de desequilíbrio de carga na interface partícula/líquido que inclui a camada superficial de cargas da partícula (1ª camada) e os contra-íons presentes nas camadas de Stern e difusa (2ª camada) é conhecida como dupla camada elétrica da partícula (PANDOLFELLI *et al.*, 2000). Quando as moléculas do meio dispersante apresentam um caráter polar, como é o caso da água, também podem ser adsorvidas, formando uma camada de moléculas cercando a superfície, que é fortemente retida.

O potencial zeta é um parâmetro fundamental na estabilidade de sistemas de partículas pequenas. Quando duas partículas carregadas eletricamente se aproximam, elas tendem a se repelir, devido à superposição de seus campos elétricos. A determinação do potencial zeta permite quantificar a força de repulsão entre as partículas, sendo esta tanto mais intensa quanto maior for o valor absoluto do potencial zeta.

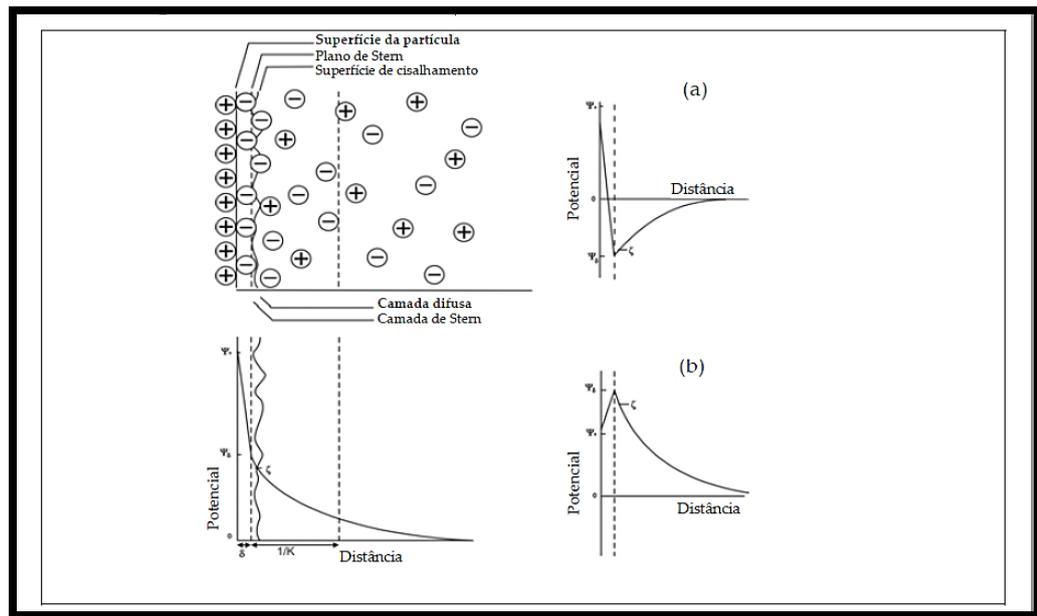


Figura 14. Representação esquemática da ruptura da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com o modelo de Stern: (a) inversão da carga devido à adsorção específica de contra-íons (em geral surfactantes ou polivalentes); (b) adsorção de co-íons surfactantes. Fonte: SHAW (1975).

O potencial zeta de um sistema coloidal pode ser determinado a partir da medida da velocidade com que se movem as partículas, quando se aplica ao sistema uma diferença de potencial conhecida. A Equação 14 de Helmholtz- Smoluchowski utilizada é a seguinte:

$$\zeta = \eta \cdot u \cdot (E \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon) \quad (14)$$

Onde,  $\zeta$  é o potencial zeta,  $\eta$  é a viscosidade do líquido,  $u$  a velocidade de migração,  $E$  a intensidade do campo eletrostático,  $\epsilon_0$  é a permissividade no espaço livre e  $\epsilon$  é a permissividade no líquido. Em geral os valores do potencial zeta encontram-se entre -60 mV e +60 mV. Para a maior parte dos colóides o limite entre a floculação e a defloculação se situa entre  $\pm 30$  mV.

### 2.10.2 Estudo do efeito de partículas sólidas na reologia de suspensões

As partículas influenciam a reologia das suspensões, sendo o tamanho e a concentração de partículas o principal influente nessa propriedade. A distribuição de tamanho de partículas indica as variações dimensionais e quantitativas das partículas que compõem as suspensões.

Segundo Oliveira et al. (2000) a distribuição de tamanho de partícula influencia o grau de empacotamento das partículas, o qual afeta diversas propriedades desses sistemas.

Parkinson *et al.* (1970) avaliaram suspensões à base do óleo mineral nujol com esferas de metacrilato de metila com diâmetros e concentrações volumétricas diferentes. Os autores observaram que as viscosidades das suspensões aumentaram com a diminuição do diâmetro da partícula para uma mesma concentração volumétrica. O aumento das interações hidrodinâmicas e das agregações na suspensão é favorecido com a redução do tamanho das esferas de metacrilato de metila, contribuindo para o aumento da viscosidade das suspensões segundo os autores.

Garcia *et al.* (2003) estudaram suspensões à base de água e partículas de calcita e utilizou poliacrilato de sódio como aditivo estabilizante variando a concentração de poliacrilato de 0 a 2%. Os autores observaram que as suspensões preparadas com o aditivo obtiveram um valor mais acentuado de potencial zeta. Esse efeito foi atribuído a adsorção do polímero sobre a superfície da calcita este efeito gerou uma maior repulsão entre as partículas de calcita, estabilizando a suspensão consequentemente diminuindo a viscosidade das suspensões.

Segundo os autores, as suspensões apresentaram um comportamento reológico condizente com o modelo de Herschel Bulkey, no qual os parâmetros tensão limite de escoamento e índice de consistência aumentaram com a redução do diâmetro médio das partículas de calcita. Este comportamento deve-se ao maior número de partículas no meio, de modo que a distância interpartícula diminui, resultando em um aumento das forças atrativas entre as partículas de calcita.

Nascimento & Sampaio (2007) avaliaram em um fluido a base de água suspensões de bauxita de diferentes diâmetros. Os autores realizaram ensaios em uma mesma concentração variando apenas o tamanho da partícula de bauxita e constataram que as partículas mais finas apresentaram uma maior viscosidade aparente. Os autores afirmam que esse efeito ocorreu devido as partículas finas de bauxita exibirem uma maior área superficial, de modo a ter mais partículas de bauxita por unidade de volume, aumentando assim a resistência ao fluxo e consequentemente a viscosidade da suspensão.

Behzadfar *et al.* (2009) analisaram o efeito da carga sólida e tamanho de agregado no comportamento reológico de suspensões de PDMS (polidimetilsiloxano) com CC (carbonato de cálcio). Os autores utilizaram diferentes concentrações de carbonato de cálcio (0%, 10%, 20% e 40% em volume). Os autores fizeram o estudo do agregado de partículas utilizando diferentes velocidades de agitação, com tudo os resultados de agregados não mostraram uma

tendência única de aumentar ou diminuir com a velocidade de agitação, porém quando a velocidade de agitação era alta eles observaram uma média nos valores de agregado, atribuíram este efeito a mudança no fluxo de regime laminar para regime turbulento.

Os autores obtiveram maiores valores de viscosidade aparente quando aumentou o teor de sólidos presentes, eles citam que em baixas taxas de cisalhamento esse efeito é mais pronunciado isso ocorre devido as estruturas locais no fluido que imobilizam o escoamento, o efeito de aumento na viscosidade foi mais pronunciado de 30% para 40% do que de 10% para 20% devido a suspensão estar chegando próximo a fração máxima de sólidos possíveis. Os autores ainda citam que quanto maior for o aumento de cargas superficiais nas partículas maiores as chances de se formar aglomerados em partículas não brownianas.

Mangesana *et al.* (2008) estudaram suspensões à base de água e três amostras de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com diferentes diâmetros. Os autores observaram um aumento da viscosidade aparente quando adicionado as maiores partículas de sílica. Eles atribuíram esse comportamento ao chamado “efeito inercial”, no qual as partículas de tamanhos maiores apresentaram maior inércia de forma que as interações entre elas foram momentaneamente retardadas ou aceleradas. Segundo os autores, em ambos os estados (acelerado ou retardado) a inércia das partículas afetou a quantidade de energia necessária para que ocorresse o escoamento, de forma que a dissipação de energia no estado retardado poderia ser considerada como uma “viscosidade” extra. Os autores também prepararam suspensões com concentrações distintas (10%-50% em volume) e observaram que ocorreu um aumento na viscosidade aparente quando aumentada a concentração da suspensão, e ainda constataram que o aumento de 40 -50% foi muito mais significativo do que os anteriores. Os autores atribuíram esse efeito ao movimento ficcional das partículas que foi dominante aos efeitos hidrodinâmicos presentes na suspensão.

Buranasrisak & Narasingha (2012) avaliaram suspensões a base água utilizando Carboximetilcelulose como aditivo polimérico viscosificante (0,05%) e partículas de carvão com diâmetros distintos variando a fração volumétrica de sólidos entre 0 e 1. Os autores concluíram que as partículas mais finas de carvão apresentaram uma viscosidade aparente mais elevada em uma mesma concentração de sólidos. Os autores atribuíram esse efeito ao grande espaço vazio que as partículas maiores apresentam entre si aonde ocorre o fluxo da fase líquida. Com o aumento da concentração de frações mais finas essas se colocaram entre esses espaços vazios, aumentando assim a viscosidade aparente da suspensão. Em todas as concentrações utilizadas o comportamento observado foi o de pseudoplasticidade.

Herreira *et al.* (2017) estudaram suspensões a base de água e nano partículas de diferentes amidos com diferentes diâmetros de partículas, variando a concentração de 1% e 5%. Os autores constataram um significativo aumento na viscosidade do fluido de 5% em relação ao de 1% assim como na diminuição de partículas. Segundo os mesmos, ocorreu um aumento significativo nas associações intermoleculares de nano amidos com o aumento da concentração e com a diminuição do diâmetro de partícula.

Ferraz (2014) estudou suspensões à base de água com carboximetilcelulose (CMC), goma xantana (GX) e os aditivos, esfera de vidro e carbonato de cálcio com distintos diâmetros de partícula. A autora observou que as suspensões preparadas com partículas maiores requereram maior tensão cisalhante para escoar, independentemente do tipo de partícula e do tipo de polímero (CMC ou GX).

Nascimento (2015) realizou estudo semelhante em suspensões base água utilizando polímeros (CMC E GX) com aditivos (esferas de vidro, calcita e barita com diâmetros distintos). A autora constatou que as partículas de menor diâmetro obtiveram um maior valor de viscosidade aparente em todos os aditivos utilizados com exceção das esferas de vidro, as esferas tiveram um efeito contrário. A autora atribui esse efeito contrário ao efeito inercial ocorrido nas esferas de vidro, semelhante ao trabalho de Mangesana *et al.* (2008). A autora constatou que de todos os aditivos utilizados a calcita apresentou maior valor de viscosidade aparente nos dois polímeros utilizados. A autora realizou medidas de potencial zeta das suspensões e observou que a suspensão com calcita obteve um menor valor de potencial zeta, e atribuiu o efeito de maior viscosidade aparente das suspensões de calcita ao menor valor de potencial zeta que as mesmas representaram. A autora citou que esse menor potencial zeta foi atribuído a maior interação entre a calcita e os polímeros resultando em um equilíbrio de cargas no meio, facilitando o aglomerado de partículas de calcita, aumentando assim a viscosidade aparente da suspensão.

### **2.10.3 Estudo do efeito da adsorção de polímeros sobre a superfície de sólidos em suspensão**

Wang e Somasundaran (2005) estudaram a adsorção de CMC sobre talco em meio aquoso. Os autores concluíram que este efeito tem uma forte dependência com o pH e com a força iônica, mostrando, portanto, a importância das interações eletrostáticas durante o processo de adsorção. Nos resultados de modelagem molecular, a CMC apresentou uma estrutura

helicoidal quando adsorvida, de modo que os grupos OH estejam em contato com a superfície do sólido. Além disso, as principais forças responsáveis pela adsorção da CMC na superfície do talco são uma combinação da interação eletrostática e ligações de hidrogênio, mais do que as interações hidrofóbicas.

Liu *et al.* (2006) também realizaram um estudo de adsorção de CMC e outros polissacarídeos sobre o talco e notaram a seguinte ordem de densidade de adsorção dos polissacarídeos: CMC > CMS (carboximetilamido) > dextrana. Os autores propuseram que o processo de adsorção é governado pelas ligações de hidrogênio bem como pelas interações químicas entre os polissacarídeos e os grupos metálicos presentes na superfície do talco. A maior densidade de adsorção da CMC comparada à dextrana foi atribuída aos seus grupos carboxilato, que favorecem a adsorção de forma mais significativa que os grupos hidroxila da dextrana, além de apresentar uma maior massa molar.

Laskowski *et al.* (2007) mostraram que os polissacarídeos adsorvem na superfície dos minerais por uma interação existente entre os sítios metálicos hidroxilados da superfície dos mesmos. Os autores observaram que essa interação depende da acidez/basicidade dos sítios. Os autores perceberam que em uma superfície sólida de maior acidez ocorre uma menor adsorção e vice versa.

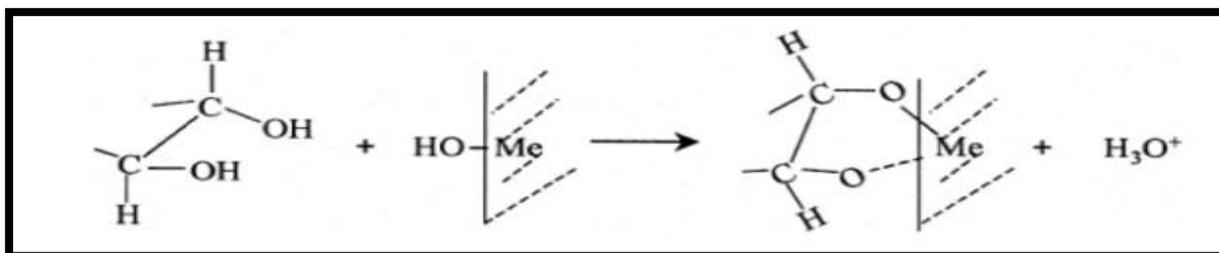


Figura 15. Esquema de adsorção de polissacarídeos em minerais. Fonte: LIU, 2000.

De acordo com Liu *et al.* (2000), o mecanismo de reação proposto entre os grupos hidroxila dos polissacarídeos e o metal hidroxilado presente na superfície do mineral, como mostrado na Figura 15, sugere que a superfície do mineral doa grupos OH, enquanto os grupos hidroxila do polissacarídeo doam prótons, de modo a formar um complexo metal-polissacarídeo de cinco membros. Isto é, as espécies de metal hidroxilado do mineral se comportarão como uma base de Bronsted durante a interação com o polissacarídeo, de modo que quanto maior a basicidade, mais forte será a interação com o polissacarídeo.

De acordo com Laskowski (2007), a adsorção de polímeros na superfície de sólidos dispersos em solução aquosa permite a formação de uma camada de proteção ao redor da partícula do sólido e, como esta camada adsorvida é hidrofílica, irá interagir fortemente com a água através de ligações de hidrogênio, minimizando assim a possibilidade da formação de agregados. Alguns polímeros iônicos, tais como a carboximetilcelulose, podem combinar os mecanismos estérico e eletrostático para estabilizar as dispersões de minerais, como mostra a Figura 16.

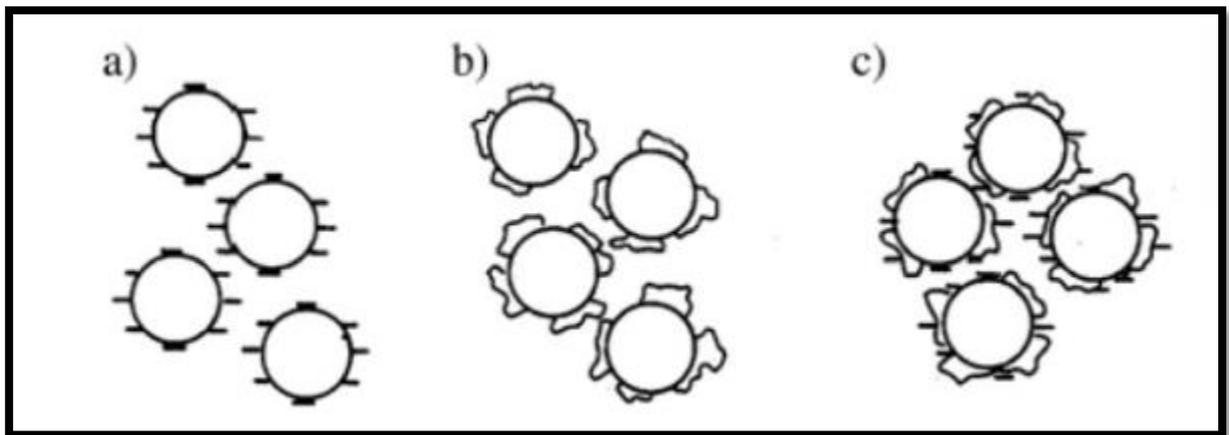


Figura 16. Estabilização de suspensões minerais (a) eletrostática (b) estérica e (c) combinação de estérica e eletrostática. Fonte: MORENO, 2005.

## CAPÍTULO III

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são exibidas as técnicas e os métodos utilizados para a condução do trabalho experimental.

Foram formulados fluidos (suspensões) a base de água utilizando CMC como agente viscosificantes na proporção de 2lb/lbb ou (0,05% em volume) sendo este valor típico na formulação de fluidos de perfuração. Os sólidos estudados foram barita, calcita e esferas de vidro nas proporções 5%, 15%, 25%, 40% e 60% em volume. Os valores com teor de 25% geralmente são os valores típicos utilizados em fluidos de perfuração para atingir a densidade desejada. Estes sólidos são geralmente utilizados como adensantes em fluidos de perfuração.

Os sólidos foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Análise granulométrica por difração a laser, área específica superficial externa, picnometria, espectroscopia de infravermelhos (FTIR), microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS).

Os fluidos preparados foram caracterizados quanto ao potencial hidrogeniônico (pH), densidade, concentração e fração volumétrica de sólidos. Foram avaliados através de testes reológicos, medidas de potencial zeta e também espectroscopia de infravermelhos (FTIR) das tortas secas. Através destas técnicas, foi possível avaliar os efeitos de tamanho, concentração e tipo de sólido na suspensão aquosa de CMC. Os parâmetros reológicos foram estimados e os dados reológicos das suspensões foram ajustados segundo equações encontradas na literatura. Algumas das principais técnicas utilizadas neste trabalho estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Principais técnicas utilizadas.

Técnica	Objetivo
Distribuição de tamanho de partículas	Determinar a distribuição de tamanho das partículas sólidas usadas como adensantes nos fluidos.
Picnometria	Determinar a densidade dos sólidos utilizados
Microscopia eletrônica de varredura	Avaliar a forma dos sólidos utilizados e a dispersividade.
Espectrometria de energias dispersivas de raio-X	Avaliar semi-quantitativamente a composição elementar dos sólidos
Reologia	Avaliar a influência do tamanho dos sólidos, concentração e tipo no comportamento reológico das suspensões.
Espectroscopia de infravermelhos (FTIR)	Caracterização dos sólidos e avaliação da adsorção de sólidos no polímero
Potencial Zeta	Avaliar a estabilidade das suspensões

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Aditivos

Como agente viscosificante foram preparadas soluções com concentração de 2 lb/bbl (0,5% m/v) empregando o seguinte polímero:

- Carboximetilcelulose (Marca: System Mud);

A partir dessas soluções, foram formuladas diferentes suspensões empregando os seguintes sólidos adensantes:

- Barita (Marca: Vale do Juquiá);
- Calcita (Marca: Brasil Minas);
- Esfera de vidro (Marca: Potters).

Esses sólidos foram selecionados em diferentes faixas granulométricas para o preparo das suspensões.

Os sólidos calcita e barita são normalmente utilizados em fluidos de perfuração como agentes adensantes, esses sólidos foram utilizados para efeito de comparação entre as cargas superficiais existentes nos dois sólidos. As esferas de vidro foram utilizadas para efeito de comparação reológica pois sua forma é esférica e é considerada uma esfera rígida além de também possuir carga superficial.

Como agente bactericida foi utilizado Glutaraldeído (Marca: VETEC). O bactericida é utilizado para preservação do fluido de perfuração sendo este indispensável para as análises conseguintes.

Neste trabalho todos os fluidos foram preparados com água deionizada. Não foi utilizada a formulação completa do fluido de perfuração, pois os objetivos eram analisar o efeito de tamanho, concentração e tipo de sólidos no comportamento reológico das suspensões, caso acrescentasse os demais componentes, os mesmos poderiam mascarar os efeitos.

## **3.2 Métodos**

Foram adotados os seguintes métodos: Análise granulométrica por difração a laser, Área específica superficial, Peneiramento no agitador eletromagnético, Pícnometria, Teste reológico, Potencial zeta, Microscopia eletrônica de varredura, Espectroscopia de infravermelhos e Espectrometria de energia dispersiva de raios-x.

### **3.2.1 Determinação da granulometria**

Foi utilizado um agitador eletromagnético com peneiras, Figura 17 marca Bertel, para separar as partículas sólidas, nas faixas granulométricas desejadas.



Figura 17. Agitador eletromagnético de peneiras. Fonte: BERTEL, 2017.

O mesh das peneiras utilizadas para realizar a separação foram 100, 140, 270 e 325.

### 3.2.2 Caracterização do tamanho dos sólidos

Para a caracterização das faixas de calcita, barita e esfera de vidro foi utilizado um analisador de partículas, equipamento Malvern – Mastersizer 2000 Hydro 2000 UM, mostrado na Figura 18. O equipamento utiliza técnica de difração a laser para determinação de distribuição de tamanho de partículas, que é função do ângulo de espalhamento apresentado. A fim de manter a amostra em suspensão e homogeneizada, esta é recirculada continuamente através da janela de medição.

Os resultados são expressos em percentual relativo de volume de material distribuído em uma ampla faixa de tamanho que compõem as bandas do detector. O equipamento permite analisar uma faixa analítica de 0,04 a 2000  $\mu\text{m}$ .

O equipamento também mede a área superficial específica externa dos sólidos assim com o diâmetro médio de Sauter.



Figura 18. Equipamento Malvern. Fonte: Malvern (2017).

### 3.2.3 Determinação da densidade dos sólidos Picnometria

As densidades dos sólidos foram obtidas pelo método da Picnometria. O picnômetro, Figura 19 foi calibrado com a finalidade de conhecer o seu volume real. Dessa forma, aferiu-se a massa do picnômetro vazio ( $m_1$ ). Depois, o picnômetro foi preenchido com água destilada ( $m_2$ ) e aferiu-se seu peso novamente para determinar a massa de água destilada ( $m_3$ ).



Figura 19. Picnômetro. Fonte: Prolab, 2017.

Sabendo que a densidade da água a temperatura ambiente é 1 g/mL, o valor da massa  $m_3$  é igual ao volume real do picnômetro (em mL). Todas as análises para a determinação do volume do picnômetro foram realizadas em triplicata.

Após a calibração do picnômetro, prosseguiu-se com a determinação da densidade dos sólidos estudados. Desse modo, aferiu-se a massa do picnômetro ( $m_1$ ). Em seguida, foi pesado o picnômetro com o sólido no seu interior ( $m_4$ ). Depois, o picnômetro foi preenchido e pesado com água destilada ( $m_6$ ). Todas as análises foram realizadas em triplicata. Onde  $m_5$  e  $m_7$  são as massas de sólido e de água destilada, respectivamente.

$$m_5 = m_4 - m_1 \quad (15)$$

$$m_7 = m_6 - m_4 \quad (16)$$

$$v_3 = v_2 - v_1 \quad (17)$$

Onde  $v_1$ ,  $v_2$  e  $v_3$  são os volumes da água destilada, do picnômetro e do sólido, respectivamente. Sendo que o valor de  $m_7$  é igual a  $v_1$  (em mL). Com estes dados, é possível calcular a densidade do sólido pela seguinte equação:

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{m_5}{v_2} \quad (18)$$

### **3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de Espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS) integrado.**

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para caracterizar os sólidos em imagens que permitam a visualização da forma, da distribuição e das dimensões dos grãos, fibras, lâminas ou esféricas. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de sólidos permitindo inclusive a medição do diâmetro dos sólidos.

Sua principal utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas, permitindo um zoom eletrônico de até 300.000x. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande

profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (NAGATANI *et al.*, 1987).

O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron.

Os experimentos de microscopia eletrônica de varredura com EDS foram realizados em um MEV de bancada modelo Pro X da Phenom World encontrado no núcleo de química em tempo real localizado no polo xistoquímica, UFRJ, Figura 20.

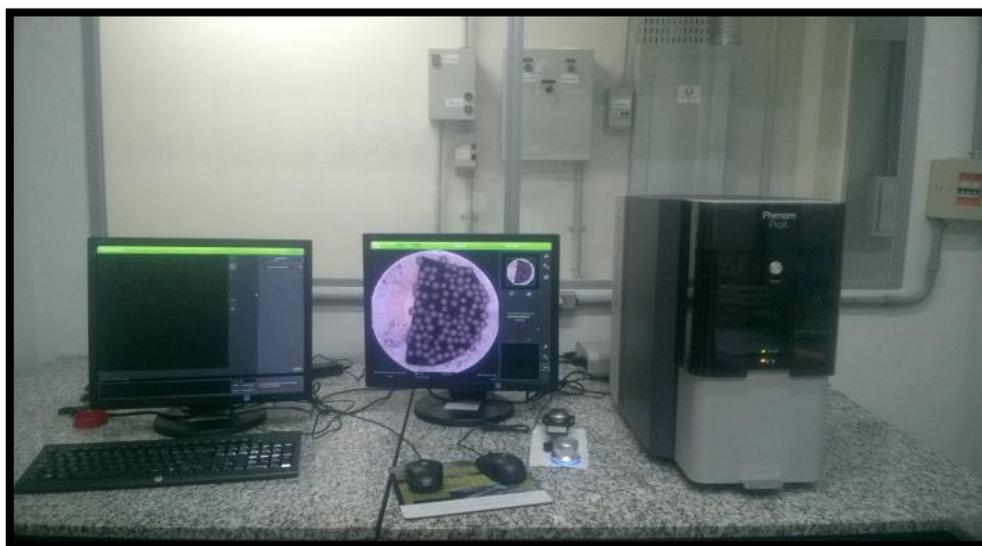


Figura 20. Microscópio eletrônico de varredura com EDS integrado. Fonte: Acervo pessoal.

### **3.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)**

As análises de espectroscopia de transmitância na região do infravermelho foram realizadas em um equipamento modelo NICOLET MAGNA FTIR-760, Figura 21 localizado no Laboratório de Instrumentos e Pesquisas do Instituto de Química da UFRJ. As amostras

foram analisadas em pastilha de KBr na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para observar as mudanças ocorridas nos sólidos antes e depois de serem adicionados aos fluidos, no intuito de observar a afinidade entre o polímero e os sólidos utilizados.

Para analisar as suspensões, foi necessário, preparar tortas das suspensões para realizar esta análise. Para tal, as suspensões foram homogeneizadas e, em seguida, foram retiradas alíquotas com um volume de 10 mL. Esse volume foi colocado em uma forminha. Em seguida, a forminha foi colocada em uma estufa onde permaneceu por um período de 24h a 100°C. Portanto, os espectros foram das tortas das suspensões.



Figura 21. Espectrofotômetro de infravermelho FTIR. Fonte: BETTEL, 2017.

### 3.2.6 Preparo dos fluidos

Foram preparadas soluções com concentração de 2 lb/bbl (0,5% m/v) empregando o polímero carboximetilcelulose. Essa concentração de 2 lb/bbl uma concentração normalmente utilizada nos fluidos de perfuração. A partir dessas soluções foram formuladas diferentes suspensões empregando os seguintes sólidos: barita, calcita e esferas de vidro (EsV). Esses sólidos foram selecionados em duas diferentes faixas granulométricas para a preparação das suspensões, com exceção da barita pois obteve somente uma distribuição de tamanho utilizável.

As soluções de polímero foram preparadas utilizando 4 litros de água deionizada sob agitação (2000 rpm.), em misturador Fisatom, Figura 22, até a completa homogeneização durante 2 horas. Foram adicionados 10 mL (0,25% em volume) do bactericida glutaraldeído (marca Vetec) para retardar a degradação das soluções. O fluido permaneceu em repouso durante 24 horas para hidratação antes de serem preparadas as suspensões.

OBS: Esse procedimento descrito acima foi feito 6 vezes, até todos os fluidos e suspensões serem analisados em duplicata.



Figura 22. Agitador mecânico. Fonte: FISATOM, 2017.

Para preparar as suspensões, foram coletados 350mL da solução de água e CMC que foi colocada sob agitação. Após agitação por 10 minutos (20000 rpm) em um agitador Hamilton Beach-Fann. Após agitação foi adicionado o sólido e agitou-se por mais 25 minutos (25°C). Este procedimento foi adotado para o preparo de todas as suspensões.



Figura 23. Agitador Hamilton Beach-Fann. Fonte: FANN, 2017.

As suspensões foram preparadas a partir do fluido em repouso em cinco diferentes concentrações de sólidos (5, 15, 25, 40 e 60%) em volume como mostradas nas tabelas (5-7).

Tabela 5. Suspensões preparadas a partir da adição de calcita em 350 mL de volume de água/CMC

Suspensões	Calcita (0-138 $\mu$ m) (g)	Calcita (43-177 $\mu$ m) (g)	Concentração (m/v)
Suspensão 1	17,5		5%
Suspensão 2	52,5		15%
Suspensão 3	87,5		25%
Suspensão 4	140		40%
Suspensão 5	210		60%
Suspensão 6		17,5	5%
Suspensão 7		52,5	15%
Suspensão 8		87,5	25%
Suspensão 9		140	40%
Suspensão 10		210	60%

Tabela 6. Suspensões preparadas a partir da adição de esferas de vidro (EsV) em 350mL de volume de água/CMC

<b>Suspensões</b>	<b>EsV (14-83<math>\mu</math>m) (g)</b>	<b>EsV (53-272<math>\mu</math>m) (g)</b>	<b>Concentração (m/v)</b>
Suspensão 1	17,5		5%
Suspensão 2	52,5		15%
Suspensão 3	87,5		25%
Suspensão 4	140		40%
Suspensão 5	210		60%
Suspensão 6		17,5	5%
Suspensão 7		52,5	15%
Suspensão 8		87,5	25%
Suspensão 9		140	40%
Suspensão 10		210	60%

Tabela 7. Suspensões preparadas a partir da adição de barita em 350mL de volume de água/CMC

<b>Suspensões</b>	<b>Barita (0-120<math>\mu</math>m) (g)</b>	<b>Concentração (m/v)</b>
Suspensão 1	17,5	5%
Suspensão 2	52,5	15%
Suspensão 3	87,5	25%
Suspensão 4	140	40%
Suspensão 5	210	60%

### 3.2.6.1 Caracterização dos fluidos

#### 3.2.6.1.1 Densidade do fluido

Os fluidos foram pesados em balança de lama Fann, modelo 140 Figura 24, para determinar a densidade do fluido.



Figura 24. Balança de lama modelo Fann 140. Fonte: FANN, 2017

### 3.2.6.1.2 Potencial hidrogênico dos fluidos (pH)

O pH de todos os fluidos foi obtido em um pHmetro Bel Modelo W3B mostrado na Figura 25.



Figura 25. Equipamento pHmetro. Fonte: Beleng (2017).

### 3.2.6.1.3 Fração volumétrica de sólidos

A fração volumétrica de sólidos é definida como sendo o volume de sólidos contido no volume total de fluido.

$$\phi = \frac{V_s}{V_s + V_l} \quad (19)$$

onde  $\phi$  é a fração volumétrica de sólidos,  $V_s$  é o volume de sólidos e o  $V_l$  é o volume de líquido. O volume de sólidos e o volume de líquido podem ser calculados pelas Equações 20 e 21.

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_s} \quad (20)$$

$$V_l = \frac{m_l}{\rho_l} \quad (21)$$

onde  $m_s$  a massa de sólidos,  $\rho_s$  a densidade de sólidos,  $m_l$  a massa de líquido e  $\rho_l$  a densidade de líquido. Substituindo as Equações 20 e 21 na Equação 19 obtemos a Equação 22 que será utilizada na determinação da fração volumétrica de sólidos.

$$\phi = \frac{\frac{m_s}{\rho_s}}{\frac{m_s}{\rho_s} + \frac{m_l}{\rho_l}} \quad (22)$$

#### 3.2.6.1.4 Ensaios reológicos

Foram realizados ensaios reológicos para estudar os seguintes efeitos:

- Estudo do tempo necessário para hidratação da CMC
- Efeito da adição de diferentes sólidos na reologia de fluidos não-Newtonianos (CMC/água).
- Efeito da concentração de partículas sólidas suspensas na reologia de fluidos não-Newtonianos (CMC/água).
- Efeito do tamanho das partículas sólidas suspensas na reologia de fluidos não-Newtonianos.

Para a realização dos experimentos reológicos, utilizou-se um reômetro HAAKE RheoStress 1, como mostra a Figura 26. A geometria utilizada no reômetro foi a de cilindros coaxiais, como mostra a Figura 27.



Figura 26. Reômetro HAAKE RheoStress 1 utilizado nos experimentos reológicos.



Figura 27. Geometria de cilindros coaxiais utilizada nos experimentos reológicos. À esquerda sua vista superior e à direita sua vista frontal.

Os ensaios foram realizados com taxa de deformação controlada, variando no intervalo de 0 a 1021 s<sup>-1</sup> com duração de 120s. O controle térmico foi realizado pelo banho termostático Haake modelo K10, Figura 28 no qual a temperatura foi mantida em 25°C.



Figura 28. Banho termostático HAAKE K10 utilizado para controle da temperatura nos experimentos reológicos.

### 3.2.6.1.5 Potencial Zeta

Com a finalidade de entender o comportamento e influência das cargas em suspensão, foram feitas as medidas de potencial zeta. As medidas foram realizadas no equipamento Malvern Zetasizer Nano series no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) localizado na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

As suspensões preparadas foram preparadas com teor de 25% de sólidos em volume. Esse valor foi adotado por gerar valores de densidade próximos aos valores dos fluidos de perfuração, aproximadamente  $1,14\text{g/cm}^3$ .

Foi pesado 0,5 g de sólido ou de suspensão previamente homogeneizada. Em seguida, foi adicionado 50 mL de solução de KCl 0,001M (atuando como eletrólito indiferente). Foi possível apenas realizar as medidas das partículas mais finas, para não comprometer a funcionalidade do equipamento. Além disso, foi pesado apenas 0,25g de CMC (para 50 mL de solução de KCl 0,001M) para diminuir a viscosidade das soluções formadas com a dissolução do polímero, com a finalidade de não comprometer o funcionamento do equipamento. Os fluidos foram analisados no pH do próprio fluido, pois o titulador não estava em condições de uso.



Figura 29. Equipamento Malvern Zetasizer Nano

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, foi feito um estudo sobre o efeito da interação polímero-mineral nas propriedades reológicas de suspensões com base em medições de potencial zeta, efeito da concentração de sólidos (calcita, barita e esferas de vidro) em suspensão e influência do tamanho de partícula sólida na reologia utilizando CMC como viscosificante. Foram formuladas suspensões de diferentes concentrações e tamanhos de sólidos com 3 sólidos distintos. Os sólidos foram previamente caracterizados quanto ao tamanho de partícula, densidade, área superficial externa e composição elementar.

Nas suspensões foram feitas análises de potencial zeta, teste reológico e infravermelho das partículas sólidas das tortas secas com a finalidade de determinar a interação polímero-mineral. Foram feitos testes estatísticos nas medidas reológicas. Também foi feita a estimação dos parâmetros reológicos em Fortran. Ajustes da reologia das suspensões foram realizados com modelos existentes na literatura.

#### 4.1 Caracterização do tamanho das partículas

As partículas de barita, calcita e esferas de vidro foram previamente colocadas em peneiras em um agitador magnético para dividir as partículas em duas faixas de diâmetros distintos. Os sólidos menores foram coletados das peneiras de 100 mesh e os maiores das peneiras de 270 mesh.

As faixas granulométricas dos sólidos (provenientes da separação no agitador eletromagnético) foram caracterizadas no analisador de partículas Malvern Mastersizer.

Na Figura 30 é apresentado o resultado da caracterização granulométrica da calcita nos dois diâmetros estudados. Segundo observado, houve duas faixas de distribuição de tamanho de partículas de calcita. Uma distribuição granulométrica constituída de partículas pequenas com um intervalo de tamanho de (0-138 $\mu$ m). E outra faixa granulométrica composta de partículas maiores (43-177 $\mu$ m).

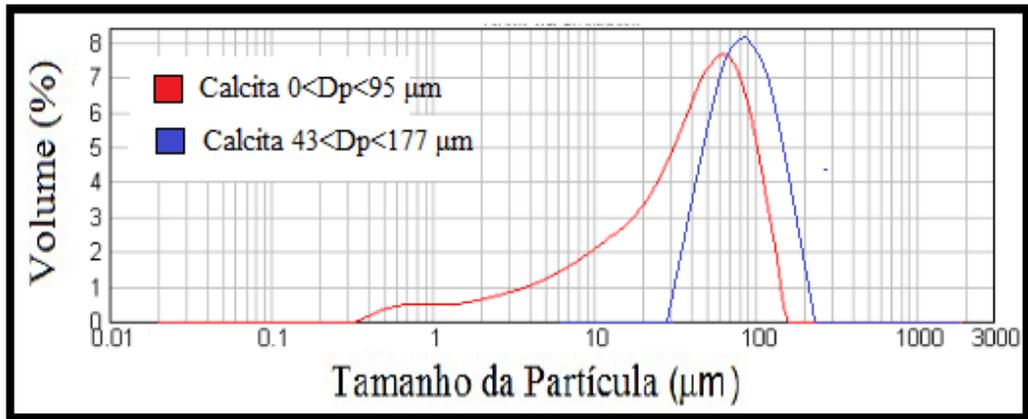


Figura 30. Distribuição da granulometria da calcita.

As partículas de esferas de vidro foram analisadas em duas faixas de tamanho de partícula, com esferas de vidro menores na faixa de (14-83 µm) e esferas maiores na faixa de (53-272 µm) conforme a Figura 31.

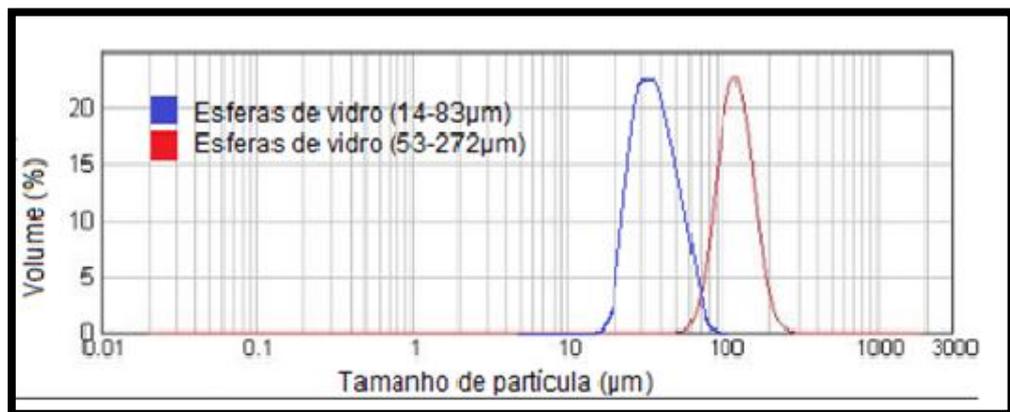


Figura 31. Distribuição da granulometria das esferas de vidro

As partículas de barita não puderam ser analisadas em duas faixas granulométricas pois o agitador eletromagnético não conseguiu separar a barita em duas faixas de tamanho. Com relação a barita, foi estudado uma única faixa de finos Figura 32.

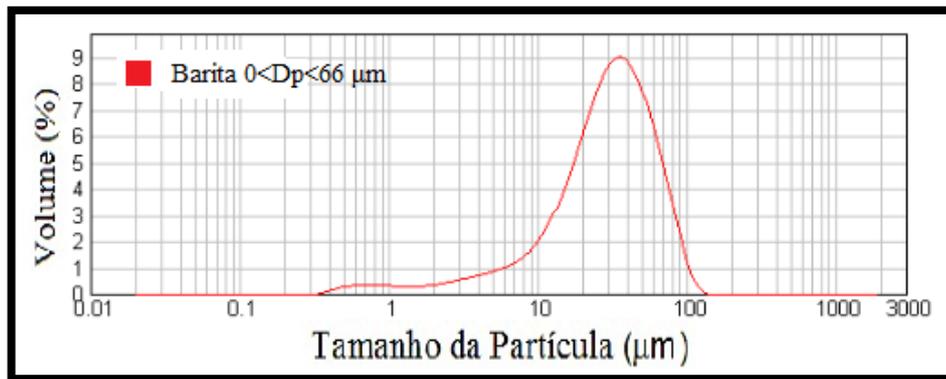


Figura 32. Distribuição da granulometria da barita

É importante ressaltar que os sólidos calcita e barita incluem também partículas de dimensão coloidal de (0-10 $\mu$ m). A Tabela 8 apresenta de forma resumida os parâmetros  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$ ,  $D_s$  e  $S_{ext}$  referente à caracterização dos sólidos.  $D_{10}$  é o diâmetro máximo apresentado por 10% das partículas ( $\mu$ m);  $D_{50}$  é o diâmetro máximo apresentado por 50% das partículas ( $\mu$ m);  $D_{90}$  é o diâmetro máximo apresentado por 90% das partículas ( $\mu$ m);  $D_s$  é o diâmetro médio de Sauter ( $\mu$ m) e  $S_{ext}$  é a área superficial específica externa ( $m^2/g$ ).

Tabela 8. Parâmetros obtidos na caracterização dos sólidos.

<b>Material</b>	<b><math>D_{10}</math> (<math>\mu</math>m)</b>	<b><math>D_{50}</math> (<math>\mu</math>m)</b>	<b><math>D_{90}</math> (<math>\mu</math>m)</b>	<b><math>D_s</math> (<math>\mu</math>m)</b>	<b><math>S_{ext}</math> (<math>\frac{m^2}{g}</math>)</b>
Calcita (0-138 $\mu$ m)	4,9	40,2	95,5	9,5	0,631
Calcita (43-177 $\mu$ m)	49,5	110,4	177,5	44,345	0,556
Barita (0-120 $\mu$ m)	8,2	30,8	66,4	11,538	0,52
Esferas (14-83 $\mu$ m)	24,6	37,2	55,6	35,3	0,17
Esferas (53-272 $\mu$ m)	86,6	120,7	168,9	116,9	0,051

Fonte: Dados do autor

## 4.2 Densidade dos sólidos

As densidades dos sólidos foram obtidas pelo método da picnometria. Os valores são apresentados na Tabela 9. A barita por motivos de dificuldades durante a análise foi analisada em um picnometro a vácuo no CENPES, UFRJ.

Tabela 9. Densidade dos sólidos obtidas por picnometria

<b>Material</b>	<b>Densidade</b> $(\frac{g}{cm^3})$
Barita	2,338
Calcita	2,761
Esferas de vidro	2,525

Fonte: autor

## 4.3 Análise da superfície (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a forma das partículas dos sólidos utilizados neste trabalho. As imagens foram feitas através de um *shape* não condutor. As amostras foram secas e analisadas em três ampliações diferentes sendo assim possível caracterizar as amostras morfológicamente.

### 4.3.1 Microscopia das partículas de calcita

As partículas de calcita são observadas nas Figuras 33 e 34, sendo a Figura 33 referente a calcita mais fina e a Figura 34 referente a calcita mais grosseira.

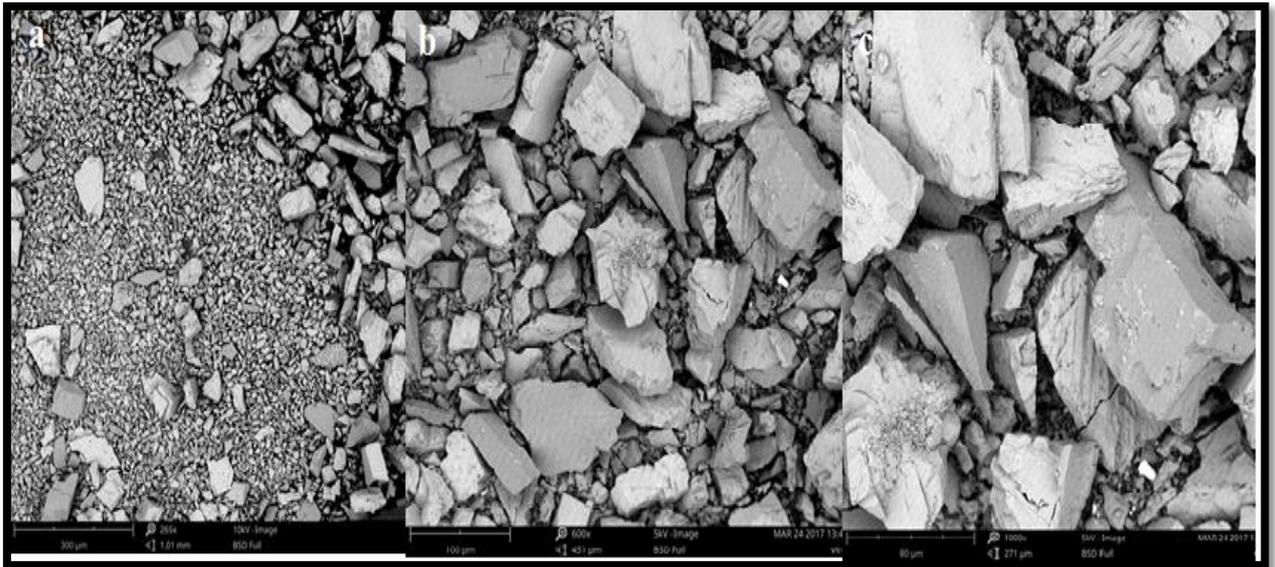


Figura 33. Micrografia obtida da calcita (0-138 $\mu$ m) – ampliação 265x (a), ampliação 600x (b), ampliação 1000x (c).

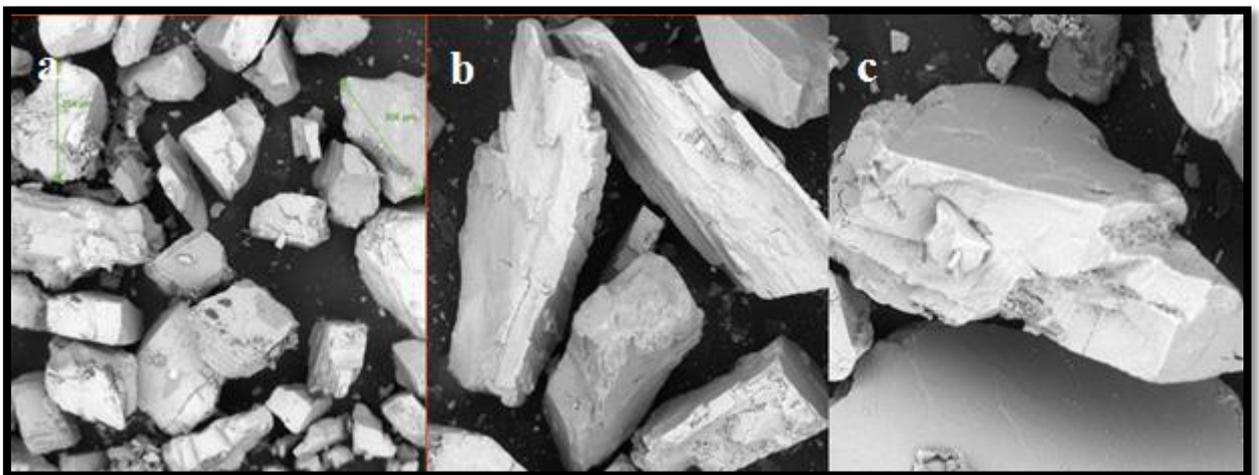


Figura 34. Micrografia obtida da calcita (43-177 $\mu$ m) – ampliação 265x (a), ampliação 600x (b), ampliação 1000x (c).

É possível observar na calcita uma polidispersividade nas partículas, mostrando uma grande variedade de tamanho de partículas presentes no meio. As partículas de calcita na Figura 33 mostram-se na grande maioria composta por partículas finas nas calcitas (0-138 $\mu$ m) e a grande maioria composta de partículas grosseiras na calcita (43-177 $\mu$ m) Figura 34. As partículas não apresentam um formato regular. Foi observado que as partículas solidas são compostas por cristais em formato de lâminas e não são de formato esférico.

### 4.3.2 Microscopia das partículas de barita

A micrografia da barita é apresentada na Figura 35.

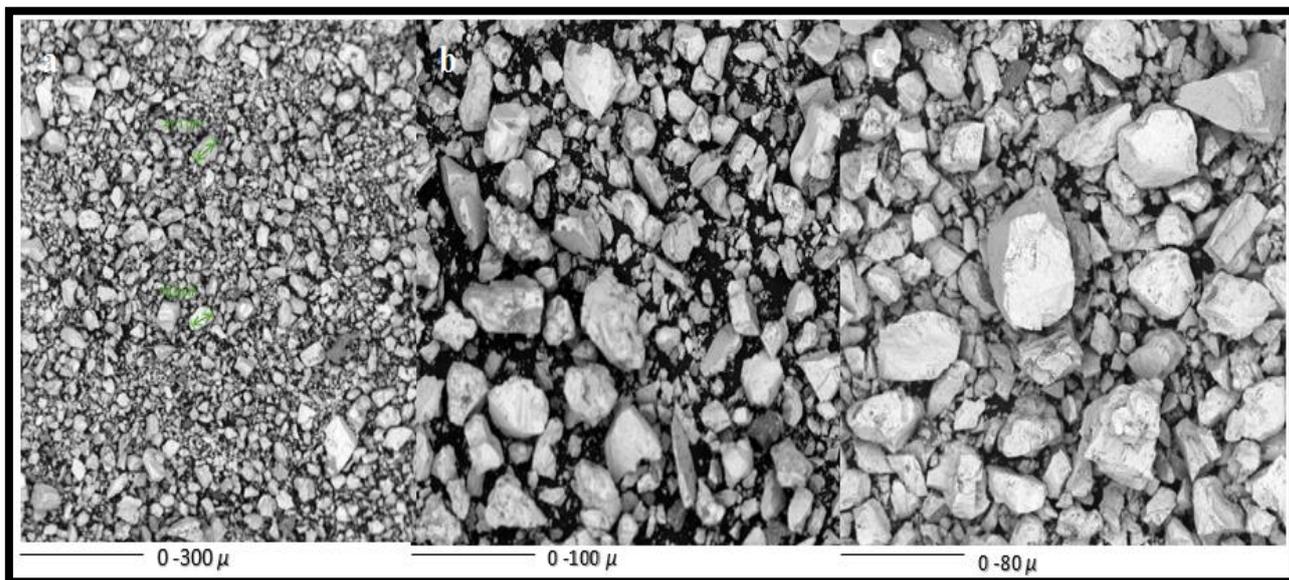


Figura 35. Micrografia obtida a partir da barita (0-120μm) – ampliação 265x (a), ampliação 600x (b), ampliação 1000x (c).

A barita apresentou uma estrutura uniforme de partículas. A grande maioria de partículas é constituída de partículas muito finas. Quanto ao formato das partículas, também apresentaram maior uniformidade com o formato mais arredondado. O tamanho das partículas medido pelo MEV apresentaram semelhança com os observados pelo Analisador de partículas Malvern.

### 4.3.3 Microscopia das partículas de esferas de vidro

As partículas de esferas de vidro são observadas nas Figuras 36 e 37, sendo a Figura 36 referente a esfera de vidro mais fina e a Figura 37 referente a esfera de vidro mais grosseira.

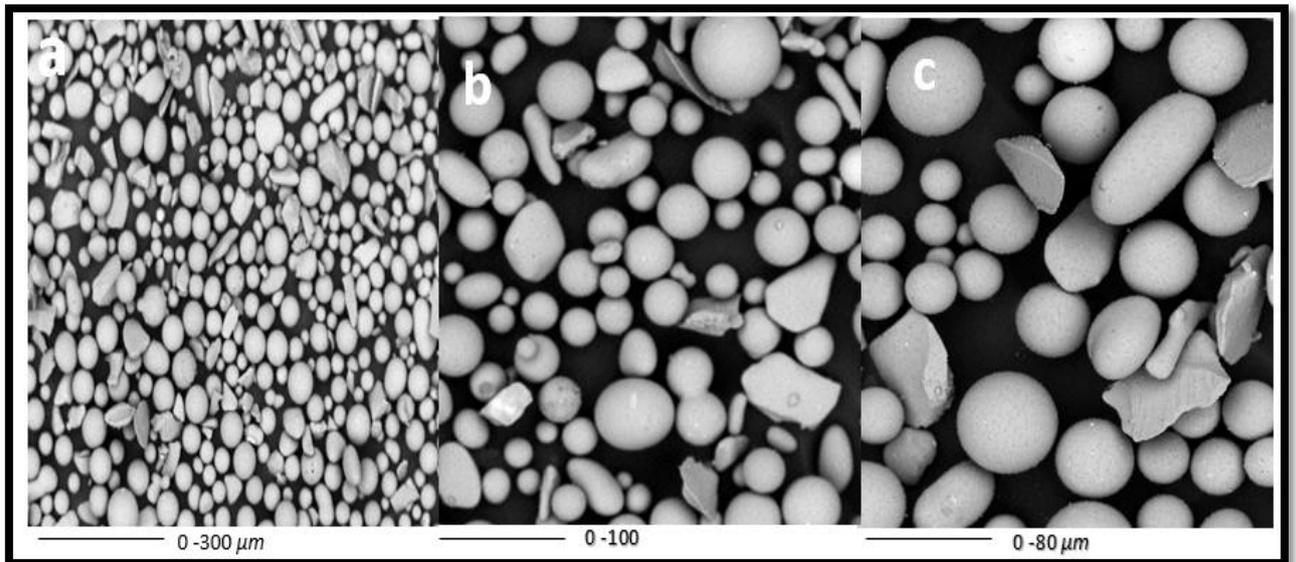


Figura 36. Micrografia obtida a partir das esferas de vidro (14-83 $\mu\text{m}$ ) – ampliação 265x (a), ampliação 600x (b), ampliação 1000x (c).

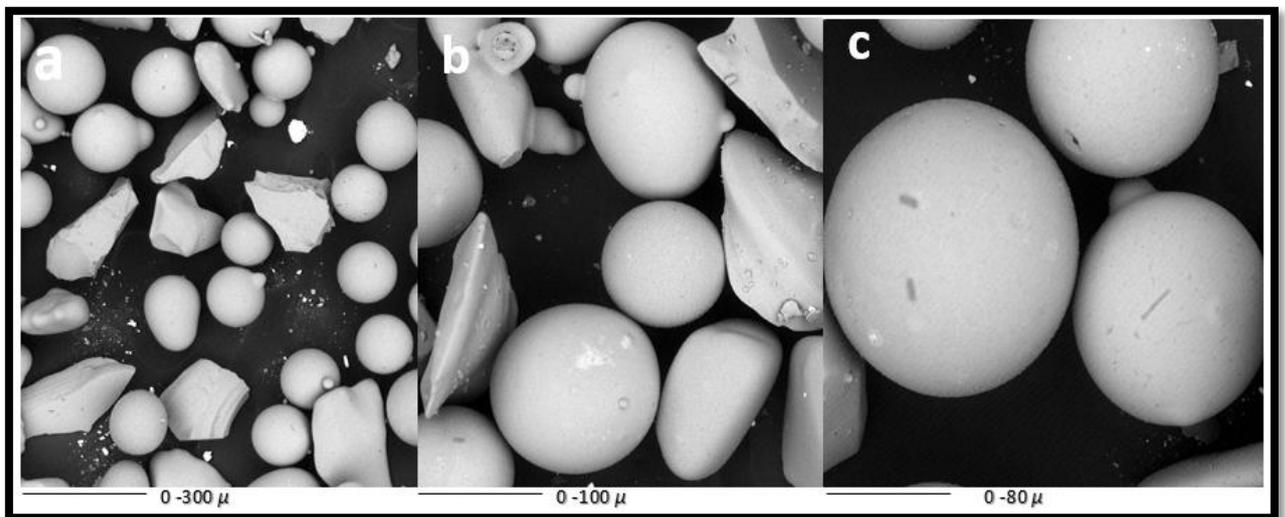


Figura 37. Micrografia obtida a partir das esferas de vidro (53-272 $\mu\text{m}$ ) – ampliação 265x (a), ampliação 600x (b), ampliação 1000x (c).

As esferas de vidro possuem uma uniformidade. Quanto ao formato das partículas, a grande maioria das partículas são formadas por esferas rígidas, os cristais observados na imagem são provavelmente cristais de Cal (CaO) que fazem parte da composição das esferas de vidro segundo fabricante.

#### 4.4 Composição elementar dos sólidos (Energia dispersiva por raios-X, EDS)

Foi utilizado o sistema de detecção por espectroscopia de EDS, integrado ao MEV, esse sistema permitiu de forma semi-quantitativa ter-se uma ideia da composição elementar dos minerais, podendo assim compará-los com os dados fornecidos pelo fabricante. A composição dos minerais é vital, pois, as cargas superficiais dos minerais estão sendo estudadas neste trabalho.

##### 4.4.1 Composição elementar da calcita (EDS)

A Figura 38 é referente ao sólido da calcita. Por se tratar do mesmo sólido com distribuição de tamanhos distintos, foi coletada uma única amostra para realização desta análise. Os dados referentes ao espectro constam na Tabela 10.

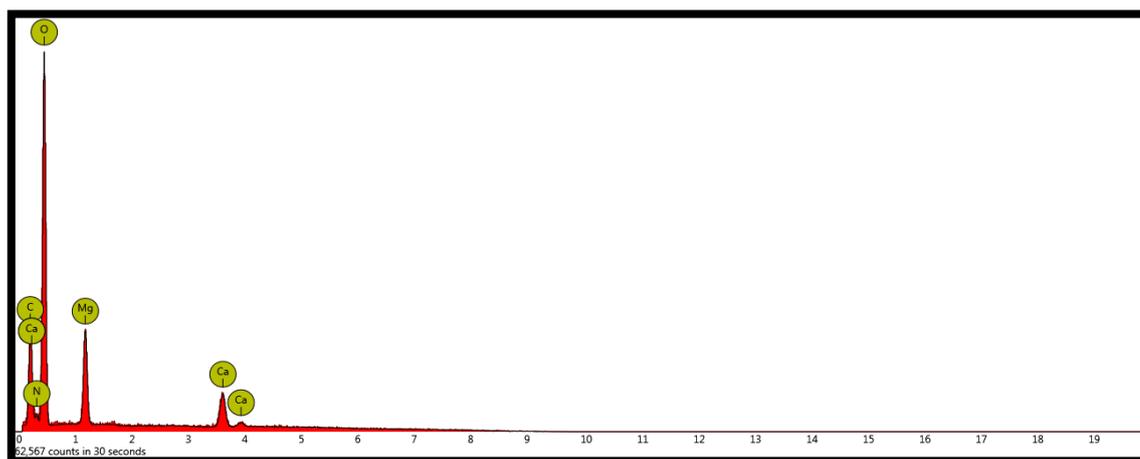


Figura 38. Espectro de energia dispersiva da calcita

Tabela 10. Dados fornecidos com base no espectro de EDS da calcita.

<b>Número do elemento</b>	<b>Símbolo do elemento</b>	<b>Nome do elemento</b>	<b>Concentração atômica</b>	<b>Concentração em peso</b>
8	O	Oxigênio	59,11	58,56
6	C	Carbono	3,60	8,92
7	N	Nitrogênio	6,79	5,89
12	Mg	Magnésio	5,18	7,80
20	Ca	Cálcio	25,32	18,83

Fonte: Autor.

Com relação à calcita o agente que doa carga superficial ao fluido é o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) pela sua capacidade de dissociação e associação dos grupos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  presentes na superfície da calcita. Como observado na Tabela 10, a calcita possui cerca de 25,3% de concentração atômica de átomos de cálcio um percentual mais baixo do que o esperado e fornecido pelo fabricante conforme Tabela 11.

Tabela 11. Composição da calcita fornecida pelo fabricante.

<b>Teor %</b>	
<b>Espécie Química</b>	<b>Calcita</b>
SiO <sub>2</sub>	3,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06
MgO	2,86
CaO	54,5
CaCO <sub>3</sub>	38,85

Fonte: Brasil Minas

#### 4.4.2 Composição elementar da barita (EDS)

A Figura 39 é referente ao espectro EDS da barita, os dados fornecidos pelo espectro constam na Tabela 12.

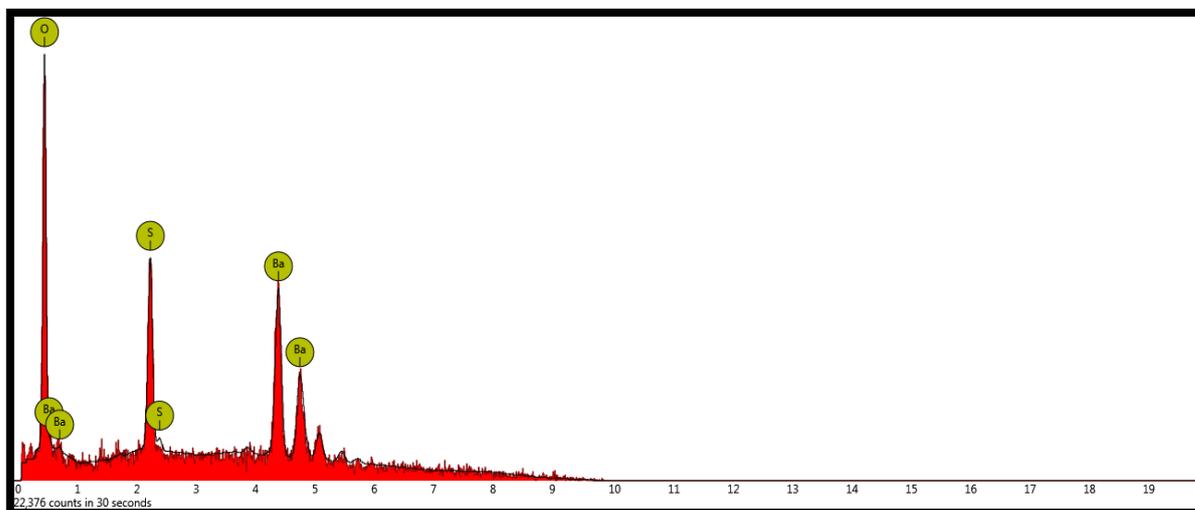


Figura 39. Espectro de energia dispersiva da Barita

Tabela 12. Dados fornecidos com base no espectro de EDS da barita.

Número do elemento	Símbolo do elemento	Nome do elemento	Concentração atômica	Concentração em peso
56	Ba	Bário	46.49	85.44
8	O	Oxigênio	39.06	8.36
16	S	Enxofre	14.45	6.20

Fonte: Autor

Com relação à barita de acordo com a Tabela 12, foi encontrado um teor de 46,5% de Bário cujo cátion  $Ba^{2+}$  e é o principal doador de carga na superfície da barita, proveniente da dissociação dos grupos sulfato de bário ( $BaSO_4$ ). Ao contrário dos sólidos de calcita, a barita apresentou somente sulfato de bário e/ou óxido de bário ( $BaO$ ) na sua composição, contrário aos dados obtidos pelo fabricante que indicaram a presença de silicatos e outros compostos conforme Tabela 13.

Tabela 13. Composição da barita fornecida pelo fabricante

Teor %	
Espécie Química	Barita
BaSO <sub>4</sub>	87,56
SiO <sub>2</sub>	4,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,64
MgO	0,02
CaO	0,04
Outros	1,53

Fonte: Vale do Juquiá

#### 4.4.3 Composição elementar da esfera de vidro (EDS)

A Figura 40 é referente ao sólido da esfera de vidro. Por se tratar do mesmo sólido com distribuição de tamanhos distintos, foi coletada uma única amostra para realização desta análise. Os dados referentes ao espectro constam na Tabela 14.

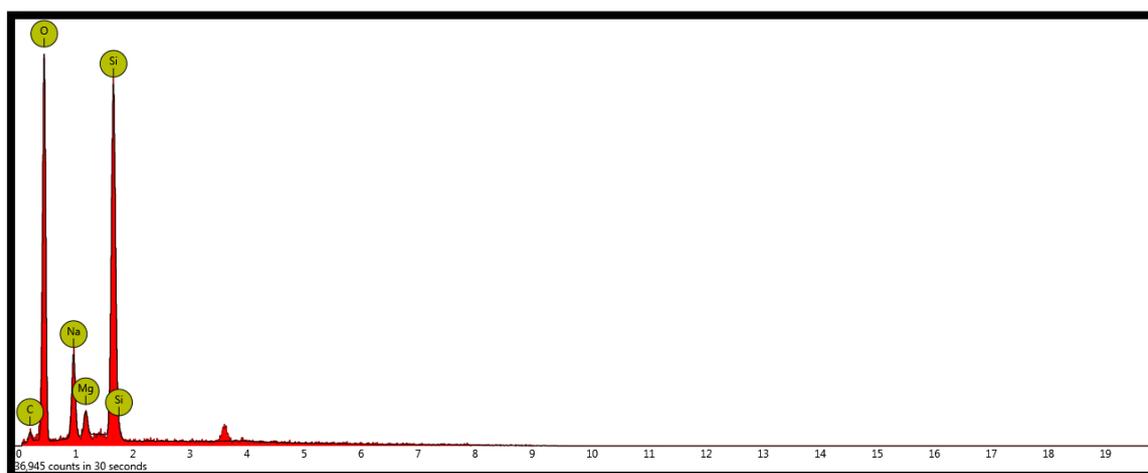


Figura 40. Espectro de energia dispersiva da esfera de vidro.

Tabela 14. Dados fornecidos com base no espectro de EDS das esferas de vidro.

<b>Número do elemento</b>	<b>Símbolo do elemento</b>	<b>Nome do elemento</b>	<b>Concentração atômica</b>	<b>Concentração em peso</b>
8	O	Oxigênio	60.37	50.72
14	Si	Sílica	22.67	33.44
6	C	Carbono	8.26	5.21
11	Na	Sódio	6.95	8.39
12	Mg	Magnésio	1.75	2.23

Fonte: Autor.

Segundo os dados da Tabela 14 é possível observar uma concentração atômica de 22,7% de Silício cujo cátion  $\text{Si}^{4+}$  proveniente dos grupos silicatos ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_4$ ) e dos grupos ácidos silanois (Si-O-H) que para as esferas de vidro é o principal agente doador de carga superficial. As esferas de vidro mostraram comportamento coerente com os dados do fornecedor quanto ao teor de Silício vide Tabela 15, entretanto, alguns compostos não foram detectados pela técnica de EDS.

Tabela 15. Dados das esferas de vidro fornecidos pelo fabricante

<b>Teor %</b>	
<b>Espécie Química</b>	<b>Esferas</b>
SiO <sub>2</sub>	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
MgO	3
CaO	8,5
Na <sub>2</sub> O	14

Fonte: Potters.

#### 4.5 Caracterização das suspensões

A seguir serão apresentados os resultados de potencial hidrogeniônico (pH), densidade ( $\rho$ ), concentração de sólidos (Cs) utilizada e a fração volumétrica das suspensões ( $\phi$ ). Foram preparadas 5 suspensões para cada sólido com 5 concentrações distintas em teor de sólidos (5%, 15%, 25%, 40% e 60%). A concentração de 25% de sólidos é tida como referência no preparo de fluidos por atingir a densidade desejada de  $1,14\text{g/cm}^3$ . Neste trabalho foi feita uma oscilação dessa concentração para avaliar o efeito de excesso de sólidos e de baixo teor de sólidos. As 5 suspensões de cada sólido foram analisadas de um mesmo fluido aquoso de CMC (2lb/lbb ou 0,05% em volume) conforme procedimento descrito no capítulo III.

As tabelas (16-20) são referentes as suspensões de calcita (0-138 $\mu\text{m}$ ), calcita (43-177 $\mu\text{m}$ ), barita (0-120 $\mu\text{m}$ ), esferas de vidro (14-83 $\mu\text{m}$ ) e esferas de vidro (53-277 $\mu\text{m}$ ) respectivamente.

Tabela 16. Dados de caracterização das suspensões de calcita (0-138 $\mu\text{m}$ ).

Suspensão/Teor de sól. (m/v)	pH	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	Cs (g/L)	$\phi$
Suspensão 5%	10	1,01	50	0,017
Suspensão 15%	10,04	1,07	150	0,051
Suspensão 25%	10,05	1,12	250	0,083
Suspensão 40%	10,04	1,22	400	0,126
Suspensão 60%	10,05	1,35	600	0,178

Fonte: Autor. pH(cmc/água): 7,21

Tabela 17. Dados de caracterização das suspensões de calcita (43-177 $\mu$ m).

<b>Suspensão/Teor de sól. (m/v)</b>	<b>pH</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Cs (g/L)</b>	<b><math>\phi</math></b>
Suspensão 5%	9,98	1,01	50	0,017
Suspensão 15%	10,11	1,05	150	0,051
Suspensão 25%	9,98	1,10	250	0,083
Suspensão 40%	10,01	1,20	400	0,126
Suspensão 60%	10,13	1,30	600	0,178

Fonte: Autor. pH(cmc/água): 7,21

Tabela 18. Dados de caracterização das suspensões de barita (0-120 $\mu$ m).

<b>Suspensão/Teor de sól. (m/v)</b>	<b>pH</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Cs (g/L)</b>	<b><math>\phi</math></b>
Suspensão 5%	8,02	1	50	0,02
Suspensão 15%	8,26	1,03	150	0,06
Suspensão 25%	8,20	1,11	250	0,096
Suspensão 40%	8,15	1,22	400	0,146
Suspensão 60%	8,34	1,29	600	0,204

Fonte: Autor. pH(cmc/água): 7,41

Tabela 19. Dados de caracterização das suspensões de esferas de vidro (14-83 $\mu$ m).

<b>Suspensão/Teor de sól. (m/v)</b>	<b>pH</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Cs (g/L)</b>	<b><math>\phi</math></b>
Suspensão 5%	10	1,02	50	0,019
Suspensão 15%	10,67	1,08	150	0,056
Suspensão 25%	10,85	1,11	250	0,09
Suspensão 40%	11,01	1,22	400	0,137
Suspensão 60%	11,17	1,34	600	0,192

Fonte: Autor. pH(cmc/água): 7,31

Tabela 20. Dados de caracterização das suspensões de esferas de vidro (53-277 $\mu$ m).

<b>Suspensão/Teor de sól. (m/v)</b>	<b>pH</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Cs (g/L)</b>	<b><math>\phi</math></b>
Suspensão 5%	8,73	1,05	50	0,019
Suspensão 15%	10,05	1,09	150	0,056
Suspensão 25%	10,37	1,14	250	0,09
Suspensão 40%	10,62	1,24	400	0,137
Suspensão 60%	10,70	1,32	600	0,192

Fonte: Autor. pH(cmc/água): 7,31

Como observado nas tabelas, todas as suspensões o pH teve um incremento em relação ao fluido base (cmc/água). Isso ocorre porque parte destes sólidos dissociam-se em água liberando seus respectivos íons, que tornam o meio mais alcalino. Essa alcalinidade é proveniente principalmente dos óxidos presentes nos minerais. Os óxidos metálicos em solução

aquosa dissociam-se em hidróxidos dos respectivos íons aumentando assim a basicidade do meio. As esferas de vidro e a calcita são dentre os minerais os que contêm esses óxidos em excesso, por isso ocorre um aumento do pH do meio ao utilizar os mesmos, tendo em vista que os sais silicato, carbonato de cálcio e sulfato de bário são muito pouco solúveis no meio.

#### 4.6 Potencial zeta dos sólidos e das suspensões

O potencial zeta é definido como o potencial eletrostático no plano de cisalhamento de uma partícula. Esse parâmetro é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática das cargas das partículas em suspensão. A Tabela 21 contém dados de potencial zeta dos sólidos dispersos em meio aquoso e das suspensões de sólidos no fluido CMC/água.

Tabela 21. Dados de potencial zeta dos sólidos e das suspensões analisadas a 25°C.

<b>Espécie</b>	<b>pH (25°C)</b>	<b>Potencial zeta (mV)</b>
CMC	6,53	-51,5
Barita	9	-37
Calcita	10	-20,5
Esf. de vidro	10	-46
CMC/Barita	7	-61
CMC/Calcita	9,33	-53,5
CMC/Esferas	8,4	-53,4

Fonte: autor.

Como descrito anteriormente no capítulo III, somente foi analisado o potencial zeta dos sólidos finos, devido às limitações do aparelho. Além de todas as medidas de potencial zeta

foram feitas no pH fixo do fluido e com 25% de teor de sólidos. O potencial zeta é afetado apenas pelas menores partículas, ao qual o efeito da gravidade não é tão significativo.

A tabela acima mostra que a esfera de vidro teve o maior valor de potencial zeta em módulo -46 mV em meio aquoso do que os demais sólidos. Esse maior valor em módulo demonstra que as esferas em meio aquoso são mais estáveis e tem menos tendência a flocular que os demais sólidos, levando a uma maior estabilidade dessas partículas em relação as outras. Moreno, (2005) cita que quanto maior o valor de potencial zeta maior a distância entre o plano de cisalhamento e a superfície da partícula levando a uma maior estabilidade das suspensões.

A calcita obteve o menor valor em módulo -20,5 mV, Esse valor segundo Rocha (2007) é um valor que possibilita a agregação de partículas, podendo ocorrer a floculação, segundo o autor os íons  $\text{Ca}^{2+}$  de menor tamanho e maior carga, reduzem a barreira energética contra a floculação. O potencial zeta da solução de CMC foi de -51,5 mV. Este valor possibilita uma dispersão estável das partículas. Ao adicionar os sólidos à solução de CMC, foi observado que as partículas de calcita e esferas de vidro, apesar de elevar o pH do fluido para 10, não foram capazes de alterar o potencial zeta da suspensão de maneira significativa, mostrando que houve pouca interação da CMC com esses sólidos. O excesso de  $\text{OH}^-$  presentes no meio pode ser capaz de neutralizar as cargas existentes na superfície do mineral, facilitando a aglomeração das partículas, assim aumentando a viscosidade aparente. A suspensão preparada com barita, apesar de alterar pouco o pH do fluido, elevou o potencial zeta de -51,5 mV para -61mV. Esse maior valor em módulo deve-se principalmente ao fato da barita apresentar de maneira geral o menor diâmetro de partículas presentes. Segundo a composição química por EDS e pelo fabricante, a barita apresenta maior número de possíveis doadores de carga superficial na partícula facilitando a adsorção do polímero na barita Além do meio no qual a suspensão se encontra apresentar excesso de  $\text{OH}^-$  para neutralizar as cargas superficiais do mineral. Esse fator evidencia que a barita é majoritariamente constituída de sulfato de bário e não de óxido de bário. Segundo Laskowski (2007), a adsorção de polímeros dispersos em meio aquoso, permite a criação de uma camada de proteção hidrofílica ao redor da partícula sólida aumentando a interação com o meio aquoso, diminuindo assim a formação de agregados e aumentando a estabilidade da suspensão.

## 4.7 Comportamento reológico

A seguir serão feitas análises reológicas de todas as suspensões preparadas afim de avaliar a influência da concentração dos sólidos, do diâmetro dos sólidos e do tipo de sólido utilizado, principal objetivo deste trabalho.

### 4.7.1 Teste de hidratação do polímero Carboximetilcelulose

A hidratação do polímero corresponde ao espaço de tempo necessário para que ocorra a interação máxima com a água. O tempo de hidratação interfere diretamente nas suas propriedades reológicas. A literatura mostra que a hidratação deste polímero não é imediata.

As Figuras 41 e 42 são referentes as curvas de fluxo e de viscosidade das soluções de CMC (2lb/lbb), os testes foram feitos com intervalo de 24 horas durante 3 dias.

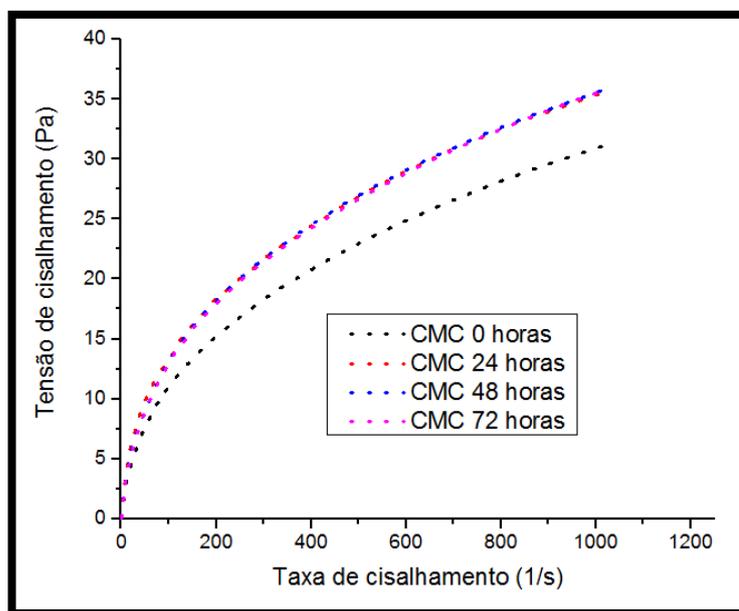


Figura 41. Tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação das soluções de CMC.

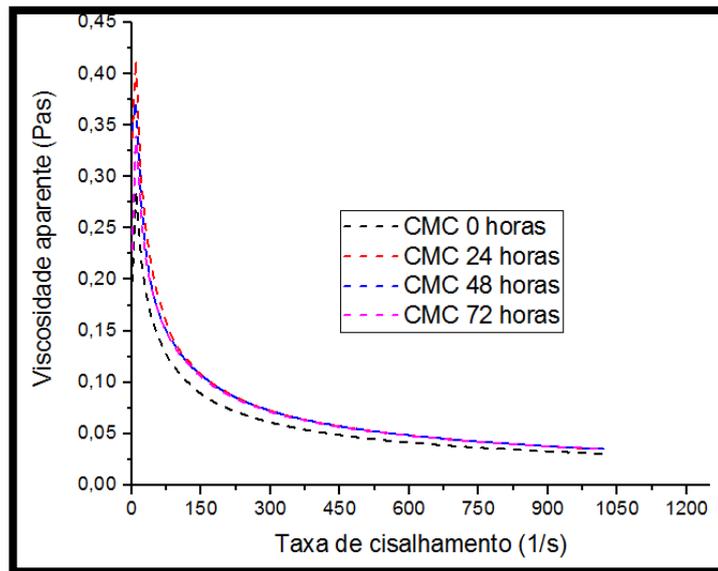


Figura 42. Viscosidade aparente *versus* taxa de deformação das soluções de CMC

Conforme observado, a CMC apresentou um aumento significativo das propriedades reológicas 24 horas após seu preparo. E após 24 horas manteve-se estável e não houve mudanças nas propriedades. Esse resultado mostra que as soluções de CMC precisam de 24 horas de repouso para sua total hidratação. A solubilidade da CMC pode ser explicada pela presença de sódio na molécula, que ao entrar em contato com a água se ioniza provocando a solvatação das moléculas e, conseqüentemente, a solubilidade no meio. A partir deste resultado, todas as soluções de CMC preparadas, foram hidratadas em 24 horas.

## 4.7.2 Comportamento reológico dos sólidos em suspensão

### 4.7.2.1 Suspensões de CMC e calcita

#### a) Efeito da concentração

Nas Figuras 43-46 são apresentadas as curvas de escoamento e de viscosidade das suspensões de CMC com calcita (0-138 $\mu$ m) e calcita (43-177 $\mu$ m) respectivamente em 5 concentrações: 5%,15%,25%,40% e 60% em teor (m/v).

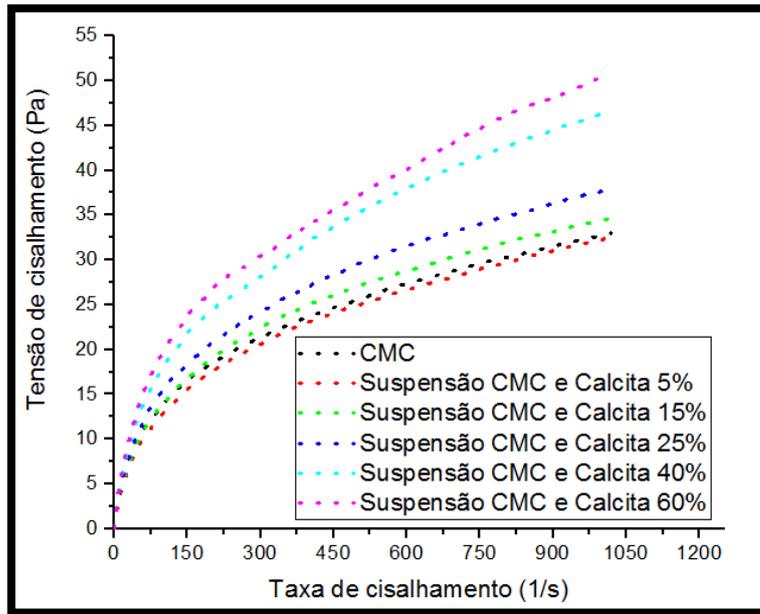


Figura 43. Tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação das suspensões de calcita (0-138µm).

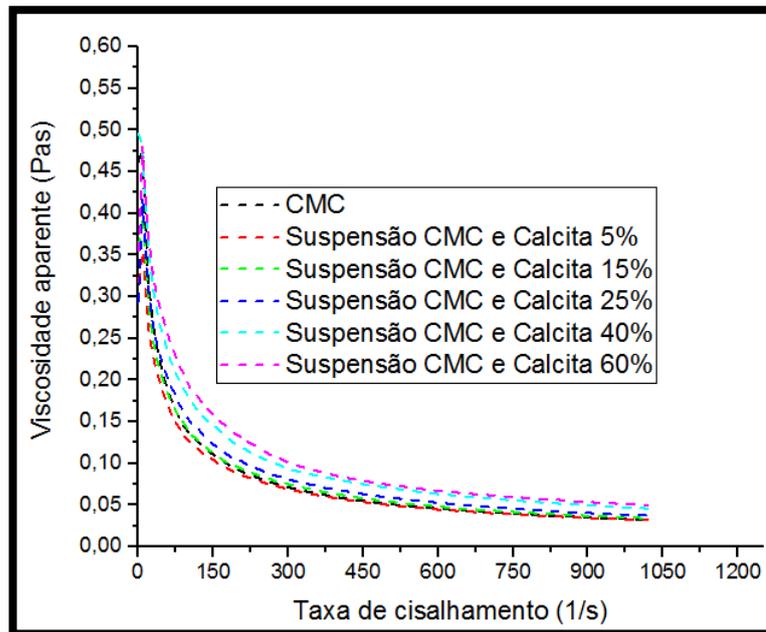


Figura 44. Viscosidade aparente *versus* taxa de deformação das suspensões de calcita (0-138µm).

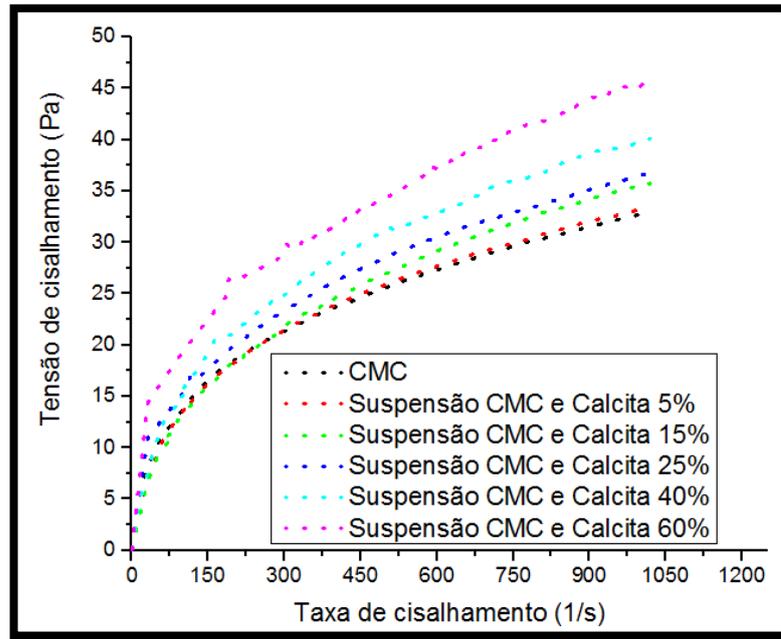


Figura 45. Tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação das suspensões de calcita (43-177 $\mu$ m).

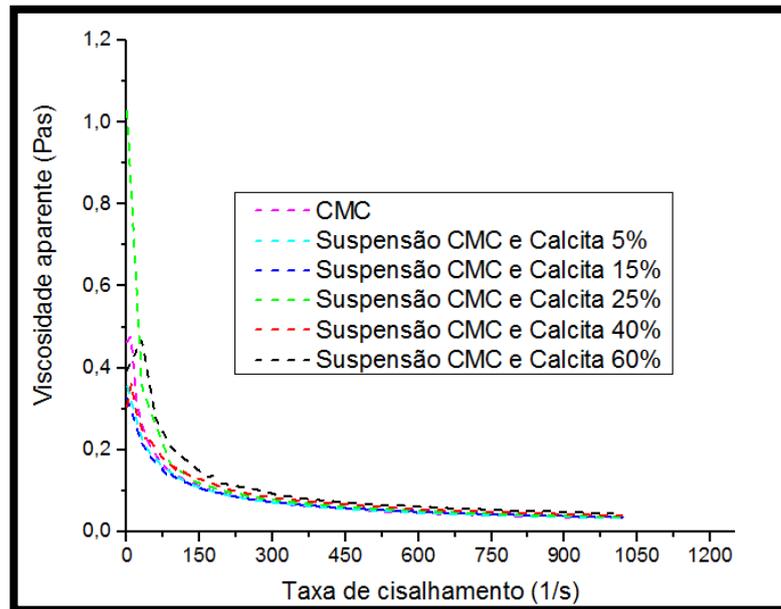


Figura 46. Viscosidade aparente *versus* taxa de deformação das suspensões de calcita (43-177 $\mu$ m).

Analisando as Figuras 43-46, pode ser verificado que o aumento da concentração das partículas suspensas causou o aumento da tensão de cisalhamento e da viscosidade aparente da suspensão, para as 2 distribuições de tamanho de partículas estudados. Os testes mostraram que quando partículas sólidas são introduzidas em suspensão, agem como uma barreira ao

escoamento, causando uma perturbação nas linhas de fluxo e provocando um aumento na viscosidade aparente da suspensão (OLIVEIRA *et al.*, 2000). De acordo com os resultados, quanto maior a fração volumétrica de sólidos adicionada ao fluido, maior foi a viscosidade aparente da suspensão.

Para as partículas finas de calcita Figuras 43 e 44, observa-se um aumento mais acentuado na viscosidade aparente quando passa de 25% de teor de sólidos para 40%. Segundo Mangesana *et al.* (2008), após certa concentração de sólidos, a viscosidade aparente da suspensão aumenta significativamente com pequenos incrementos de concentração. De acordo com Cheng, (1980) de médio a alta concentração de sólidos, o contato friccional de partículas é dominante e em uma concentração de sólidos muito elevada o efeito de partícula predomina sobre os efeitos hidrodinâmicos. Nas suspensões finas com teor de 5% de sólidos, é observado um pequeno decaimento da viscosidade aparente em relação ao fluido de CMC puro. Isso pode ser explicado devido ao pequeno aumento do potencial zeta de -51,5mV do fluido de CMC para -53,5 mV da suspensão. O polímero está deixando o meio aquoso e sendo adsorvido nos sólidos coloidais, diminuindo a viscosidade aparente do meio.

#### **b) Efeito da distribuição de tamanho**

Nas Figuras 47 e 48 são apresentadas as curvas de fluxo e de viscosidade das suspensões de calcita (0-138 $\mu$ m) e calcita (43-177 $\mu$ m) com teor de 25% de sólidos para efeito de comparação de influência de diâmetro de partícula.

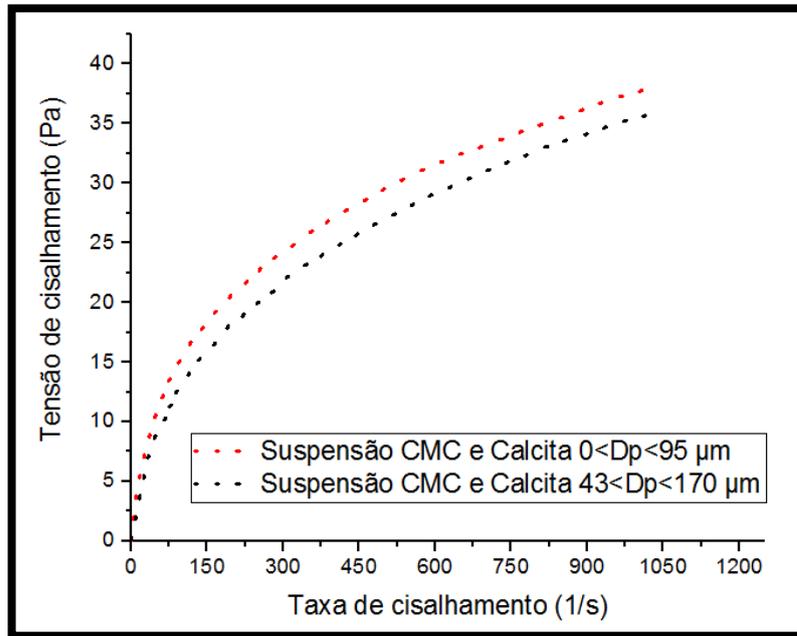


Figura 47. Tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação das suspensões de calcita com 25% de teor de sólidos

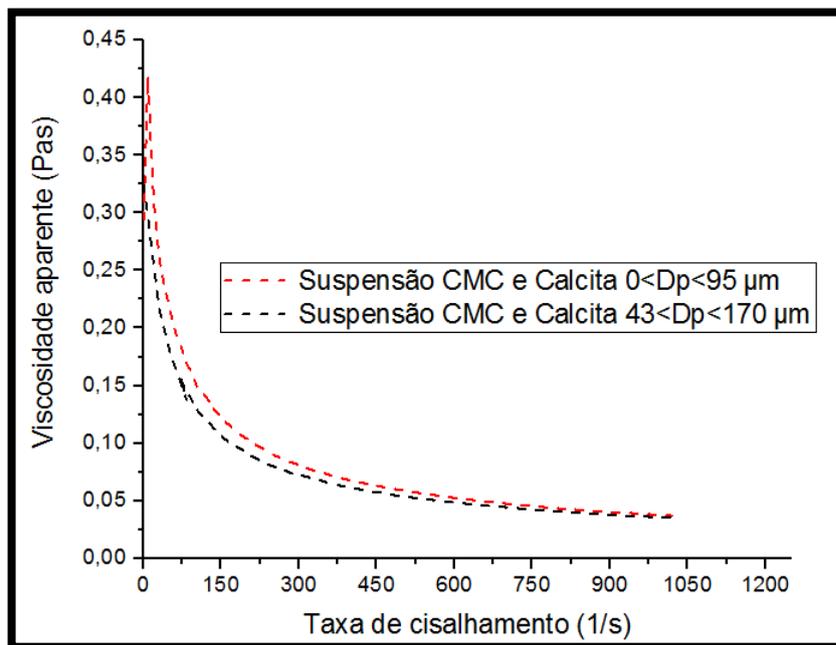


Figura 48. Viscosidade aparente *versus* taxa de deformação das suspensões de calcita com 25% de teor de sólidos.

Conforme observado nas Figuras 47 e 48, a suspensão de partículas finas apresentou um aumento na tensão cisalhante e um maior valor de viscosidade aparente.

Segundo Garcia *et al.* (2003), Parkinson *et al.* (1969), Mangesana *et al.* (2008) a distância entre as partículas diminui quando o número de partículas finas na suspensão aumenta, resultando em um acréscimo das interações hidrodinâmicas na suspensão e, conseqüentemente, aumentando a resistência ao fluxo. Buranasrisak & Narasingha (2012) observaram que o aumento da fração de partículas finas em uma suspensão contribui para a formação aglomerados dentro dos espaços vazios presentes entre as partículas maiores ocasionando redução do fluxo de água por estes espaços, contribuindo para o aumento da viscosidade da suspensão. Verma & Sehadri (2006) afirmaram que suspensões preparadas com partículas menores apresentam um maior número de partículas por unidades de área superficial e volume, contribuindo para o aumento da dissipação de energia durante o cisalhamento. Olheiro e Ferreira (2004) obtiveram o mesmo comportamento em seu trabalho. Partículas menores tendem a se empacotar criando barreiras para o escoamento, enquanto partículas com diâmetro maior causam um melhor ordenamento do escoamento. Porém, de acordo com Metzner (1985), uma pequena mudança no tamanho da partícula não exerce influência na viscosidade relativa de suspensão diluída (com fração volumétrica menor que 20%).

#### **4.7.2.2 Suspensões de CMC e Esferas de vidro**

##### **a) Efeito da concentração de sólidos**

Nas Figuras 49-52 são apresentadas as curvas de escoamento e de viscosidade das suspensões de CMC com esferas de vidro (14-83 $\mu$ m) e (53-277 $\mu$ m) respectivamente nas cinco concentrações estudadas.

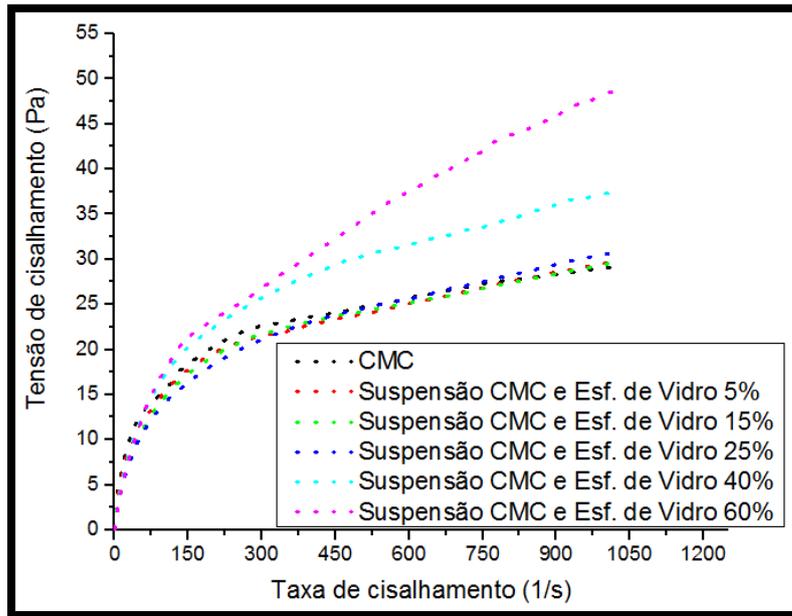


Figura 49. Tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro (14-83  $\mu\text{m}$ ).

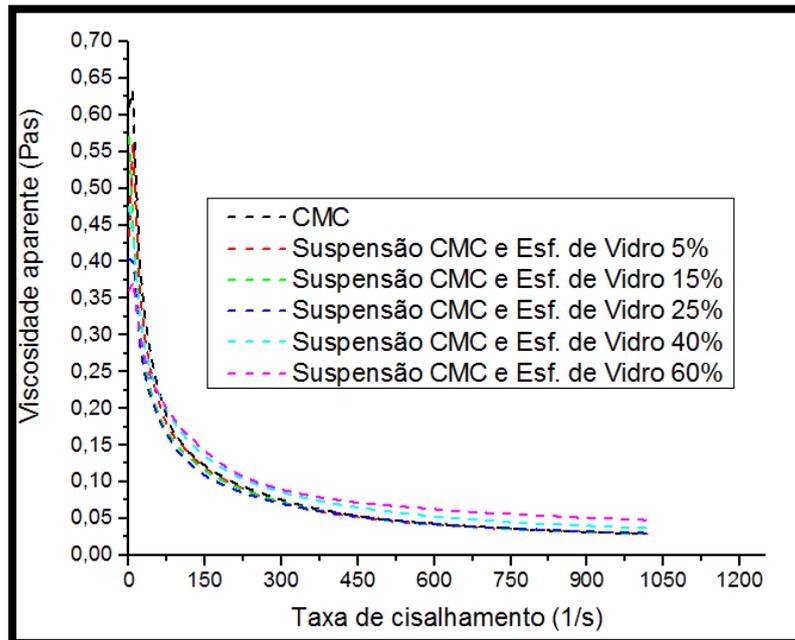


Figura 50. Viscosidade aparente *versus* taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro (14-83  $\mu\text{m}$ ).

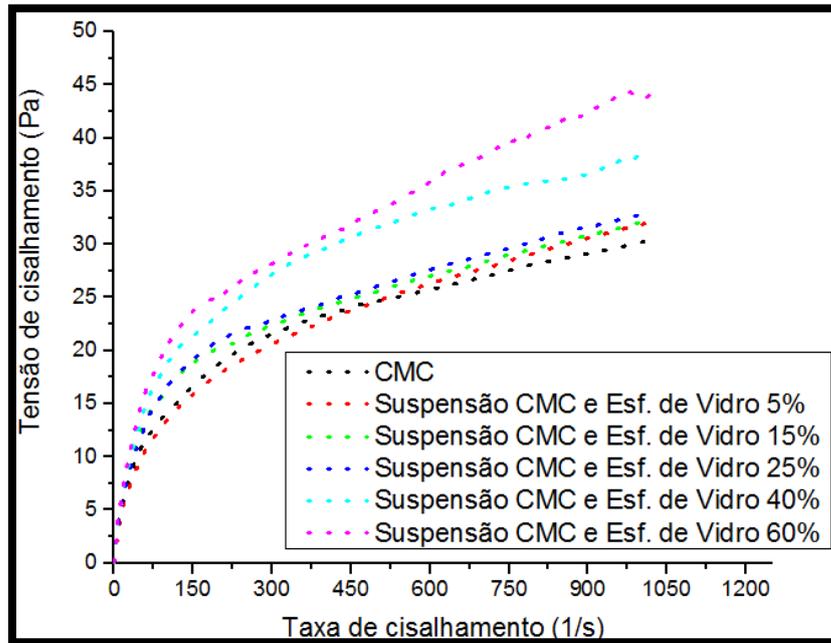


Figura 51. Tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro (53-277  $\mu\text{m}$ ).

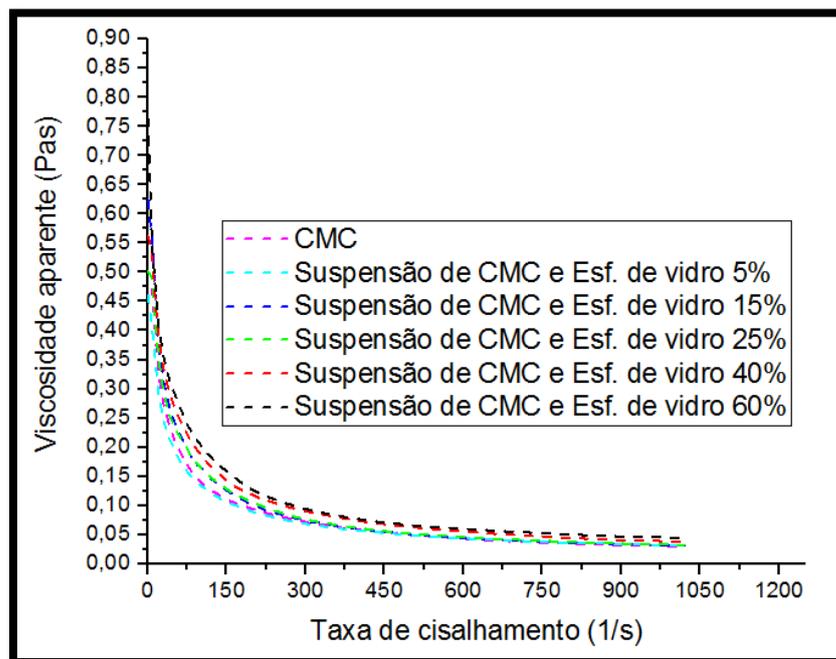


Figura 52. Viscosidade aparente *versus* taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro (53-277  $\mu\text{m}$ ).

Conforme observado nas Figuras 49-52, as suspensões de esferas de vidro também apresentaram um aumento de tensão e de viscosidade aparente nos dois diâmetros de partículas estudados, porém em menores proporções. Foi observado que com concentrações de até 25% de sólidos a viscosidade e a tensão cisalhante variam de forma pouco significativa. Este efeito deve-se ao fato das partículas de esferas de vidro apresentarem esfericidade próximo de 1 e serem rígidas, facilitando o escoamento. Suspensões compostas por partículas esféricas tendem a ter uma viscosidade menor do que partículas de outros formatos. Barnes (1989) atribuiu valores de viscosidade intrínseca de diversos formatos de partículas. Segundo o autor os valores para partículas esféricas são dentre todos os menores, tornando a viscosidade aparente de suspensões esféricas a menor entre todos os formatos de partícula. A partir de 25% de sólidos ocorreu um incremento significativo nos valores de viscosidade e de tensão cisalhante para os dois diâmetros estudados, este efeito é semelhante ao efeito das partículas de calcita, na qual ocorre um aumento intenso dos contatos friccionais entre os sólidos em suspensão, diminuindo os efeitos hidrodinâmicos. Para partículas de até 5% de sólidos também foi observado um pequeno decaimento de viscosidade aparente e de tensão de cisalhamento da suspensão em relação a solução de CMC. Que pode ser explicado devido a adsorção do polímero no sólido, tendo em vista um pequeno aumento no potencial zeta da suspensão em relação ao fluido que passa de -51,5mV para -53, 4 mV.

#### **b) Efeito da distribuição de tamanho**

Nas Figuras 53 e 54 são apresentadas as curvas de fluxo e de viscosidade das suspensões de Esferas de vidro (14-83 $\mu$ m) e (53-277 $\mu$ m) com teor de 25% de sólidos para efeito de comparação de influência de diâmetro de partícula.

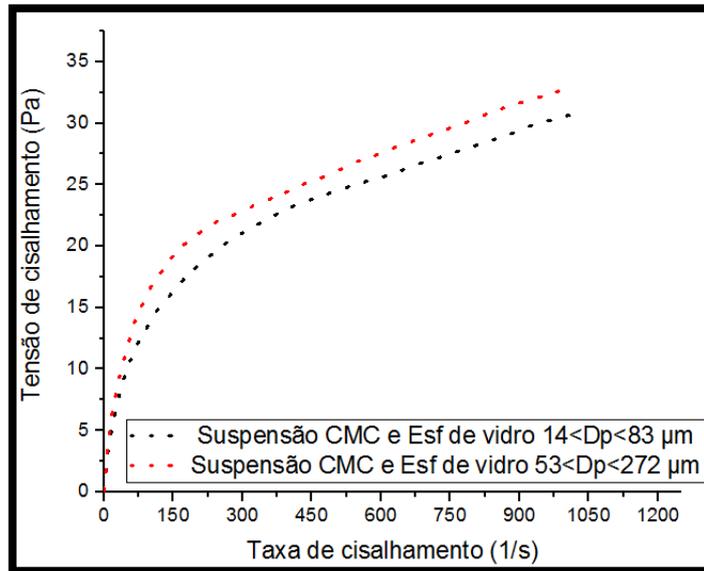


Figura 53. Tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro com 25% de teor de sólidos

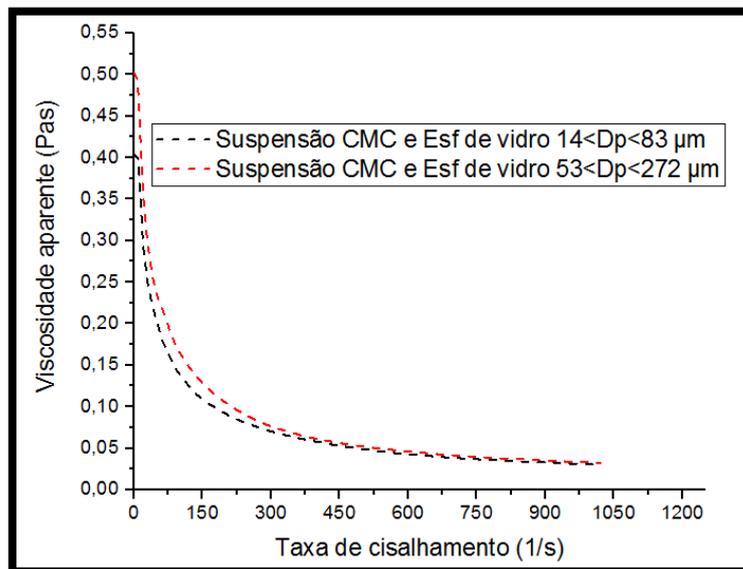


Figura 54. Viscosidade aparente *versus* taxa de deformação das suspensões de esferas de vidro com 25% de teor de sólidos

Conforme observado nas Figuras 53 e 54, as suspensões com esferas de vidro de maior diâmetro obtiveram um maior valor de viscosidade aparente e de tensão cisalhante. Um efeito inverso ao ocorrido quando utilizados sólidos de calcita. Partículas de sílica são bastante utilizadas na reologia. Este efeito inverso também foi observado por diversos autores. Mangesana *et al.* (2008) atribuíram este efeito ao efeito inercial no qual as partículas de

tamanhos maiores, apresentaram maior inércia de forma que as interações entre elas foram momentaneamente retardadas ou aceleradas. Segundo os autores, em ambos os estados (acelerado ou retardado) a inércia das partículas afetou a quantidade de energia necessária para que ocorresse o escoamento, de forma que a dissipação de energia no estado retardado poderia ser considerada como uma “viscosidade” extra. Yang *et al.* (2008) observaram que ao diminuir o diâmetro de partículas de sílica ocorre um empacotamento mais “solto” oferecendo uma menor resistência ao fluxo. Segundo Olhero e Ferreira (2004), embora, o tamanho de partícula desempenhe um papel relevante sobre o comportamento reológico das suspensões, existem diversos outros fatores que também devem ser considerados para explicar essas propriedades, como carga superficial, formato das partículas, composição dentre outros.

#### 4.7.2.3 Suspensões de CMC e barita

##### a) Efeito da concentração de sólidos

Nas Figuras 55 e 56 são apresentadas as curvas de fluxo e de viscosidade das suspensões preparadas com barita (0-120  $\mu\text{m}$ ) nas cinco concentrações estudadas.

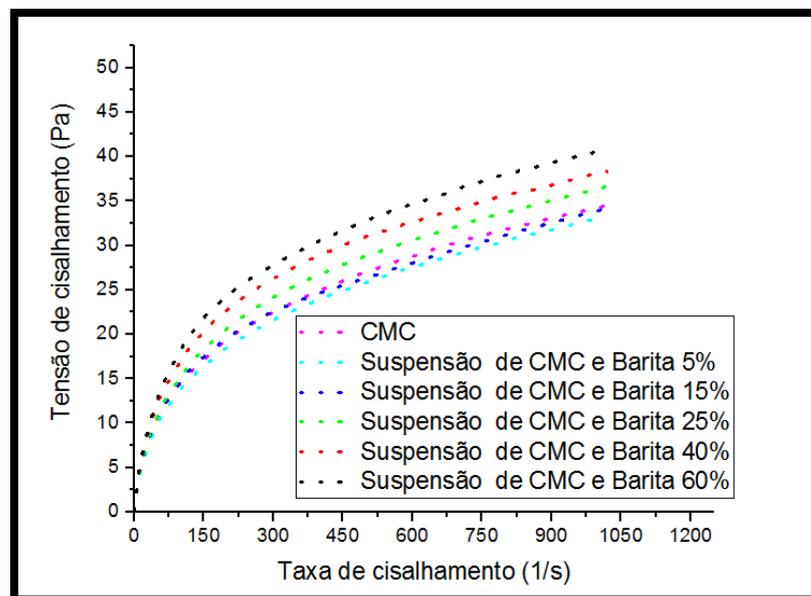


Figura 55. Tensão de cisalhamento versus taxa de deformação das suspensões de barita (0-120  $\mu\text{m}$ ).

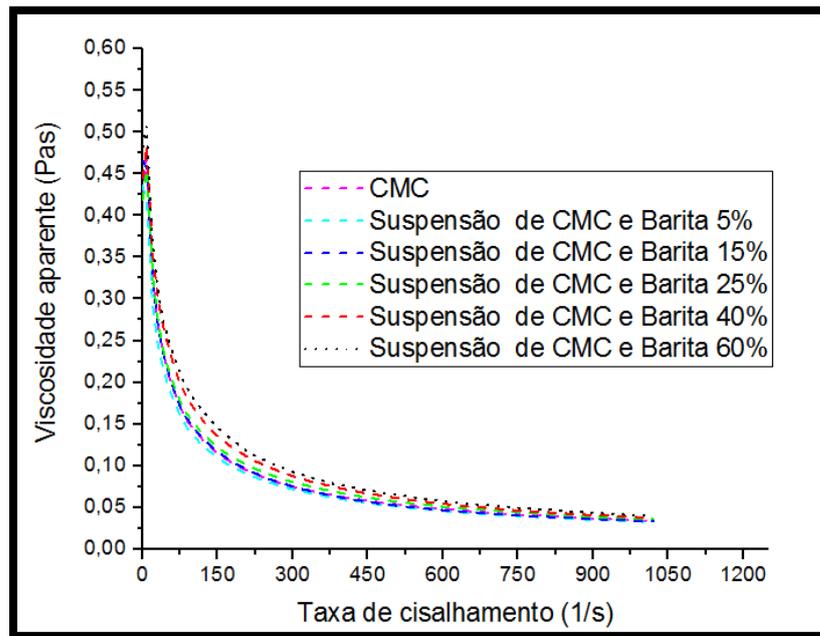


Figura 56. Viscosidade aparente versus taxa de deformação das suspensões de barita (0-120  $\mu\text{m}$ ).

Como observado nas Figuras 55 e 56, as suspensões com barita tiveram um aumento da viscosidade aparente e da tensão cisalhante com o aumento da concentração de sólidos. Entretanto este aumento não foi tão significativo quanto nas suspensões de calcita e esferas de vidro. As suspensões com barita obtiveram os menores valores de diâmetro de partícula o que deveria proporcionar uma maior quantidade de partículas por unidade de volume, aumentando a resistência ao fluxo e conseqüentemente a viscosidade aparente da suspensão. Os valores de potencial zeta da suspensão de barita foram de  $-61 \text{ mV}$  (pH: 8), este valor comparado com os valores de potencial zeta do fluido puro  $-51,5 \text{ mV}$  (pH: 7,5), sugere que dentre os minerais a barita foi a que mais teve influência no fluido. Segundo Moreno (2005) um aumento do potencial zeta, utilizando suspensões de sólidos e de macromoléculas, pode ocasionar em uma estabilização da suspensão. As macromoléculas são adsorvidas nos sólidos criando uma barreira hidrofílica aumentando a repulsão entre os sólidos. Os valores de viscosidade aparente e tensão de cisalhamento da barita de 5% e 15% em teor de sólidos se mostraram menores do que o do fluido puro de CMC, possivelmente devido a maior quantidade de cargas superficiais disponíveis no sólido da barita. Este fenômeno faz com que parte das macromoléculas que estavam interagindo com o meio aquoso fosse adsorvida no sólido diminuindo a viscosidade do meio.

#### 4.7.2.4 Comparação reológica entre os minerais

Nas Figuras 57 e 58 são relacionadas as curvas de fluxo e de viscosidade dos minerais estudados com 25% de teor de sólidos para efeito de comparação entre os mesmos.

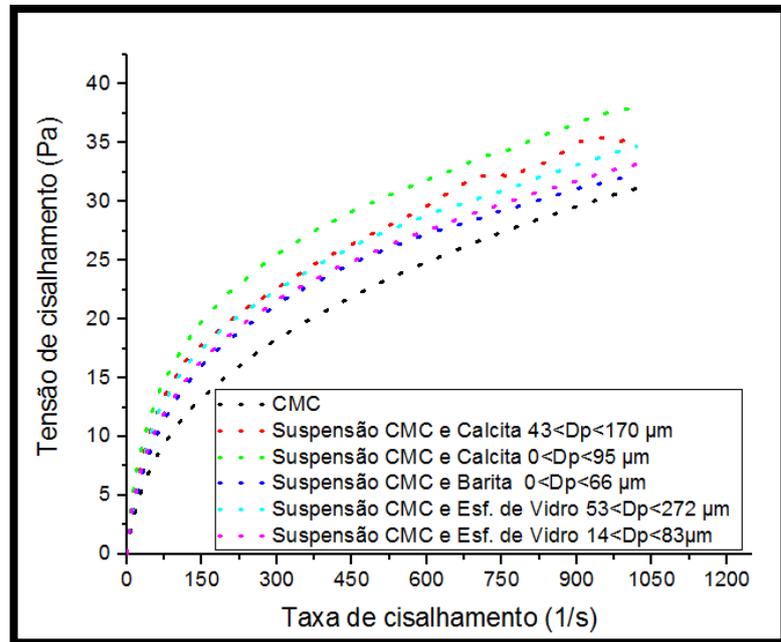


Figura 57. Tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação de todas as suspensões estudadas.

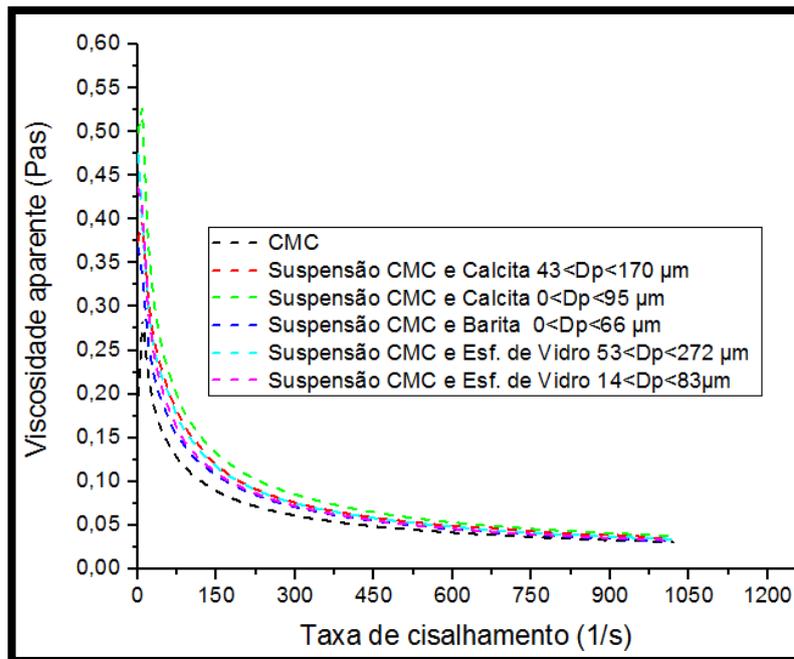


Figura 58. Viscosidade aparente *versus* taxa de deformação de todas as suspensões estudadas.

As suspensões preparadas com calcita obtiveram os maiores valores de tensão de cisalhamento e de viscosidade aparente dentre as suspensões. A diferença de viscosidade aparente e de tensão cisalhante entre os sólidos calcita e os sólidos esferas de vidro podem ser explicadas com base no formato da partícula. As esferas de vidro possuem um formato esférico, que facilita o escoamento e conseqüentemente diminui a viscosidade aparente. O potencial zeta das suspensões de calcita e de esferas de vidro foi semelhante, indicando que houve pouca interação destes sólidos com o polímero. As suspensões de esferas de vidro e de calcita aumentaram o pH do meio, facilitando interações entre os sólidos e o meio aquoso alcalino. Essa maior alcalinidade do meio pode ter sido capaz de neutralizar a carga superficial destes sólidos facilitando a aglomeração de partículas. As suspensões de barita apresentaram a menor viscosidade aparente e tensão de cisalhamento dentre as suspensões estudadas. Esse valor é condizente com os dados de potencial zeta da suspensão de barita que foi de -51,5mV da solução de CMC para -61,5mV para a suspensão. O potencial zeta indicou uma forte interação entre os sólidos de barita e o polímero. Essa interação faz com que o polímero crie uma barreira protetora ao se adsorver no sólido. Essa barreira impossibilita a agregação de partículas por impedimento estérico e de carga, pois, se trata de um polieletrólito. Essa adsorção gera uma estabilidade da suspensão, suspensões estáveis tendem a ter uma menor viscosidade aparente.

### 4.7.3 Tratamento estatístico

Neste item, apresenta-se um caso típico de estudo da reprodutibilidade das medidas de tensão de cisalhamento. A amostra CMC/barita (0-120 $\mu$ m) foi avaliada no Reômetro RheoStress 1 e foi selecionada para ser reproduzida em triplicata. Cada resultado foi comparado diretamente com outro, uma vez que eles foram medidos nas mesmas taxas de cisalhamento. As medidas experimentais de tensão cisalhante apresentaram distribuição normal. Assim, foi possível aplicar o teste estatístico *t de Student* (teste t) e garantir que cada amostra é estatisticamente a mesma, ou seja, o teste t demonstra se as três amostras são efetivamente réplicas. O software STATISTICA foi empregado para realizar cada teste. Os resultados são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Resultados do test t-student.

Variáveis	p-valor
Tensão de cisalhamento 1 x Tensão de cisalhamento 2	0,8728
Tensão de cisalhamento 1 x Tensão de cisalhamento 3	0,6562
Tensão de cisalhamento 2 x Tensão de cisalhamento 3	0,7560

Observando a Tabela 22, pode ser visto (dentro de um nível de confiança de 95%) que todas as amostras apresentadas são estatisticamente similares. Os valores de p-valor foram maiores do que 0,05, condição na qual não deve-se rejeitar a hipótese de nulidade, a qual afirmou que as tensões cisalhantes, em média, são iguais. Portanto, não foi necessário preparar triplicatas de cada tipo de suspensão, uma vez que somente uma amostra é suficiente para assegurar estatisticamente a validade das medidas de tensão de cisalhamento, devido a baixa margem de erros experimentais.

### 4.7.4 Estimação dos parâmetros reológicos

A estimação dos parâmetros reológicos dos fluidos foi realizada utilizando o pacote estima em linguagem FORTRAN. O programa faz uso do Método da Máxima Verossimilhança

para estimação de parâmetros. O método da máxima verossimilhança é capaz de estimar o parâmetro com o menor erro possível entre os dados experimentais e os simulados (ANDERSON *et al.*, 1978). Primeiramente, foi feito a discriminação do modelo reológico. O melhor modelo que se adequou a todas as suspensões analisadas foi o modelo de Ostwald de Waale (Equação 6, pg 24). Antes da estimação, os resultados experimentais obtidos para cada experimento foram alimentados em arquivos de texto separados. No início do processo de estimação, o programa fazia a leitura do arquivo de texto correspondente ao experimento desejado e realizava iterações até a convergência. Após a convergência, o programa gerava novos arquivos em texto com o valor do parâmetro estimado e seu desvio padrão, o número de iterações feitas, os valores das variáveis de saídas determinadas pelo programa e o erro de estimação oriundo da comparação entre as variáveis de saída e as variáveis experimentais alimentadas. Os resultados dos parâmetros estimados encontram-se na Tabela 23 para as suspensões com calcita (0-138  $\mu\text{m}$ ) ou calcita\*, calcita (43-177  $\mu\text{m}$ ) ou \*\*. Tabela 24 para as suspensões com esferas de vidro (14-83  $\mu\text{m}$ ) ou \*, esferas (53-272  $\mu\text{m}$ ) ou \*\*. Tabela 25 para as suspensões com barita (0-120  $\mu\text{m}$ ) ou \*, respectivamente.

Tabela 23. Estimação dos parâmetros reológicos K e n das suspensões de calcita.

<b>Suspensão em teor de sólidos</b>	<b>K<math>\pm</math> 0,04(<math>\sigma</math>)</b>	<b>n<math>\pm</math> 0,003(<math>\sigma</math>)</b>
CMC	2,53	0,372
Calcita* (5%)	2,12	0,395
Calcita* (15%)	2,40	0,387
Calcita* (25%)	2,58	0,389
Calcita* (40%)	2,61	0,417
Calcita* (60%)	2,77	0,419
Calcita** (5%)	2,35	0,384
Calcita** (15%)	1,88	0,427
Calcita** (25%)	2,80	0,372
Calcita** (40%)	2,45	0,405
Calcita** (60%)	3,46	0,372

K: Índice de consistência, n: Índice de comportamento,  $\sigma$ : Desvio padrão

Tabela 24. Estimação dos parâmetros reológicos K e n das suspensões de esferas de vidro.

<b>Suspensão em teor de sólidos</b>	<b>K± 0,13(σ)</b>	<b>n± 0,004(σ)</b>
CMC	4,58	0,275
Esfera de vidro* (5%)	4,00	0,288
Esfera de vidro* (15%)	3,71	0,301
Esfera de vidro* (25%)	2,93	0,339
Esfera de vidro* (40%)	3,55	0,341
Esfera de vidro* (60%)	1,87	0,469
Esfera de vidro** (5%)	4,21	0,296
Esfera de vidro** (15%)	3,93	0,302
Esfera de vidro** (25%)	3,85	0,309
Esfera de vidro** (40%)	4,25	0,319
Esfera de vidro** (60%)	3,60	0,361

K: Índice de consistência, n: Índice de comportamento, σ: Desvio padrão

Tabela 25. Estimação dos parâmetros reológicos K e n das suspensões de barita.

<b>Suspensão em teor de sólidos</b>	<b>K± 0,06(σ)</b>	<b>n± 0,002(σ)</b>
CMC	2,66	0,371
Barita* (5%)	2,45	0,377
Barita* (15%)	2,83	0,36
Barita* (25%)	2,84	0,371
Barita* (40%)	3,56	0,345
Barita* (60%)	3,72	0,347

K: Índice de consistência, n: Índice de comportamento, σ: Desvio padrão

Os resultados mostraram que todas as suspensões preparadas com CMC foram bem estimadas segundo o desvio padrão obtido, ou seja, não apresentaram tensões limite de escoamento, comprovando que o melhor modelo para estas suspensões foi o modelo reológico de Ostwald de Waale. As suspensões de calcita e barita apresentaram um aumento de índice de consistência (K) com o aumento da concentração de sólidos, este aumento é esperado devido ao aumento da viscosidade aparente com a concentração de sólidos. As suspensões com esferas de vidro apresentaram um efeito contrário, diminuindo o índice de consistência (K) e aumentando significativamente o índice de comportamento (n) do fluido, diminuindo a pseudoplasticidade do fluido base.

#### 4.7.5 Ajustes das curvas de viscosidade em função da concentração de sólidos

Existem modelos empíricos na literatura que são capazes de relacionar a viscosidade relativa de suspensões com variáveis diferentes daquelas comumente utilizadas nos estudos de reologia, tensão de cisalhamento e taxa de deformação, com a finalidade de prever o comportamento reológico da suspensão. Neste trabalho, foram utilizados diferentes modelos existentes na literatura vide Tabela 26.

Tabela 26. Modelos reológicos de suspensões utilizados

Modelo	Equação
Modelo de Einstein	$\eta_r = (1 + 2,5 \varphi)$
Modelo de Quemada	$\eta_r = (1 - \frac{\varphi}{\varphi_m})^{-2}$
Modelo de Krieger-Dougherty	$\eta_r = (1 - \frac{\varphi}{\varphi_m})^{-2,5\varphi_m}$
Modelo de Batchelor	$\eta_r = (1 + 2,5\varphi + 6,2\varphi^2)$

$\eta_r$  = Viscosidade relativa.  $\Phi$  = Fração volumétrica de sólidos.  $\varphi_m$  Fração máxima de sólidos

As simulações foram feitas com uma tensão de referência de alto cisalhamento ( $900s^{-1}$ ), as Figuras 59-63 são referentes as simulações realizadas nas suspensões de calcita (0-138  $\mu m$ ), calcita (43-177  $\mu m$ ), esferas de vidro (14-83  $\mu m$ ), esferas de vidro (53-272  $\mu m$ ) e barita (0-120  $\mu m$ ) respectivamente.

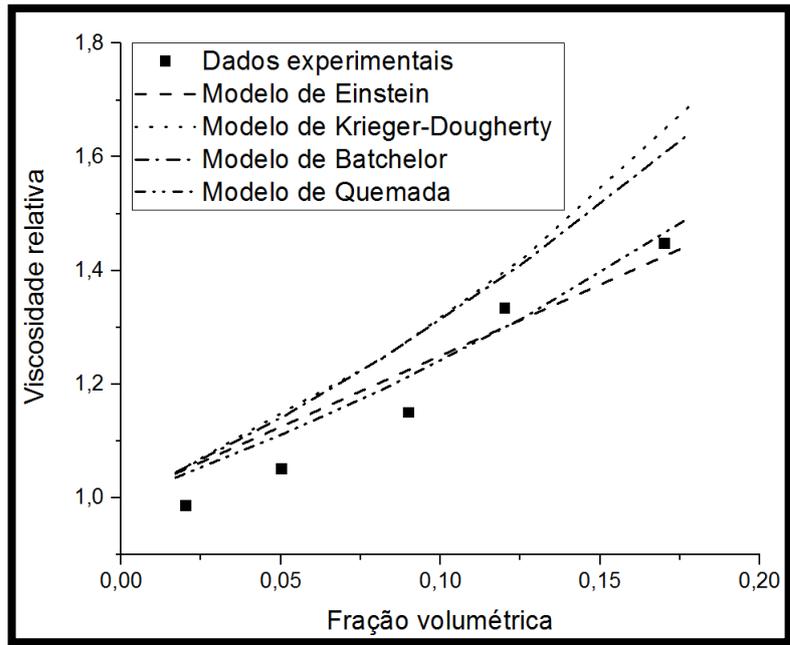


Figura 59. Viscosidade relativa *versus* Fração volumétrica de sólidos para as suspensões de calcita (0-138 μm).

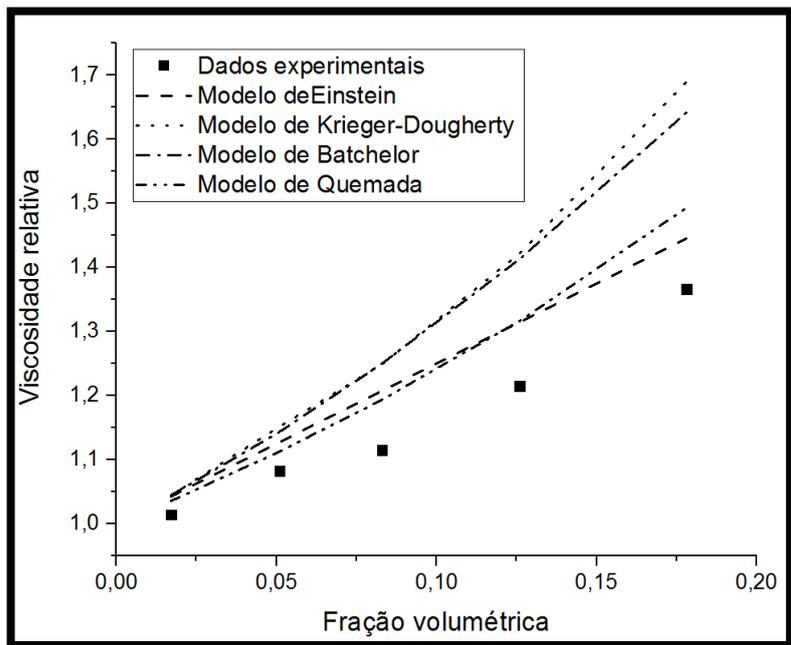


Figura 60. Viscosidade relativa *versus* Fração volumétrica de sólidos para as suspensões de calcita (43-177 μm).

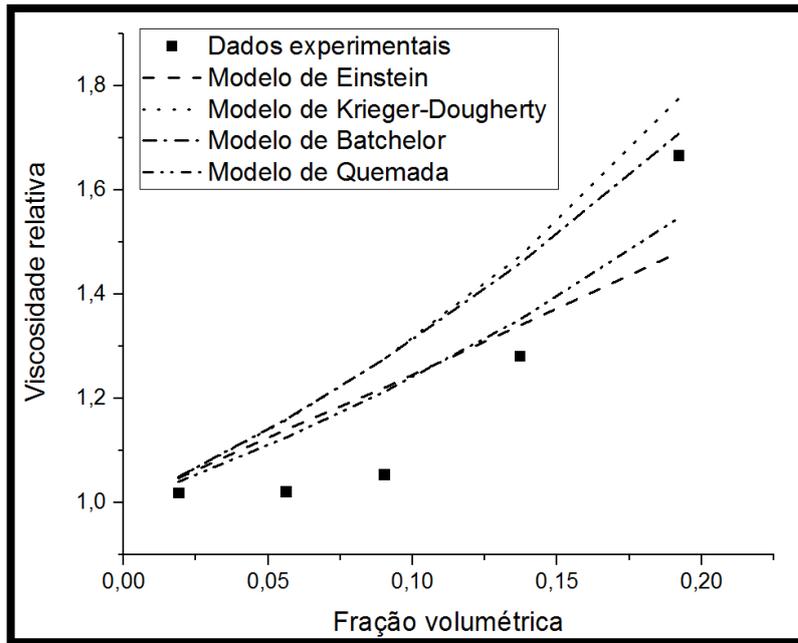


Figura 61. Viscosidade relativa versus Fração volumétrica de sólidos para as suspensões de esferas de vidro (14-83  $\mu\text{m}$ ).

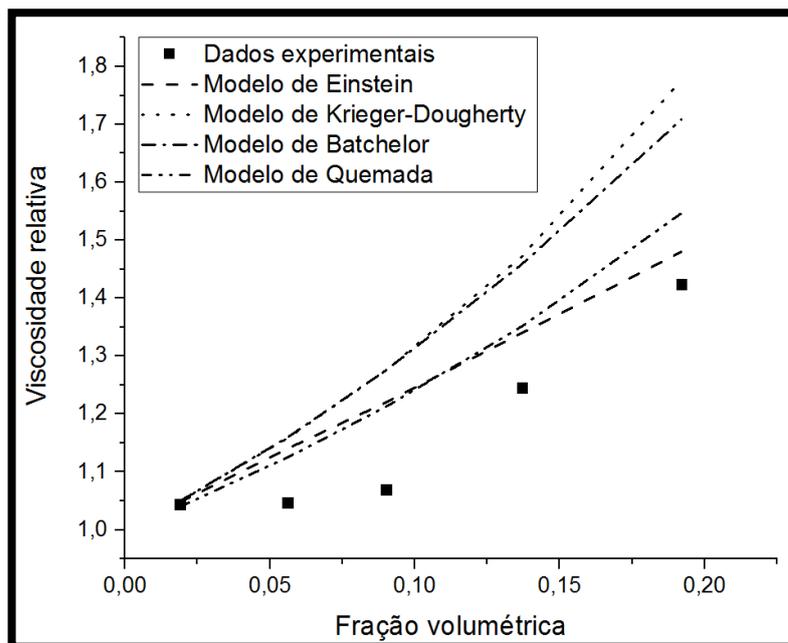


Figura 62. Viscosidade relativa versus Fração volumétrica de sólidos para as suspensões de esferas de vidro (53-272  $\mu\text{m}$ ).

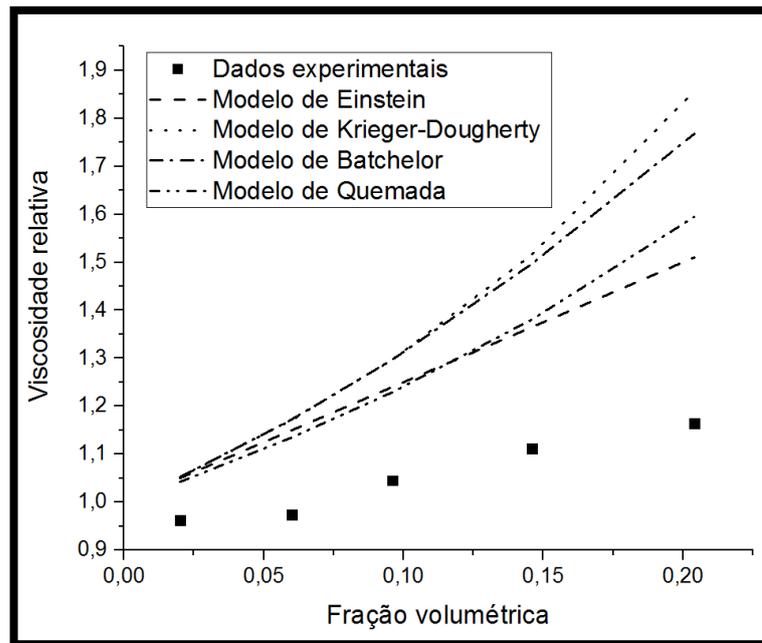


Figura 63. Viscosidade relativa versus Fração volumétrica de sólidos para as suspensões de barita (0-120 µm).

O valor de 2,5 nos modelos é relacionado a viscosidade intrínseca do material. Einstein adotou este valor para esferas rígidas e sem interação entre si, o valor de  $\phi_m$  é relacionado a fração máxima de sólidos em suspensão que foi previamente determinada em 0,63.

As suspensões preparadas com calcita apresentaram um bom ajuste dos dados para o modelo de Einstein. As suspensões com esferas de vidro apresentaram um desvio da linearidade e se ajustaram ao modelo de Batchelor. Um outro fator importante, é que esses modelos não predizem a interação entre os sólidos e o polímero. Esses modelos também não levam em consideração as atrações e repulsões que possam ocorrer entre os sólidos, sendo falho na análise de minerais com carga superficiais. A suspensão com barita por apresentar a maior interação com o polímero, não obteve um bom ajuste para estes modelos. O valor de 2,5 estimado por Einstein, leva em consideração a forma das partículas, sendo um valor único para cada tipo de material.

#### 4.8 Análises por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Foram feitas análises de FTIR para os sólidos, calcita, barita e esferas de vidro no menor diâmetro respectivamente Figuras 64-66 e para o polímero CMC Figura 67.

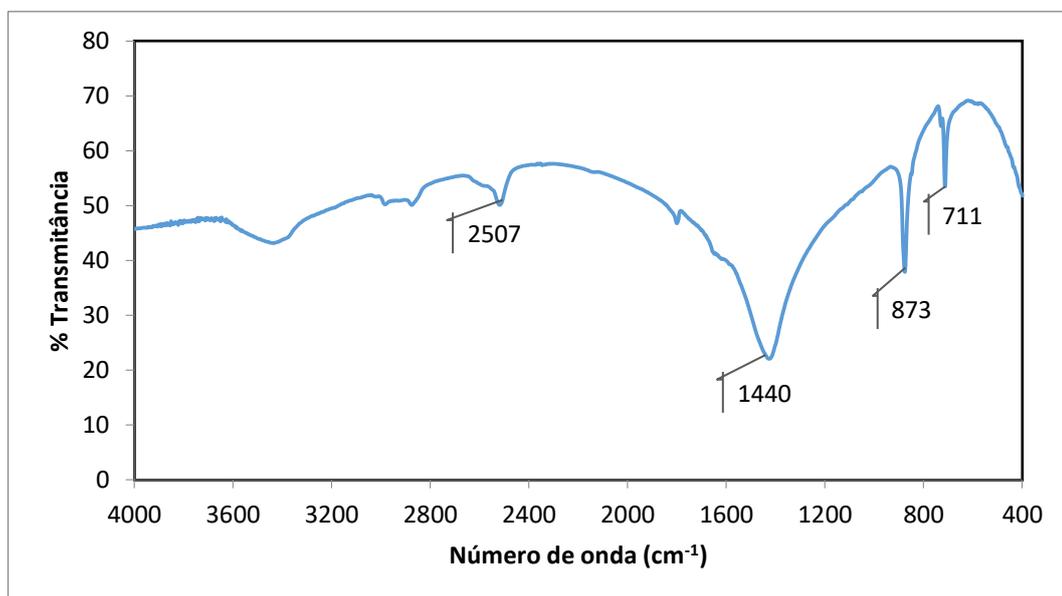


Figura 64. Espectro FTIR do sólido calcita.

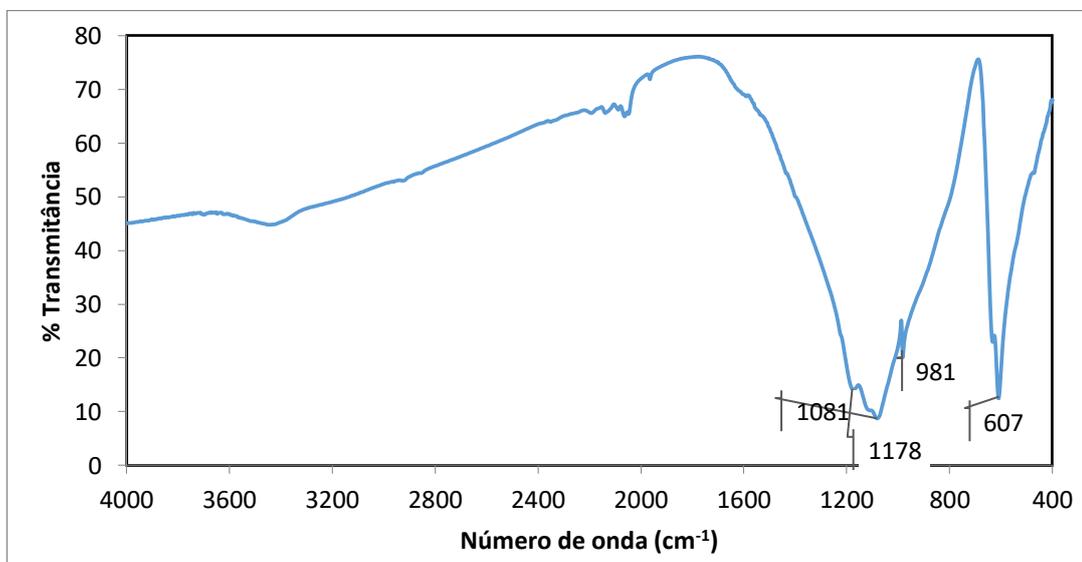


Figura 65. Espectro FTIR do sólido barita.

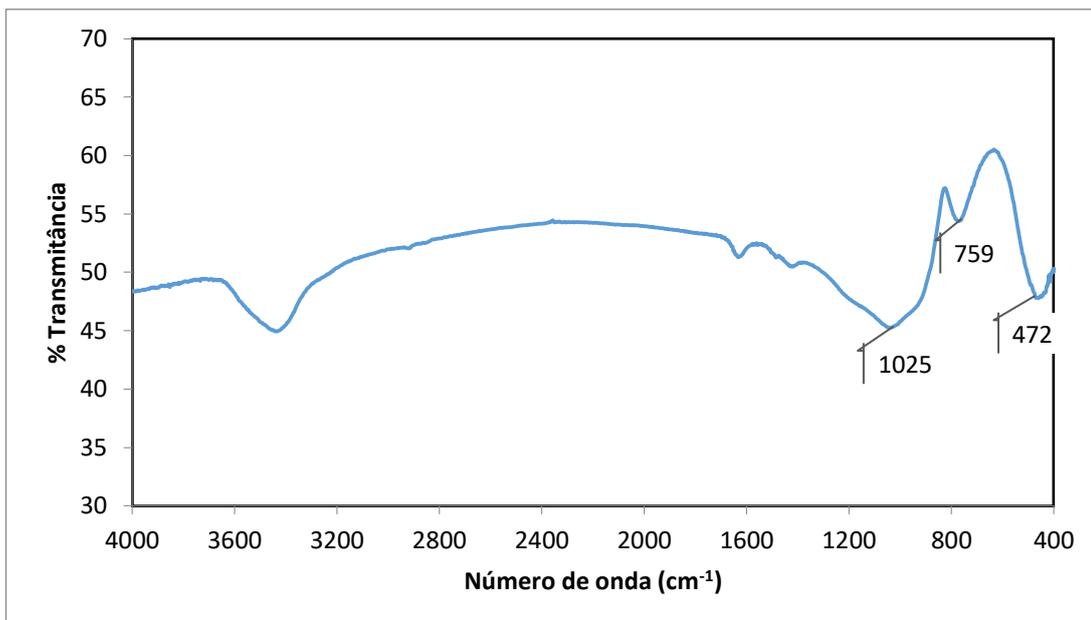


Figura 66. Espectro FTIR do sólido esfera de vidro.

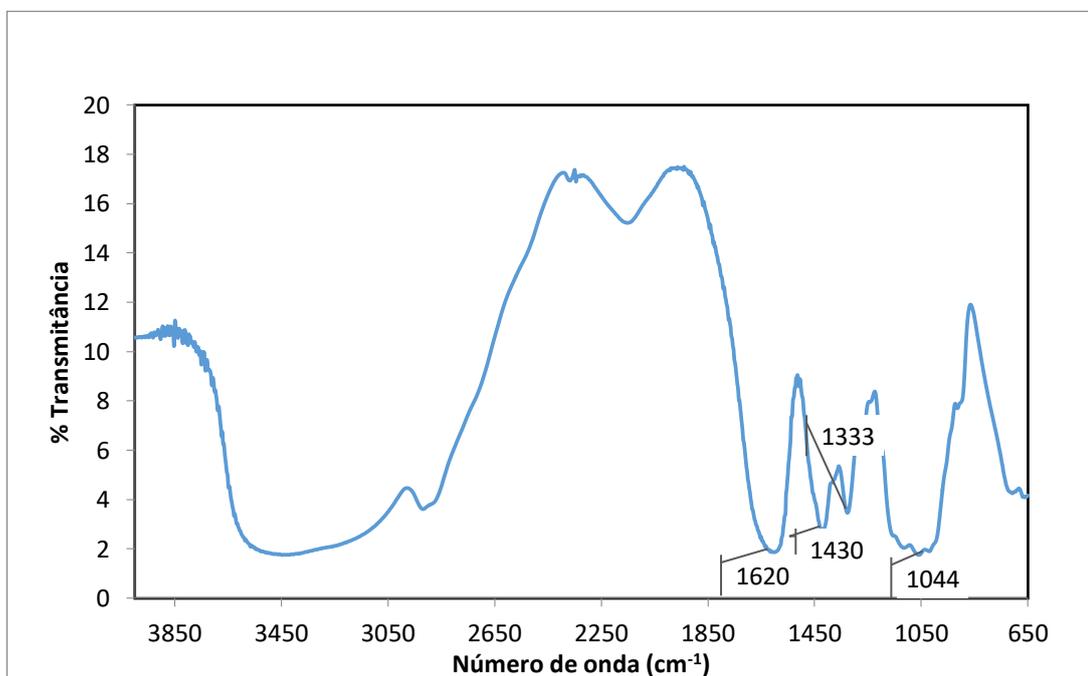


Figura 67. Espectro FTIR do polímero CMC.

As principais bandas correspondentes aos sólidos de calcita, Figura 64 estão em 1440  $\text{cm}^{-1}$ , 873  $\text{cm}^{-1}$  e 711  $\text{cm}^{-1}$ , que são as bandas referentes ao estiramento assimétrico, as deformações angulares no plano e fora do plano dos padrões de carbonato  $\text{CO}_2^-$  majoritariamente encontrados na calcita. Na barita, Figura 65 as bandas em 1178  $\text{cm}^{-1}$ , 1081

$\text{cm}^{-1}$ ,  $981 \text{ cm}^{-1}$  e  $607 \text{ cm}^{-1}$  são referentes as vibrações simétricas e assimétricas de  $\text{SO}_4^{2-}$ . As esferas de vidro Figura 66 apresentam bandas em  $1025 \text{ cm}^{-1}$ ,  $759 \text{ cm}^{-1}$  e  $442 \text{ cm}^{-1}$ , que são as bandas referentes ao estiramento assimétrico de Si-O-Si seguido do estiramento simétrico e da ligação O-Si-O. O polímero CMC Figura 67 apresenta suas principais bandas em  $1620 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1430 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1333 \text{ cm}^{-1}$  e  $1044 \text{ cm}^{-1}$  referente as deformações simétricas do ânion carboxilato  $\text{COO}^-$ , deformação assimétrica do ânion  $\text{COO}^-$ , deformação axial CO e estiramento CO-C respectivamente.

As Figuras 68 e 69 exibem o espectro FTIR das tortas secas das suspensões de calcita e de barita, as tortas das suspensões de esferas de vidro exibiram uma alta absorção de umidade dificultando a visualização de seu espectro FTIR, por isso não foi utilizado neste trabalho.

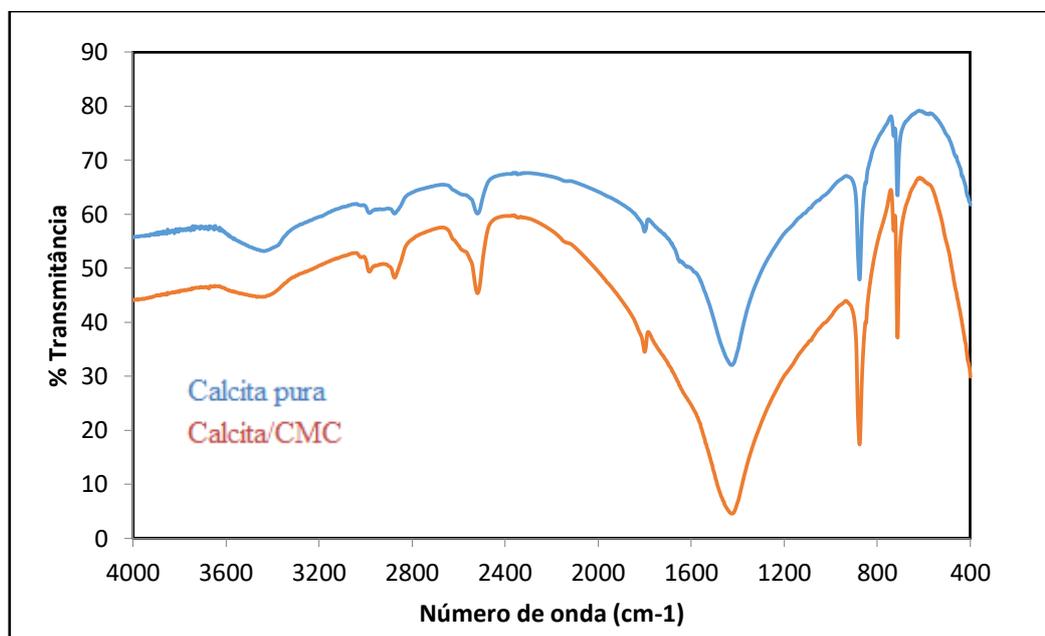


Figura 68. Espectro FTIR do sólido da calcita em azul e da torta seca da suspensão de calcita em vermelho.

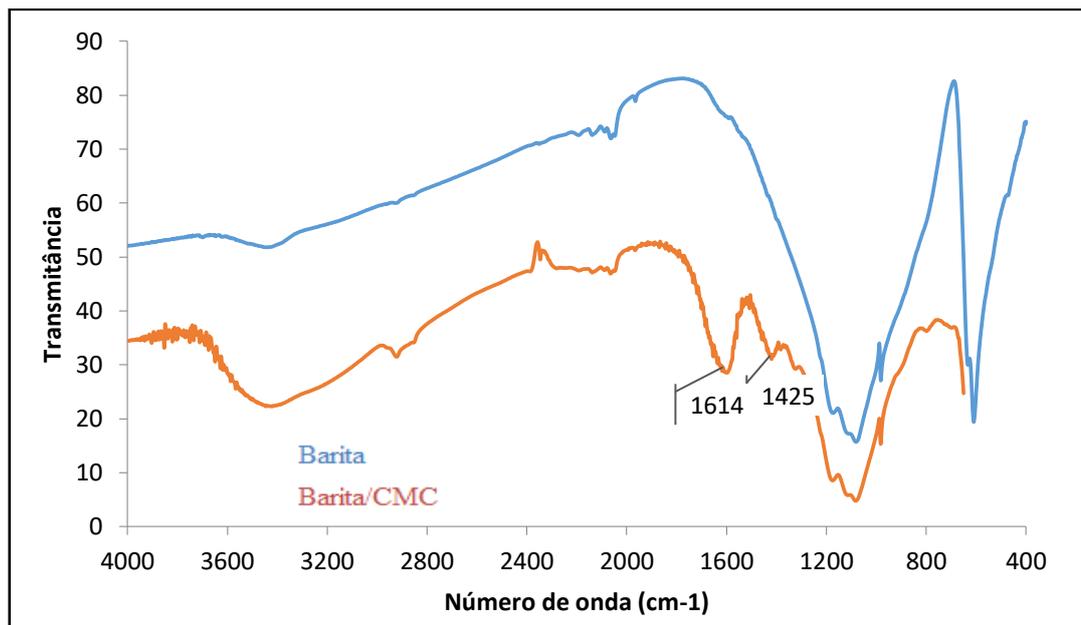


Figura 69. Espectro FTIR do sólido da barita em azul seguido da torta seca da suspensão de barita em vermelho.

Conforme observado na Figura 68, a torta seca da suspensão com calcita não obteve mudanças em seu espectro FTIR. O que indica que não houve uma adsorção química entre o sólido e o polímero, ao menos não foi detectada pela técnica de FTIR. A Figura 69 indica o surgimento de duas bandas no espectro da barita, essas bandas são referentes a deformação simétrica e assimétrica do carboxilato  $\text{COO}^-$ . A carbonila é o grupo reativo do polímero de CMC. Esse espectro indica que houve uma forte adsorção química do polímero no sólido da barita, através de complexações entre o grupamento  $\text{COO}^-$  e o cátion  $\text{Ba}^{2+}$  existentes na superfície da barita. Essa adsorção é coerente com os dados obtidos de potencial zeta e de viscosidade aparente nas suspensões de barita.

## CAPÍTULO V

### 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos durante a realização do trabalho, algumas considerações finais podem ser ponderadas.

Conclusão geral:

- Os resultados evidenciaram nos ensaios reológicos o efeito da natureza química e física dos sólidos utilizados em fluidos de perfuração, a influência do tamanho, da concentração, do formato da partícula, da composição química e da quantidade de carga superficial disponível nas partículas demonstrou influência nos parâmetros reológicos. A interação com o polímero carboximetilcelulose foi comprovada para os sólidos de barita através de medições de potencial zeta e da análise de infravermelho das suspensões preparadas, comprovando a maior estabilidade dessas suspensões e conseqüentemente menor viscosidade aparente das mesmas.

a) Quanto a influência do tamanho da partícula sólida na reologia

- Nas suspensões formuladas com calcita, diâmetros finos da partícula obtiveram um aumento na viscosidade aparente das suspensões e um aumento no volume de partículas por unidade de área. Um efeito contrário foi observado nas esferas de vidro, ao se aumentar o diâmetro de partícula obteve-se um aumento na viscosidade aparente e na tensão de cisalhamento dessas suspensões. Pode-se concluir que o diâmetro influencia na reologia de acordo com a natureza físico-química dos sólidos utilizados.

b) Quanto ao efeito da concentração de partículas sólidas na reologia

- Todas as suspensões preparadas com os 3 sólidos apresentaram um aumento da viscosidade aparente e da tensão de cisalhamento, a partir de uma determinada concentração de sólidos os efeitos de fricção entre os sólidos era dominante em relação aos efeitos hidrodinâmicos levando a uma maior viscosidade aparente da suspensão.

c) Quanto ao efeito do tipo de sólido utilizado na reologia

- As suspensões preparadas com calcita apresentaram os maiores valores de viscosidade aparente e de tensão de cisalhamento. As suspensões com barita apresentaram os menores valores de viscosidade aparente. As suspensões de barita em concentrações pequenas de sólidos apresentaram uma viscosidade aparente menor do que a solução de CMC.

d) Quanto ao efeito da carga superficial

- A suspensão de barita foi que mais alterou o potencial zeta do fluido que passou de -51,5mV para -61 mV e manteve o pH próximo ao da solução de CMC. Esse valor de potencial zeta indica uma estabilidade maior da suspensão de barita em relação as outras suspensões. As suspensões com esferas de vidro e calcita alteraram pouco o potencial zeta do fluido que passou de -51,5 do fluido de CMC para aproximadamente -53 mV das suspensões. Essas suspensões alteraram significativamente o pH do fluido, indicando uma grande quantidade de óxidos metálicos presentes nestes minerais.

e) Quanto ao efeito da adsorção polímero-mineral

- O espectro infravermelho das tortas secas das suspensões com barita apresentou o surgimento de 2 bandas referentes ao grupamento carbonila da CMC. Esses dados indicam uma forte adsorção química do polímero nestes sólidos,

explicando o aumento da estabilidade da suspensão e conseqüentemente menor viscosidade aparente.

f) Quanto aos parâmetros reológicos

- Foi possível obter uma estimacão para os parâmetros reológicos das suspensões para o modelo de Ostwald de Waale (Power Law).
- Os parâmetros estimados forneceram ajustes com alto grau de confiabilidade.

g) Quanto aos ajustes da viscosidade em função da concentraçã de sólidos

- Os ajustes feitos com os modelos da literatura permitiram uma previsã da concentraçã de sólidos na viscosidade aparente da suspensã de calcita e das suspensões de esferas de vidro. Entretanto, outros efeitos como carga elétrica superficial não são considerados na equaçã. O valor estimado por Einstein de 2,5 precisa ser melhor estudado para os diferentes tipos de sólido, para fornecer um melhor ajuste dos dados.

## CAPÍTULO VI

### 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões futuras são:

- Realizar testes reológicos com faixas granulométricas que envolvam partículas nanométricas para avaliar diâmetros menores, onde possa ocorrer influência do movimento Browniano em suspensões coloidais.
- Realizar testes reológicos em meio aquoso sem a presença de polímeros para verificar a influência somente dos sólidos.
- Utilizar outro polímero como agente viscosificante ou estabilizante.
- Utilizar outros sólidos, por exemplo, sólidos que contenham cátions com carga  $3^+$  ou  $1^+$ .
- Realizar outros testes reológicos variando a temperatura.
- Desenvolver uma metodologia para determinar o diâmetro médio das partículas ao longo do experimento, pois a agitação promove floculação.
- Propor correções para os modelos reológicos de suspensões.

## CAPÍTULO VII

### 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHAMDAN, A., & SASTRY, S. K. Natural convection heat transfer between nonNewtonian fluids and an irregular shaped particle. *Journal of Food Process Engineering*, 13, 113–124, 1990.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API. Risk-Based Inspection Technology. API BD 581. API, 2010.

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

BARBA, A.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. *Materiasprimas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. 2. ed. castellón, Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica – ITC/AICE; Castañeda, 2002.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. *An introduction to Rheology*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989.

BARRETT, B.; BOUSE, E.; CARR, B.; DEWOLFE, B.; GROWCOCK, F.; HARVEY, T.; HASTON, J.; KARGL, M.; LEE, T. H.; LINE, B.; MEHTA, H.; MERRILL, J.; MORGAN, M. C.; MORGENTHALER, M.; PEARD, N. S.; PIPER, W.; REHM, B.; RICHARDS, M.; ROBINSON, L.; STEEN, W.; STEFANOV, M. *Drilling Fluids Processing Handbook*. England, Elsevier Scientific Publishing Company, 2005.

BEHZADFAR, E., ABDOLRASOULI, M.H., SHARIF, F., NAZOCKDAST, H. Effect of solid loading and aggregate size on the rheological behavior of pdms/calcium carbonate suspensions *Brazilian Journal of Chemical Engineering* v.26, p. 713-721, 2009.

BELENG - [www.beleng.com.br](http://www.beleng.com.br). Acessado em 19 de Junho de 2017.

BERTEL- [www.bertel.com.br](http://www.bertel.com.br). Acessado em 20 de abril de 2017.

BEVERIDGE, T. Haze and cloud in apple juices. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.37, p.75-91, 1997.

BIERMANN, O. *Molecular Dynamics Simulation Study of Polyelectrolyte Adsorption on Cellulose Surfaces*. Dissertation dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, 2001. 163p.

BOURGOYNE JR, A. T.; MILLHEIM, K. K.; CHENEVERT, M. E.; YOUNG Jr, F. S. *Applied Drilling Engineering*. USA: SPE Series Textbook, Vol. 2, 1991.

BRAUN; D.D.; ROSEN; R.R. Rheology Modifiers Handbook: Practical Use and application. 1ª edição. William Andrew, 2000. 509p.

BRAZEL, C.S.; ROSEN, S.L. Fundamental Principles of Polymeric Material. 3ª edição. Wiley, 2012. 432p.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Transport Phenomena. 2<sup>nd</sup> Edition. Chemical Engineering Department. University of Wisconsin-Madison, 2002.

BURANASRISAK, P., NARASINGHA, M. H. Effects of particle size distribution and packing characteristics on the preparation of highly-loaded coal-water slurry, International Journal of Chemical Engineering and Applications, 3, 1, 31-35, 2012.

CAENN, R.; CHILINGARIAN, G. V. Drilling Fluids: State of the Art. Journal of Petroleum Science and Engineering. USA: Westport Technology Center; Civil Engineering Department, University of Southern California. June 1996.

CAENN, R.; DARLEY, H.; GRAY, G. Fluidos de Perfuração e Completação. Tradução da 6ª edição. ST, 2013. 712p.

CHANDER, S. Challenges in characterization of concentrated suspensions colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, v. 133, 1998

CHENG, D. C-H. Viscosity-concentration equations and flow curves for suspensions. Chemistry and Industry, vol. 17, 1980. pp. 403–406

CHHABRA, R.P. Bubbles, Drops, and Particles in Non-Newtonian Fluids. Chemical Industries (Book 113). 2ª edição. CRC Press, 2010.

CIVAN, F. – Reservoir Formation Damage, Fundamentals, Modeling, Assessment, and

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Gulf Publishing Company, 5<sup>th</sup> ed., 1988.

DESHPANDE, A; KRISHNAN, J.M.; KUMAR, S. Rheology of Complex Fluids. Springer, 2010.

ELGER, D.F.; CROWE, C.T.; ROBERSON, J.A.; WILLIAMS, B.C. Engineering Fluid Mechanics. 10ª edição. Wiley, 2012. 688p.

F. Growcock and T. Harvey, Drilling fluids processing handbook. Elsevier Inc, 2005, pp. 155–203.

FANN - [www.fann.com.br](http://www.fann.com.br). Acessado em 20 de Junho de 2017.

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

FERGUSON, J.; KEMBLOWSKI, Z. Applied fluid rheology. New York: Elsevier Applied Science. 1991. 323p.

FERRAZ, A. S. F. S. Efeito da distribuição granulométrica de partículas sólidas e de polímeros aniônicos na formação da torta de filtração e no volume de filtrado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRRJ, Seropédica, 2014.

FIGURA, L.; TEIXEIRA, A.A. Food Physics: Physical Properties – Measurement and Applications. Springer, 2007. 550p.

FISATOM - [www.fisatom.com.br](http://www.fisatom.com.br). Acessado em 23 de maio de 2017.

GARCIA, F., LE BOLAY, N., FRANCES, C. Rheological behaviour and related granulometric properties of dense aggregated suspensions during na ultrafine comminution process, Powder Technology, 130, 407-414, 2003.

GENOVESE, D. B.; LOZANO, J. E.; RAO, M. A. The rheology of colloidal and noncolloidal food dispersions. Journal of Food Science, v.72, p.R11-R20, 2007.

GRECO, F.; D'AVINO, G.; MAFFETTONE, P. L. Rheology of a dilute suspension of rigid spheres in a second order fluid. Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics, v.147, p.1-10, 2007.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. S. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (PDPETRO). Campinas – SP, 2007.

GUPTA, R.K. Polymer and Composite Rheology. 2ª edição. Marcel Dekker Inc.: Nova Iorque, 2000. 416p.

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

HERRERA, M.P., VASANTHAN, P. , CHEN, L. Rheology of starch nanoparticles as influenced by particle size, concentration and temperature Journal of Food Hydrocolloids v.66, p. 237-245, 2017

IANNONE, E. Labs on Chips: Principles, Design and Technology (Devices, Circuits, and Systems). 1ªedição. CRC Press, 2014. 1178p.  
Interciência, PETROBRAS, 2001.

KÄISTNER, U., HOFFMANN, H., DÖNGES R. AND HILBIG, J. Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 123-124 (1997) 307-328).

KREITH, F. Fluid Mechanics. 1ª edição. CRC Press, 1999. 328p.

KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions

- of Rigid Spheres. Transactions of the Society of Rheology, v. 3, p. 137- 152, 1959.
- KRISTENSEN, A. “Flow properties of water-based drilling fluids”. Norwegian University
- LARSON, R. G. The structure and rheology of complex fluids. New York: Oxford University Press. 1999. 663p.
- LASKOWSKI, J.S.; LIU, Q.; O'CONNOR, C.T.; Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface, International Journal of Mineral Processing, v.84, p. 59–68, 2007.
- LEJA, J. Surface Chemistry of Froth Flotation. Plenum Press,. New York and London, p. 757, 1982.
- LIU G.; FENG, Q.; OU, L.; LU, Y.; ZHANG, G; Adsorption of polysaccharide onto talc, Minerals Engineering, v.19, p. 147–153, 2006.
- LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J.S.; The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction, International Journal of Mineral Processong, v.60, p. 229–245, 2000.
- MACHADO, J.C.V. “Reologia e Escoamento de fluidos” Ênfase na Indústria do petróleo. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2002.
- MALVERN. The Influence of Particle Size, Zeta Potential and Rheology on Suspension Stability. In: AZOMaterials. Disponível em: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10221>>. Data de acesso: 19/05/2017.
- MANGENASA, N., CHIKUSU, R. S., MAINZA, A. N. The effect of particle sizes and solids concentration on the rheology of silica sand based suspensions, The journal of the southern african institute of Mining and Metallurgy, 108, 237-243, 2008.
- MARON, S. H.; PIERCE, P. E. Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles. Journal of Colloid Science, v. 11, p.80-138, 1956.
- MENG, Q.; HIGDON, J. J. L. Large scale dynamic simulation of plate-like particle suspensions. Part I: Non-Brownian simulation. Journal of Rheology, v. 52, p.1-36, 2008.
- MI SWACO, Engineering Drilling Fluids Manual, 1 ed., Texas - US, 2001.
- Mitigation, Second Edition, Gulf Publishing Company – 2007.
- MOORE, Preston L.. DRILLING PRACTICES MANUAL. 1974. Penwell Publishing Company. Library of Congress Catalog nº 7480-812. Internacional Standard Book Number 0-87813-057-3.
- MORENO, R. Reología de suspensiones cerâmicas. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2005.

NAGATANI, T., SAITO S., SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. *Scanning Microscopy*. v.11, 901-909, 1987.

NASCIMENTO, C. R., SAMPAIO, J. A. Estudo reológico da polpa de bauxita. I Jornada do Programa de Capacitação Interna – CETEM. Rio de Janeiro, 2007.

NASCIMENTO, D. R. Efeitos de polímeros aniônicos, de aditivos sólidos e do pH no comportamento reológico de suspensões. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRRJ, Seropédica, 2015.  
*of Science and Technology*, 2013.

OLAF SKJEGGESTAD (1989) *Boreslamteknologi: teori og praksis*, ISBN: 82-419-0010-4

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e empacotamento de partículas, princípios e aplicações em processamento cerâmico. *Fazendo Arte Editorial*, São Paulo, 2000.

OLHERO, S. M., FERREIRA J. M. F., Influence of particle distribution on rheology and particle packing of silica –based suspensions, *Powder Technology*, 139,60-75, 2004.

ORTEGA, F. S., PANDOLFELLI, V. C., RODRIGUES, J. A., SOUZA, D. P. F. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: fundamentos. *Revista Cerâmica*, v. 43, 1997.

PANDOLFELLI, V.C. et al. Dispersão e empacotamento de partículas. São Paulo, *Fazendo Arte*, 2000.

PARKISON, C., MATSUMOTO, S., SHERMAN, P. The influence of particle-size distribution on the apparent viscosity of non-Newtonian dispersed systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 33, 150-160, 1, 1970.

PILIZOTA, V.; SUBARIC, D.; LOVRIC, T. Rheological properties of CMC dispersions at low temperatures. *Food Technology and Biotechnology*, 34(2–3), 87–90, 1996.

PRÓ-ANÁLISE - [www.pro-analise.com.br](http://www.pro-analise.com.br). Acessado em 22 de Junho de 2017.

ROCHA, R. R. Estudo do comportamento reológico de suspensões argilosas da formação corumbataí. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional). Programa de Pós-Graduação em Geologia, UEP, Rio Claro, 2007.

SATO, A. C. K. Influência do tamanho de partículas no comportamento reológico da polpa de jabuticaba. Campinas, 2005. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 73 p.

SCHRAMM, G. Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos. Editora Artliber, São Paulo, p. 223, 2006.

SCHWALBERT. M.P. Simulação de escoamentos não Newtonianos não isotérmicos e sua aplicação à engenharia de poços de petróleo 2013.

SERVAIS, C.; JONES, R.; ROBERTS, The influence of particle size distribution on the processing of food. *Journal of Food Engineering*, v.51, p.201-208, 2002.

SHAW, D. J. *Introdução à Química dos Colóides e Superfícies*. Instituto de Química da Universidade estadual de Campinas. Tradução de J. H. Maar. Editora Edgard Blucher. Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

TANNER, R.I. *Engineering Rheology*. Oxford Engineering Science Series (Book 52). 2ª edição. Oxford University Press, 2000. 592p.

THOMAS, J. E., organizador. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro:

TSAI, S.C.; ZAMMOURI, K. Role of interparticular van der Waals force in rheology of concentrated suspensions. *Journal of Rheology*, v.32, p.737–750, 1988.

VERMA, A. K., SINGH, S. N., SESHADRI, V. Effect of particle size distribution on rheological properties of fly ash slurries at high concentrations, *International Journal of Fluid Mechanics*, 33, 5, p. 445-457, 2006.

WANG, J., SOMASUNDARAN, P. Adsorption and conformation of carboxymethyl cellulose at solid-liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1:29 p 75-83, 2005.

WINDHAB, E. J. Fluid immobilization – a structure-related key mechanism for the viscous flow behavior of concentrated suspension systems. *Applied Rheology*, v.10, p. 134-144, 2000.

YANG, R. Y., YU, A. B., CHOI, S. K., COATES, M. S. e CHAN, H. K. Agglomeration of fine particles subjected to centripetal compaction. *Powder Technology*, v. 184, p. 122-129, 2008.