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

DISSERTAÇÃO

# EFEITO DE ÍONS CONTAMINANTES SALINOS NA REOLOGIA, NA DENSIDADE, NA TAXA DE FILTRAÇÃO, E NA DETERMINAÇÃO DE CLORETOS TOTAIS

FELIPE SANTIAGO SOARES

Fevereiro, 2022



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

# EFEITO DE ÍONS CONTAMINANTES SALINOS NA REOLOGIA, DENSIDADE, NA TAXA DE FILTRAÇÃO, E NA DETERMINAÇÃO DE CLORETOS TOTAIS

# FELIPE SANTIAGO SOARES

Sob orientação do Professor Dr. Luís Américo Calçada

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

Seropédica-RJ Fevereiro/2022

#### Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

#### Ficha catalográfica elaborada com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Soares, Felipe Santiago, 1984-Efeitos de ions contaminante salinos na reologia, na densidade, na taxa de filtração, e na determinação de cloretos totais / Felipe Santiago Soares. - Rio de Janeiro, 2022. 86 f. Orientador: Luís Américo Calçada. Coorientadora: Claudia Miriam Scheid. Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2022.

Fluido de perfuração. 2. Contaminantes. 3. Reologia. I. Calçada, Luís Américo, 1966-, orient. II. Scheid, Claudia Miriam, 1966-, coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Titulo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 "This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001".

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

#### FELIPE SANTIAGO SOARES

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de <u>Mestre em</u> Engenharia Química, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 24/02/2022.

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Luís Américo Calçada. Dr. UFRRJ. (Orientador/Presidente da banca)

Adriana Barbosa da Silva. Dra. UFRJ.

Renata Nunes Oliveira. Dra. UFRRJ.



FOLHA DE ASSINATURAS

Emitido em 2022

#### TERMO Nº 179/2022 - PPGEQ (12.28.01.00.00.00.00.42)

#### (N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 24/02/2022 17:50) LUIS AMERICO CALCADA PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQ (12.28.01.00.00.00.04.5)

Matricula: 2181679

(Assinado digitalmente em 24/02/2022 20:36) RENATA NUNES OLIVEIRA PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQ (12.28.01.00.00.00.04.5) Matricula: 1898760

(Assinado digitalmente em 24/02/2022 17:53) ADRIANA BARBOSA DA SILVA ASSINANTE EXTERNO CPF: 083.337.847-39

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sipac.ufrrj.br/documentos/ informando seu número: 179, ano: 2022, tipo: TERMO, data de emissão: 24/02/2022 e o código de verificação: 24385ebf48

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar forças e sabedoria em todos esses anos da minha vida mostrando o seu amor perante todas as dificuldades nessa jornada.

Aos meus pais, Juracy e Cristina, pelo carinho, incentivo e o apoio incondicional. Ao meu irmão, Cristiano pela preocupação e pelas palavras de sabedoria pessoal.

Um agradecimento especial aos professores, Calçada e Cláudia, pela orientação e paciência. Pela dedicação e contribuição com a pesquisa científica proporcionando alta qualidade no segmento tecnológico da engenharia em nosso país.

À banca examinadora, professoras Roberta Helena Mendonça, Renata Nunes Oliveira e Adriana Barbosa da Silva pela contribuição no meu desenvolvimento pessoal, pela disponibilidade em participar da avaliação deste trabalho, e pelo apoio das atividades acadêmicas.

Obrigado a equipe LEF, em especial aos pesquisadores Moacyr Nogueira e Eduardo da Cunha, Tayná Monteiro e ao aluno de IC Ivo Pinto do Nascimento por me ajudarem na abordagem teórica e experimental do trabalho.

Agradeço as minhas amigas sempre presentes na minha vida desde a infância, Marcela, Lourena e Fabiele por compartilharem momentos de diversão e acreditarem em mim.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, professores e funcionários, especialmente à secretária Renata pela gentileza.

À Capes pelo suporte financeiro.

Essa conquista foi uma luta de superação das minhas limitações e medos, porém com muito esforço Deus permitiu que eu conseguisse esse título de mestre.

Enfim, que Deus abençoe a todos.

#### **RESUMO**

SOARES, Felipe Santiago. **Efeito de íons contaminantes salinos na reologia, na densidade, na taxa de filtração e na determinação de cloretos totais.** 2022. 62 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

A exploração de um poço de petróleo exige demandas de inovação tecnológica de diversas áreas de conhecimento a fim de garantir segurança na operação, viabilidade econômica na exploração, mitigar e mesmo eliminar danos ambientais. Durante a perfuração de um poço petrolífero, o fluido de perfuração é utilizado para proporcionar a estabilização de um poço. Em alguns casos, o contato do fluido de perfuração com a água do mar e rochas sedimentares podem causar contaminação do mesmo em decorrência da dissolução de íons salinos promovendo alterações em propriedades como a reologia, a densidade, e mesmo influenciar a determinação destas propriedades. O presente trabalho teve como objetivos a avaliação da força dos íons K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> na reologia, na densidade e o estudo do efeito da interação dos íons Cl-, Br-, I- no comportamento das propriedades reológicas, na densidade, no volume de filtrado, e na determinação dos cloretos totais no fluido de perfuração base água e no volume de filtrado. Para os testes de avaliação da força dos íons na reologia foram selecionadas concentrações percentuais mássicas iguais a 0,00 %m/m (0,00 g/L), 2,50 % m/m (25 g/L) e 5,0 % m/m (50 g/L) para os sais KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>. O estudo do efeito da interação dos íons Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> foi realizado pelo planejamento fatorial do tipo 3<sup>3</sup> com triplicata no ponto central tendo como as variáveis as concentrações percentuais mássicas equivalentes a 0, 2,5 e 5,0 % m/m da saturação dos sais NaCl, NaBr, NaI. Os resultados mostraram que os sais KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> influenciaram na reologia e apresentaram pouco efeito na densidade. O ajuste feito pelo modelo de Herschel Bulkely apresentou boa correlação com os dados experimentais. Os parâmetros das propriedades reológicas e do volume de filtrado avaliados estatisticamente pelo diagrama de Pareto mostraram que os sais NaCl, NaBr e NaI exercem influência estatisticamente significativa na viscosidade aparente e no volume de filtrado. Com relação ao parâmetro limite de escoamento, somente o sal NaCl afetou os resultados e na viscosidade plástica esses sais não tiveram influência estatisticamente significativa. Na análise da superfície de resposta, a presença do sal NaCl e o aumento de sua concentração promoveu alterações nas regiões mínima e máxima do parâmetro de estudo com a consequente variação nas concentrações percentuais mássicas dos sais NaI e NaBr.

Palavras-Chave: fluido de perfuração, contaminantes, reologia

### ABSTRACT

SOARES, Felipe Santiago. Effects of contaminating saline ions on rheology, density, filtration rate, and determination of total chlorides. 2022. 62 p. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

The exploration of an oil well requires technological innovation demands from several areas of knowledge in order to guarantee safety in the operation, economic viability in the exploration, mitigate and even eliminate environmental damage. During the drilling of an oil well, drilling fluid is used to provide stabilization of a well. In some cases, the contact of the drilling fluid with seawater and sedimentary rocks can cause its contamination due to the dissolution of saline ions, promoting changes in properties such as rheology, density, and even influencing the determination of these properties. The present work aimed to evaluate the strength of  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , Ca<sup>2+</sup> ions in rheology, in density and to study the effect of the interaction of Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> ions in the behavior of rheological properties, in density, in volume of filtrate, and in the determination of total chlorides in the water-based drilling fluid and in the filtrate volume. For the tests to evaluate the strength of ions in rheology, mass percentage concentrations equal to 0.00 % m/m (0.00 g/L), 2.50 % m/m (25 g/L) and 5, 0% m/m (50 g/L) for KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> salts. The study of the effect of the interaction of Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> - ions was carried out by factorial design of type 33 with triplicate at the central point having as variables the mass percentage concentrations equivalent to 0, 2.5 and 5.0 % m/m of saturation of NaCl, NaBr, NaI salts. The results showed that KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> salts influenced rheology and had little effect on density. The adjustment made by the Herschel Bulkely model showed a good correlation with the experimental data. The parameters of the rheological properties and the filtrate volume statistically evaluated by the Pareto diagram showed that the NaCl, NaBr and NaI salts exert a statistically significant influence on the apparent viscosity and on the filtrate volume. Regarding the yield point parameter, only the NaCl salt affected the results and on the plastic viscosity these salts had no statistically significant influence. In the analysis of the response surface, the presence of the NaCl salt and the increase in its concentration promoted changes in the minimum and maximum regions of the study parameter with the consequent variation in the mass percentage concentrations of the NaI and NaBr salts.

Keywords: drilling fluid, contaminants, rheology

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração da perfuração de uma rocha1
Figura 2. Representação do escoamento unidirecional10
Figura 3. Classificação dos fluidos segundo o comportamento reológico12
Figura 4. Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos independentes do tempo de cisalhamento
Figura 5. Estrutura química da carboximetil celulose (R=H, CH <sub>2</sub> COOH ou CH2COO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> ) 17
Figura 6. Balança de lama FANN
Figura 7. Viscosímetro FANN 35 A
Figura 8. Esquema da unidade experimental de filtração na célula de HTHP33
Figura 9. Titulador potenciométrico Metrohm 80834
Figura 10. Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração base água com sal KCl nas concentrações percentuais de 0,0, 2,50 e 5,0 % m/m
Figura 11. Curvas de viscosidade dos fluidos de perfuração base água com sal KCl nas concentrações percentuais de 0,0, 2,5 e 5,0 % m/m
Figura 12. Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração base água com sal MgCl2 nas concentrações percentuais de 0,0, 2,5 e 5,0 % m/m
Figura 13. Curvas de viscosidade dos fluidos de perfuração base água com sal MgCl2 nas concentrações percentuais de 0,0, 2,5 e 5,0 % m/m
Figura 14. Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração base água com sal CaCl2 nas concentrações percentuais de 0,0, 2,5 e 5,0 % m/m
Figura 15. Curvas de viscosidade dos fluidos de perfuração base água com sal CaCl2 nas concentrações percentuais de 0,0, 2,5 e 5,0 % m/m rocha
Figura 16. Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis para a viscosidade aparente, segundo planejamento fatorial 3 <sup>3</sup> com triplicata no ponto central
Figura 17. Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis para a viscosidade plástica, segundo planejamento fatorial 3 <sup>3</sup> com triplicata no ponto central
Figura 18. Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis para o limite de escoamento, segundo planejamento fatorial 3 <sup>3</sup> com triplicata no ponto central
Figura 19. Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis para o volume de filtrado, segundo planejamento fatorial 3 <sup>3</sup> com triplicata no ponto central
Figura 20. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VA em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,00 % m/m NaCl

Figura 21. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VA em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,52 % m/m NaCl
Figura 22. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VA em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 1,04 % m/m NaCl
Figura 23. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VP em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,00 % m/m NaCl
Figura 24. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VP em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,52 % m/m NaCl
Figura 25. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VP em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 1,04 % m/m NaCl
Figura 26. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o LE em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,00 % m/m NaCl
Figura 27. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o LE em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,52 % m/m NaCl
Figura 28. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o LE em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 1,04 % m/m NaCl
Figura 29. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o VF em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,00 % m/m NaCl
Figura 30. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o VF em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,52 % m/m NaCl
Figura 31. Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o VF em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 1,04 % m/m NaCl

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modelos matemático e as respectivas equações características de cada modelo para     fluidos não newtonianos.   15
Tabela 2. Valores especificados das propriedades físico-química dos fluidos de perfuraçãoexigidos pela Norma PETROBRAS N-2604 (1998).16
Tabela 3. Níveis reais das variáveis independentes para o planejamento experimental 3 <sup>3</sup> com     triplicata no ponto central.     30
Tabela 4. Matriz de planejamento experimental fatorial do tipo 3 <sup>3</sup> com triplicata no ponto central.
Tabela 5. Valores dos parâmetros ajustados da tensão de corte inicial ( $\tau_0$ ), do índice de consistência (k) e do índice de fluxo (n) pelo modelo de Herschel Bulkley dos fluidos base água com KCl, MgCl <sub>2</sub> e CaCl <sub>2</sub> nas concentrações percentuais mássicas de 0,0, 2,5 e 5,0 % m/m41
Tabela 6. Valores dos parâmetros VA, VP, LE e ρ obtidos dos fluidos base água com sais KCl, MgCl <sub>2</sub> e CaCl <sub>2</sub> variando nas concentrações 0,0, 2,5 e 5,0 % m/m
Tabela 7. Valores das variáveis VA, VP, LE, $\rho$ e T com suas respectivas incertezas de medição dos 30 fluidos obtidos do planejamento experimental 3 <sup>3</sup> com triplicata no ponto central45
Tabela 8. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos daviscosidade aparente
Tabela 9. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos daviscosidade plástica48
Tabela 10. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos dolimite de escoamento
Tabela 11. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos dovolume de filtrado
Tabela 12. Resultados obtidos da concentração de cloretos totais no fluido de perfuração base água com concentrações percentuais mássicas dos sais NaCl, 1,34 % m/m NaBr e 0,92 % m/m NaI
Tabela 13. Resultados obtidos da concentração de cloretos totais no volume de filtrado do fluido de perfuração base água com concentrações percentuais mássicas dos sais NaCl, 1,34 % m/m NaBr e 0,92 % m/m NaI

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO1
2.	REVISÃO DA LITERATURA4
2.1	Perfuração de poços4
2.2	Fluidos de perfuração5
2.3	Características do fluido de perfuração6
2.4	Classificação dos fluidos de perfuração6
2.5	Propriedades de controle dos fluidos de perfuração7
2.5.1	Densidade7
2.5.2	Filtração7
2.5.3	Titulometria de precipitação9
2.6	Reologia9
2.6.1	Introdução9
2.6.2	Classificação reológica11
2.6.3	Modelos reológicos14
2.7	Especificação da norma N260416
2.8	Aditivos17
2.9	Contaminantes dos fluidos de perfuração19
2.10	Solubilidade de sais inorgânicos
2.11	Estado da arte24
2.12	Planejamento experimental
2.13	Metodologia de Superfície de reposta27
2.14	Modelos de regressão
3	MATERIAIS E MÉTODOS 29
3.1	Materiais
3.2	Métodos

3.3	Preparação dos fluidos de perfuração29			
3.4	Densidade			
3.5	Parâmetros reológicos			
3.6	Experimentos de filtração na célula de HTHP33			
3.7	Determinação de cloretos totais por titulação potenciométrica			
4 RE\$	SULTADOS E DISCUSSÃO			
4.1 E	feito dos cátions potássio (K <sup>+</sup> ), magnésio (Mg <sup>2+</sup> ) e Cálcio (Ca <sup>2+</sup> ) nas curvas de fluxo e sidade, nos parâmetros reológicos e densidade			
4.2 E	feitos dos ânions Cloreto (Cl), Brometo (Br) e Iodeto (I) nos parâmetros reológicos,			
densie	dade, temperatura e volume de filtrado45			
4.3 Análise da Significância estatística para as variáveis independentes				
4.4 A	nálise do diagrama de Pareto51			
4.5 Análise da superfície de resposta				
4.6 Determinação de cloretos no fluido e no volume de filtrado do fluido73				
5 CO	NCLUSÕES74			
6 PR	OPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS76			
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS				

# 1 INTRODUÇÃO

O poço de petróleo é o elo entre a superfície e a rocha reservatória e o principal objetivo da perfuração é atingir os reservatórios de interesse causando o mínimo impacto possível na estabilização da formação rochosa, permitindo execução operacional com o mínimo possível de danos ambientais e estruturais (GOMES, 2019).

A exploração de um poço de petróleo exige grandes esforços de diversas áreas do conhecimento e apesar de diversos estudos e tecnologias de última geração envolvidas, este trabalho apresenta alto risco, associado principalmente às condições extremas nas quais são realizadas estas atividades (ZAMPIROLLI *et al.*, 2020).

A perfuração de um poço consiste na combinação de equipamentos, materiais e pessoal, que irão permitir o avanço de forma segura ao longo das formações rochosas de subsuperfície. Para tanto, dentre os métodos aplicados a perfuração, o método rotativo se destaca como o mais apropriado a formações sedimentares, executando a perfuração por rotação com um fluido auxiliar e controle do peso sobre a broca, triturando, cortando e desgastando as rochas que porventura, leva a formação dos cascalhos. A Figura 1 ilustra a perfuração de uma formação rochosa. (ALMEIDA, 2012).



Figura 1 - Ilustração da perfuração de uma rocha. Fonte: (GOMES, 2019).

Os cascalhos gerados são carreados até a superfície devido a circulação do fluido de perfuração, armazenado em tanques, e injetado por bombas no interior da coluna. O fluido percorre toda a coluna e sai pelos jatos da broca, retornando a superfície pelo espaço anular

entre a coluna e o poço. Durante o processo da perfuração, quando a coluna atinge uma determinada profundidade, a coluna de perfuração é retirada do poço e sucessivamente introduz-se uma coluna de revestimento de aço com um diâmetro menor que o da broca. Com o intuito de isolar as rochas atravessadas e permitir assim o avanço da perfuração com segurança, a região anular (espaço entre os tubos do revestimento e as paredes do poço) é cimentada. Após esse procedimento, a coluna de perfuração é novamente inserida no poço, realizando o mesmo procedimento anterior, só que dessa vez com uma nova broca de diâmetro menor do que a da coluna do revestimento (THOMAS, 2004)

Os fluidos de perfuração passam por condições extremas de baixas temperaturas e altas pressões, que são condições favoráveis para a formação de deposições orgânicas e inorgânicas que obstruem as tubulações (SOUZA, 2015).

Um dos aspectos mais importantes nos fluidos de perfuração é a manutenção das propriedades reológicas e físico-químicas durante o processamento de produção, transporte e armazenamento, uma vez que os cascalhos são transportados até a superfície. No entanto, durante esses processos podem ocorrer o inchamento da argila na parede do poço e a dissolução de sais incorporados aos fluidos causando a contaminação dos mesmos e necessitando de acompanhamento para não prejudicar a perfuração (Scheid *et al.*, 2018).

Os principais íons encontrados são K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, entre outros, que podem ser de ocorrência natural ou acrescentados durante os processos de produção, transporte e armazenamento (SOUZA, 2015).

Esses íons ao interagirem com o fluido de perfuração tendem provocar mudanças em suas propriedades reológicas, na taxa do volume de filtrado, na densidade e na salinidade do meio que, por conseguinte, pode aumentar a probabilidade de ocorrer problemas como o desgaste dos equipamentos, fratura da formação, redução da taxa de penetração e prisão da coluna (LIMA, 2021).

Numa perfuração usando a técnica *overbalance* que consiste em manter a pressão hidrostática no poço maior do que a pressão de poros da formação, o diferencial de pressão positivo na direção do poço gera uma tendência de o fluido invadir a formação, dando início ao processo de filtração na parede da rocha. A filtração ocorre em dois momentos distintos, quando o fluido está circulando no poço ocorre a filtração dinâmica, o fluido é filtrado ao mesmo tempo em que impõe uma taxa de cisalhamento na superfície da torta que está sendo formada. O cisalhamento permite que um maior volume de filtrado percole o meio filtrante e invada a rocha. Quando a circulação de um fluido é interrompida, ocorre a filtração estática (CALABREZ, 2013).

O controle da salinidade é essencial para averiguar o teor salino da água de preparo do fluido, e identificar influxos de água salgada por conta da perfuração de uma rocha ou domo salino (THOMAS, 2001). Na literatura não há relatos que discutam o monitoramento da salinidade dos fluidos de perfuração e da taxa do volume de filtrado, por ora contaminados, em tempo real on-line utilizando sondas.

Segundo Oort (2011) problemas operacionais podem ser minimizados ou mesmo evitados se um diagnóstico adequado é feito precocemente durante os processos que envolvam a operação de perfuração do poço. A contaminação no fluido de perfuração base água por íons salinos durante essa operação são recorrentes, e por esse motivo as medições em suas propriedades reológicas, densidade, volume de filtrado e salinidade na presença dos mesmos surgem como proposta de trabalho para o controle desse processo seguindo as normas padronizada pelo API (*American Petroleum Institute*).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência de alguns elementos salinos na condição de contaminantes em fluidos de perfuração de poços de petróleo e gás. Para o desenvolvimento do trabalho foram preparados fluidos a base de água contendo alguns sais inorgânicos como KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaCl, NaBr, NaI, viscosificados com carboximetilcelulose (CMC) e adensados com calcita. Foram estudadas as forças iônicas e, sobretudo, investigados o efeito e a interação dos íons nas propriedades reológicas, de filtração e na densidade. Foram realizadas titulações potenciométrica para verificar cloretos totais. Foi feito um estudo do efeito destes contaminantes na determinação dos cloretos totais, pH e dureza. Este estudo teve como finalidade abordar os efeitos destes íons nas propriedades dos fluidos e em técnicas de determinação de cloretos totais visando conhecer estes efeitos em processos de diagnóstico de anomalias em fluidos e na proposta de possíveis metodologias de correção das propriedades dos fluidos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 Perfuração de Poços

O processo inicial para a realização de uma operação de perfuração de poços petrolíferos se dá com uma análise geológica do local avaliando as características do local como tipo de solo, relevos, tipo de rocha geradora, tipo de rocha-reservatório e aprisionamento, determinar seus limites, estudar o impacto ambiental, entre outros fatores (MENESES, 2016).

Na indústria do petróleo, a análise do comportamento reológico é realizada para diversos tipos de fluidos empregados nas etapas de perfuração e produção de poços, transporte e refino do petróleo. Entre outras aplicações, a definição dos parâmetros reológicos, por sua vez, permite que se estimem as perdas de pressão por fricção (também denominadas perdas de carga), a capacidade de transporte e sustentação dos sólidos, além de especificar e qualificar fluidos, materiais viscosificantes, petróleo e derivados (MACHADO, 2002).

Costa (2021) descreve alguns dos problemas operacionais em razão da reologia inadequada dos fluidos de perfuração.

## Perda de circulação

Ocorre quando há perda de fluido de perfuração para a formação mediante causas naturais ou operacionais. Ela pode ser classificada como perda parcial, quando há retorno de uma parcela do fluido injetado à superfície, ou total, quando não há retorno do fluido. As causas naturais associadas a esse problema operacional são: formações altamente permeáveis, formações fraturadas e formações com cavernas.

#### Altas pressões no poço

Esse é um dos fatores que promovem fraturas à formação e consequente perda de fluido para a mesma. Esse diferencial de pressão entre o poço e poros pode ser provocado por peso excessivo do fluido de perfuração, limpeza inadequada do poço ou elevada velocidade de descida da coluna. Além disso, picos de pressões para quebra da formação durante eventos de parada de bomba também podem causar danos a formação. As consequências da perda de circulação são muitas, destacando a instabilidade do poço e a ocorrência de *kicks*, cujo fenômeno é atribuído a ocorrência de influxo de água, óleo e/ou gases da formação para o poço em razão do aumento da pressão de poros da formação ou redução da pressão hidrostática exercida pelo fluido de perfuração.

#### Influxo de fluidos e gases

O influxo de fluidos e gases, *kick*, de forma descontrolada é chamada de *blowout*, que pode causar sérios danos ambientais, econômicos, além de colocar seres vivos em risco. A ocorrência de *kicks* pode estar relacionada a cálculos incorretos da densidade do fluido de perfuração promovendo danos à formação quando há peso excessivo do mesmo ou então propiciando a redução da pressão exercida pelo fluido em razão de seu peso reduzido. Além disso, o pistoneio surge como um outro agravante operacional associado a perda de circulação do fluido, sendo este fenômeno correlacionado a ascensão do fluido acompanhada da subida da coluna de perfuração. Dessa forma, o monitoramento da densidade, viscosidade e pressão de bombeamento ajudam a evitar a ocorrência desses influxos.

### 2.2 Fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração são constituídos pela mistura de sólidos, líquidos, e em alguns casos pode conter até gases. Sob aspecto químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão (BOURGOYNE *et al*, 1991).

São utilizados como forma de resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca, utilizados no processo de perfuração, já que a ação da broca sobre a formação geológica provoca dissipação de energia em toda extensão da coluna de perfuração, e parte dessa convertida em energia térmica causando aquecimento nesse conjunto coluna de perfuração/broca (BARRETT *et al.*, 2005).

A composição de um fluido de perfuração depende das exigências particulares de cada perfuração. Em situações de difícil perfuração e/ou em grandes profundidades é necessário um fluido mais elaborado, com introdução de um ou vários aditivos que são classificados em viscosificantes, adensantes, redutores de viscosidade, redutores de filtrado e aditivos especiais (Amorim *et al.*, 2007).

A escolha do fluido de perfuração a ser utilizado numa operação de perfuração não é simples, pois depende de fatores como: formulação adequada, condições de segurança, zonas de altas pressões e temperaturas, condições ambientais, formações argilosas, trajetória do poço e questões econômicas (THOMAS, 2001).

Uma complexa interação entre aditivos químicos, associado as condições físicas e químicas envolvidas na formulação de um fluido de perfuração exigem estudos mais

aprofundados para garantir a sua recirculação e minimizar grandes impactos ambientais quando a perfuração ocorre em alto-mar, em águas profundas e em ambientes hostis (LIMA, 2019).

# 2.3 Características do fluido de perfuração

Ribeiro (2015) elucida as principais características do fluido de perfuração apontando as especificações e as funcionalidades adequadas para o sucesso operacional, tais como:

- Estabilidade química;
- Estabilizar mecânica e quimicamente as paredes do poço;
- Facilitar a separação dos cascalhos na superfície;
- Manter os sólidos em suspensão quando o fluido estiver parado;
- Não interagir e nem danificar as rochas produtoras;
- Ter flexibilidade para receber tratamento físico e químico;
- Ser facilmente bombeável;

 Ter baixo grau de corrosão e de abrasão em relação à coluna de perfuração e demais equipamentos do sistema de circulação;

• Apresentar custo compatível com a operação.

#### 2.4 Classificação do fluido de perfuração

Os fluidos de perfuração são classificados pelo constituinte principal da fase contínua (ou dispersante) utilizada, sendo subdivido em: fluidos base água, chamados também de argilosos, poliméricos ou *drill in*, fluidos base não aquosa, em que os principais são os à base de parafinas, oleofinas internas, acetais e ésteres, e os fluidos aerados que são o ar puro, a névoa a espuma e o fluido aerado (MOREIRA, 2014).

#### Fluido base água

O fluido base água está entre os fluidos mais utilizados em indústrias petrolíferas, pois tem menos custo, apresentam menos risco de poluição ambiental, promovem com mais facilidade a penetração nos dutos, detectam mais facilmente a presença de gás e não restringem a corrida de perfis geológicos. A definição e classificação de um fluido a base de água considera, principalmente, a natureza da água e os aditivos químicos empregados no mesmo podendo provocar sensíveis modificações nas propriedades físicas e químicas do fluido. Nestes fluidos a fase contínua pode ser a água doce, ou seja, representa toda água com menos de 10000

ppm de NaCl, a água dura caracterizada pela presença de sais de Ca e Mg na sua composição, ou a água salgada que apresenta salinidade superior a 10000 ppm de NaCl. Esta pode ser natural, como a água do mar, ou salgada artificialmente com NaCl, KCl ou CaCl<sub>2</sub> (MELO, 2008)

### Fluido base não aquosa

Os fluidos base não aquosa incluem fluidos orgânicos, fluidos de base óleo ou ainda fluidos sintéticos, sendo esses divididos em duas gerações: a primeira, composta por ésteres, éteres, polioalfaoleofinas e acetatos, e a segunda, composta pelos alquilbenzenos lineares, linear alfa olefinas, olefinas internas e parafinas lineares (MOREIRA, 2014; SCHAFFEL, 2002).

#### 2.5 Propriedades de controle do fluido de perfuração

O controle das propriedades do fluido de perfuração e os cuidados tomados durante o processo são vitais para que tal operação tenha sucesso. (VIDAL, 2006).

Segundo Caenn & Chillingar (1996), as propriedades primordiais para o controle de um fluido de perfuração abrangem a densidade, a reologia (viscosidade aparente, viscosidade plástica e limite de escoamento), o teor de sólidos, o volume de filtrado, e salinidade.

#### 2.5.1 Densidade

A densidade é, fisicamente, a massa de fluido por unidade de volume expressa por unidade de libras por galão (lb/gal) ou (g/cm<sup>3</sup>). A estabilidade mecânica do poço está intrinsecamente associada a densidade do fluido, a qual deve apresentar valor superior a pressão dos poros da formação rochosa a fim de manter o controle da pressão hidrostática exercida pela coluna do fluido (MELLO, 2020).

#### 2.5.2 Filtração

A filtração consiste no processo de separação sólido-líquido, onde ocorre a passagem de uma suspensão através de um meio filtrante. A principal característica dessa operação é a retenção dos sólidos com diâmetro maior que o diâmetro da abertura do filtro na superfície do meio filtrante (MCCABE *et al.*, 1993).

Nos últimos anos, esta técnica tem sido destacada e, sobretudo, aperfeiçoada em muitos trabalhos desenvolvidas no LEF (Laboratório de escoamento de fluidos) com o monitoramento da taxa do volume de filtrado e determinação dos parâmetros de filtração sob condição estática

e dinâmica nos fluidos newtonianos e em especial, os não newtonianos em célula de HTHP (*High Temperature High Pressure*).

Poços com características HPHT exigem fluidos com maiores densidades, necessitando maior carga de sólidos em razão dos riscos operacionais como a frequência de *kicks* e aprisionamento de tubos, além disso vários equipamentos da sonda não suportam a carga térmica encontrada e mesmo os que o fazem, não resistem por muito tempo (FERREIRA, 2014).

Araújo (2010) realizou o estudo dos parâmetros de filtração na célula de HTHP dos fluidos não newtonianos a partir do desenvolvimento de duas unidades de filtração, estática em bancada e dinâmica em linha. O autor avaliou os fatores de resistividade média da torta de formação, resistência do meio filtrante, porosidade, volume de filtrado e tempo de filtração, mostrando que o aumento da pressão para uma suspensão de mesma concentração resulta num maior volume inferior de filtrado.

Ferraz (2014) abordou seu estudo experimental utilizando fluidos newtonianos e não newtonianos, e conduzindo-os por filtração estática na célula de filtração HTHP. Para os fluidos newtonianos, foram utilizados na composição a glicerina como base acompanhado dos adensantes carbonato de cálcio ou esferas de vidro de diferentes faixas granulométricas. Já os fluidos não newtonianos formulados por suspensões da goma xantana, Carboximetilcelulose e carbonato de cálcio ou esferas de vidro. Os resultados mostraram um alto volume de filtrado para todos os tamanhos de partículas de carbonato de cálcio e esferas de vidro, e os parâmetros de análise de filtração não foram determinadas pois as partículas de sólidos e esferas de vidro foram arrastadas com o filtrado.

Silva (2017) avaliou as características da torta de filtração dos fluidos não newtonianos pelos parâmetros de permeabilidade, porosidade, espessura e fator de correção obtidos a partir de dados experimentais de volume de filtrado versus tempo, em condições estáticas, sob diferentes pressões. A autora identifica que o aumento da pressão ocasiona o aumento do volume de filtrado, independentemente do tipo de sólido presente na suspensão. Com relação ao efeito do sólido sobre a filtração, verificou-se que, para suspensões utilizando o mesmo viscosificante, os fluidos com calcita apresentaram maior volume de filtrado que os fluidos com barita.

Borges (2019) realizou filtrações estáticas em uma célula de filtração HTHP com suspensões não-Newtonianas de barita e carboximetilcelulose onde foram avaliados os efeitos

da diferença de pressão aplicada, temperatura e concentração de sólidos. O autor observou que o volume de filtrado possui uma forte dependência com os três fatores avaliados.

### 2.5.3 Titulometria de precipitação

A titulometria de precipitação é um método quantitativo baseada na medição de uma quantidade de um reagente de concentração conhecida para reagir com o analito de interesse produzindo composto de baixa solubilidade (FREITAS, 2016).

Os métodos analíticos instrumentais surgiram, a partir de 1920, apresentando vantagens em relação aos métodos graviméticos e/ou volumétricos tradicionais que tem como fundamento a medida indireta da massa/ou volume de um ou mais constituinte de uma amostra (Basset *et al.*, 1981; ROSSI & TERRA, 2005). Nesse contexto, alguns esforços em refinarias têm sido aprimorados por pesquisadores na busca de métodos que otimizem o monitoramento da salinidade em petróleo e, sobretudo, na inovação de um controle em tempo real da salinidade do fluido de perfuração (OLIVEIRA, 2013).

A escolha da técnica da titulação potenciométrica automatizada abordada neste trabalho apresenta diversas vantagens frente a titulometria tradicional, tais como: dispensa o uso de indicadores; pode ser utilizada em soluções turvas e fortemente coloridas; permite determinar sucessivamente várias espécies em uma mistura sem a necessidade de separação prévia, bem como pode ser empregada em meios não-aquosos e em soluções muito diluídas. (CIENFUEGOS, 2000; OHLWEIR, 1981).

### 2.6 Reologia

#### 2.6.1 Introdução

Reologia é a ciência que estuda a resistência mecânica dos materiais quando submetidos à tensões ou deformações, sob diferentes condições termodinâmicas. Além disso, as respostas mecânicas estão associadas a um intervalo de tempo de análise do escoamento (COSTA, 2021).

As propriedades reológicas dos fluidos de perfuração, especialmente os aquosos podem apresentar variações em detrimento de um vasto número de variáveis envolvidas, tais como a temperatura e pressão. Um fluido pode apresentar viscosidade baixa à temperatura ambiente, mas ao longo do poço com as variações de temperatura e pressão essa viscosidade pode se apresentar bastante elevada e, com isso um aditivo químico que à temperatura ambiente atua aumentando a viscosidade, pode desempenhar um efeito contrário ao longo do poço (DARLEY & GRAY, 1998).

O fluido de perfuração deve apresentar um comportamento bastante peculiar, quando estiver em movimento, sendo interessante apresentar a menor resistência possível ao escoamento (menos viscoso), para que se exija menos das bombas, porém, quando o fluido estiver parado, é interessante que ele apresente a maior resistência possível ao escoamento (mais viscoso), para que os cascalhos que ele carreia permaneçam em suspensão e não se depositem sobre a broca e ao redor da coluna de perfuração (LOPES, 2012).

O teste efetuado no viscosímetro representa o fluido no poço, passando pelas mudanças de diâmetro gerada pelas diferentes fases e tubulações. As diferentes fases do poço possuem diferentes diâmetro o que causa mudança na velocidade do fluido e consequentemente na viscosidade. Os parâmetros reológicos possuem influência na limpeza do poço e nas perdas de carga (LIMA, 2019).

O cisalhamento é um termo relevante para a deformação no estudo da reologia e pode ser definida como um processo de deslizamento relativo entre placas planas, infinitas e paralelas (GOMES, 2019).

A Figura 2 é apresentada como demonstração para definir os conceitos básicos na reologia, considerando o fato de um fluido estar entre duas placas paralelas de área A e separadas pela distância H.



Figura 2 - Representação do escoamento unidirecional. Fonte: MELLO, (2020).

Se a força F for aplicada na placa superior de modo a movimentar a placa na velocidade constante u e a placa inferior for mantida fixa, as seguintes grandezas podem ser definidas em tensão de cisalhamento, deformação e taxa de deformação conforme as Equações 1, 2 e 3, respectivamente (MELLO, 2020).

i. Tensão de cisalhamento ( $\tau$ ): força tangencial F por unidade de área A;

$$\tau = \lim_{\delta A \to 0} \frac{\delta F}{\delta A} = \frac{dF}{dA} \qquad Equação 1$$

ii. Deformação ( $\gamma$ ): razão entre o deslocamento L e a distância H;

$$\gamma = \lim_{\delta H \to 0} \frac{\delta L}{\delta H} = \frac{dL}{dH} \qquad \text{Equação } 2$$

iii. Taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ): derivada da deformação em relação ao tempo;

$$\dot{\gamma} = \lim_{\delta t \to 0} \frac{\delta \gamma}{\delta t} = \frac{d\gamma}{dt}$$
 Equação 3

### 2.6.2 Classificação reológica

Os fluidos são classificados de acordo com os tipos de fluxo e deformação, sendo divididos em duas categorias: fluidos newtonianos ou fluidos não-newtonianos.

#### **Fluidos Newtonianos**

Fluidos newtonianos são os que apresentam uma relação linear de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) para uma condição de temperatura e pressão, sendo  $\mu$  a constante de proporcionalidade denominada de viscosidade absoluta do fluido, representada matematicamente pela Equação 4 (RAMALHO, 2021)

 $\tau = \mu \dot{\gamma}$  Equação 4

#### Fluidos não newtonianos

Em se tratando dos fluidos não newtonianos, a viscosidade estabelecida entre a relação taxa de deformação e a tensão de cisalhamento não é constante, mesmo que esteja em escoamento laminar sob temperatura e pressão constantes. Desse modo, constante de proporcionalidade que antes era linear passa ser tratada como uma constante aproximada e, assim, denominada de viscosidade aparente ( $\mu_a$ ). Este parâmetro é dependente dos gradientes de velocidade que varia com a temperatura, concentração das espécies em solução, tempo e taxa de cisalhamento (BRAGA, 2009).

A Viscosidade aparente é determinada a partir da razão tensão de cisalhamento/taxa de cisalhamento no ponto de cisalhamento avaliado, naquelas condições de fluxo e limite de escoamento (BORGES, 2019).

A viscosidade plástica representa a medida da resistência interna do fluido ao escoamento gerada pelo atrito entre as partículas dispersas e entre as moléculas do líquido (NASCIMENTO, 2015).

O limite de escoamento é definido como a tensão mínima de escoamento para promover a tensão cisalhante no fluido, relacionado com a resistência no qual o fluido exercerá para circular. Este parâmetro é vulnerável às interações eletroquímicas que poderá refletir em altos valores causando um maior trabalho da bomba hidráulica para a circulação do mesmo (DARLEY & GRAY, 1998; MACHADO, 2002).

Os fluidos não-Newtonianos podem ser classificados em três categorias, tais como: Independentes do tempo, Dependentes do tempo e Viscoelásticos. A Figura 3 ilustra essas categorias.



Figura 3. Classificação dos fluidos segundo o comportamento reológico. Fonte adaptada (SHIROMA, 2012).

#### Fluidos não newtonianos independentes do tempo

Os Fluidos não Newtonianos independentes do tempo são aqueles cujas propriedades reológicas não dependem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento para escoar. Estes são divididos em duas classes: pseudoplásticos e dilatantes.

Os fluidos pseudoplásticos são os que em baixa taxa de cisalhamento apresentam alta viscosidade aparente e em consequência promovem a permanência dos cascalhos em suspensão durante as interrupções ou paradas da atividade de perfuração para manutenção, troca de equipamentos, etc. Entretanto, em condições de altas taxas de cisalhamento estes fluidos apresentam diminuição da viscosidade aparente em detrimento da ordenação das moléculas

fazendo com que o carreamento dos sólidos pela velocidade de circulação do fluido seja garantido (MITCHELL & MISKA, 2011).

Os fluidos dilatantes são os que apresentam aumento da viscosidade aparente com o aumento gradual da tensão de cisalhamento. No caso de suspensões, à medida que se aumenta a tensão de cisalhamento, o líquido intersticial que lubrifica a fricção entre as partículas é incapaz de preencher os espaços entre devido a um aumento do volume que frequentemente acompanha o fenômeno. Ocorre, então, o contato direto entre as partículas sólidas, consequentemente, um aumento da viscosidade aparente (MACHADO, 2002).

#### Fluidos não newtonianos dependentes do tempo

Os fluidos não newtoniano dependentes do tempo reversíveis são os que apresentam variação em suas respectivas viscosidades quando expostos durante um tempo a uma taxa de cisalhamento constante. Estes se classificam em tixotrópicos e reopéticos (SHIROMA, 2012)

Os fluidos com características tixotrópicas são os que tem a viscosidade aparente diminuída com o tempo exposto, a uma taxa de cisalhamento constante. Esses adquirem um estado semirrígido quando estão em repouso e voltam a adquirir um estado de fluidez quando estão novamente em movimento, por esta razão são chamados de "fluidos com memória" (BRAGA, 2009). Esse fenômeno é isotérmico e reversível sendo consequência da destruição gradual da "estrutura" construída pelas partículas da fase dispersa, cuja força de ligação não resiste à ação do cisalhamento imposto. Para estes materiais, qualquer que seja a taxa de cisalhamento aplicado, existirá um tempo necessário para a viscosidade cair e depois manterse constante. O tempo necessário para que a viscosidade aparente se mantenha constante é denominado de "tempo de estabilização", e este é dependente da taxa de cisalhamento imposta ao fluido. Importante destacar que fluido tixotrópico é pseudoplástico, mas nem todo fluido pseudoplástico é tixotrópico (BARRA, 2017).

Os fluidos com características reopéticas são os que tem a viscosidade aparente aumentada com o tempo exposto, a uma taxa de cisalhamento constante O comportamento desses fluidos pode ser descrito como um comportamento dilatante do tempo (BRAGA, 2009).

#### Fluidos não newtonianos viscoelásticos

Fluidos viscoelásticos são os que após o cessamento da aplicação de uma tensão de cisalhamento, o mesmo não retorna imediatamente à condição inicial como um sólido, nem permanece em um estado de deformação irreversível. Esses fluidos apresentam uma

reconstituição parcial de sua estrutura inicial como uma função exponencial decrescente do tempo de repouso (BORGES, 2019).

# 2.6.3 Modelos reológicos

A partir da análise da relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento, cuja representação gráfica é conhecida como "curvas de fluxo" define-se o comportamento de um fluxo pelos parâmetros reológicos e baseado em um modelo matemático. Os modelos mais comuns para os fluidos de perfuração são o Newtoniano, Plástico de Bingham ou plástico ideal, Ostwald de Waele (Lei de potência) e o Herschel-Bulkley e Casson (MACHADO, 2002).

A Figura 4 exibe as curvas de escoamento do fluido newtoniano e dos fluidos não newtonianos independentes do tempo de cisalhamento.



**Figura 4** - Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos independentes do tempo de cisalhamento. Fonte: MELO, (2008).

Segue, na Tabela 1, os modelos matemáticos aplicados para o estudo do comportamento de fluidos não newtonianos.

Modelo matemático	Equação do modelo	Identificação
Ostwald-de Waele ou Power law	$\tau = K (\dot{\gamma})^n$	5
Bingham	$\tau = \mu_p \dot{\gamma} + \tau_l$	6
Herschel- Bulkley	$\tau = K (\dot{\gamma})^n + \tau_0$	7
Casson	$\tau \ ^{1/2} = ( \ \mu_{\infty} \dot{\gamma})^{1/2} + \tau_0^{1/2}$	8

**Tabela 1**. Modelos matemático e as respectivas equações características de cada modelopara fluidos não newtonianos Fonte adaptada: (SILVA, 2017).

#### Modelo de Ostwald-de Waele ou Lei de potência

Este modelo é representado pela Equação 5 cujos parâmetros **k** e **n** caracterizam o índice de consistência e índice de comportamento do fluido, respectivamente. O índice de consistência do fluido indica o grau de resistência do fluido ao escoamento, portanto quanto maior o valor de k, maior a sua resistência ao escoamento e, consequentemente, maior a sua viscosidade aparente. O índice de comportamento do fluido (n) é adimensional e aponta fisicamente o grau de desvio do comportamento Newtoniano. Se n< 1 o comportamento é pseudoplástico, se n> 1, o fluido é dilatante e, se n = 1 e K =  $\mu$  esse modelo se reduz ao modelo de fluido newtoniano (SHIROMA, 2012).

#### Modelo de Bingham

O Modelo de Bingham necessita da aplicação de uma tensão mínima para que haja alguma deformação cisalhante. Essa tensão mínima é intitulada de limite de escoamento. Os fluidos de Bingham submetidos a uma tensão menor que a tensão mínima, teoricamente, comportam-se como sólidos. A Equação 6 que caracteriza esse modelo é constituída pelos parâmetros  $\mu_p$  e  $\tau_l$  respectivamente denominados de viscosidade plástica e limite de escamento, análogos à viscosidade de fluidos newtonianos (Pa.s) e limite de escoamento (N/m<sup>2</sup>) (SHIROMA, 2012).

Geralmente esse modelo é limitado porquê não descreve as tensões de cisalhamento em baixas taxas de deformação, superestimando o valor da tensão inicial de escoamento. Para corrigir esse desvio, o modelo de Herschell-Bulkley foi proposto (LIMA,2019).

### Modelo de Herschel- Bulkley

O modelo de Herschel-Bulkley também conhecido como fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado necessita de uma tensão inicial para escoar, sendo essa representada por  $\tau_0$  que indica o limite de escoamento real. A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é linear, e a equação deste modelo é vista na Equação 7 (SHIROMA, 2012). Este modelo é o mais adequado pra descrever o comportamento reológico de um fluido não newtoniano considerando o fato de que o mesmo apresenta uma tensão de corte inicial.

#### Modelo de Casson

O modelo de Casson é representado pela Equação 8 tendo o parâmetro  $\mu_{\infty}$  indicativa da viscosidade limite para altas taxas de cisalhamento. Este modelo é frequentemente utilizado para avaliar a viscosidade de fluidos escoando por orifícios ou jatos de broca (SHIROMA, 2012).

#### 2.7 Especificações da norma N2604

Um fluido de perfuração deve obedecer à Norma PETROBRAS N-2604 (1998), baseada na norma API Spec 13 A (1993) determinada pelo American Petroleum Institute, que caracteriza um fluido de perfuração. As seguintes especificações das propriedades físicoquímicas desta norma são apresentadas na Tabela 2, com seus respectivos valores de mínimo e máximo.

Tabela 2Valores especificados das propriedades físico-química dos fluidos deperfuração exigidos pela Norma PETROBRAS N-2604 (1998).

Propriedades	Valores	
Massa específica	1 a 2 g/cm <sup>3</sup>	
Volume de filtrado	máximo de 14 mL (alto rendimento)	
	ou 16 mL (médio rendimento)	
pH	7,0 a 9,0	
Viscosidade aparente	mínimo de 15,0 cP	
Viscosidade plástica	mínimo de 4,0 cP	
Limite de escoamento	valor máximo igual a 15*VP	

#### 2.8 Aditivos

Os aditivos são responsáveis por desempenhar importantes funções no fluido, tais como: reduzir as perdas por filtração, produzir tortas menos espessos, impedir o escoamento do fluido através das formações geológicas perfuradas, aumentar a viscosidade do fluido e manter as propriedades de fluxo adequadas mesmo em condições de alta pressão, temperatura e salinidade (NÓBREGA, 2015).

Dois aditivos básicos na formulação de um fluido a base água serão destacados neste trabalho: a carboximetilcelulose e o carbonato de cálcio.

#### **Carboximetilcelulose (CMC)**

A carboximetilcelulose é um polímero de cadeia linear solúvel em água obtido a partir da celulose. A preparação deste polímero é baseada na reação de eterificação da celulose com o ácido monocloroacético ( $C_2H_3ClO_2$ ) em presença de excesso de hidróxido de sódio (NaOH), causando a uma substituição parcial dos grupos hidroxila pelos grupos carboximetil (-CH2COO-) nas posições 2, 3 e 6 da celulose. Esta reação ocorre em duas etapas, a partir da reação entre a celulose e o NaOH, formando o álcali de celulose (sal), que, em seguida, reage com o  $C_2H_3ClO_2$ , sob condições controladas, formando o NaCMC, como visto na Figura 5 (LUZ, 2014).



**Figura 5** - Estrutura química da Carboximetilcelulose (R=H, CH<sub>2</sub>COOH ou CH2COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>). Fonte: SANTANA, (2014).

As propriedades e aplicações da CMC dependem, essencialmente, da viscosidade de suas soluções aquosas relacionada a rigidez da cadeia polimérica, massa molar, concentração, temperatura, força iônica e tensão de cisalhamento aplicada (BARBA *et al*, 2002).

Segundo Yang *et al.* (2009), a carboximetilcelulose é rotineiramente aplicada nos fluidos de perfuração como controlador de filtrado e agente viscosificante. A eficácia nas

propriedades de redução do volume de filtrado e no aumento de viscosidade diminuem com o aumento da concentração de sal adicionado à solução de CMC, além disso a viscosidade intrínseca e a resistência à temperatura são limitadas pelo seu peso molecular.

As propriedades físico-químicas da CMC também dependem da distribuição dos grupos carboximetil e do grau médio de substituição (GS), definido como o número médio de grupos hidroxila substituídos em cada unidade da cadeia polimérica. Em amostras de CMC pouco substituídas há o favorecimento de agregação das cadeias poliméricas, devido ao pequeno número de grupos substituintes que diminuem a repulsão das interações eletrostáticas e favorecem a conformação enovelada das cadeias poliméricas e, consequentemente, proporciona a atração efetiva entre os segmentos poliméricos. Enquanto as amostras mais substituídas há um desfavorecimento da ocorrência de interações associativas e da estabilidade dos agregados formados em razão das repulsões eletrostáticas entre os grupos iônicos ao longo das cadeias contribuindo para que uma conformação mais estendida seja adotada (ROHR, 2007).

Os produtos industrialmente importantes apresentam graus médios de substituição inseridos em uma faixa relativamente restrita (0.5 < GS < 1.5). A distribuição dos substituintes inseridos nas cadeias de celulose depende da acessibilidade dos reagentes aos sítios reativos da macromolécula (NASCIMENTO, 2015).

Hughes *et al* (1993) estudaram amostras de CMC de baixa, média e alta viscosidade, com grau de substituição variando entre 0,8 e 0,96, e sua relação com a reologia e a perda de filtrado em fluido à base de argila bentonítica. Os resultados mostraram que a adição do CMC ao fluido provoca redução no seu volume de filtrado e que esta propriedade é independente do tipo de CMC utilizado. Quanto ao estudo reológico, os autores observaram a dependência da viscosidade com o limite de escoamento com a concentração e tipo de CMC; maiores viscosidades e limites de escoamento são obtidos com o uso do CMC de alta viscosidade.

Yang e Zhu (2007) verificaram que a viscosidade obtida das soluções de CMC é influenciada tanto pela concentração de polímero em solução quanto pela temperatura. Ao serem adicionados sais de cloretos de sódio e cálcio, a viscosidade das soluções foi reduzida, em razão da interação com os cátions e blindagem das cargas, diminuindo a repulsão entre as cadeias.

#### Calcita

A calcita é um mineral polimorfo do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) de maior estabilidade termodinamicamente, sendo a aragonita e a vaterita as outras duas formas possíveis (KOUTSOUKOS & CHEN, 2010).

Os minerais de carbonato de cálcio são encontrados em formas cristalinas distintas, tais como: ortorrômbica, trigonal ou romboédrica e hexagonal. A calcita que tem a forma mais estável apresenta estruturas cristalinas trigonais ou romboédricas, a aragonita e a vaterita são os que apresentam estruturas cristalinas ortorrômbica na forma mais estável. A vaterita na sua forma menos estável é encontrada sob a estrutura cristalina hexagonal. (BESSLER e RODRIGUES, 2008).

A adsorção de polímeros, em especial a carboximetilceluloses, na superfície de sólidos pode proporcionar a combinação de mecanismos e estabilização estérica e eletroestérica, em razão da propensão da formação de uma camada hidrofílica que interage com a água através de ligações de hidrogênio, minimizando a possibilidade de formação de agregados (LASKOWSKI, LIU e O'CONNOR, 2007)

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

### 2.9 Contaminantes dos fluidos de perfuração base aquosa

MADRUGA (2016) cita que um contaminante é considerado como qualquer tipo de material (sólido, líquido ou gasoso) que tem efeito prejudicial sobre as características físicas ou químicas de um fluido de perfuração. A consequência disso é alta perda de fluido para a formação, além de promover o risco de corrosão nas tubulações (Silva *et al*, 2018).

A concentração e a composição dos sais variam de acordo com os campos de produção, podendo apresentar sais de sódio, cálcio e magnésio, principalmente sob a forma de cloretos e, em quantidade inferior, de sulfatos. As concentrações podem variar entre 5.000 à 280.000 mg/L, mas os valores usualmente encontrados estão entre 30.000 mg/L e 150.000 mg/L (CUNHA, 2008).

Os principais contaminantes presentes nos fluidos de perfuração base água são os minerais anidrita (Sulfato de cálcio, CaSO<sub>4</sub>), gipsita (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O); halita (Cloreto de sódio, NaCl), silvita (cloreto de potássio, KCl), carnalita (cloreto duplo de potássio e magnésio hidratado, KMgCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), além do cimento (silicato complexo de Ca (OH)<sub>2</sub>; água de reuso e do mar com traços de iodeto e brometo; gases ácidos, incluindo o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) (MADRUGA, 2016).

De uma forma geral, vale ressaltar que os elementos mais comuns Na, Ca, Mg Sr e Fe associados ao seu contra íon cloreto mesmo sendo considerado contaminantes são de origem natural do petróleo (SOUZA, 2015).

A indústria faz uso da água do mar como fluido de injeção nos reservatórios para manter a pressão interna dos mesmos, dessa forma as deposições inorgânicas podem causar também incrustações pelas precipitações de sais. O conhecimento da concentração de sais inorgânicos dissociados na fase aquosa é de extrema importância durante a etapa de produção de petróleo (FREITAS, 2016).

#### 2.10 Solubilidade de sais inorgânicos

Segundo Nyvlt *et al.* (2011), a solubilidade é definida como sendo a relação entre forças intermoleculares do soluto e do solvente. Esta está associada ao equilíbrio químico que na grande maioria depende da concentração do eletrólito no meio, mesmo quando o eletrólito adicionando não contém um íon comum àqueles envolvidos no equilíbrio. Quando apenas as espécies neutras estão envolvidas, a posição do equilíbrio não depende da concentração do eletrólito, e sim da propriedade da solução denominada de força iônica (SKOOG *et al.*, 2006). O sal é considerado um eletrólito que pode afetar o comportamento na reologia, na densidade, no volume de filtrado e na salinidade num fluido de perfuração base aquosa.

Uma das formas de equilíbrio de solubilidade de um sal e de seus íons dissolvidos em solução saturada para o controle da formação de precipitado é pela constante de equilíbrio, ou

seja, o produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) que é determinada a partir da solubilidade molar do composto (ATKINS, 2006).

O sal cloreto de sódio (NaCl) corresponde a 78% da quantidade total (em mol) de sólidos dissolvidos da água do mar, sendo constituída também por outros íons em quantidades menores de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Este sal constitui o mineral halita na forma natural, o mais abundante nos reservatórios do pré-sal (ANDRADE, 1980). É um haleto iônico e, quando puro, não é higroscópico. Na temperatura de 20 °C, a hidrossolubilidade do NaCl é de 35,8 g/100 mL de água. Cristaliza-se em cubos regulares e incolores, sendo apreciavelmente volátil à temperatura do ponto de ebulição. A dissolução de cloreto de sódio se dá pela absorção de calor, de 1,2 kcal.mol<sup>-1</sup>, com ponto de fusão de 803 °C e 1430 °C de ponto de ebulição (Sienko e Plane, 1961).

O potássio está presente em numerosos minerais, a maioria com presença significativa de potássio na sua rede cristalina, mas apenas um pequeno número deles, constituído por cloretos e/ou sulfatos, são considerados de interesse econômico devido, principalmente a sua fácil solubilização. Este elemento é encontrado em minérios como silvita (KCl) e carnalita (KMgCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O). A silvita é o mineral industrial com a maior percentagem de potássio (cerca de 52,5%), com estrutura cristalina hexoctaédrica, cúbica de face centrada (NASCIMENTO *et al.*, 2008).

Pinho e Macedo (2005) abordam o estudo da solubilidade dos sais cloreto de sódio, brometo de sódio e cloreto de potássio em diferentes solventes (água/metanol/etanol) e em diferentes temperaturas (298, 232,348 K), mostrando que a solubilidade destes sais tem relação inversa com a temperatura.

Já o cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) é um sal higroscópico, muito solúvel em água com ponto de fusão de 772 °C e calor de formação de 190 kcal.mol<sup>-1</sup>. Na temperatura de 20 °C, a hidrossolubilidade do CaCl<sub>2</sub> é de 74,5 g/100 mL de água. O cloreto de cálcio cristaliza em forma de prismas hexagonais. A difração de raios-X mostrou que seis moléculas de água se acham octaedricamente dispostas em torno do íon Ca<sup>+2</sup>. O cloreto de cálcio anidro pode ser obtido a partir do sal hidratado acima de 260 °C. O cloreto de cálcio anidro se dissolve em água com desprendimento de muito calor (FRIAÇA, 2020).

Segundo Van Oort (1997), dois fatores fazem o sal cloreto de cálcio satisfatório para perfuração de folhelhos: a primeira é a alta viscosidade do seu filtrado, o que faz com que o

fluxo hidráulico seja pequeno e lento, e a segunda se deve ao fato de que o mesmo pode gerar altíssimas pressões osmóticas, pela sua baixíssima atividade sob elevadas concentrações.

O magnésio não é encontrado livre na natureza em seu estado nativo, mas sim na forma de compostos tais como o cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>). Este sal é encontrado abundantemente dissolvido, Mg<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup>, na água do mar juntamente com outros íons presentes no mesmo. A associação dos íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> é denominada de dureza, e a precipitação dos mesmos tão recorrente em água de reuso ou produzida juntamente com o petróleo causa incrustações em dutos e equipamentos (FREITAS *et al.*, 2017; RIBEIRO, 2015).

Albuquerque *et al.*(2015) conduzem o estudo da influência de cátions bivalentes nas propriedades reológicas e de filtração nos fluidos de perfuração aquosos mostrando que os íons bivalentes reduzem a repulsão intramolecular e contribuem para a formação de pontes iônicas entre grupos contendo cargas negativas presentes na cadeia do polímero, favorecendo as interações intermoleculares acompanhada de uma mudança conformacional das cadeias do polímero, resultando em uma extensão da rede de ligação cruzada física.

Um dos mecanismos prováveis de formação das camadas de sais abordados é o seguinte: a água dos rios transporta, em solução, diversos sais solúveis e quando deságuam em mares fechados cuja evaporação seja igual ou superior ao aporte das águas fluviais, a concentração dos sais passa a aumentar progressivamente. Pela elevação do nível dos oceanos, essas bacias podem ser invadidas por águas de mar aberto, ricas de NaCl. Pelo contrário, em períodos de estações chuvosas, podem perder a saturação. Dessa forma se explica a alternância de camadas mais ricas de KCl, NaCl ou de argilas estéreis (NASCIMENTO *et al.*, 2008).

JUNIOR *et al* (2001) estudou a solubilidade dos sais em água foram estudadas em diferentes temperaturas (1,5, 10, 15 e 20°C) mostrando o comportamento variável da solubilidade dos mesmos nas diferentes temperaturas. A solubilidade do cloreto de sódio e cloreto de magnésio não sofreram influência nas temperaturas estudadas, enquanto a solubilidade do cloreto de potássio e cloreto de cálcio aumentaram com o aumento da temperatura.

Os ânions brometo e iodeto podem estar presentes em águas naturais salobras em níveis altos de concentrações. O iodo é encontrado em águas naturais que variam de  $40\mu g L^{-1}$ , na superfície costeira e na água do mar até valores menores que  $1\mu g.L^{-1}$  nas águas do oceano profundo e de água doce. Enquanto o brometo pode ser encontrado em quantidades variáveis

em águas superficiais e em águas subterrâneas como resultado da intrusão salina, e por ora afetadas por precipitação da água do mar (CLESCERI *et al.*, 1998).

O conhecimento na reologia dos fluidos base água na presença desses ânions é de extrema valia, fato atribuído aos diferentes níveis de concentração dos mesmos na água do mar pode afetar a reologia, a densidade e o volume de filtrado do fluido utilizado no processo de perfuração dos poços.
#### 2.11 Estado da Arte

Em razão dos problemas encontrados na perfuração de rochas sedimentares argilosas que apresentam alta porosidade e baixa permeabilidade, os cloretos são largamente utilizados na indústria petrolífera por serem capazes de reduzirem o fluxo hidráulico para a formação. Isto se deve à viscosidade dos seus filtrados que estimula um maior fluxo de água da formação argilosa para o fluido de perfuração, o que diminui a hidratação da formação e as pressões de poros da formação (FRIAÇA, 2020; RIBEIRO, 2015).

A ação de aditivos na proteção e recuperação das propriedades reológicas e de filtração de fluidos de perfuração base-água e argilas bentoníticas contaminadas por sais de cloreto foi analisada por Campos *et al.* (2008). Mediante a análise de resultados, os sais afetaram negativamente as propriedades reológicas e de filtração e com isso verificou-se a necessidade do uso de polímeros, tal como a carboximetilcelulose na prevenção de problemas como contaminação por águas salinas.

O trabalho realizado por Shiroma (2012) teve como objetivo estudar o comportamento reológico de suspensões de bentonita e carboximetilcelulose, em diferentes concentrações do sal cloreto de sódio. Contatou-se o comportamento tixotrópico destas suspensões e a forte dependência com a concentração de sal.

Xu *et al.* (2013) investigaram os efeitos das condições HPHT no fluido de perfuração à base água aplicado na exploração dos poços de petróleo na região de Yuanba, no sudoeste da China. Os pesquisadores perceberam que a pressão exerceu maior influência nas propriedades reológicas em temperaturas mais altas e em menores taxas de deformação, resultado contrário ao que a literatura apresentava até então, no qual o impacto da pressão era mais evidente a baixas temperaturas e altas taxas de deformação. Os autores também observaram que as viscosidades aparentes e plásticas exibiram pequenas mudanças com o aumento da pressão, em temperatura constante. No entanto, as viscosidades aparente e plástica exibiram declínio notável com o acréscimo da temperatura a pressão constante.

Um outro estudo reológico sobre a dissolução de partículas de NaCl em fluidos nãonewtonianos contendo goma xantana conduzido por Meneses (2016) mostrou que o aumento da concentração de partículas suspensas de cloreto de sódio provocou um aumento na viscosidade aparente das suspensões, enquanto o aumento do tamanho das partículas suspensas de cloreto de sódio diminuiu a viscosidade aparente da suspensão. As estimações de testes estatísticos mostraram que a concentração de goma xantana no fluido e a concentração inicial de cloreto de sódio no fluido influenciam o coeficiente de transferência de massa

Amorim e colaboradores (2012), avaliaram o efeito das baixas concentrações de eletrólitos na reologia de fluidos de perfuração à base de água e argilas bentoníticas industrializadas e naturais. A adição do CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub> provocou a degradação dos fluidos com as argilas industrializadas, traduzida pelas quedas nos valores de Viscosidade aparente e viscosidade plástica e o aumento pronunciado em volume de filtrado, bem como, o aumento nos valores de viscosidade aparente e queda nos valores de viscosidade plástica nos fluidos preparados com argilas naturais após o tratamento com o carbonato de sódio.

Ribeiro (2015) avaliou a água produzida para reduzir a adição destes à formulação de fluidos de perfuração base aquosa aproveitando alguns componentes da própria água produzida, para reduzir a adição destes à formulação do fluido além de variar a concentração de cálcio e magnésio visando observar as suas influências nos parâmetros reológicos e do filtrado do fluido. O autor concluiu que é possível formular fluidos de perfuração de base aquosa, com características desejáveis, utilizando água produzida. No estudo da influência de diferentes teores de cálcio e magnésio, elevadas concentrações dos mesmos apresentaram quedas nos valores da viscosidade plástica e aparente, gerando um fluido com baixo poder de limpeza. Nos testes de filtrado, quanto maior o teor de cálcio, pior foi a qualidade do fluido. Para variações das concentrações de magnésio, não foi observada a influência significativa nos resultados de reologia e de filtrado dos fluidos formulados.

Nee *et al.* (2015) realizaram um estudo de otimização das concentrações de materiais para obtenção das propriedades desejadas para fluidos de perfuração. Foi aplicada a metodologia de superfície de resposta, onde as variáveis argila, amido, goma xantana e bolha de vidro foram variadas em diferentes concentrações para analisar seus efeitos em três respostas: limite de escoamento, viscosidade plástica e densidade. Com base nos resultados, a condição ótima foi alcançada para cada variável estudada. Os resultados mostraram que é possível predizer os três parâmetros de resposta usando os modelos gerados, uma vez que os valores experimentais estiveram em concordância com os valores previstos.

Esmaeilirad e colaboradores (2016) observaram a influência de íons inorgânicos na água produzida, na viscosidade do fluido de fraturamento hidráulico à base de gel, com o objetivo de desenvolver um padrão de qualidade da água produzida usada em fluidos de fraturamento e

entender os impactos do aumento de seu uso na reologia. Para a composição dos fluidos base água foi utilizado água de torneira juntamente com íons específicos de interesse misturados em concentrações variadas. Foi determinado que nas concentrações escolhidas para o estudo, alumínio, ferro, fósforo, potássio e sódio, todos têm impactos negativos na estabilidade do fluido de fraturamento. O cálcio e o magnésio melhoraram a estabilidade do fluido até que uma concentração crítica fosse alcançada, resultando em menores viscosidades e um fluido menos estável.

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).

Uma metodologia automática para a detecção do ponto final nas determinações de dureza total e alcalinidade total em águas foi proposta por Siqueira (2016). Os resultados obtidos dessa titulação quando comparados com a titulação clássica não apresentaram diferenças estatisticamente significativas levando em conta a aplicação do teste t pareado a 95% de confiança.

No trabalho de Lima (2019), os fluidos de perfuração foram formulados com água produzida e estudados as suas propriedades contendo entre 20-40% de água produzida sem tratamento, sendo a fase aquosa destes fluidos constituída por uma salmoura, devido ao potencial de inibição exigido. Os testes demonstraram que embora a água produzida apresente pH ácido, o potencial de corrosão dos fluidos de perfuração não foi afetado. Além disso suas funções características atenderam às necessidades da operação de forma satisfatória visto os parâmetros reológicos como limite de escoamento, viscosidade plástica e géis.

#### 2.12 Planejamento experimental

O planejamento experimental baseia-se em princípios estatísticos definido por fatores, níveis e respostas, para avaliar os níveis de fatores que resultam na melhor resposta possível de um dado do sistema ou processo (RIBEIRO, 2015).

Rodrigues (2014) cita a necessidade de ser estudada a viabilidade do número de variáveis independentes perante o planejamento experimental, pois o número de fatores determinará um número mínimo de ensaios.

A construção da matriz do planejamento experimental depende do número de fatores e de níveis que se quer avaliar. Os tipos de planejamentos mais conhecidos envolvem matrizes com dois ou três níveis. O nível de planejamento nada mais é do que os valores limítrofes de cada variável. No caso de planejamento de dois níveis, tem-se um nível mínimo e máximo, cujas variáveis podem ter seus valores representados originalmente ou em termos de variáveis codificadas. Já o planejamento de três níveis tem-se, além dos mesmos anteriormente citados, um nível chamado de ponto central, que equivale a média aritmética dos níveis mínimo e máximo (GONÇALVES, 2018).

Neves *et al.*(2002) cita a representação do planejamento fatorial por  $b^{K}$ , sendo k o número de fatores e "b" o número de níveis escolhidos. A forma mais simples é a do tipo  $2^{k}$ , ou seja, em um experimento com k fatores (ou variáveis) e dois níveis, são realizadas 2x2x...x2 (k vezes) =  $2^{k}$  observações de variável resposta.

Junior (2020) destaca que os pontos centrais uma vez adotados a um planejamento experimental possibilita identificar se há inflexão no ajustamento dos dados, ou seja, se houver uma inflexão que envolve o centro de experimento, a resposta média no ponto central é maior ou menor de todos os pontos fatoriais.

#### 2.13 Metodologia de superfície de reposta

A metodologia de superfície de resposta é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas úteis para a modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por variáveis e o objetivo seja otimizar essa resposta.

Os modelos de regressão são utilizados para encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre a resposta de interesse (Y) e as variáveis independentes. Se a reposta for bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação será o de primeira ordem (Campos, 2007):

Segundo Santana (2012), de um modo geral pode-se representar a relação entre a resposta de interesse (y) e k fatores do processo  $(w_1, w_2, ..., w_k)$  pela Equação 9:

$$y = f(w_1, w_2, \dots, w_k) + \varepsilon$$
 Equação 9

Sendo  $\varepsilon$  um componente do erro aleatório, considerando a variação observada na variável reposta que não é explicada pelos fatores  $w_1, w_2, ..., w_k$ . Dizemos então que a função f define uma superfície de resposta. A partir da forma matemática da função f, é possível encontrar qual

condição de operação leva ao ponto (máximo ou mínimo) da variável resposta. No entanto, a maioria das situações práticas, a forma matemática da função f não é conhecida, sendo então necessário estimá-la por meio do emprego de dados amostrais. Outra representação é através de uma curva de nível que identifica os valores dos fatores  $w_i$  e  $w_j$  para os quais a variável resposta é constante.

## 2.14 Modelos de Regressão

Montgomery (1991) descreve os modelos de regressão utilizados com fins de encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre a resposta de interesse (Y) e as variáveis independentes. Uma vez que a reposta tenha sido bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação será o de primeira ordem, conforme a Equação 10.

$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i \qquad \text{Equação 10}$$

De uma maneira análoga ao modelamento em primeira ordem, tem-se os modelos de segunda e terceira ordem, respectivamente representados pelas Equações 11 e 12.

$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i\leq 1}^k \beta_{ij} X_i X_j$$
Equação 11  
$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i\leq 1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i< \sum_{j< 1}^k \beta_{ijk} X_i X_j X_k$$
Equação 12

Em um projeto experimental consistindo de N ensaios, N> k, o valor observado ou medido para a reposta será denotado por Y<sub>i</sub>, o qual contém o erro experimental  $\varepsilon_i$ .

Assume-se que o erro experimental é distribuído aleatoriamente com  $E(\varepsilon_i)=0$  e  $Var(\varepsilon_i)=\sigma^2$ . Após a coleta de N observações, os parâmetros desconhecidos ou coeficientes no modelo são estimados pelo método dos mínimos quadrados.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### 3.1 Materiais

Os materiais usados na composição dos fluidos de perfuração base água foram a carboximetilcelulose (CMC), a calcita (CaCO<sub>3</sub>) e o sais cloreto de potássio (KCl), cloreto de cálcio dihidratado P.A (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), cloreto de magnésio PA hexahidratado (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), cloreto de sódio P.A (NaCl), brometo de sódio PA (NaBr) e iodeto de sódio PA (NaI).

## 3.2 Métodos

A metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho consistiu em duas etapas na preparação dos fluidos de perfuração de base aquosa. Na primeira etapa foi utilizada os sais cloreto de potássio (KCl), cloreto de cálcio dihidratado P.A (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), cloreto de magnésio PA hexahidratado (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) a fim de avaliar a força iônica dos cátions K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>. Na segunda etapa foi utilizada os sais cloreto de sódio P.A (NaCl), brometo de sódio PA (NaBr) e iodeto de sódio PA (NaI) a fim de investigar o efeito das interações dos ânions Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup> nas propriedades reológicas, densidade e volume do filtrado.

#### 3.3 Preparação dos fluidos de perfuração

A preparação dos fluidos de perfuração nas duas etapas consistiu na ordem: polímero (CMC), água deionizada, sais e adensante (CaCO<sub>3</sub>) a temperatura ambiente. Este preparo foi realizado utilizando agitador mecânico da marca *Hamilton Beach* sob velocidade de rotação correspondente a 17000 rpm por um tempo de10 min a cada adição do material. A calcita foi o único material que teve tempo de rotação diferenciado por 15 min para garantir a homogeneização do fluido. As concentrações utilizadas da CMC e da Calcita foram de 1,50 lb/bbl e 30 % m/m.

Na primeira etapa os sais KCl, CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub> tiveram suas concentrações mássicas variadas em 0,0, 2,5 e 5,0 % m/m com triplicata para cada concentração do sal avaliado.

Na segunda etapa foi realizado um planejamento experimental fatorial de três níveis com três variáveis, ou seja, 3<sup>3</sup> com triplicata no ponto central para a estimativa do erro puro totalizando 30 fluidos. O procedimento para a formulação do planejamento fatorial foi obtido pelas variações das concentrações dos contaminantes salinos NaCl, NaBr e NaI iguais a 0,00%, 2,50 % e 5,00 % m/m da saturação desses respectivos sais. Esses valores foram considerados baseado nas considerações de trabalhos realizados em campo pela Petrobrás. A viscosidade

aparente, a viscosidade plástica, o limite de escoamento, a densidade e a temperatura foram escolhidas como variáveis de resposta.

Para o sal NaCl, as concentrações obtidas foram 0,00, 0,52 e 1,04 % m/m, para o sal NaBr as concentrações calculadas foram 0,00, 1,34 e 2,67 % m/m, e para o sal NaI as concentrações obtidas foram 0,00, 0,92 e 1,83 % m/m.

Os ensaios e as replicatas foram realizados de forma aleatória, evitando assim distorções estatísticas que comprometessem a qualidade dos resultados adquiridos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

A Tabela 3 exibe os níveis reais das variáveis independentes estudadas no planejamento fatorial 3<sup>3</sup> no processo de avaliação da dissolução dos sais contaminantes para o controle das propriedades reológicas, da densidade e da temperatura dos fluidos de perfuração. O planejamento foi realizado com base no software STATISTICA *for Windows* versão 7.0. Os efeitos principais e de interação foram analisados com um intervalo de 95 % de confiança.

Variáveis de entrada	-1	0	+1
NaCl	0,00	0,52	1,04
NaBr	0,00	1,34	2,67
NaI	0,00	0,92	1,83

**Tabela 3** Níveis reais das variáveis independentes para o planejamento fatorial 3<sup>3</sup> com triplicata no ponto central.

A Tabela 4 apresenta a matriz codificada do número total de fluidos do planejamento fatorial do tipo 3<sup>3</sup> com triplicata no ponto central.

Fluidos	Cl	Br <sup>-</sup>	I.
F1	-1	-1	-1
F2	-1	-1	0
F3	-1	-1	1
F4	-1	0	-1
F5	-1	0	0
F6	-1	0	1
F7	-1	1	-1
F8	-1	1	0
F9	-1	1	1
F10	0	-1	-1
F11	0	-1	0
F12	0	-1	1
F13	0	0	-1
<b>F14</b>	0	0	0
F15	0	0	1
F16	0	1	-1
F17	0	1	0
F18	0	1	1
F19	1	-1	-1
F20	1	-1	0
F21	1	-1	1
F22	1	0	-1
F23	1	0	0
F24	1	0	1
F25	1	1	-1
F26	1	1	0
F27	1	1	1
F28	0	0	0
F29	0	0	0
F30	0	0	0

**Tabela 4**. Matriz de planejamento experimental fatorial do tipo  $3^3$  com triplicata no ponto central.

## 3.4 Densidade

O teste para medição da densidade dos fluidos utilizados nos testes foi realizado com uma balança de lama (*mud balance*) modelo 140 da marca FANN. A densidade é aferida pelo preenchimento do recipiente até o transbordo dele. A balança de lama é apoiada em seu suporte, movendo a posição do contrapeso do equipamento até que o equilíbrio entre o contrapeso e o copo preenchido com material. A Figura 6 ilustra a balança de lama FANN.



Figura 6 -Balança de lama FANN. Fonte: FANN (2021).

## 3.5 Parâmetros reológicos

Para a determinação dos parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração, o viscosímetro FANN modelo 35 A, Figura 7, utilizado para esses ensaios apresenta um sistema de engrenagens com um cilindro externo denominado rotor, um cilindro interno denominado bob e um motor que controla a velocidade. Com a rotação do cilindro externo, é produzido um torque no cilindro interno, que tem seu movimento restringido por uma mola conectada a um ponteiro. Esse ponteiro indica a deformação angular gerada pelo cisalhamento transmitida ao "bob" pelo fluido.



Figura 7 - Viscosímetro FANN 35 A. Fonte: FANN (2021).

O procedimento inicial é estabelecido com a inserção do fluido no copo do viscosímetro até a sua marca. Em seguida coloca-se este copo em sua base, eleva-se a base até que o nível do fluido coincida com a marca no cilindro e fixa-se o parafuso na base e sustentação. O motor é ligado e a engrenagem é posicionada na posição mais baixa de 3 rpm e procedida a leitura do ângulo a L3. A velocidade do rotor é mudada para 6 rpm e feito a leitura L6, e assim,

sucessivamente para as velocidades 30 rpm (L30), 100 rpm (L100), 200 rpm (L200), 300 rpm (L300) e 600 rpm (L600).

Baseado nessas leituras pode-se calcular a Viscosidade aparente (VA), a Viscosidade Plástica (VP) e o Limite de escoamento (LE) citadas na Norma PETROBRAS N-2604(1998) e apresentadas nas Equações 13, 14 e 15. Além desses foram obtidos a tensão e taxa de cisalhamento para a construção das curvas de fluxo e viscosidade.

$VA = \frac{\theta_{600}}{2} \text{ (cP)}$	Equação 13
$VP = \theta_{600} - \theta_{600} \ (cP)$	Equação 14
$LE = \theta_{300} - VP (N/m^2)$	Equação 15

## 3.6 Experimento de Filtração na célula de HTHP

A unidade experimental consiste em uma célula de filtração HTHP (*High Temperature High Pressure*) OFITE 171-01-C, com capacidade de 500 mL, equipada com uma balança analítica e um cilindro de N<sub>2</sub>, conforme Figura 8.



**Figura 8** – Esquema da unidade experimental de filtração na célula de HTHP. Fonte: BORGES, (2019).

Inicialmente desloca-se as bases inferior e superior da célula de HTHP. Sob a base inferior coloca-se o papel de filtro, encaixa-se esta base na célula e depois veda-se a mesma. O fluido de perfuração é introduzido na célula e em seguida veda-se esta base superior. Esta célula é inserida no suporte utilizada como jaqueta de aquecimento e conectada a mangueira industrial já engatada no cilindro de nitrogênio( $N_2$ ). A balança analítica é posta na saída da célula. A válvula do cilindro é aberta gradativamente até a pressão desejada prosseguida da abertura da válvula superior da célula permitindo assim a pressurização do sistema. O volume de filtrado do fluido é coletado ao longo de 30 minutos. O sistema é então despressurizado com a abertura da válvula de alívio do cilindro de  $N_2$  e remove-se a célula do suporte.

## 3.7 Determinação dos cloretos totais por titulação potenciométrica

Os ensaios realizados para a quantificação dos cloretos totais por titulação potenciométrica consistiu inicialmente na configuração do software *Tiamo* com ajustes dos parâmetros velocidade de agitação, volume de titulante adicionados antes da percepção da viragem do ponto final, tempo de ensaio, número determinado de amostras para cálculo de erro relativo e desvio padrão etc. O titulador potenciométrico Metrohm 808 mais conhecido como "titrando", Figura 9, consiste na combinação de dispositivos e do eletrodo específico para proceder a determinação dos íons de interesse. Para o método de determinação dos cloretos totais ou outros haletos, utiliza-se o titulante solução de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, e o eletrodo íon seletivo iAg Titrode, número 6.0470.300



Figura 9 - Titulador potenciométrico Metrohm 808. Fonte: METROHM (2021)

Os íons cloreto reagem com os íons (Ag<sup>+</sup>) sendo precipitados na forma de cloreto de prata (AgCl). A detecção do ponto final de uma titulação potenciométrica pode ser feita por meio da identificação do ponto de inclinação máxima de um gráfico potencial (mV) x volume de titulante adicionado (ml), a partir de gráficos de primeira e de segunda derivada da curva de titulação ou mesmo pelo gráfico que relaciona o potencial da força eletromotriz (f.e.m) em

função do volume gasto de titulante. Estima-se visualmente o ponto de inflexão na parte mais vertical da curva e, assim, tem-se o volume do ponto final da titulação (SOUZA, 2015; SANTOS, 2015).

A repetibilidade do método é um dos parâmetros mais essenciais para validar um método analítico. Este identifica a concordância entre os resultados de sucessivas medidas de um mesmo método, realizadas sob as mesmas condições, instrumento, analista, procedimento e local, no menor intervalo de tempo possível sendo representada pela estimativa do Desvio Padrão (S) ou pelo coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo visto Equações 16 e 17, respectivamente (SANTOS, 2015).

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (Xi - X)2}}{n - 1}$$
 Equação 16  
$$CV = \frac{S \times 100}{X}$$
 Equação 17

## 4 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4.1 Efeito dos sais KCl, CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub> nas curvas de fluxo e viscosidade, nos parâmetros reológicos e na densidade

As Figuras enumeradas do 10 ao 15 são representadas pelas curvas de fluxo e de viscosidade mostram o efeito dos cátions K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> na propriedade reológica do fluido de perfuração base aquosa. A taxa de cisalhamento apresentada nestas curvas foi abrangida na faixa de 100 a 1030 s<sup>-1</sup>, uma vez que os valores obtidos da tensão de cisalhamento correspondentes as taxas de cisalhamento inferiores a 100 s<sup>-1</sup> apresentaram dispersão aleatória.

As Figuras 10 e 11 exibem respectivamente as curvas de fluxo e as curvas de viscosidade dos fluidos com KCl em concentrações mássicas iguais a 0,00, 2,5 e 5,0 % m/m.



Figura 10 - Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração base água com sal KCl nas concentrações percentuais de 0,0, 2,50 e 5,0 % m/m.



• 0,0 % m/m Sal • 2,5 % m/m KCl = 5,0 % m/m KCl

Figura 11 - Curvas de viscosidade dos fluidos de perfuração base água com sal KCl nas concentrações percentuais de 0,0, 2,50 e 5,0 % m/m.

Pela Figura 11, com a taxa de cisalhamento de 1021,1 s<sup>-1</sup>, nota-se que a tensão de cisalhamento é diminuída de 29,4 Pa a 11,1 Pa quando a concentração do K<sup>+</sup> é aumentada de 0% m/m a 2,50 % m/m. A tensão de cisalhamento é aumentada a 19,4 Pa quando a concentração do K<sup>+</sup> é aumentada a 5,00 % m/m. A presença desse íon no fluido promove tanto a diminuição da tensão de cisalhamento quanto a redução da viscosidade aparente do fluido conforme a Figura 12.

A ação viscosificante da CMC em fluidos argilosos deve-se à hidratação do polímero que, quando em solução aquosa, libera o íon Na<sup>+</sup> tornando-se aniônico e livre para hidratar-se. Assim, moléculas de água são adsorvidas às cadeias do polímero, que adquirem uma configuração alongada (Nóbrega, 2015).

O íon  $K^+$  presente na solução aquosa da carboximetilcelulose causa a quebra nas ligações de hidrogênio da estrutura molecular da CMC, minimizando a possibilidade de formação de agregados, e promovendo com isso uma mudança nas propriedades do solvente devido a posição de destaque do íon no meio exercendo cooperatividade negativa (Liberatore *et al.*, 2003).

O comportamento pseudoplástico observado nos fluidos estudados pode ser explicado pela mudança conformacional das cadeias da CMC com o aumento do gradiente da velocidade que tendem a se alinhas paralelamente à direção do fluxo e diminuindo a resistência ao escoamento. (Nascimento, 2013). Regiões onde o gradiente de velocidade é maior, ou seja, em condições das taxas de cisalhamento superiores a 844,0 s<sup>-1</sup>, há diminuição dos valores da viscosidade aparente em razão da ordenação das moléculas o que cauda a redução da perda de carga do escoamento, enquanto nas taxas de cisalhamento inferiores a 286,0 s<sup>-1</sup> onde há menores gradientes de velocidade, os valores da viscosidade aparente aumentam, e como consequência há um crescimento da taxa de carreamento das partículas (GABRIEL & SEQUEIRA, 2015).

Oliveira e colaboradores (2000) destacam que a pseudoplasticidade de um fluido pode ser justificada por diversos fatores, tais como: as características físicas das partículas, como sua área superficial, formato e dimensões; o tipo de interação entre as partículas (atração ou repulsão) do meio; a concentração, o peso molecular e a conformação de moléculas de dispersantes presentes no meio líquido.

As Figuras 12 e 13 mostram respectivamente as curvas de fluxo e as curvas de viscosidade dos fluidos com sal  $MgCl_2$  em concentrações mássicas iguais a 0,00, 2,5 e 5,0 % m/m.



Figura 12 - Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração base água com sal MgCl<sub>2</sub> nas concentrações percentuais de 0,0, 2,50 e 5,0 % m/m.



Figura 13 - Curvas de viscosidade dos fluidos de perfuração base água com sal MgCl<sub>2</sub> nas concentrações percentuais de 0,0, 2,50 e 5,0 % m/m.

Na Figura 12, com a taxa de cisalhamento de 1021,1 s<sup>-1</sup>, a tensão de cisalhamento é diminuída de 29,4 Pa a 12,6 Pa quando a concentração do Mg<sup>2+</sup> é aumentada de 0% m/m a 2,50 % m/m. A tensão de cisalhamento é aumentada a 18,2 Pa quando a concentração do Mg<sup>+2</sup> é aumentada a 5,00 % m/m. A presença desse íon no fluido promove tanto a diminuição da tensão de cisalhamento quanto a viscosidade aparente do fluido, visto na Figura 13.

As Figuras 14 e 15 ilustram respectivamente as curvas de fluxo e as curvas de viscosidade dos fluidos com sal  $CaCl_2$  em concentrações mássicas iguais a 0,00, 2,5 e 5,0 % m/m.



Figura 14- Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração base água com sal CaCl<sub>2</sub> nas concentrações percentuais de 0,0, 2,50 e 5,0 % m/m.



Figura 15- Curvas de viscosidade dos fluidos de perfuração base água com sal CaCl<sub>2</sub> nas concentrações percentuais de 0,0, 2,50 e 5,0 % m/m.

Na Figura 14, com a taxa de cisalhamento de 1021,1 s<sup>-1</sup>, a tensão de cisalhamento é diminuída de 29,4 Pa a 14,3 Pa quando a concentração do  $Ca^{2+}$  é aumentada de 0% m/m a 2,50 % m/m. A tensão de cisalhamento é aumentada a 17,9 Pa quando a concentração do  $Ca^{+2}$  é aumentada a 5,00 % m/m. A presença desse íon no fluido promove tanto a diminuição da tensão de cisalhamento quanto a da viscosidade aparente do fluido, visto na Figura 15.

Comparado com o cátion monovalente Na<sup>+</sup>, os cátions divalentes (Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>) tem efeitos mais pronunciado nas propriedades reológicas da solução, que é representada pelo decréscimo da tensão de cisalhamento da solução. Isto se deve ao grupo polar das moléculas em solução entrarem em contato com os cátions de maior valência.

O incremento do sal aumenta a polaridade no meio aquoso o que resulta em um aumento do caráter hidrofóbico das cadeias poliméricas. A elevação do caráter hidrofóbico promove uma maior afinidade entre as cadeias poliméricas, dessa forma, passam a interagir mais uma com as outras por conta da redução das interações repulsivas e consequentemente causando diminuição do volume hidrodinâmico do fluido (LIU *et al*, 2010).

Os íons  $Mg^{2+}$  e Ca<sup>2</sup> quebra as ligações de hidrogênio entre a CMC e o sólido calcita, causando a dissociação da carboxila da CMC para formar ligações complexas, que não somente blinda a interação de repulsão entre as cargas negativas na carboxila como também reduz a densidade das cargas em torno da cadeia alongada com os cátions. A conformação da CMC

então encolhe, e a viscosidade da solução é consequentemente reduzida (Hassiba e Armani, 2013).

Um estudo mais detalhado dos parâmetros reológicos, da densidade e do modelo matemático são abordados ao longo deste trabalho, mostrando diferenças mais efetiva e menos efetiva desses íons frente ao aumento de suas respectivas concentrações nas repostas de análise.

Todos os fluidos em estudo apresentam comportamento de fluidos não newtonianos, razão pelo qual suas viscosidades não são constantes (MACHADO, 2002).

Considerando o fato destes fluidos apresentarem tensão inicial para começar a escoar, além da relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não linear, o modelo de Herschel Bulkley foi utilizado para estimar os parâmetros tensão de corte inicial ( $\tau_0$ ), índice de consistência (k) e índice de fluxo (n) de cada fluido na sua respectiva concentração de sal, e calculados posteriormente a média da triplicata dos mesmos com o desvio padrão associado. Essa estimação foi feita no comando SOLVER pelo EXCEL encontrando a combinação dos parâmetros do modelo que resultariam num menor erro entre a tensão de cisalhamento experimental e a tensão de cisalhamento predita do modelo, e na menor soma do erro quadrado. Esses valores são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5**. Valores dos parâmetros ajustados da tensão de corte inicial ( $\tau_0$ ), do índice de consistência (k) e do índice de fluxo (n) pelo modelo Herschel Bulkley dos fluidos com KCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> nas concentrações percentuais mássicas de 0,0, 2,5 e 5,0 % m/m.

% m/m sal	$ au_0 \pm 0,01  ext{(Pa)}$	k ± 0,01 (Pa.s)	n ± 0,01	R <sup>2</sup>
0	0,84	0,66	0,57	0,998
2,5 KCl	0,01	0,13	0,74	0,967
5,0 KCl	0,92	0,33	0,54	0,988
2,5 MgCl <sub>2</sub>	0,82	0,49	0,43	0,963
5,0 MgCl <sub>2</sub>	0,89	0,31	0,54	0,994
2,5 CaCl <sub>2</sub>	0,84	0,36	0,67	0,966
5,0 CaCl <sub>2</sub>	0,81	0,21	0,61	0,980

O modelo estudado para estes fluidos com concentrações percentuais mássicas dos sais KCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> em 0,0, 2,5 e 5,0 % m/m apresentou boa correlação com os dados obtidos. Esse fato é atribuído ao valor obtido do coeficiente linear de determinação ( $\mathbb{R}^2$ ) ser próximo de 1,0.

Os valores do índice de comportamento de fluxo (n) entre 0,43 e 0,74 evidenciam o afastamento do comportamento dos fluidos newtonianos, que de fato exprimem concordância com relatos na literatura.

A presença do cátion K<sup>+</sup> na concentração de 2,5 % m/m mostra alteração significativa na redução da tensão do corte inicial de escoamento do fluido de 0,84 Pa a 0,01 Pa. O aumento de 2,5 % m/m a 5,0 % m/m desse íon K<sup>+</sup> ocasiona um aumento significativo da tensão do corte inicial a 0,92 Pa. Os íons bivalentes mesmo com o aumento de suas concentrações exercem baixa influência na tensão do corte inicial de escoamento frente ao fluido isento de sal.

Quanto ao índice de consistência do fluido (k) podemos notar decréscimo de seus valores para os cátions  $K^+$  e Ca<sup>2+</sup>, e aumento de seus valores associado ao cátion Mg<sup>2+</sup> perante o aumento de suas respectivas concentrações de 2,5 % m/m a 5,0 % m/m. O que vale inferir que o fluido com o cátion Mg<sup>2+</sup> apresenta uma maior propensão a resistência ao escoamento.

Esses fenômenos podem ser justificados pela diferença no raio iônico dos cátions abordados. Os raios iônicos  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , por serem bivalentes apresentam menores raio iônico frente ao íon K<sup>+</sup>, com isso as interações repulsivas minimizadas tem maiores efeitos nas cadeias poliméricas afetando tanto a tensão de corte inicial de escoamento quanto o índice de fluxo. quando submetidos a uma taxa de cisalhamento. Em termos de comparação, embora os íons  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  apresentem mesmo número de elétrons na camada de valência, o íon  $Mg^{2+}$  tem uma camada a menos e, assim, tem menor raio atômico o que reflete no maior índice de consistência do fluxo.

Esse comportamento reológico é importante para o fluido de perfuração, visto que com o aumento da velocidade de escoamento do fluido dentro da coluna de perfuração, tem-se um aumento da taxa de cisalhamento, e consequentemente uma diminuição da viscosidade deste fluido, pois dentro da coluna necessita-se de uma certa facilidade do fluido escoar. Quando o fluido de perfuração atinge a formação, na região situada na ponta da broca, ocorre uma redução brusca de velocidade e, portanto, da taxa de cisalhamento, levando a um aumento da viscosidade do fluido, que por sua vez atende a exigência de transpor os cascalhos até a superfície, liberados pela broca durante a perfuração (VALE *et al*, 2017).

Os parâmetros das propriedades reológicas (VA, VP e LE), e da densidade ( $\rho$ )desses fluidos foram calculados seguindo a Norma N-2604. Os valores apresentados na Tabela 6 representam a média da triplicata e o desvio padrão associado.

12
43

% m/m sal	VA ± 0,1 (cP)	VP ± 0,1 (cP)	$LE \pm 0,1$ $(N/m^2)$	$\begin{array}{c} \rho \pm 0{,}01 \\ (g/cm^3) \end{array}$
0	28,8	17,3	23,3	1,10
2,5 KCl	18,3	15,0	7,7	1,10
5,0 KCl	18,7	14,7	8,7	1,10
2,5 MgCl <sub>2</sub>	19,3	14,0	10,7	1,06
5,0 MgCl <sub>2</sub>	17,8	13,3	9,3	1,06
2,5 CaCl <sub>2</sub>	20,7	13,3	15,0	1,07
5,0 CaCl <sub>2</sub>	17,5	14,7	6,3	1,07

**Tabela 6**. Valores dos parâmetros VA, VP, LE e ρ obtidos dos fluidos base água com KCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> variando nas concentrações 0,0, 2,5 e 5,0 % m/m.

Os valores obtidos da VA, VP, LE e p na Tabela 6 mostram que a presença do sal no fluido base água promove alterações significativas nessas propriedades de resposta. Vale ressaltar que os valores fora das condições mínimas exigidas pela norma N 2604 acarretam no desempenho do fluido de perfuração. De uma forma geral, os valores obtidos dessas propriedades estão dentro dos valores exigida para a caracterização do mesmo.

Analisando a VA dos fluidos na presença do sal podemos notar que o valor máximo obtido em 20,7 cP é encontrado no sal CaCl<sub>2</sub> com concentração mássica 2,5 % m/m. Já o valor mínimo com valor de 17,8 cP é encontrado no sal MgCl<sub>2</sub> com concentração mássica 5,0 % m/m.

O aumento da concentração mássica dos sais CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub> de 2,5 a 5,0 % m/m promove uma redução aproximada em 11% da VA, enquanto o sal MgCl<sub>2</sub> tem redução aproximada de 5%. Já para o sal KCl, o aumento de sua concentração acarreta num aumento aproximado de 2 %. Isso mostra que os íons bivalentes interferem mais fortemente na redução da VA com destaque para o sal CaCl<sub>2</sub>

Analisando a VP dos fluidos na presença do sal podemos observar que o valor máximo obtido em 15,0 cP é localizado no sal KCl com concentração mássica de 2,5 % m/m, enquanto o valor mínimo é encontrado nos sais MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> nas respectivas concentrações mássicas de 5,0 % e 2,5 % m/m.

O aumento da concentração dos sais KCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> promovem reduções aproximadas de 2 % para o KCl, 5% para o MgCl<sub>2</sub> e aumento aproximado de 11 % CaCl<sub>2</sub> na VP. A maior resistência interna do fluido ao escoamento tem maior significância no sal MgCl<sub>2</sub> devido ao maior aumento reducional no valor da VP.

No Limite de escoamento, o aumento da concentração dos sais provoca um aumento de 13% no valor obtido para o sal KCl, e um aumento reducional aproximados de 6% para o sal MgCl<sub>2</sub> e 14 % para o CaCl<sub>2</sub>

Na densidade é possível notar que o sal KCl não provocou alteração nesta propriedade, nem mesmo com o aumento de sua concentração. Já a presença dos sais MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> promoveram mudança significativa nesta resposta atribuído a diminuição de seus respectivos valores. O aumento da concentração dos mesmos acarretou numa redução aproximadas de 4 % e 3%, respectivamente.

# 4.2 Efeito dos ânions Cloreto (Cl<sup>-</sup>), Brometo (Br<sup>-</sup>) e Iodeto (I<sup>-</sup>) nos parâmetros reológicos, densidade, temperatura e volume de filtrado.

A Tabela 7 apresenta os valores das variáveis VA, VP, LE, VF, ρ e Temperatura (T) dos 30 fluidos obtidos do planejamento experimental 3<sup>3</sup> com triplicata no ponto central. As variáveis das propriedades reológicas (VA, VP e LE), e a densidade foram obtidas conforme a especificação da norma N-2604. A filtração foi realizada numa célula de HTHP com pressão de 300 psi, em condição estática no tempo de 30 min.

**Tabela 7.** Valores das variáveis VA, VP, LE,  $\rho$  e T com suas respectivas incertezas de medição dos 30 fluidos obtidos do planejamento experimental 3<sup>3</sup> com triplicata no ponto central.

Fluidos	VA	<b>VP</b> ± 0,3	LE	VF	ρ	T ± 0,1
	( <b>cP</b> )	( <b>cP</b> )	(N/m <sup>2</sup> )	(mL)	$(g/cm^3)$	(°C)
F1	29,0	17,0	24,0	23,8	1,10	27,4
F2	23,0	16,0	14,0	22,1	1,08	26,0
F3	21,5	14,0	15,0	20,8	1,10	26,2
F4	20,5	13,0	15,0	20,6	1,05	26,6
F5	20,0	14,0	12,0	25,9	1,12	26,0
F6	21,5	15,0	13,0	21,5	1,08	26,1
F7	22,0	14,0	16,0	22,1	1,08	26,9
F8	19,5	13,0	14,0	22,7	1,14	26,0
F9	21,0	14,0	11,0	27,4	1,08	26,1
F10	19,5	14,0	14,0	23,6	1,13	27,6
F11	19,5	14,0	11,0	26,8	1,08	26,3
F12	18,5	14,0	11,0	25,1	1,04	26,1
F13	19,0	13,0	11,0	25,6	1,03	25,9
F14	20,5	14,0	13,0	23,1	1,11	27,0
F15	20,0	13,0	14,0	23,7	1,07	26,1
F16	20,0	14,0	12,0	26,5	1,07	26,3
F17	19,5	13,0	13,0	24,8	1,08	26,6
F18	20,0	14,0	12,0	18,4	1,07	26,1
F19	19,5	13,0	13,0	27,6	1,13	27,0
F20	20,5	14,0	13,0	23,8	1,05	26,5
F21	22,0	15,0	14,0	19,1	1,06	26,2
F22	20,0	15,0	10,0	23,1	1,05	26,8
F23	18,0	12,0	12,0	24,8	1,06	26,3
F24	18,0	13,0	10,0	18,2	1,05	26,2

F25	18,5	12,0	13,0	20,1	1,06	26,4
F26	21,5	15,0	13,0	23,2	1,14	26,1
F27	18,5	14,0	9,0	21,0	1,14	27,1
F28	21,0	15,0	12,0	23,7	1,12	26,1
F29	20,0	16,0	8,0	22,1	1,11	26,8
F30	17,5	15,0	10,0	22,4	1,11	27,1

Analisando a Tabela acima é possível observar que os valores adquiridos das propriedades reológicas e da densidade desses fluidos atenderam as condições exigidas pela norma N-2604 Petrobras, 1998.

A temperatura, a pressão, a taxa de cisalhamento são alguns dos fatores que podem influenciar nas propriedades reológicas (MACHADO, 2002).

Os valores do volume de filtrado desta Tabela 7 apresentaram valores registrados entre 18,2 mL a 27,6 mL. Esse valor mínimo foi encontrado no fluido F24, enquanto o valor máximo foi registrado no fluido F19. Quanto a composição desses fluidos F24 e F19 é possível notar que há uma mesma concentração de íons cloretos em solução aquosa, valor igual a 1,04% m/m, desta forma pode-se inferir que essas regiões onde são encontrados os valores de máximo e mínimo são afetados pela variação da concentração dos sais NaBr e NaI. Para uma melhor visualização desse efeito, é realizado a análise de superfície de resposta.

Altos valores do volume de filtrado indicam a perda do fluido para a formação geológica podendo resultar em graves problemas, como a perda de circulação (MOURA, 2016). Nóbrega (2015) cita que o alto volume de filtrado pode ser justificado pela limitação da adsorção do polímero CMC na superfície da calcita em razão da granulometria e da sua menor área específica.

Segundo Toralles *et al.*, 2006 a temperatura é uma das condições termodinâmicas que afeta o comportamento reológico do fluido, mostrando uma forte relação da influência deste parâmetro com a viscosidade aparente. Na Tabela acima é possível notar que o máximo de temperatura registrado com valor de 27,1°C no fluido F10 está associado com os mínimos valores obtidos da viscosidade aparente e do limite de escoamento. Já o mínimo da temperatura registrado de 25,9 °C no fluido F13 está associado com o mínimo do valor obtido do fluido igual a 1,03 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.3 Análise de Significância estatística para as variáveis independentes

As Tabelas 8, 9, 10 e 11 apresentam os valores da estimativa dos efeitos para todos os fatores da equação do modelo de ajuste. Segundo Santana (2012), com exceção do valor da média, o ajuste do fator de um nível mínimo para um nível máximo provoca um efeito que pode ser negativo ou positivo e de intensidade igual ao valor dos efeitos estimados. Quando positivo mostra que, ao passar do nível mínimo para o nível máximo da variável, a resposta aumenta e quando negativo, dá-se o contrário.

Fatores	Efeitos	Desvio padrão	Р
Média	20,39047	0,293786	0,000007
(1) NaCl (L)	-2,39288	0,732831	0,046945
NaCl (Q)	-1,25299	0,611564	0,132914
(2) NaBr (L)	-1,39041	0,732830	0,154039
NaBr (Q)	-1,08179	0,611565	0,175062
(3) NaI (L)	-0,77882	0,732829	0,365858
NaI (Q)	-0,33173	0,611565	0,625230
1L by 2L	1,25000	0,897527	0,257975
1Q by 2L	0,28933	0,777283	0,734463
1Q by 2L	1,54167	0,777282	0,141588
1Q by 2Q	0,93461	0,623213	0,230664
1L by 3L	1,33333	0,897527	0,234078
1L by 3Q	1,16302	0,777285	0,231483
1Q by 3L	0,58333	0,777282	0,507465
1Q by 3Q	0,37341	0,623215	0,591293
2L by 3L	0,83333	0,897527	0,421646
2L by 3Q	0,41439	0,777285	0,630914
2 Q by 3L	0,58177	0,777283	0,508513
2Q by 3Q	-0,12737	0,623217	0,851140

**Tabela 8**. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos da viscosidade aparente.

Fatores	Efeitos	Desvio padrão	Р
Média	14,00442	0,154304	0,000003
(1) NaCl (L)	-0,77973	0,384902	0,135895
NaCl (Q)	-0,15513	0,321209	0,662179
(2) NaBr (L)	-0,88980	0,384901	0,103863
NaBr (Q)	-0,31961	0,321210	0,393066
(3) NaI (L)	0,11049	0,384901	0,792757
NaI (Q)	0,17837	0,321210	0,617400
1L by 2L	0,83333	0,384901	0,175260
1Q by 2L	0,08177	0,321210	0,854055
1Q by 2L	0,41667	0,471405	0,382563
1Q by 2Q	0,39208	0,408249	0,316997
1L by 3L	0,50000	0,408248	0,366672
1L by 3Q	0,08197	0,327328	0,853714
1Q by 3L	-0,08333	0,408248	0,851320
1Q by 3Q	0,39308	0,327329	0,315965
2L by 3L	0,5000	0,471405	1,06066
2L by 3Q	-0,08470	0,408250	0,848928
2 Q by 3L	-0,08427	0,408249	0,849680
2Q by 3Q	0,14324	0,327330	0,691258

**Tabela 9**. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos

 da viscosidade plástica.

Fatores	Efeitos	Desvio padrão	Р
Média	12,93160	0,419042	0,000075
(1) NaCl (L)	-3,00540	1,045275	0,063777
NaCl (Q)	-1,38581	0,872307	0,210344
(2) NaBr (L)	-1,77838	1,045274	0,187432
NaBr (Q)	-1,54763	0,872308	0,174134
(3) NaI (L)	-2,11153	1,045273	0,136647
NaI (Q)	-0,71081	0,872309	0,474830
1L by 2L	1,16667	1,280191	0,429318
1Q by 2L	0,24782	1,108680	0,837485
1Q by 2L	1,58333	1,108678	0,248562
1Q by 2Q	0,80061	0,888922	0,434156
1L by 3L	2,16667	1,280191	0,189136
1L by 3Q	1,74408	1,108683	0,213750
1Q by 3L	1,58333	1,108678	0,248562
1Q by 3Q	-0,20075	0,888925	0,835837
2L by 3L	0,33333	1,280191	0,8111421
2L by 3Q	1,83242	1,108683	0,196943
2 Q by 3L	1,83271	1,108680	0,196890
2Q by 3Q	-0,07987	0,888927	0,934070

 Tabela 10. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos do limite de escoamento.

Fatores	Efeitos	Desvio padrão	Р
Média	23,06495	0,135730	0,00000
(1) NaCl (L)	-0,65947	0,338571	0,146590
NaCl (Q)	1,22373	0,282546	0,022700
(2) NaBr (L)	-0,72468	0,338571	0,121806
NaBr (Q)	-0,62723	0,282546	0,113052
(3) NaI (L)	-1,97946	0,338570	0,009973
NaI (Q)	1,16012	0,282546	0,026151
1L by 2L	-1,95000	0,414662	0,018193
1Q by 2L	0,02865	0,359109	0,941432
1Q by 2L	-0,90833	0,359108	0,085468
1Q by 2Q	-0,25366	0,287927	0,443201
1L by 3L	-2,61667	0,414662	0,008042
1L by 3Q	0,78215	0,359109	0,117567
1Q by 3L	-0,64167	0,359108	0,171934
1Q by 3Q	-0,72860	0,287928	0,085386
2L by 3L	1,35000	0,414662	0,047286
2L by 3Q	0,03798	0,359109	0,922450
2 Q by 3L	0,00581	0,359109	0,988117
2Q by 3Q	0,31955	0,287929	0,348037

 Tabela 11. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos do volume de filtrado.

De acordo com a Tabela 8, observa-se que a variável NaCl na forma linear designado por NaCl(L), exerce o efeito negativo (-2,39) de maior relevância dentre as variáveis estudadas, sobre a viscosidade aparente. Ou seja, esse valor indica uma forte influência sobre a resposta experimental indicativa da viscosidade do fluido na determinada taxa de cisalhamento avaliada.

Conforme a análise da Tabela 9 referente as Estimativas dos efeitos principais e suas interações para os resultados obtidos da viscosidade plástica nenhuma das variáveis estudadas exercem efeitos significativo sobre a resposta de estudo. Na Tabela 10, a variável NaCl na forma linear exerce efeito negativo (-3,00) de maior importância dentre as variáveis de estudo sobre o limite de escoamento. Já na Tabela 11, a variável NaI (Q) desempenha efeito negativo (-1,97) de maior destaque sobre o volume de filtrado.

## 4.4 Análise do Diagrama de Pareto

O diagrama de Pareto é uma das formas de se avaliar visualmente a influências dos fatores estudados na resposta. A magnitude dos efeitos é representada pelas colunas enquanto a linha transversal às colunas representa a magnitude dos efeitos com significado estatístico para p=0,05, ou seja, os fatores que estão estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. Os valores à direita de p de 0,05 são de elevada significância estatística, já os valores à esquerda do valor de p de 0,05 não possuem significância estatística (SANTANA, 2012).

As Figuras 16 a 19, apresentam o diagrama de Pareto, obtido pela análise estatística das propriedades reológicas (VA, VP e LE), e VF a partir das variáveis estudadas, NaCl(1), NaBr(2) e NaI(3).



**Figura 16**- Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis para a viscosidade aparente, segundo planejamento fatorial 3<sup>3</sup> com triplicata no ponto central. Fonte: Próprio autor (2022).

Analisando o diagrama de Pareto da Figura 16, é possível notar que a variável NaCl na forma linear, a variável NaBr nas formas linear e quadrática, e a variável NaI na forma linear são estatisticamente significativos (p<0,05) com efeitos negativos na viscosidade aparente. Além dessas, as interações 1Lby 2L, 1Lby3Q, 1Lby3L, 1Qby2Q, 1Qby2L, 2Lby3Q codificadas

a NaCl(L) por NaBr(L), NaCl(L) por NaI (Q), NaCl(L) por NaI(Q), NaCl(Q) por NaBr(Q), NaCl(Q) por NaBr(L), NaBr(L) por NaI(Q) também são estatisticamente significativos, porém essas exercem efeito positivo na viscosidade aparente, o que de fato mostra concordância com o item 4.3.



**Figura 17**- Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis para a viscosidade plástica, segundo planejamento fatorial 3<sup>3</sup> com triplicata no ponto central. Fonte: Próprio autor (2022).

Conforme o diagrama de Pareto da Figura 17 nota-se que dentre as variáveis e seus efeitos de interações não exercem influência estatisticamente significativa no limite de escoamento. Isso mostra que para a condição de estudo, a resistência interna exercida por essas variáveis e suas interações não afeta o escoamento do fluido.



**Figura 18**- Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis para o limite de escoamento, segundo planejamento fatorial 3<sup>3</sup> com triplicata no ponto central. Fonte: Próprio autor (2022).

Pela Figura 18, podemos visualizar que o diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis NaCl, NaBr, NaI e suas interações têm influência estatisticamente significativa (p<0,05) somente na variável NaCl na forma linear com efeito negativo no limite de escoamento. Desta forma, pode-se inferir que essa variável contribuirá na força mínima necessária ao escoamento do fluido.



**Figura 19**- Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis para o volume de filtrado, segundo planejamento fatorial 3<sup>3</sup> com triplicata no ponto central. Fonte: Próprio autor (2022).

Avaliando o diagrama de Pareto da Figura 19, é possível notar que as variáveis NaI na forma linear e NaCl na forma quadrática tem influência estatisticamente significativa (p<0,05) com efeitos negativo e positivo respectivamente, no volume de filtrado. As interações das variáveis 1Lby 3L e 1Lby 2L codificadas a NaCl(L)porNaI(L), NaCl(L) por NaBr(L) também são estatisticamente significativas contribuindo negativamente no volume de filtrado.

Para simplificação do modelo são apresentadas as equações 18, 19 e 20 das variáveis codificadas que tiveram significância estatística no ajuste da resposta da viscosidade aparente (VA), do limite de escoamento (LE) e do volume de filtrado (VF). A equação da viscosidade plástica (VP) não foi mostrada pois as variáveis e suas interações não tiveram significância estatística.

$$VA (cP) = 20,724_{\pm 0,0945} + 2,22652_{\pm 0,2357} (NaCl) - 1,7789_{\pm 0,2357} (NaBr) - 1,1646_{\pm 0,1967} (NaBr)^2 + 1,5000_{\pm 0,2887} (NaCl). (NaBr) + 1,1630_{\pm 0,2500} (NaCl) * (NaI)^2 + 1,3333_{\pm 0,2887} (NaCl). (NaI) + 0,8729_{\pm 0,2005} (NaCl)^2 * (NaBr)^2 + 1,0833_{\pm 0,2500} (NaCl)^2 (NaCl)^2 * (NaBr) - 0,8359_{\pm 0,1967} (NaCl)^2 - 0,8897_{\pm 0,2357} (NaI) + 0,8315_{\pm 0,2500} (NaBr). (NaI)^2 Equação 18$$

$$LE (N/m^2) = 7,5529_{\pm 0,4629} - 5,4470_{\pm 1,1547} (NaCl) Equação 19$$

$$VF (ml) = 23,1929_{\pm 1,2409} - 2,8333_{\pm 0,5527} (NaCl). (NaI) - 2,1129_{\pm 0,4513} (NaI) - 2,1667_{\pm 0,5528} (NaCl). (NaBr) + 1,2409_{\pm 0,3766} (NaCl)^2 Equação 20$$

## 4.5 Análise da Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta corresponde a uma técnica de otimização do planejamento fatorial e possui duas etapas diferenciadas: modelagem, onde os ajustes de modelo simples são feitos em função das respostas (GONÇALVES, 2018).

Nesse sentido, otimizar significa encontrar um dos níveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores (SANTANA, 2012)

A elaboração da superfície de resposta é resultante das etapas, tais como a realização de experimentos adequados que levam a uma resposta confiável, desenvolvimento do modelo matemático para as respostas, determinação de parâmetros experimentais que reproduzam um

valor máximo ou mínimo de reposta e, representação dos efeitos das variáveis do planejamento (SILVA, 2012)

A fim de avaliar a influência das concentrações das variáveis NaCl, NaBr e NaI nas propriedades reológicas e no volume de filtrados do fluido de perfuração estudados, esta análise foi feita seguindo o planejamento experimental fatorial 3<sup>3</sup> com tréplica no ponto central, utilizando o software *Statistica 7.0*.

As Figuras 20 ao 31 representam a superfície de resposta (a) e a superfície bidimensional (b) para a VA, VP, LE e VF em função da variação das concentrações mássicas percentuais do NaBr e NaI, e com a concentração do NaCl fixadas em 0,00% m/m, 0,52 % m/m e 1,04 % m/m.



**(b)** 

**Figura 20 -** Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VA em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,00 % m/m NaCl.

Analisando as Figuras 20 a e 20 b, é possível notar a região máxima cujo valor de VA superior a 26,0 cP na faixa de concentração mássica de 0,00 a 0,20 % m/m de ambas as variáveis NaI e do NaBr representando a variação da faixa de intervalo da concentração mássica em 0,20 % m/m. A região mínima, VA inferior a 20,0 cP, é encontrada na faixa de concentração mássica 0,5 a 1,8 % m/m para a variável NaI representando uma variação da faixa de intervalo de 1,3 % m/m e 0,9 a 2,8 % m/m para a variável NaBr indicando uma variação da faixa de intervalo das concentrações em 1,9 % m/m.



**Figura 21 -** Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VA em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,52 % m/m NaCl

De acordo com as Figuras 21 a e 21 b, observa-se que a região máxima com valor de VA superior a 20,0 cP abrange a faixa de concentração mássica do NaI em 0,4 a 2,0 % m/m representando uma variação da faixa desse intervalo de 1,6 % m/m, e na variável NaBr essa região é compreendida na concentração mássica de 1,1 a 2,8 % m/m indicando uma variação da faixa de intervalo de 1,5 % m/m.

A presença do sal mostra alterações nas regiões de máximo e mínimo obtido da VA. Na região de máximo para a variável NaI a concentração mínima antes observada em 0,00 % m/m passa a ser notada em 0,40 % m/m, e a variação da faixa de concentração aumenta de 0,20 a 1,60 % m/m representando um aumento dessa faixa de 1,40 % m/m. Já para a variável NaBr, a concentração mínima antes notada em 0,00 passa a ser observada em 1,20 % m/m, e a variação da faixa de concentração aumenta de 0,20 a 1,60 % m/m indicando um aumento da faixa de concentração de 1,40 % m/m.

Na região de mínima, a variável NaI tem a concentração inicial aumentada de 0,50 a 1,00 % m/m, e a variação da faixa de intervalo de 1,40 para 1,00 % m/m representando um decréscimo de 0,04 % m/m. Já na variável NaBr há um decréscimo inicial da concentração mínima que antes foi observado em 0,90 % m/m e agora em 0,00 % /m, além da variação da faixa de concentração de 1,90 para 0,20 % m/m representando um decréscimo de 1,70 % m/m.





**Figura 22** - Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VA em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 1,04 % m/m NaCl

As Figuras 22 a e 22 b mostram que a região máxima com valor de VA superior a 21,0 cP é notada em duas áreas. A primeira é encontrada em baixas concentrações das variáveis NaI e NaBr com variação da faixa de concentração de 0,00 a 1,80 % m/m do NaI e 0,00 a 0,03% da variável NaBr representando uma variação de intervalo da faixa de concentração de 1,8 % m/m e 0,30% m/m, respectivamente. A segunda área é vista na região que compreende a faixa de concentração 0,40 a 1,60 % m/m do NaI e 2,60 a 2,80 % m/m do NaBr, indicando variação da faixa de intervalo dessas concentrações em 1,20 % m/m e 0,20% m/m. Já a região mínima com valor de VA inferior a 18,0 cP é notada na faixa de concentração de 0,00 a 0,10 % m/m da

variável NaI e para a variável NaBr na faixa de concentração de 1,50 a 2,00 % m/m representando respectivamente variação na faixa de intervalo dessas concentrações de 0,10 % m/m e 0,50 % m/m.

O aumento da concentração do NaCl de 0,52 a 1,04% m/m promove alterações na faixa de concentração das variáveis NaI e NaBr. Na região máxima considerando a segunda área do caso anterior é possível notar uma diminuição desta área. Para a variável NaI a faixa de intervalo da concentração antes de 1,60 % m/m passa a 1,20 % m/m indicando um decréscimo de 0,40 % m/m. Já na variável NaBr a concentração mínima aumenta de 1,10 a 2,60 % m/m e a faixa de intervalo da concentração de 1,70 é diminuída a 0,20 % m/m, o que representa um decréscimo de 1,50 % m/m.

A região mínima mostra que há uma diminuição da concentração mínima da variável NaI de 1,00 a 0,00 % m/m e a variação da faixa de concentração decresce de 1,00 a 0,10 % m/m, indicando decréscimo de 0,90% da faixa de intervalo das concentrações. Enquanto a variável NaBr a concentração mínima aumenta de 0,00 a 1,50 % m/m, e a variação da faixa de concentração aumenta de 0,20 a 0,50 % m/m representando assim um aumento de 0,30% m/m


**(b)** 

**Figura 23** - Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VP em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,00 % m/m NaCl

Analisando as Figuras 23 a e 23 b é possível notar a região máxima com valor de VP superior a 15,0 cP na faixa de concentração 0,40 a 1,70 % m/m para a variável NaI e 0,00 a 0,20 % m/m para a variável NaBr, representando variação na faixa de intervalo da concentração de 1,30 % e 0,20 % m/m. Já a região mínima com valor de VP inferior a 14,0 cP é notada em duas áreas diferentes da faixa de concentração da variável NaI sob a mesma concentração da faixa de concentração da variação da faixa de concentração da 0,80 % m/m. A primeira área da região mínima é observada em baixas concentrações do NaI,

com a faixa de intervalo de 0,00 a 0,20 % m/m, e a segunda área da região mínima é observada em altas concentração do NaI com a faixa de intervalo de 2,60 a 2,80 % m/m.



**Figura 24 -** Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VP em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,52 % m/m NaCl

As Figuras 24 a e 24 b mostram que a região máxima com valor de VP superior a 14,5 cP é notada na faixa de concentração de 0,50 a 1,10 % m/m da variável NaI e 0,10 a 1,60 % m/m da variável NaBr representando uma variação da faixa de intervalo de 0,60 % m/m e 1,50 % m/m, respectivamente. Já a região mínima é compreendida na faixa de intervalo de 0,00 a 0,10 % m/m da variável NaI e 2,70 a 2,80 % m/m da variável NaBr, representando e variação na faixa de intervalo das concentrações de 0,10 % m/m em ambas as variáveis.

62

A presença do sal reflete nas mudanças dessas regiões de mínimo e máximo da VP. É possível notar na região máxima um aumento da concentração mínima de 0,40 a 0,50 % m/m e variação da faixa de intervalo de 1,30 para 0,60 % m/m para a variável NaI indicando uma redução desta faixa de0,70 % m/m. Na variável NaBr há um aumento da concentração mínima de 0,00 a 0,10 % m/m e variação na faixa de intervalo de 0,20 a 1,50 % m/m representando um aumento de 1,30 % m/m.

Na região mínima considerando a área de baixas concentrações da variável NaI do caso anterior é possível observar que a presença do sal promove uma diminuição da variação da faixa de intervalo de 0,20 a 0,10 % m/m para NaI representando um decréscimo de 0,10 % m/m e, sobretudo, sem alteração da concentração mínima. Na variável NaBr há um aumento da concentração mínima de 0,00 a 2,70 % m/m e variação na faixa de intervalo de 0,80 para 0,10 % m/m, o que representa um decréscimo de 0,70 % m/m.



**(b)** 

**Figura 25 -** Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para a VP em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 1,04 % m/m NaCl

Avaliando as Figuras 25 a e 25 b é possível observar a região máxima cujo valor de VP superior a 14,5 cP na faixa de concentração de 1,70 a 2,00 % m/m para a variável NaI, e 2,50 a 2,80 % m/m para a variável NaBr representando variações de intervalo na faixa das concentrações de 0,30 % m/m em ambas as variáveis. A região mínima com valor inferior a 13,0 cP é notada na faixa de concentração de 0,00 a 0,20 % m/m da variável NaI e 1,30 a 2,30 % m/m da variável NaBr indicando variação da faixa de intervalo dessas concentrações em 0,20 % m/m e 1,00 % m/m, respectivamente.

O aumento da concentração de 0,52 % m/m a 1,04 % m/m da variável NaCl na região máxima promoveu aumento da concentração mínima de 0,50 a 1,70 % m/m do NaI e diminuição da variação da faixa de concentração de 0,60 a 0,30 % m/m. Já na variável NaBr houve um aumento da concentração mínima de 0,10 a 2,50 % m/m com decréscimo da variação da faixa de concentração de 1,50 a 0,30 % m/m.

A região mínima não causou alteração na concentração mínima da variável NaI, porém promoveu um aumento de 0,10 a 0,20 % m/m da variação da faixa de intervalo das concentrações. Já na variável NaBr houve um decréscimo da concentração mínima de 2,70 a 1,30 % m/m e aumento da variação da faixa de concentração de 0,10 a 1,00 % m/m.





**Figura 26 -** Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o LE em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,00 % m/m NaCl

Analisando as Figuras 26 a e 26 b é possível observar região máxima com LE superior a 22,0 N/m<sup>2</sup> compreendida da faixa de concentração de 0,00 a 0,10 % m/m para ambas as variáveis NaI e NaBr indicando variações na faixa de intervalo das concentrações de 0,10 % m/m. Já a região mínima com valor de LE inferior a 12,0 N/m<sup>2</sup> é notada na faixa de concentração de 1,70 a 2,00 % m/m para NaI e 2,40 a 2,80 % m/m para NaBr, representando



variação na faixa de intervalo das concentrações em 0,30 % m/m e 0,40 % m/m, respectivamente.



**Figura 27 -** Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o LE em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,52 % m/m NaCl

As Figuras 27 a e 27 b mostram que o valor máximo do LE superior a 14,0 N/m<sup>2</sup> pode ser observado em 3 regiões. Para a variável NaI essas regiões são observadas na faixa de concentração 0,00 a 0,10 % m/m, 0,20 a 1,00 % m/m e 1,70 a 2,00 % m/m. Já na variável NaBr essa faixa de concentração é notada em 0,00 a 0,10 % m/m, 2,70 a 2,80 % m/m e 0,00 a 2,00 %

m/m. Já a região mínima com valor de LE inferior a 11,0 N/m<sup>2</sup> a faixa de concentração do NaI é observada no intervalo de 0,50 a 1,80 % m/m e 1,10 a 1,90 % m/m da variável NaBr.

A presença do sal nesse parâmetro na região máxima em baixas concentrações das variáveis NaI e NaBr, ou seja, no intervalo da faixa de concentração de 0,00 a 0,10 % m/m não acarretou na mudança da concentração mínima e na variação da faixa desse intervalo. Já a região mínima na variável NaI casou diminuição da concentração mínima de 1,70 a 0,50 % m/m e aumento do intervalo da faixa de concentração de 0,30 a 1,30 % m/m. Na variável NaBr houve diminuição da concentração mínima de 2,40 a 1,10 % m/m e aumento da faixa de intervalo de 0,40 a 0,80 % m/m.



**(b)** 

**Figura 28 -** Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o LE em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 1,04 % m/m NaCl

Analisando as Figuras 28 a e 28 b é possível averiguar que o valor máximo do LE superior a 14,0 N/m<sup>2</sup> é notado em duas regiões máximas. A primeira região em baixas concentrações das variáveis NaI e NaBr na faixa de concentração de 0,00 a 0,10 % m/m em ambas as variáveis, já a segunda região na faixa de concentração de 0,60 a 0,90 % m/m e 2,70 a 2,80 % m/m do NaBr. A região mínima abrange a faixa de concentração de 1,90 a 2,00 % m/m da variável NaI e 2,50 a 2,80 % m/m da variável NaBr representando uma variação na faixa de intervalo da concentração 0,10 % m/m e 0,30 % m/m, respectivamente.

O aumento da concentração do sal 0,52 % NaCl a 1,04 % m/m na região máxima em baixas concentrações das variáveis NaI e NaBr com a faixa de concentração de 0,00 a 0,10 % m/m em ambas as variáveis não foi capaz de promover mudança na concentração mínima e na variação da faixa de intervalo das concentrações. Na região mínima houve um aumento da concentração mínima de 1,50 a 1,90 % m/m e diminuição da faixa de intervalo de 1,30 a 0,10 % m/m para a variável NaI, enquanto a variável NaBr teve um aumento da concentração mínima de 1,10 a 2,50 % m/m e diminuição da faixa de intervalo da concentração de 0,80 % a 0,30 % m/m



**Figura 29-** Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o VF em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,00 % m/m NaCl

As Figuras 29 a e 29 b mostram que o valor de VF superior a 25,0 mL foi notado na faixa de intervalo da concentração 0,50 a 2,00 % m/m da variável NaI e 1,80 a 2,80 % m/m da variável NaBr representando variações da faixa de intervalo dessas concentrações em 1,50 % m/m e 1,00 % m/m, respectivamente. Já o valor de VF inferior a 22,0 mL foi observada em duas regiões, a primeira na faixa de concentração de 0,00 a 0,10 % m/m da variável NaI e 0,20 a 2,00 % m/m da variável NaBr, representando variação na faixa de intervalo de concentração

iguais a 0,10 % m/m e 1,80 % m/m, respectivamente. Já a segunda região foi notada na faixa de concentração 0,50 a 2,00 % m/m da variável NaI e 1,80 a 2,80 % m/m da variável NaBr indicando variação no intervalo da faixa de concentração iguais a 1,50 % m/m e 1,00 % m/m, respectivamente.



**(b)** 

**Figura 30 -** Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o VF em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 0,52 % m/m NaCl.

As Figuras 30 a e 30 b mostram que a região máxima com valor de VF superior a 27,0 mL foi notada na faixa de intervalo de concentração 0,00 a 0,50 % m/m em ambas as variáveis

NaI e NaBr representando uma variação da faixa de intervalo das concentrações iguais a 0,50 % m/m. A região mínima com valor de VF inferior a 22,0 mL foi notada na faixa de concentração 1,80 a 2,00 % m/m da variável NaI e 0,40 a 2,50 % m/m da variável NaBr representando variação na faixa de intervalo de 0,20 % m/m e 2,10 % m/m, respectivamente.

A presença do sal causa aumento do volume de filtrado na região máxima de 25,0 mL a 27,0 mL e na região mínima o valor deste parâmetro não foi alterado. De acordo com Darley & Gray (1988), como visto na Equação 21 o aumento da concentração do sal conduz na diminuição da viscosidade aparente e consequentemente no aumento do volume de filtrado. Esse fenômeno foi observado na região máxima, porém na região mínima não houve alteração do volume de filtrado embora foi notado a diminuição da viscosidade aparente.

 $Q_{w2}=Q_{w1}\sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$ .....Equação 21

Onde,  $Q_{w2}$  representa o volume de filtrado do fluido com viscosidade  $\mu_2$   $Q_{w1}$  representa o volume de filtrado do fluido com viscosidade  $\mu_1$ 

Avaliando a região máxima foi notado a diminuição da concentração mínima da variável NaI de 0,50 a 0,00 % m/m e decréscimo do intervalo da faixa de concentração de 1,50 a 0,50 % m/m, enquanto a variável NaBr também apresentou uma diminuição da concentração mínima de 1,80 a 0,00 % m/m e decréscimo da faixa de intervalo da concentração de 1,00 a 0,50 % m/m. O que leva a inferir que para esta concentração de NaCl há uma maior perda do volume de filtrado.



**Figura 31 -** Superfície de resposta (a) e superfície bidimensional (b) para o VF em função das concentrações percentuais mássicas dos sais NaBr e NaI na concentração fixada de 1,04 % m/m NaCl

Nas Figuras 31 a e 31 b nota-se que a região com valor de VF superior a 24,0 mL foi notada na faixa de intervalo de concentração de 0,00 a 0,90 % m/m para a variável NaI e 0,00 a 0,60 % m/m para a variável NaBr representando uma variação na faixa de intervalo das concentrações iguais a 0,90 % m/m e 0,60 % m/m, respectivamente. A região mínima com valor de VF inferior a 18,0 mL é notada na faixa de concentração de 1,90 a 2,0 % m/m da variável NaBr indicando uma variação na faixa de intervalo das concentrações iguais a 0,10 % m/m e 2,10 % m/m, respectivamente.

O aumento da concentração da variável NaCl 0,52 % m/m a 1,04 % m/m na região máxima causou a diminuição do volume de filtrado de 27,0 mL a 24,0 mL, enquanto na região mínima também foi verificado um decréscimo de 22,0 mL a 18,0 mL. Esses efeitos foram condizentes com a Equação 14 na região mínima, uma vez que houve a diminuição da viscosidade aparente de 20,0 a 19,0 cP. Já na região máxima esse efeito não foi observado devido ao aumento da viscosidade aparente de 20,0 a 21,0 cP.

na região máxima aumento da faixa de intervalo de concentração de 0,50 a 0,90 % m/m sem alteração da concentração mínima da variável NaI, já a variável NaBr teve um aumento da faixa do intervalo das concentrações de 0,50 a 0,60 % m/m sem alteração da concentração mínima. Na região mínima houve um aumento da concentração mínima de 1,80 a 1,90 % m/m com cercéscimo do intervalo da faixa de concentração de 0,20 a 0,10 % m/m para a variável NaI, e um aumento da concentração mínima de 0,40 a 0,50 % m/m da variável NaBr sem alteração do intervalo da faixa de concentração % m/m da variável NaBr sem alteração do intervalo da faixa de concentração % m/m da variável NaBr sem alteração do intervalo da faixa de concentrações;

## 4.6 Determinação de cloretos totais no fluido e no volume de filtrado

A fim de determinar quantitativamente os cloretos totais no fluido de perfuração e no seu volume do filtrado, foram realizados ensaios em triplicata a temperatura ambiente com alíquotas de 20,0 mL do fluido F14, representado pela composição 1,50 lb/bbbl CMC, 0,52 % m/m NaCl, 1,34 % m/m NaBr, 0,92 % m/m NaI, e 30 % m/m da calcita. As Tabelas 12 e 13 mostram os resultados obtidos das concentrações dos cloretos totais presentes no fluido e no volume de filtrado, fluido F14, na presença dos sais NaI e NaBr.

**Tabela 12**. Resultados obtidos da concentração de cloretos totais no fluido de perfuração base água com concentrações percentuais mássicas dos sais NaCl, 1,34 % m/m NaBr e 0,92 % m/m NaI.

Concentração teórica (mol. L <sup>-1</sup> )	Concentração encontrada (mol. L <sup>-1</sup> )	Média	S	CV %
0,09	0,07	0,07	0	0
0,09	0,07			
0,09	0,07			

**Tabela 13**. Resultados obtidos da concentração de cloretos totais no volume de filtrado do fluido de perfuração base água com concentrações percentuais mássicas dos sais NaCl, 1,34 % m/m NaBr e 0,92 % m/m NaI.

Concentração teórica (mol. L <sup>-1</sup> )	Concentração encontrada (mol. L <sup>-1</sup> )	Média	S	CV %
0,09	0,03	0,04	0,02	2
0,09	0,06			
0,09	0,02			

Conforme os resultados apresentados nas Tabelas acima observa-se que os valores obtidos do coeficiente de variação iguais inferiores a 0,2 % certificam a precisão da análise na determinação dos cloretos totais no fluido de perfuração base água. Além disso, as baixas concentrações dos cloretos totais encontradas no volume de filtrado do fluido mostram que parte de seus de seus íons foram perdidas ao longo do processo da filtração ficando retidas na torta de filtração. Este resultado mostra que analisar cloretos totais com base ao fluido obtido no filtrado pode acarretar erros significativos na determinação de cloretos totais.

## 5 CONCLUSÕES

Na avaliação das propriedades reológicas e densidade dos fluidos de perfuração base água com os sais KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> perante ao aumento da força iônica, o sal CaCl<sub>2</sub> exerceu maior influência na redução dos valores da viscosidade aparente e limite de escoamento do fluido, enquanto o sal MgCl<sub>2</sub> teve maior impacto na redução da viscosidade plástica. Na densidade, o sal KCl não exerceu influência significativa no fluido, porém os sais MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> causaram redução significativa no mesmo.

Quanto a análise de significância estatística pelas estimativas dos efeitos principais e de suas interações, a variável NaCl na forma linear exerce o efeito negativo de maior importância na viscosidade aparente. Na viscosidade plástica, não há efeito significativo das variáveis de estudo. No limite de escoamento, a interação NaCl com NaI ambos na forma linear têm efeito positivo de maior destaque sobre esse parâmetro. No volume de filtrado, a variável NaI na forma quadrática tem desempenho de maior relevância com efeito negativo na reposta experimental.

Pela análise dos diagramas de Pareto para as propriedades reológicas, somente o parâmetro da viscosidade plástica apresentou nenhuma interferência significativa dos sais NaCl, NaBr e NaI., o que confronta com os dados obtidos da análise de significância estatística.

As superfícies de reposta e bidimensional para a avaliação das propriedades reológicas mostraram que a salinidade no fluido promove interferências em seus valores e, sobretudo, alterações nos intervalos de concentrações mássicas dos sais NaI e NaBr onde são encontrados a região ótima que satisfazem a condição exigida pela norma N-2604.

Os valores obtidos na determinação dos cloretos totais no fluido de perfuração e no seu volume do filtrado na presença dos íons brometo de iodeto indicaram que parte de seus íons foram retidos pela torta de filtração, mostrando que a análise de cloretos totais não pode ser feita a partir do volume de filtrado.

## 6 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos alguns podem mostrar-se fundamentais de serem estudados com maior profundidade. Entre eles, pode-se propor para trabalhos futuros as seguintes abordagens:

1. Análise de cloretos totais no fluido de perfuração e volume de filtrado buscando interpretar fenomenologicamente quais parâmetros influenciam nesta determinação.

2. Expandir os domínios de análises dos efeitos destes íons para maior mapeamento dos efeitos dos mesmos nas propriedades de fluidos como a reologia.

3. Propor algorítmicos com base nas informações obtidas nos mapeamentos dos efeitos para diagnóstico de propriedades de fluidos de perfuração.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, D., U.R; NOGUEIRA, A. L.D.; FAGUNDES, F.P.; FAGUNDES, K. R.S. Influência de cátions bivalentes (Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>) nas propriedades reológicas e de filtração de fluidos de perfuração aquosos. I Congresso de Engenharia de petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, 2015.

ALMEIDA, I.R.D. Escoamento de fluido não newtoniano em espaço anular excêntrico com rotação de cilindro interno. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

AMORIM, L.V.; FARIAS, K.V.; SILVA,A.R.de O., PEREIRA, M.da S; LIRA, H. de L., FERREIRA, H. C. **Desenvolvimento de formulações de fluidos base água para perfurações de poços de petróleo-Estudo preliminar**, 4° PDEPETRO, Campinas, SP, 2007.

AMORIM, L.V.; VIANA, J. D; FARIAS, K.V.; FRANÇA, K.B., LIRA, H.de L., FERREIRA, H.C. Efeito de Baixas Concentrações de Eletrólitos na Reologia de Fluidos de Perfuração à Base de água e Argilas bentoníticas. 2° Congresso Brasileiro de P& D em Petróleo & Gás, 2012.

ANDRADE, L.L **Os evaporitos de Sergipe (Geologia, Exploração e Industrialização)**. Seminário apresentado ao Departamento de Química-PUC/RJ, 1980.

API RP 13B-1, **Recommended practice for field testing water-based drilling fluids**. API recommended practice 13B-1, ANSI/API 13B-1/ISO 10414-1, Third Edition, December 2003.

ATKINS, P. W.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Volume único. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BARBA, C.; MONTANÉ, D.; RINNADO, M. & FARRIOL, X. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose from non-wood pulps II: Rheological behavior of CMC in aqueous solution. Cellulose, Espanha, v.9, p. 327-335, 25 mar. 2002.

BARRA, G. Parte 1:Fundamentos de Reologia de Materiais Poliméricos. Instituto Federal da Bahia, 2017.

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.

BASSET, J.; DENNEY, R.C; JEFFREY, G.H.; MENDHAM, J. Análise inorgânica quantitativa. Editora: Guanabara dois Rio de Janeiro, 1981, p.245-368.

BESSLER, K. E. e RODRIGUES, L. C. Os Polimorfos de Carbonato de Cálcio – Uma Síntese Fácil de Aragonita. Quim. Nova, v. 31, n. 1, p. 178-180, 2008.

BORGES, R.F. De O. Análise e estimação das propriedades de tortas de filtração de fluidos de perfuração não newtonianos. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica, Rio de Janeiro,2019.

BOURGOYNE, A.T., MILLHEIM, K.K., CHENEVERT, M.E., YOUNG, S.F., Applied drilling engineering, 2 nd Ed. V.2, Textbook Series, SPE, 1991.

BRAGA, E.R. Estudo do Desenvolvimento de Fluidos de Perfuração em Dutos e em Regiões Anulares. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro. 2009.

CAENN, R., CHILLINGAR, G.V. Drilling fluids State of the Art. Journal of Petroleum Science and Engineering. V.14, p.221-230, 1996.

CALABREZ, N.D. Filtração e invasão de fluidos de perfuração: **Estudo comparativo,** caracterização da torta e modelagem. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de pós-graduação em engenharia química, 2013.

CAMPOS, L.F.A Composições de Argilas Bentoníticas para Utilização em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo. Tese de Doutorado. Universidade Federal de campina Grande, Campina Grande, Paraíba. 2007. Programa de Pós-graduação em Engenharia de processos. CAMPOS, L.F.A.; FERREIRA, H.S.; AMORIM, L.V.; FRANÇA, K.B.; FERREIRA, H.C. Análise da Ação de Aditivos Poliméricos na Proteção e Recuperação de Fluidos de Perfuração Base água e Bentonita contaminados por sais. Rio Oil & Gas Expo and Conference, 2008.

CIENFUEGOS, F; VAITSMAN, D. Análise instrumental. Rio de Janeiro: Interciência, 2000, 606p.

CLESCERT, L.S., GREENDBERG, A.E., EATON, A.D. Standard methods for examination of water and wastewater, 20 edition, United Book Press, Inc. Baltimore, United States of America, 1998.

COSTA, C.M. Análise e aperfeiçoamento de viscosímetro rotacional de campo através da reologia de fluidos de perfuração. Dissertação de mestrado Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

CUNHA, P.S.M.D. Modelagem Matemática do Processo de Desidratação Eletrostática de Petróleos. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.

DARLEY, H.C.H; GRAY, G.R. Composition and properties of drilling fluid and completion fluids. Gulf Publishing Company, 5 ed., 1988.

ESMAEILIRAD, N.; WHITE, S.; TERRY, C.; PRIOR, A.; CARLSON, K. Influence of inorganic ions in recycled produced water on gel-based hydraulic fracturing fluid viscosity, Journal of Petroleum Science and Engineering, Fort Collins, v. 139, p. 104-111, 2016.

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

FREITAS, A.C.D., ROSSATO, J.M., ROCHA, J.B.T.Da. Entendendo a dureza e a qualidade da água através da aprendizagem baseada em problemas. XI Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências, 2017.

FREITAS, L.F.de L. Estudo da solubilidade de sais inorgânicos em misturas de solventes. Universidade Tiradentes. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia de Petróleo. Aracaju, 2016. FRIAÇA, F. G. Estabilidade e Reologia de Emulsões Inversas de Oleofina Linear com Soluções Saturadas de NaCl e CaCl<sub>2</sub>. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, 2020.

GOMES, A.F. D C. Estudo Experimental e Numérico do Comportamento reológico de um fluido de perfuração. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

GONÇALVES, T. S. D S. Desenvolvimento de fluidos de perfuração poliméricos a base de micro emulsões e avaliação de suas propriedades. Dissertação de mestrado. Universidade federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Natal, Rio Grande do Norte, 2018.

HASSIBA, K.J.; ARMANI, M. The Effect of Salinity on the Rheological Properties of Water Based Mud under High Pressures and High Temperatures for Drilling Offshore and Deep Wells. Earth Science Research, vol2, p.175-186, 2013.

HUGHES, T.L., JONES, J., HOUWEN, O.P. Chemical characterization of CMC and its relationship to drilling- mud rheology and fluid loss, SPE *Drilling & Completion*, sept, p.157-164, 1993.

JUNIOR, A.C.B. Avaliação do Volume de Filtrado e Formação do Reboco de Fluidos de perfuração Microemulsionados.2020. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Paraíba.

JUNIOR, C.A. A; MARTINS, M.J.N; BETIOL, L.F.L; BARETTO, A. C. da SILVA; ROMERO, J.T. Solubilidade de cloreto de sódio e seus sais substitutos para utilização na indústria de alimentos. 2001. Cap. 41, Ciência e Tecnologia de Alimento: pesquisa e práticas contemporâneas.

KOUTSOUKOS, P. G., CHEN, T. Calcium carbonate: Polymorph stabilization in the presence of inhibitors. The Science and Technology of Industrial Water (Zahid Amjad), C. 4, p. 61-79. CRC Press, 2010.

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.

LIBERATORE, M.W., POLLAUF, E.J.; McHUGH, A. J. Shear- induced structure formation in solutions of drag reducing polymers. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.113(2003), p. 193-208.

LIMA, R.L.C. **Reúso da água produzida na fabricação de fluidos de perfuração base emulsão inversa e sua influência nas propriedades do fluido**. 2019. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.

LIMA, M.C.De SEQUEIRA. Influência da Adição de Minerais de Interferentes na Naturezas Químicas no Desempenho de Fluidos Olefínicos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande. Programa de Pós Graduação em Exploração Petrolífera e Mineral, 2021

LIU, D; FAN, M.; YAO, L.; ZHAO, X.; WANG, Y. A new fracturing fluid with combination of single phase microemulsion and gelable polymer system. Journal of Petroleum Science and Engineering. China, p. 262-271, 2010.

LOPES, L.F. Influência da Argila na Invasão de Fluidos de Perfuração em Reservatórios de Petróleo. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, 2012.

LUZ, R.C.S.D. Fluidos de perfuração aquosos. **A contribuição da goma xantana de carboximetilcelulose no controle de filtrado**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de pós graduação em Química. Natal, Rio Grande do Norte, 2014.

MACHADO, J.C.V. Reologia e Escoamento de Fluidos- Ênfase na indústria do Petróleo, ed. Interciência, 2002.

MADRUGA, L.Y.C. Estudo da força iônica nas propriedades de fluido de perfuração aquosos à base de polímeros carboxilados e sulfatados. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós Graduação em Química, Natal, Rio Grande do Norte, 2016.

MELO, K.C.D. Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2008.

MELLO, G.P.de. Avaliação dos efeitos de alta pressão e temperatura na reologia de fluidos de perfuração à base oleofina. Dissertação de mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e Materiais, 2020.

MENESES, J.P.C.H. **Estudo da Dissolução de Partículas de NaCl em Fluidos Não Newtonianos**. Dissertação (mestrado), Instituto de Tecnologia. Universidade Federal Rural do Rio de janeiro, Seropédica, 2016.

MITCHELL, R.; MISKA, S. Fundamentals of drilling engineering. Society of Petroleum Engineers, 2011.

MONTGOMERY, D.C. Design and analysis of experiments. 3 th edition. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1991.

MOREIRA, G.D. A., R. Metodologia simplificada para reinjeção de KICK de gás em zona de perfuração durante operações de *pressurized mud cap drilling*. Monografia de Graduação em Engenharia de Petróleo. Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2014.

MOURA, A. de L.S.Estudo da distância entre poços no processo de injeção contínua de vapor. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo-PPGCEP, Natal, Rio Grande do Norte, 2016.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P., **Unit operations of Chemical Engineering**, 5th edition, McGraw-Hill, U.S., 1993.

NASCIMENTO, D.R. Efeitos de polímeros aniônicos, de aditivos sólidos e do pH no comportamento reológico de suspensões. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2015.

NASCIMENTO, M; MONTE, M.B.M; LOUREIRO, F.E.L. Agrominerais-potássico. CETEM, 2008.

NEE, L. S.; KHALIL, M.; JAN, B. M.; ALI, B. S. Lightweight biopolymer drilling fluid for underbalanced drilling: An optimization study, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 129, p. 178-188, 2015.

NEVES, C.F.C.; SCHVARTZMANN, M.M.A; M., J.E. Variables search technique applied to gas separation. Química Nova, v. 25, n.2, p. 327-239, 2002.

NÝVLT, J., HOSTOMSKY, J.; GIULIETTI, M. Cristalização. 1° ed., EdufScar, São Paulo, Brasil, 2001.

NÓBREGA, K.C. Efeitos da adição da CMC e da Calcita nas propriedades de filtração de fluidos argilosos. 2015. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia

OORT, E. V. Case-Based Reasoning System Predicts Twist-off in Louisiana Well Based on Mideast Analog, Special Focus – Drilling Technology, 2011.

OHLWEILER, O.A. **Fundamentos de análise instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981, 486 p.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A.R., DILLEGI, R.G, PANDOLFELLI, V.C. Dispersão e empacotamento de partículas- Princípios e Aplicações em Processamento cerâmico, São Paulo: Editora Fazendo arte, 2000.

OLIVEIRA, R.F.de. **Determinação de sais em petróleo e suas emulsões em condições de sub e supersaturação**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Tecnologia de processos químicos e bioquímicos. Escola de química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2013.

PETROBRAS, Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração base água na exploração e produção de petróleo e gás, Método, N-2604 (1998)

PINHO, S.P.; MACEDO, E.A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents. J. Chem Eng. Data, 50, p. 29-32, 2005.

RAMALHO, W.J.C.R. **Avaliação de Argilas Naturais e Organofílicas nas Propriedades Reológicas de Emulsões Base óleo Para Aplicação em Fluidos de Perfuração**. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em ciência e engenharia de materiais. Universidade Federal da Paraíba. 2021.

RIBEIRO, L.S. **Uso de Água Produzida na Formulação de Fluidos de Perfuração**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Natal-Rio Grande Do Norte, 2015.

RODRIGUES, M.I. Planejamento de experimentos e Otimização de Processos, 3°ed. Campinas-SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2014. ROHR, T.G. Estudo reológico da mistura carboximetilcelulose /amido e sua utilização como veículo de inoculação bacteriano. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2007.

ROSSI, A.V; TERRA, J. Sobre o Desenvolvimento da Análise Volumétrica e Algumas Aplicações Atuais. Quím.Nova, Vol.28, N°1, 166-171, 2005.

SANTANA, A.V.M. de. Otimização do processo de Flotação de Emulsão Óleo/ Água Através do Planejamento Fatorial Completo. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, 2012.

SANTANA, K.R. Interações entre a carboximetilcelulose, carbonato de cálcio e bentonita: repercurssões sobre as propriedades dos fluidos de perfuração aquosos. 2014. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte.

SANTOS, B.D.D. Desenvolvimento de Metodologia Analítica para determinação de Cloretos em Biodiesel por Titulação Potenciométrica. Monografia. Do curso de Química Industrial. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SCHAFFEL, S.B. A Questão Ambiental na Etapa de perfuração de Poços Marítimos de óleo de Gás no Brasil. 2002. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Scheid, Clá.Miriam., de Carvalho, R.V., de Oliveira, B.R., de Oliveira Borges, R.F., Calçada, Luí.Amé., Evaluation of the dissolution kinetics of NaCl particles in aqueous drilling fluids viscosified with bentonite, Journal of Petroleum Science and Engineering (2018), doi: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.017.

SHIROMA, P.H. Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas da bentonita e CMC: Influência da concentração do NaCl. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, Escola politécnica. 2012.

SILVA, W.P.N. Estudo dos parâmetros da extração do etanol de efluentes aquosos por um tensoativo não iônico. Universidade federal do Rio Grande do Norte-S-1, 2012.

SILVA, B.R.A. da. Avaliação da Filtração de Fluidos de Perfuração não Newtonianos Utilizando a Teoria Simplificada da Filtração. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química, 2017.

SIQUEIRA, L. A. Titulador automático baseado em filmes digitais para determinação de dureza e alcalinidade total em águas minerais. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba. Programa de Pós Graduação em Química. João Pessoa, Paraíba, 2016.

SKOOG, D.A.; WEST, D. M; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamento de Química Analítica, 8° ed., São Paulo-SP, Coungage Learning, 2006.

SOUZA, M. de Oliveira. Desenvolvimento de um Procedimento Analítico para Determinação dos Principais Contraíons do Cloreto (Na, Ca, Mg, Sr e Fe) em Amostras de Petróleo por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado. Dissertação de mestrado. Programa de Pós graduação em Química. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitório, Espírito Santo, 2015.

SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. Chemistry. McGraw Hill Book Company. Second Edition. 1961.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2001.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ed. Rio de Janeiro: Interciência, Rio de Janeiro, 2004.

TORALLES, R.P; VENDRUSCOLO, J.L; VENDRUSCOLO, C.T. **Reologia do purê Homogeneizado de pêssego. Efeito da Temperatura e concentração.** Brazilian Journal of Food Technology, Campinas, v.9, n.1, p.1-8, 2006.

VALE, M.M; CURBELO, F.D.S.; BRAGA, G.S.; GARNICA, A.I.C. Estudo do Comportamento Reológico de Fluidos de perfuração Base Água: Efeito da concentração de NaCl. HOLOS, Ano 33, Vol.01, p.214-228. DOI: 10.15628/holos.2017.5162

VAN OORT, E. Physico- chemical stabilizations of shales, In: International Symphosium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers, 1997.

VIDAL, E. L. F. Avaliação da resistência térmica de fluido de perfuração à base de óleo vegetal. Monografia de Graduação, UFRN, 2006.

Xu L, Zhao L, Xu MB, Xu J., Wang X. Investigations into High Temperature High Pressure Rheology of Water-Based Drilling Fluid. Appl Mech Mater 418:191–195, 2013.

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

YANG, X.H; ZHU, W.L. **Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions**. Cellulose, China, v.14, n.5, p.409-471, 27 jun. 2007. Springer Science + Business Media.

ZAMPIROLLI, B.S.; MARQUES, R.A. Modelos Tridimensionais Aplicados à Engenharia de Plataformas de Petróleo Offshore: Etapas de Perfuração e Riscos Ambientais. The Journal of Engineering and Extract Sciences-Vol.06 N.05 (2020). ISSN:2527-1075