

Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração. Parte II: composições ternárias

(Experimental design applied to the study of composition effect of bentonite on the rheology of drilling fluids. Part II: ternary compositions)

L. F. A. Campos, L. V. Amorim, H. C. Ferreira

Departamento de Eng. de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso 882, Campina Grande, PB 58109-970

liszandra@labdes.ufcg.edu.br

Resumo

O objetivo deste trabalho foi utilizar o planejamento experimental para avaliar o efeito da composição de misturas ternárias de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração de poços de petróleo. Por meio do planejamento foram determinadas as proporções dos componentes nas misturas ternárias das argilas e então ajustados modelos de regressão relacionando viscosidade aparente, viscosidade plástica e volume de filtrado com a proporção de cada argila. A aplicação da modelagem de misturas, incluindo composições ternárias, aliada a metodologia de superfícies de resposta e otimização matemática e gráfica permitiu delimitar uma gama de composições de argilas que favorece a melhoria das propriedades reológicas e de filtração dos fluidos estudados.

Palavras-chave: bentonita, mistura de argilas, delineamento de misturas, fluidos de perfuração, otimização.

Abstract

The purpose of this work was to study of composition effect of ternary bentonite mixtures on the rheology of drilling fluids. Through the experimental design were defined the components proportions in the ternary clays mixtures and then adjusted regression models relating apparent and plastic viscosities and water loss, with the proportion of each clay. The application of mixture experimental design, include ternary composition, response surface methodology, graphic and mathematical optimization allowed to delimit a strip of compositions that favors the improvement of the rheological properties of the drilling fluids.

Keywords: bentonite, clays mixtures, mixture experimental design, drilling fluids, optimization.

INTRODUÇÃO

A mistura de matérias-primas é de fundamental importância para os diversos setores tecnológicos. Os planejamentos experimentais para o estudo de misturas têm encontrado larga aplicação na ciência, na engenharia e particularmente na indústria [1-3]. A partir de um delineamento de misturas, pode-se verificar como as propriedades de interesse são afetadas pela variação das proporções dos componentes da mistura, possibilitando a previsão quantitativa das propriedades de qualquer formulação no sistema estudado, realizando somente alguns experimentos [5, 6]. A aplicação da modelagem de misturas, metodologia de superfícies de resposta e otimização matemática e gráfica [7] conduz à definição de composições (misturas das mesmas matérias-primas) mais adequadas que atendam às propriedades especificadas para a aplicação.

As bentonitas, argilas cujas propriedades são ditadas essencialmente pelos argilominerais esmectíticos, pertencem a um importante tipo de argilas largamente

utilizado em muitos setores da indústria, como perfuração de poços de petróleo e de captação de água, fundições diversas, pelletização de minério de ferro, indústria química e farmacêutica, entre outros [8].

Até o momento, na literatura sobre tecnologia de argilas, são encontrados poucos dados relativos ao estudo de misturas de argilas bentoníticas; contudo alguns pesquisadores [9, 10] vêm despertando o interesse nesta área.

A parte I [11] deste estudo abordou a utilização do delineamento de misturas, com o objetivo de avaliar o efeito da composição de misturas binárias de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração de poços de petróleo. A aplicação desta ferramenta permitiu delimitar uma faixa de composições binárias que favorece a melhoria das propriedades reológicas e de filtração de argilas bentoníticas sódicas para fluidos à base de água utilizados na perfuração de poços de petróleo.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo utilizar o planejamento experimental, aplicado ao estudo de misturas, para avaliar o efeito da composição de misturas

ternárias de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração de poços de petróleo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Argilas bentoníticas: foram utilizadas três amostras de argilas bentoníticas policatiônicas, extraídas da mina Bravo, localizada em Boa Vista, PB, identificadas como argila A, argila B e argila C. Foi utilizada como referência (padrão) a argila bentonítica sódica denominada Brasgel PA, da Empresa Bentonit União Nordeste - BUN, Campina Grande, PB.

Aditivo: foi utilizado carbonato de sódio (Na_2CO_3) anidro PA Vetec, para transformação das argilas individuais e das composições ternárias de argilas bentoníticas em sódicas.

Preparação das argilas: as amostras de argilas naturais foram secas em estufa a 60 ± 2 °C durante um período de 7 dias. A seguir foram moídas e passadas em peneira ABNT 200 (0,074 mm).

Delineamento de misturas: as composições foram formuladas com as argilas A, B e C empregando a metodologia de modelagem de misturas do planejamento experimental [1]. Para definir as composições foi utilizado um planejamento em rede simplex {3,2}, aumentado com pontos interiores. As combinações encontram-se na Tabela I.

Tabela I - Composições obtidas através do planejamento em rede simplex {3,2}, aumentado.

[Table I - Compositions created by augmented {3,2} simplex.]

Proporções das argilas na mistura (%)			
Composições	A	B	C
1	100,0	0	0
2	0	100,0	0
3	0	0	100,0
4	50,0	50,0	0
5	50,0	0	50,0
6	0	50,0	50,0
7	33,3	33,3	33,3
8	66,7	16,7	16,7
9	16,7	66,7	16,7
10	16,7	16,7	66,7

Transformação das argilas bentoníticas e das composições em sódicas: as argilas individuais e as composições formuladas com as argilas, nas proporções definidas (Tabela I), foram tratadas com solução concentrada de carbonato de sódio na proporção 75 meq/100 g de argila seca, e curadas por um período de 5 dias em câmara úmida. Após a cura, foram preparadas as dispersões de acordo com a metodologia descrita a seguir.

Preparação das dispersões: as dispersões em concentrações de 4,86% em massa de argila, foram preparadas segundo a norma N-2605 [12], que consiste em

adicionar 24,3 g de argila em 500 mL de água deionizada e agitar durante 20 min a uma velocidade de 17.000 rpm, em agitador mecânico Hamilton Beach, modelo 936. A seguir, as dispersões permaneceram em repouso por um período de 24 h em câmara úmida, com 100% de umidade relativa.

Estudo reológico: foi realizado segundo a norma N-2605 [12], sendo determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) em viscosímetro Fann 35A, e o volume de filtrado (VF) em filtro prensa Fann. Os dados reológicos foram obtidos em duplicatas; VA e VP em cP e VF em mL.

Estudo estatístico: na representação do ajuste dos valores de resposta (VA e VP) utilizaram-se os modelos linear (Equação A), quadrático (Equação B) e cúbico especial (Equação C).

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (A)$$

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (B)$$

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (C)$$

sendo Y a estimativa da resposta VA, VP e VF, b os coeficientes da equação determinados conforme Cornell [1] e x a proporção dos componentes na mistura.

Os resultados obtidos no estudo reológico foram usados para calcular (iterativamente, até serem obtidos modelos estatisticamente significativos) os coeficientes das equações de regressão que relacionam VA, VP e VF com as proporções das argilas presentes nas dispersões. Os modelos foram ajustados para representar as respostas sobre uma superfície, com o objetivo de encontrar modelos que descrevam o comportamento reológico das misturas com a menor margem de erro possível, quando comparados com os resultados reais dos experimentos.

Uma avaliação da eficiência dos modelos foi feita por meio de métodos estatísticos. Os cálculos foram executados com auxílio do software Statistica 5.5 (StatSoft, 2000).

Otimização matemática e gráfica: as equações de regressão foram sujeitas às restrições apresentadas pela norma da Petrobras [12] para fluidos à base de água utilizados na perfuração de poços de petróleo, que são:

$$VA \geq 15,0 \text{ cP} \quad (D)$$

$$VP \geq 4,0 \text{ cP} \quad (E)$$

$$VF \leq 18,0 \text{ mL} \quad (F)$$

A solução simultânea das equações de regressão, sujeitas a estas restrições, foi calculada usando o software Excel (Microsoft, 2002). Em termos gráficos, representando em diagrama triangular dos componentes, trata-se de encontrar a intersecção das superfícies de resposta das várias propriedades, sendo possível a determinação da região viável que conduzirá a gama de composições que satisfazem todas as restrições.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo reológico: as médias das duplicatas dos parâmetros VA, VP e VF das dispersões preparadas com as formulações (Tabela I) e da argila Brasgel PA são apresentadas na Tabela II.

Tabela II - Valores médios de VA, VP e VF para as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em rede simplex {3,2}, aumentado, e para a argila Brasgel PA.

[Table II - Medium values of VA, VP and VF for different created compositions by augmented {3,2} simplex and for clay Brasgel PA.]

Composições	Proporções dos componentes na mistura (%)			VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
	A	B	C			
1	100,0	0	0	9,9	4,2	21,4
2	0	100,0	0	24,2	1,0	14,7
3	0	0	100,0	17,9	2,2	18,2
4	50,0	50,0	0	17,9	4,5	14,6
5	50,0	0	50,0	13,0	4,2	17,1
6	0	50,0	50,0	21,2	1,2	16,4
7	33,3	33,3	33,3	17,8	2,8	16,0
8	66,6	16,7	16,7	13,2	4,0	18,8
9	16,7	66,6	16,7	20,3	1,8	15,5
10	16,7	16,7	66,6	20,8	0,7	17,9
Brasgel PA				16,8	4,0	17,1
Especificação N-2604 [12]				$\geq 15,0$	$\geq 4,0$	$\leq 18,0$

A Fig. 1 apresenta os valores médios de VA, VP e VF para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.

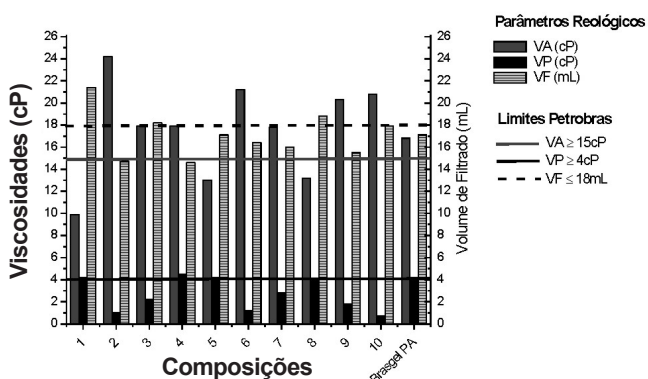


Figura 1: VA, VP e VF para as diferentes composições e para a argila Brasgel PA.

[Figure 1: VA, VP e VF for different compositions and for clay Brasgel PA.]

Observa-se que: (i) as composições 1, 2 e 3 (argilas individuais A, B e C), após transformação em sódicas não satisfazem por completo às normas vigentes para fluidos de

perfuração à base de água e dependendo do tipo de argila, obtém-se sistemas com diferentes graus de floculação; (ii) a argila sódica Brasgel PA apresenta valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações; (iii) a composição 4 (50% da argila A e 50% da argila B), na forma sódica, satisfaz por completo às normas apresentando resultados (VA=17,9 cP, VP=4,5 cP e VF=14,6 mL) bem próximos aos encontrados para a argila sódica Brasgel PA (VA=16,8 cP, VP=4,0 cP e VF=17,1 mL); (iv) as composições 5, 7 e 8, que apresentam uma quantidade considerável da argila A, evidenciaram um estado parcialmente defloculado com propriedades reológicas que não satisfazem por completo às especificações. Este estado pode ser definido como um estado intermediário entre os estados defloculado e floculado, no qual as partículas estão dispersas no meio líquido com poucas interações elétricas e de massa [13]; (v) as composições 6, 9 e 10 apresentaram-se no estado floculado-gel, caracterizado pelos elevados valores de VA e baixos valores de VP, de acordo com a classificação sugerida por Amorim [13], e suas propriedades não satisfazem por completo às especificações e (vi) para os sistemas formados por misturas com as argilas A, B e C, as mudanças nos parâmetros reológicos e no estado de floculação/defloculação do sistema podem ser explicadas através das interações entre as partículas do sistema formado com as argilas individuais. A argila A contribui para um estado de menor floculação, enquanto as argilas B e C contribuem para um estado de maior floculação.

Estudo estatístico: a partir dos resultados de VA, VP e VF para as diferentes composições foi possível gerar equações de regressão de acordo com vários modelos, correlacionando as proporções das argilas na mistura com os parâmetros VA, VP e VF, escolhendo-se as que satisfazem um nível de significância de 5%.

As equações G, H e I apresentam os modelos matemáticos (estatisticamente significativos) correlacionando os valores de VA (modelo linear), VP (modelo cúbico especial) e VF (modelo quadrático) com as proporções das argilas A, B e C.

$$VA = 9,76 A^* + 24,36 B^* + 18,23 C^* \quad (G)$$

$$VP = 4,30 A^* + 1,00 B^* + 2,06 C^* + 7,60 AB^* + 3,72 AC - 1,87 BC - 31,52 ABC^* \quad (H)$$

$$VF = 21,56 A^* + 14,60 B^* + 18,19 C^* - 11,31 AB^* - 8,53 AC + 1,94 ABC \quad (I)$$

* Termos estatisticamente significativos ao nível de 95,0% de confiança.

Sendo A, B e C as frações mássicas das argilas A, B e C.

Analisando os termos estatisticamente significativos dos modelos ajustados, observa-se que na equação ajustada para VP1 as argilas A e B, interagem sinergicamente, isto é, contribuem para elevar VP1 (coeficientes das interações A e B são maiores que zero) e as argilas A, B e C interagem antagonisticamente, isto é, a interação entre as argilas A, B e C contribuem para diminuir seu valor. Na equação ajustada para VF, observa-se que as argilas A e B interagem antagonisticamente, contribuindo

para a redução do valor de VF.

A Tabela III apresenta os parâmetros estatísticos para os modelos ajustados (Equações G, H e I). Analisando os parâmetros estatísticos principais (Teste F, Valor p, coeficiente de múltipla determinação, R^2 e coeficiente de múltipla determinação ajustado, R^2_A), observa-se que os modelos são estatisticamente significativos ao nível estipulado (valor $p \leq$ nível de significância), que o R^2 e o R^2_A mostram que os modelos ajustados para VA, VP e VF não apresentam variabilidades consideráveis; quanto mais perto da unidade estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados.

Tabela III - Estatísticas relevantes para análise de variância das variáveis VA, VP e VF.

[Table III - Statistic properties relevant for variance analysis of the variables VA, VP and VF.]

Variáveis	Modelo	Teste F	Valor p	R^2	R^2_A
VA	Linear	124,1775	0,0000	0,9394	0,9319
VP	Cúbico Especial	17,6306	0,0000	0,8981	0,8472
VF	Quadrático	17,9590	0,0000	0,8735	0,8249

R^2 : coeficiente de múltipla determinação e R^2_A : R^2 ajustado.

Como os dados de VA, VP e VF foram obtidos em replicatas foi possível avaliar a adequação dos modelos fazendo testes para falta de ajuste que são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV - Resultados dos testes de falta de ajuste para as variáveis estudadas.

[Table IV - Results lack of fit tests for variables.]

Variáveis	Modelo	Teste F para falta de ajuste	Valor p
VA	Linear	2,5837	0,0929
VP	Cúbico Especial	6,0023	0,0157
VF	Quadrático	2,3282	0,1345

Os modelos ajustados para VA e VF não apresentaram falta de ajuste e para VP observa-se uma falta de ajuste justificada, provavelmente, pelo fato de que algumas dispersões apresentaram-se no estado floculado-gel, estado em que ocorre grande variação dos parâmetros reológicos, contribuindo para uma variabilidade nas replicatas obtidas. Os modelos ajustados para VA, VP e VF, de uma maneira geral são aceitáveis, visto que o objetivo deste estudo é apenas encontrar a região do diagrama ternário que apresenta fluidos com propriedades reológicas adequadas, não havendo, pois necessidade de um ajuste mais rigoroso.

A Fig. 2 apresenta as curvas de nível para (a) VA, (b) VP e (c) VF, calculadas a partir dos modelos linear, cúbico especial e quadrático respectivamente. Nestas figuras, visualiza-se a influência individual de cada argila sobre as

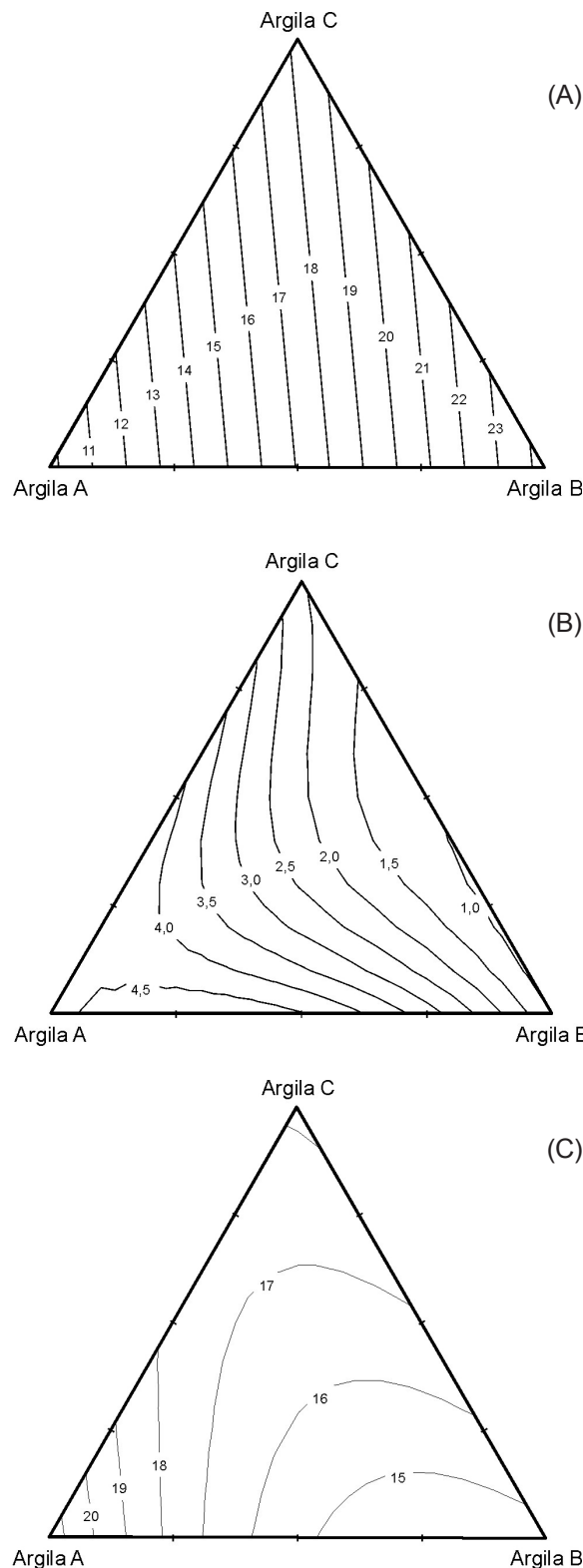


Figura 2: Curvas de nível para (a) VA, (b) VP e (c) VF, calculadas a partir dos modelos linear, cúbico especial e quadrático respectivamente.

[Figure 2: Contour plots for (a) VA, (b) VP and (c) VF, calculated through regression models, linear, special cubic and quadratic, respectively.]

propriedades analisadas.

Observa-se que os maiores valores de VA foram encontrados para as composições localizadas próximo aos vértices das argilas B e C. Os maiores valores de VP localizados próximos ao vértice da argila A. Os menores valores de VF localizados próximos ao vértice da argila B.

Otimização matemática e gráfica: uma importante consideração a respeito das superfícies de resposta é a possibilidade de se utilizar otimização gráfica para determinação das misturas adequadas englobando todas as variáveis de interesse envolvidas [3]. A solução do sistema de inequações formado pelas Equações de regressão e pelas restrições estabelecidas pela Petrobras [12], conduziu a composições que, de acordo com os modelos matemáticos escolhidos, são adequadas para produzir fluidos com as características pretendidas, $VA \geq 15,0$ cP, $VP \geq 4,0$ cP e $VF \leq 18$ mL.

A Fig. 3 mostra a intersecção das áreas definidas para cada propriedade individual (VA, VP e VF), apresentando a localização da região (região viável, em cinzento) de composições de argilas bentoníticas sódicas, que aditivadas

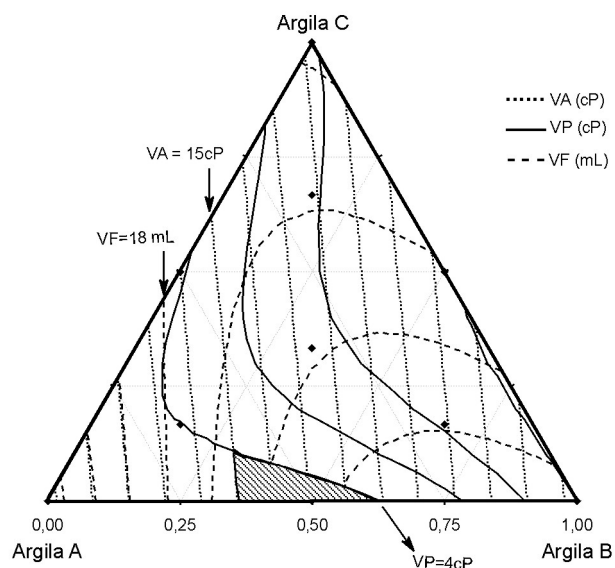


Figura 3: Intersecção das superfícies de respostas de VA, VP e VF, mostrando a gama de composições adequadas para uso como fluidos de perfuração à base de água (região viável, em cinzento).

[Figure 3: Intersection of the VA, VP e VF surfaces, showing the appropriate compositions range, for use as drilling fluids (viable area, shaded).]

com solução concentrada de Na_2CO_3 no teor de 75 meq/100 g de argila, satisfazem todas as restrições da Petrobras [12] para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água e argila.

Na análise da região viável, pode-se observar que para satisfazer às restrições impostas: i) a argila A só poderá ser utilizada em até 64,1% em peso, neste com 0% da argila C e 35,9% da argila de B; ii) a argila B só poderá ser utilizada

em até 62,7% em peso, neste com 0% da argila C e 37,3% da argila A; iii) a argila C só poderá ser utilizada em até 10,4% em peso, neste com 59,5% da argila A e 30,1% da argila B e iv) existem casos em que as quantidades da argila C devem ser nulas, em formulações constituídas pelas argilas A e B.

A parte 1 [11] deste trabalho apresentou um estudo de composições binárias (argila A + argila B, argila B + argila C e argila A + argila C) em diversas proporções. Deste estudo, conclui-se que apenas composições binárias formuladas com as argilas A e B, em determinada faixa de composições (Argilas A e B: $33,0\% \leq A \leq 45,0\%$ e $55,0\% \leq B \leq 67,0\%$), atendem às restrições para os parâmetros reológicos VA e VP e de filtração VF apresentadas pela norma da Petrobras [12] para fluidos à base de água utilizados na perfuração de poços de petróleo.

A partir dos resultados obtidos na parte 1 [11] e no atual trabalho, observa-se que a argila C não apresenta resultados reológicos e de filtração o contrário das composições binárias, que apenas composições binárias formuladas com as argilas A+B, em determinada faixa de composições, atendem às restrições, são previstas composições ternárias formuladas com as argilas A+B+C que apresentam resultados reológicos satisfatórios, podendo-se concluir que é de grande importância o estudo de composições ternárias, visando o aproveitamento de um maior número de argilas, como também a previsão de uma maior variedade de composições adequadas.

CONCLUSÕES

Após utilizar o planejamento experimental para avaliar o efeito da composição de misturas ternárias de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração de poços de petróleo, concluiu-se que: i) os maiores valores de VA foram encontrados para as composições que apresentam as argilas B e C em maior quantidade contribuindo para um estado de maior floculação; ii) os maiores valores de VP foram encontrados para as composições que apresentam a argila A em maior quantidade contribuindo para um estado de menor floculação e iii) os menores valores de VF foram encontrados para as composições que apresentam a argila B em maior quantidade.

Foi possível delimitar uma gama de composições das argilas A, B e C que favorece a melhoria das propriedades reológicas de argilas bentoníticas sódicas para fluidos à base de água utilizados na perfuração de poços de petróleo. Para satisfazer às restrições impostas, existem casos em que as quantidades da argila C devem ser nulas, em formulações constituídas pelas argilas A e B. A argila A só poderá ser utilizada em até 64,1% em peso, neste com 0% da argila C e 35,9% da argila de B. A argila B só poderá ser utilizada em até 62,7% em peso, neste com 0% da argila C e 37,3% da argila A. A argila C só poderá ser utilizada em até 10,4% em peso, neste com 59,5% da argila A e 30,1% da argila B.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPq (Processo DCR 309873/2003-7)

pelo apoio financeiro por meio da concessão de bolsas. Ao LABDES - Laboratório de Referência em Dessalinização, pelo uso de seus laboratórios e apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] J. A. Cornell, Experiments with mixtures-designs, models, and the analysis of mixtures data, 2nd Ed., Wiley, New York (1990) 19.
- [2] I. G. Branco, C. A. Gasparetto, Ciênc. Tecnol. Aliment. (Campinas) **23** (2003) 166.
- [3] S. L. Correia, D. Hotza, A. M. Segadães, Anais do Congresso em Ciência dos Materiais do Mercosul, Sulmat, Joinville, SC (2004).
- [4] L. C. Chiari, A. O. Boschi, Anais do 44^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, S. Paulo, SP (2000) 20801.
- [5] J. Alexandre, R. Toledo, F. Saboya, M. Pereira, Cerâmica **47**, 303 (2001) 170.
- [6] L. M. Schabbach, A. P. N. Oliveira, M. C. Fredel, D. Hotza, Am. Ceram. Soc. Bull. **82** (2003) 47.
- [7] C. M. Gomes, Avaliação do comportamento reológico de suspensões cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas, Diss. Mestrado, UFSC, Florianópolis (2004).
- [8] P. Souza Santos, Ciência e tecnologia de argilas, 2^a. Ed, vol. 3. Ed. Edgar Blücher, S. Paulo, SP (1989) 35.
- [9] L. F. A. Campos, Reologia de misturas de argilas bentoníticas aditivadas para obtenção de fluidos de perfuração de poços de petróleo, Exame de Qualificação, Doutorado em Engenharia de Processos, CCT/UFPG, Campina Grande, PB (2006).
- [10] D. V. Viana, Dimensionamento de misturas de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB visando seu uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo, Rel. Final PIBIC/CNPq (2004).
- [11] L. F. A. Campos, L. V. Amorim, H. C. Ferreira, Cerâmica **52**, 321 (2006) 69.
- [12] Petrobras, ensaio de viscosificante para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo, Método N-2605 (1998).
- [13] L. V. Amorim, Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo, Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, CCT/UFPB, Campina Grande, PB (2003). (Rec. 29/06/2006, Ac. 01/09/2006)