

Modelagem de propriedades reológicas de argilas esmectitas do estado da Paraíba para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo

(Modeling rheological properties of smectite clays from Paraíba State for use in oil wells drilling fluids)

P. M. Bastos¹, B. M. A. Brito¹, A. J. A. Gama¹, J. M. Cartaxo¹, G. A. Neves¹, L. F. A. Campos²

¹UAEMa, CCT, UFCCG, R. Aprígio Veloso 882, Campina Grande, PB 58429-900

²DEMA, CT, UFPB, Cidade Universitária, João Pessoa, PB 58051-900

paulos@cstr.ufcg.edu.br, bruninha.michele@hotmail.com, agama@reitoria.ufcg.edu.br, julianamelo25@gmail.com, gelmires.neves@ufcg.edu.br, lizsandra@hotmail.com

Resumo

Atualmente mais de 79% das argilas bentoníticas industrializadas são oriundas das jazidas de Boa Vista, PB. Estes jazimentos vêm sendo minerados de forma desordenada há mais de 40 anos, resultando no esgotamento das variedades mais nobres, havendo sério prejuízo para qualidade do produto final. As empresas mineradoras impõem rígidas condições de comercialização para os produtores, condicionando a aquisição das variedades menos nobres junto às variedades que ainda apresentam propriedades mais adequadas e frequentemente as variedades menos nobres são descartadas no processo produtivo. Este trabalho teve o objetivo otimizar as propriedades reológicas das novas ocorrências de argilas bentoníticas do estado da Paraíba, utilizando a técnica de planejamento experimental de misturas, a fim de adequá-las às exigências da Petrobras e da indústria nacional. As argilas utilizadas foram provenientes dos municípios de Olivedos e Boa Vista, PB. As amostras de argilas foram misturadas utilizando a técnica mencionada e caracterizadas física, química, térmica e mineralogicamente. Após caracterização as argilas foram transformadas em sódicas e foram determinadas suas propriedades reológicas para uso em perfuração de poços de petróleo de acordo com a norma da Petrobras. As variáveis respostas, viscosidade aparente, viscosidade plástica e volume de filtrado, foram avaliadas mediante análises das superfícies de respostas. Os resultados obtidos evidenciaram que as argilas estudadas são promissoras para usos em fluidos de perfuração. Observaram-se ainda melhoras significativas de suas reologias após mistura com as argilas de Boa Vista, PB.

Palavras-chave: fluidos de perfuração, argilas bentoníticas, propriedades reológicas, planejamento experimental.

Abstract

Currently over 79% of industrialized bentonite clays in Brazil come from Boa Vista, PB. These bentonite deposits have been mined disorderly for over 40 years, resulting in the depletion of the noblest varieties, with serious damage to the final product quality. Mining companies impose strict marketing conditions for producers, conditioning the purchase of the less noble varieties with the varieties that still have more suitable properties, and often the less noble varieties are discarded in the production process. This work aimed to optimize the rheological properties of new occurrences of bentonite clays from Paraíba State using the experimental design technique of mixtures in order to adapt them to the requirements of Petrobras and national industry. The clays used in this study were from the municipalities of Olivedos and Boa Vista, PB. The samples of clay were mixed using the aforesaid technique, and then characterized by physical, chemical, thermal and mineralogical tests. After characterization, the clays were transformed into sodic and determined its rheological properties for use in oil well drilling according to the Petrobras standard. The response variables, apparent viscosity, plastic viscosity and filtrate volume, were evaluated by analysis of response surfaces. The results showed that the studied clays are promising for use in drilling fluids. Besides, significant improvements in their rheological properties were observed after mixing with the clays from Boa Vista, PB.

Keywords: drilling fluid, bentonite clays, rheological properties, experimental design.

INTRODUÇÃO

No Brasil existem vários jazimentos de argilas bentoníticas com destaque para os estados de São Paulo, Bahia, Paraná e Paraíba. Em 2014, o município de Boa Vista, PB, foi o responsável pelo fornecimento de 79,3% de toda argila bruta e beneficiada do Brasil [1]. Após cinquenta anos de sua descoberta, o processo de industrialização acelera a exploração das

jazidas de argilas de Boa Vista e faz com que as variedades de argilas de melhor qualidade entrem em processo de exaustão. Para tentar sanar esses problemas, novas ocorrências de argilas bentoníticas no estado da Paraíba estão sendo estudadas, com destaque para os depósitos encontrados nos municípios de Cubatí, Olivedos, Pedra Lavrada e Sossego. As pesquisas desses novos jazimentos encontram-se em fases preliminares, merecendo destaque os trabalhos de caracterização mineraló-

gica e tecnológica realizados pela UFCG [2-4]. Uma solução para este problema relativo à qualidade de insumos minerais é o estudo de misturas adequadas entre os novos jazimentos mencionados que apresentam qualidade inferior com argilas do jazimento de Boa Vista, que são de qualidade superior [2, 5]. Essas misturas podem maximizar o uso das argilas das novas ocorrências e minimizar a exploração dos jazimentos de Boa Vista, como forma prolongar a vida útil das argilas de melhor qualidade.

Atualmente, existem diversos tipos de fluidos de perfuração, podendo-se destacar os fluidos à base de água pelo fato de utilizarem bentonitas sódicas. Nos fluidos de base aquosa, as argilas bentoníticas têm papel importante, pois agem como viscosificante e agente tixotrópico, sendo propriedades necessárias para que desempenhem, entre outras, funções como limpeza e estabilidade do poço [6]. Para uso como componente dos fluidos de perfuração de poços de petróleo, as bentonitas devem ser preferencialmente sódicas, com alto grau de inchamento, no entanto, no Brasil a grande maioria das argilas bentoníticas são policatiônicas, e o processo de substituição dos cátions trocáveis, ou seja, troca dos polycations por sódio das bentonitas, torna-se fundamental para sua utilização. Neste processo essas argilas são tratadas com Na_2CO_3 havendo uma reação de dupla troca onde os cátions Ca^{2+} oriundos das argilas combinam-se com $(\text{CO}_3)^{2-}$ oriundo do carbonato de sódio em solução aquosa, precipitando-se na forma de carbonato de cálcio. Em seguida os cátions de sódio (Na^+) ligam-se, nas posições de troca nas intercâmbios dos argilominerais, transformando-os em sódicos. Após o tratamento observam-se melhoramentos em suas propriedades físicas, químicas e reológicas quando dispersas na forma aquosa [6, 7]. Industrialmente as propriedades reológicas dos fluidos de perfuração são determinadas, dentre outros fatores, em função da combinação ou mistura das matérias-primas utilizadas. Essas misturas permitem alterações planejadas nas propriedades dos fluidos de perfuração. Destaca-se que essas combinações podem ser planejadas pela técnica do delineamento estatístico de misturas, através de experimentos definidos de forma a buscar formulações com propriedades reológicas adequadas às especificações da Petrobras [8].

O delineamento de misturas possibilita a obtenção de superfícies de resposta [6, 7]. Com as superfícies obtidas, pode-se prever os valores das propriedades para qualquer mistura do intervalo considerado com base nas proporções dos seus componentes [9, 10]. Esta metodologia tem encontrado aplicações importantes em várias áreas tecnológicas, tendo sido aplicada em tecnologia de argilas com grande sucesso [11-15]. Em todos os casos essa metodologia levou a uma maior eficiência e confiança nos resultados obtidos e simultaneamente possibilitou a otimização dos sistemas com um mínimo de experimentos. Este trabalho teve como objetivo estudar as propriedades reológicas de argilas esmectíticas do estado da Paraíba e suas misturas para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Para isto, as argilas utilizadas foram dos novos depósitos do município de Olivedos e dos jazimentos de Boa Vista, ambos do estado da Paraíba.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudadas quatro amostras de argilas esmectíticas: duas argilas bentoníticas extraídas de diferentes pontos das jazidas localizadas no município de Olivedos, PB, e duas argilas bentoníticas denominadas de Chocolate e Bofe, cedidas pela Bentonita União Nordeste, situada no município de Boa Vista, PB, conforme Tabela I. As amostras de Olivedos foram obtidas através de estudos preliminares, onde foram formuladas composições de argilas extraídas do mesmo jazimento, utilizando a técnica de planejamento experimental [6]. Os resultados não foram satisfatórios surgindo a necessidade da introdução de argila de melhor qualidade sendo escolhidas as do Município de Boa Vista, que também se situam geograficamente próximas dos jazimentos de Olivedos.

Tabela I - Identificação das argilas estudadas.

[Table I - Identification of studied clays.]

Amostra	Procedência
AM1	Jazidas localizadas em Olivedos, PB
AM2	Jazidas localizadas em Olivedos, PB
AM3	Jazida localizada em Boa Vista, PB (Chocolate)
AM4	Jazida localizada em Boa Vista, PB (Bofe)

A caracterização física, química e mineralógica das amostras foi realizada pelos seguintes métodos: análise granulométrica por difração de laser (AG), equipamento CILAS 1064, em modo úmido; análise química por fluorescência de raios X (EDX), equipamento 720 da Shimadzu; difração de raios X (DRX), equipamento XRD 6000 da Shimadzu, com radiação $K\alpha$ do Cu (40 kV/30 mA) e velocidade do goniômetro de 2°/min e passo de 0,02°, com faixa de 2θ de 2° a 60°. As análises termogravimétricas (TG) e análises térmicas diferenciais (ATD) foram realizadas simultaneamente em um sistema de análises térmicas RB-3000 da BP, com taxa de aquecimento de 12,5 °C/min, temperatura máxima de 1000 °C e o padrão utilizado na ATD foi o óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado. As bentonitas foram misturadas em diferentes composições e aditivadas com Na_2CO_3 na proporção de 125 meq/100 g de argila seca, com período de 5 dias de cura para o favorecimento da troca dos cátions. As propriedades reológicas, viscosidades aparente e plástica, foram obtidas por meio de viscosímetro Fann 35, e o volume de filtrado foi determinado em um filtro prensa Fann, conforme norma da Petrobras [8].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 estão apresentadas as curvas de distribuição de tamanho de partículas das amostras estudadas. As amostras apresentaram comportamento monomodal com exceção das amostras AM1 e AM3 que foram bimodais. Observou-se que as amostras estudadas apresentaram diâmetro abaixo de 2 μm correspondente à fração argila entre 18 e 43% e diâmetro médio de partícula entre 4,63 e 7,22 μm . Observou-

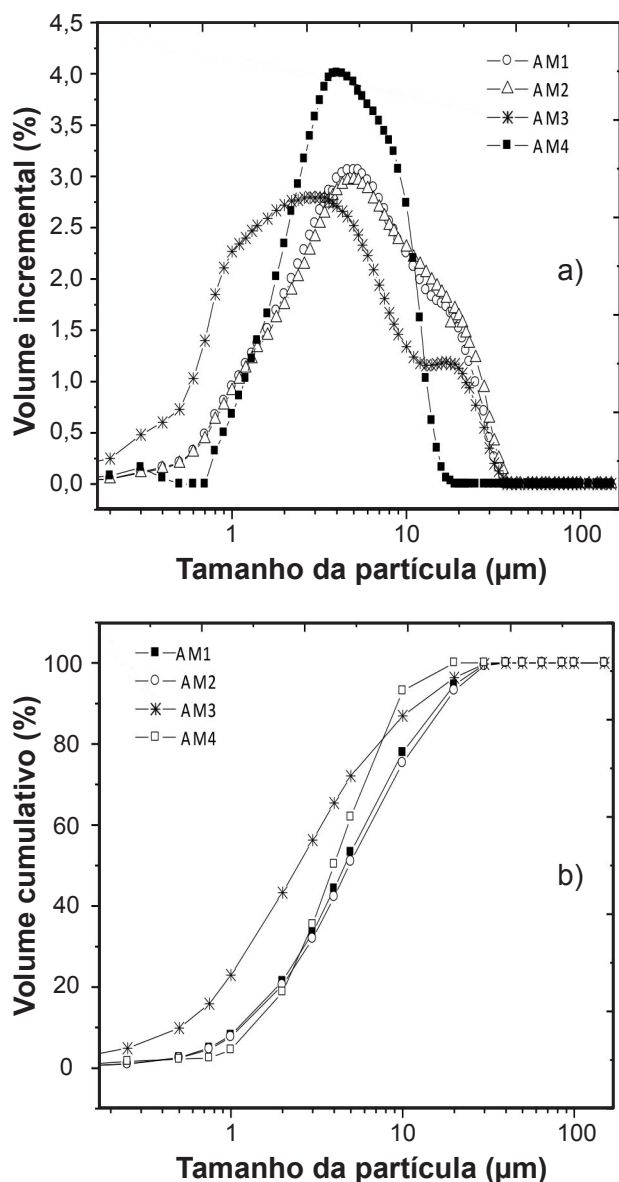


Figura 1: Curvas de distribuição de tamanho de partículas das amostras estudadas.

[Figure 1: Particle size distribution curves of samples analyzed.]

se também que o diâmetro médio maior foi apresentado para as composições AM1 e AM2, ambas de Olivedos, PB. Esses valores foram similares aos encontrados nos estudos sobre argilas bentoníticas [3, 4].

Na Tabela II estão apresentadas as composições químicas das amostras estudadas. Pôde-se observar que as amostras analisadas apresentaram elevados teores de óxido de silício variando entre 50,7 e 67,5% que se referem tanto ao óxido presente na folha tetraédrica do argilomineral como também à sílica livre, ou seja, mineral acessório. Os valores de Al_2O_3 evidenciaram variação entre 14,1 e 22,3% que definem a alumina presente na camada octaédrica e minerais acessórios. Observou-se também que as amostras apresentaram teores elevados de óxido de ferro, sendo a amostra AM3 com 8,7% e a amostra AM4 com 6,8%; esses teores elevados nas amostras foram oriundos da folha octaédrica dos argilominerais esmectíticos e dos minerais acessórios presentes como hematita, goetita e ilmenita. Estes teores foram similares aos obtidos nos estudos de bentonitas do estado da Paraíba [3, 4]. As bentonitas AM1, AM2 e AM3 apresentaram teores significativos de óxido de cálcio: cálcio presente nas camadas das esmectitas policatiônicas e constituinte de acessórios, na forma de calcita ou dolomita. As amostras apresentaram perda ao fogo entre 8,1 e 14,0%, relacionada à perda de águas coordenadas e adsorvidas, hidroxilas dos argilominerais, carbonatos, matéria orgânica e outros.

Na Fig. 2 estão apresentadas as curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais das argilas estudadas. Pôde-se observar as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico a aproximadamente 140 °C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida, com um ombro a aproximadamente 160 °C, característico da presença de água intercalada entre as camadas; pico endotérmico em torno de 550 °C caracterizando a desidroxilação da esmectita e caulinita; para as amostras das argilas AM1 e AM2, um pico endotérmico em 774 °C (AM1) e 797 °C (AM2) possivelmente relacionado à presença do carbonato de magnésio; pico endotérmico com máximo em 891 °C caracterizando a presença de carbonato de cálcio e sua decomposição; e por último um pico exotérmico com máximo em torno de 910 a 940 °C característico da nucleação de mulita. A análise das curvas de DTA permitiu concluir que os resultados foram de acordo com a composição química das amostras apresentados na Tabela II. Comparando os resultados dos termogramas com os valores encontrados por [4] para as argilas de Pedra Lavrada, PB, bem como [2] para as argilas de Cubatí, PB, e por [3, 16] para as argilas de Sossego, PB, observou-se que foram similares, evidenciando um comportamento típico

Tabela II - Composição química (% em massa) das argilas estudadas.

[Table II - Chemical composition (wt%) of studied clays.]

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Outros óxidos	PF
AM1	51,1	22,3	3,3	4,6	3,8	0,6	0,9	13,4
AM2	50,7	21,7	3,3	4,6	3,8	0,6	1,0	14,0
AM3	55,4	18,1	3,2	8,7	2,4	1,0	2,2	9,0
AM4	67,5	14,1	2,1	6,8	0,3	0,5	0,5	8,1

PF - perda ao fogo.

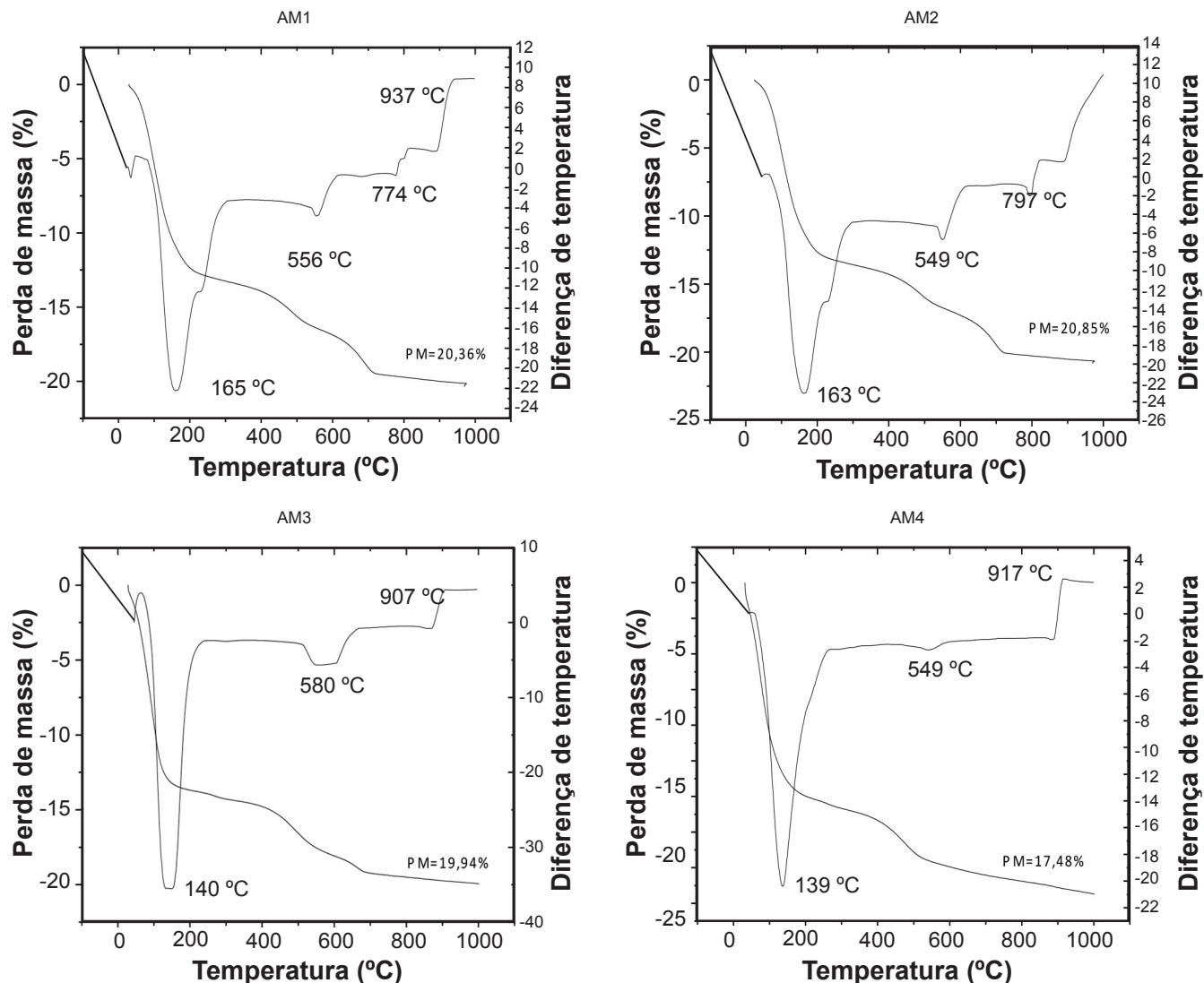


Figura 2: Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais das argilas estudadas.
 [Figure 2: Thermogravimetric and differential thermal analysis curves of clays.]

das argilas bentoníticas oriundas do estado da Paraíba. As curvas de análises termogravimétricas das amostras em estudo indicaram que a perda total de massa, correspondente às perdas de água, matéria orgânica, hidroxilas e carbonatos, variou entre 17 e 21%. Esses termogramas foram similares aos determinados por [4, 16, 17]. Comparando os resultados dos termogramas com os valores encontrados por [16] para as argilas de Pedra Lavrada, PB, bem como [13, 18] para as argilas de Cubatí, PB, e por [3] para as argilas de Sossego, PB, observou-se que foram similares, evidenciando um comportamento típico das argilas bentoníticas.

Na Fig. 3 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras estudadas na forma natural e aditivada com etilenoglicol. Observou-se que todas as amostras estudadas apresentaram: argilomineral esmectítico (JCPDS 29-1497) caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 10,11, 10,51, 5,73 e 3,87 Å; minerais acessórios como o quartzo (JCPDS 46-1045), caracterizado pelas

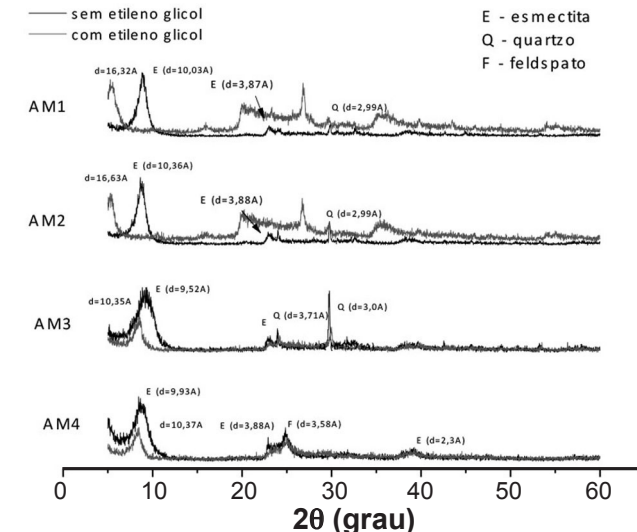


Figura 3: Difratogramas de raios X das amostras estudadas.
 [Figure 3: X-ray diffraction patterns of the samples.]

distâncias interplanares basais de 3,0, 2,99 e 3,71 Å; e feldspato (JCPDS 13-0294) caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 2,74, 2,63 e 3,58 Å. A partir das análises de DRX, constatou-se que as amostras estudadas apresentaram semelhanças com outras amostras oriundas do estado da Paraíba dos municípios de Cubatí [2], Boa Vista, Pedra Lavrada, Olivados e Sossego [3, 4].

Na Tabela III estão indicados os parâmetros reológicos das dispersões preparadas com as diferentes composições das amostras AM1, AM2, AM3 e AM4 estabelecidas pelo planejamento em rede simplex centroide {4,2}. Para realização do planejamento experimental todos os ensaios foram realizados em duplicata. Observando os valores das

propriedades reológicas (VA - viscosidade aparente, VP - viscosidade plástica, VF - volume de filtrado) obtidos para as amostras individuais [composições: 1 (100% AM1), 2 (100% AM2), 3 (100% AM3) e 4 (100% AM4)] e comparando com a norma EP-1EP-00011-A, 2011 [8] para fluidos de perfuração de poços de petróleo base água, observou-se que apenas a amostra AM3 apresentou valores de VA e VF dentro das especificações, enquanto a amostra AM4 apresentou valor dentro da especificação para VF, a amostra AM1 apresentou valor dentro da especificação no valor VP e AM2 não atendeu a qualquer valor das especificações. Para composições com 50% de cada amostra, pôde-se constatar que a única que satisfaz por

Tabela III - Parâmetros reológicos (VA - viscosidade aparente, VP - viscosidade plástica, VF - volume de filtrado) para misturas com diferentes frações de argilas AM1, AM2, AM3 e AM4.

[Table III - Rheological parameters (VA - apparent viscosity, VP - plastic viscosity, VF - filtrate volume) for the mixes with different fractions of clays AM1, AM2, AM3 and AM4.]

Composição	%AM1	%AM2	%AM3	%AM4	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	100	0	0	0	19,75	1,00	30,00
2	0	100	0	0	13,00	3,00	28,00
3	0	0	100	0	62,25	3,00	18,00
4	0	0	0	100	5,00	3,00	18,00
5	50	50	0	0	15,75	2,50	27,00
6	50	0	50	0	43,50	2,50	25,00
7	50	0	0	50	9,00	4,00	24,00
8	0	50	50	0	36,00	3,00	25,0
9	0	50	0	50	8,00	3,50	23,00
10	0	0	50	50	16,50	5,00	18,00
11	33,33	33,33	33,33	0	28,00	3,50	27,00
12	33,33	33,33	0	33,33	9,75	3,00	26,00
13	33,33	0	33,33	33,33	14,50	4,00	18,00
14	0	33,33	33,33	33,33	14,00	3,50	18,00
15	25	25	25	25	14,00	2,00	24,00
16	100	0	0	0	17,00	2,00	30,00
17	0	100	0	0	16,50	2,00	27,50
18	0	0	100	0	57,00	3,00	18,00
19	0	0	0	100	5,50	3,00	18,00
20	50	50	0	0	16,00	1,00	25,00
21	50	0	50	0	37,00	1,50	24,50
22	50	0	0	50	10,00	3,00	23,00
23	0	50	50	0	36,50	3,00	25,00
24	0	50	0	50	9,00	4,00	23,00
25	0	0	50	50	20,00	5,00	18,00
26	33,33	33,33	33,33	0	29,00	2,00	27,00
27	33,33	33,33	0	33,33	9,00	3,00	26,00
28	33,33	0	33,33	33,33	15,50	4,00	18,00
29	0	33,33	33,33	33,33	14,50	4,00	18,00
30	25	25	25	25	15,40	2,50	25,50
Especificações EP-1EP-00011-A (Petrobras, 2011) [8]					≥ 15	≥ 4	≤ 18

Tabela IV - Equações correlacionando os valores de VA, VP e VF com as frações mássicas das amostras de argilas AM1, AM2, AM3 e AM4.

[Table IV - Equations relating the values VA, VP and VF with the mass fractions of the samples clays AM1, AM2, AM3 and AM4.]

Parâmetro	Equação
VA ^a	$VA = 18,38.AM1^* + 14,76.AM2^* + 59,63.AM3^* + 5,26.AM4^* - 3,04.AM1AM2 + 4,71.AM1AM3 - 9,54.AM1AM4 - 4,04.AM2AM3 - 6,29.AM2AM4 - 57,04.AM3AM4^* - 52,51.AM1AM2AM3 - 30,01.AM1AM2AM4 - 153,01.AM1AM3AM4^* - 124,14.AM2AM3AM4^*$
VP ^b	$VP = 1,53.AM1^* + 2,59.AM2^* + 3,06.AM3^* + 3,12.AM4^* - 1,29.AM1AM2 - 0,73.AM1AM3 + 4,20.AM1AM4^* + 0,28.AM2AM3 + 2,21.AM2AM4 + 6,77.AM3AM4^*$
VF ^c	$VF = 30,28.AM1^* + 27,78.AM2^* + 18,03.AM3^* + 18,03.AM4^* - 12,52.AM1AM2^* + 1,98.AM1AM3 - 3,02.AM1AM4 + 7,48.AM2AM3^* - 0,52.AM2AM4 - 1,02.AM3AM4 + 76,26.AM1AM2AM3^* + 88,26.AM1AM2AM4^* - 81,99.AM1AM3AM4^* - 85,74.AM2AM3AM4^*$

* - valor estatisticamente significativo; ^a - viscosidade aparente; ^b - viscosidade plástica; ^c - volume de filtrado.

completo as normas para fluidos de perfuração base água foi a composição 50% AM3+50% AM4. As composições 50% AM1+50% AM2, 50% AM1+50% AM3, bem como 50% AM2+50% AM3, atenderam apenas o requisito de VA; a composição com 50% AM1+50% AM4 atendeu os requisitos de VP; as demais composições, nesta proporção, não preencheram a nenhum dos requisitos exigidos nas especificações da Petrobras. Em relação às composições com 33,33% verificou-se que a composição 33,3% AM1+33,3% AM3+33,3% AM4 atendeu às especificações de VP e VF estabelecidas pela EP-1EP-00011-A [16], a composição 33,3% AM1+33,3% AM2+33,3% AM3 possuiu VA acima do limite estabelecido e a composição 33,3% AM2+33,3% AM3+33,3% AM4 possuiu VF igual a 18 e a composição 33,3% AM1+33,3% AM2+33,3% AM4 não apresentou valores dos parâmetros reológicos dentro das especificações estabelecidas pela norma. A composição com 25% de cada amostra não apresentou propriedades reológicas dentro das especificações da EP-1EP-00011-A [16].

A partir dos resultados obtidos com réplicas foi possível gerar equações de regressão de acordo com vários modelos, correlacionando as proporções das argilas na composição com os parâmetros VA, VP e VF, escolhendo-se as equações que apresentaram significância estatística ao nível de 95% de confiança. Os modelos matemáticos correlacionando os valores de VA, VP e VF com as proporções das amostras de argilas AM1, AM2, AM3 e AM4 são apresentados na Tabela IV. Nas equações de regressão pôde-se observar coeficientes maiores que zero indicando que interagiram sinergicamente e contribuíram para elevar os valores das propriedades; já os coeficientes menores que zero indicaram que interagiram antagonicamente e contribuíram para diminuir os valores destas propriedades [19]. Analisando os termos da equação VA observou-se que foram estatisticamente significativas

as amostras individuais AM1*, AM2*, AM3* e AM4*, bem como as composições AM3AM4*, AM1AM3AM4* e AM2AM3AM4*. As amostras individuais interagiram sinergicamente contribuindo para aumentar VA e as composições AM3AM4*, AM1AM3AM4* e AM2AM3AM4* interagiram antagonicamente contribuindo, portanto, para diminuir os valores de VA; as demais combinações não foram estatisticamente significativas. Analisando os termos da equação VP observou-se que foram estatisticamente significativas as amostras individuais AM1*, AM2*, AM3* e AM4*, bem como as composições AM3AM4*, e todas elas interagiram sinergicamente contribuindo para aumentar VA; as demais combinações não foram estatisticamente significativas. Analisando os termos da equação VF observou-se que foram estatisticamente significativas as amostras individuais AM1*, AM2*, AM3* e AM4*, bem como as composições AM1AM2*, AM2AM3*, AM1AM2AM3*, AM1AM2AM4*, AM1AM3AM4* e AM2AM3AM4*. As amostras individuais e as combinações AM2AM3*, AM1AM2AM3* e AM1AM2AM4* interagiram sinergicamente contribuindo para aumentar VA e as composições AM1AM3AM4* e AM2AM3AM4* interagiram antagonicamente contribuindo, portanto, para diminuir os valores de VA; as demais combinações não foram estatisticamente significativas.

Na Tabela V estão contidos os principais parâmetros estatísticos para os modelos apresentados na Tabela IV. Os modelos foram analisados com os dados experimentais de VA, VP e VF, obtidos com réplicas. A análise de cada um dos principais parâmetros estatísticos (teste F, razão entre o teste F calculado e o teste F tabelado, valor p e coeficiente de múltipla determinação, R², no nível de 95% de confiança), permitiu extrair várias conclusões sobre o modelo. Analisando o valor de p na Tabela V, pôde-se concluir que os mode-

Tabela V - Estatísticas relevantes para análise de variância das variáveis VA, VP e VF relativos ao modelo.
 [Table V - Relevant statistics for analysis of variance of VA variable VH and VF, relative to the model.]

Variável	Modelo	Teste F_{cal}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R^2
VA ^a	Cúbico especial	133,829	55,762	0,000	0,991
VP ^b	Quadrático	5,655	2,366	0,192	0,718
VF ^c	Cúbico especial	36,748	15,312	0,000	0,968

F_{cal} - F calculado; F_{tab} - F tabelado; R^2 - coeficiente de múltipla determinação; ^a - viscosidade aparente; ^b - viscosidade plástica; ^c - volume de filtrado.

Tabela VI - Parâmetros para falta de ajuste do modelo das variáveis VA, VP e VF.
 [Table VI - Parameters for lack of model fit of the variables VA, VP and VF.]

Variável	Modelo	Teste F_{cal} para falta de ajuste	F_{cal}/F_{tab}	Valor p
VA	Cúbico especial	0,262	0,058	0,617
VP	Quadrático	2,259	0,779	0,102
VF	Cúbico especial	45,809	10,090	0,000

los foram estatisticamente significativos ao nível estipulado (valor $p \leq$ nível de significância) para os parâmetros reológicos VA e VF, excetuando para o valor de p relativo à VP (0,192) que foi superior a 0,05, portanto, não foi estatisticamente significativo ao nível estipulado (95%). Os valores de R^2 indicam que quanto mais perto da unidade estiver este valor, mais ajustado é o modelo. Analisado a Tabela V pôde-se concluir que estão bem ajustados para VA, VP e VF. Uma regressão na qual o valor da razão entre o F calculado e o F tabelado for no mínimo cinco vezes maior que o valor do F tabelado, o modelo não é apenas estatisticamente significativo, mas também preditivo.

Como os dados de VA, VP e VF foram obtidos em duplicatas, foi possível avaliar a adequação dos modelos fazendo testes para falta de ajuste que são apresentados na Tabela VI. Analisando os valores de p nesta tabela, pôde-se concluir que, para os parâmetros VA e VP, a falta de ajuste não foi estatisticamente significativo ao nível estipulado (valor $p \geq$ nível de significância), indicando que para estas amostras não houve variabilidade significativa entre os valores dos parâmetros obtidos nos ensaios e nas suas réplicas. Fato semelhante não ocorreu com VF em que o valor de p indicou que foi estatisticamente significativo para falta de ajuste, comportamento próprio de algumas dispersões que apresentam grande variação dos parâmetros reológicos no estado floculado-gel. Os valores do teste F_{cal} e a relação F_{cal}/F_{tab} também revelaram que o modelo não foi estatisticamente significativo para a falta de ajuste.

Na Fig. 4 estão representadas as curvas de níveis de VA, que atenderam as especificações das normas da Petrobras, para as amostras de Olivedos (AM1 e AM2) e Boa Vista (AM3 e AM4). Analisando a Fig. 4 (a, c, d), observa-se que os maiores valores de VA foram encontrados para as composições próximas aos vértices relativos à amostra AM3, proveniente de Boa Vista, à exceção da Fig. 4b, em que os maiores valores foram encontrados próximo do vértice correspondente à amostra AM1, proveniente de Olivedos; os valores de VA desta amostra, próximo de 18 cP, foram

muito inferiores àqueles da amostra de Boa Vista, AM3, os quais foram em torno de 50 cP. Na Fig. 5 estão representadas as curvas de níveis de VP, que atenderam às especificações das normas da Petrobras, para as amostras de AM1 e AM2 (Olivedos) e AM3 e AM4 (Boa Vista). Observou-se que as amostras individuais não apresentaram valor de VP dentro das especificações da Petrobras, no entanto, regiões de misturas binárias e ternárias apresentaram valores de VP de forma significativa para as amostras AM3 e AM4 de Boa Vista, PB. Na Fig. 6 estão representadas as curvas de níveis de volume de filtrado (VF); observou-se que para alguns valores de misturas binárias e ternárias a propriedade de VF apresentou resultados dentro das especificações das normas da Petrobras. Observou-se que os maiores valores de VP foram encontrados para as composições localizadas na região intermediária entre as amostras AM3 e AM4 e algumas composições ternárias.

As curvas de níveis permitiram a interseção de gráficos de modo a se obter uma região em que todos os parâmetros atenderam os requisitos estabelecidos pela norma da Petrobras. Na Fig. 7 estão representadas as áreas onde ocorreram a interseção dos três parâmetros VA, VP e VF e reúnem as condições que satisfizeram os requisitos estabelecidos pela Petrobras para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água para as amostras de Olivedos e Boa Vista. A fim de validar experimentalmente o modelo, utilizaram-se dados da interseção relativa às amostras de Olivedos e Boa Vista. Na Tabela VII estão indicadas duas composições selecionadas da área hachurada (Fig. 7b), escolhidas aleatoriamente, com os respectivos valores dos parâmetros reológicos. Na Tabela VIII estão indicados os valores dos parâmetros reológicos calculados a partir das equações matemáticas obtidas e das composições selecionadas, utilizadas para validar o modelo experimentalmente. Analisando as Tabelas VII e VIII, pôde-se constatar que os valores de VA calculados através das equações matemáticas foram um pouco superiores àqueles obtidos experimentalmente, enquanto

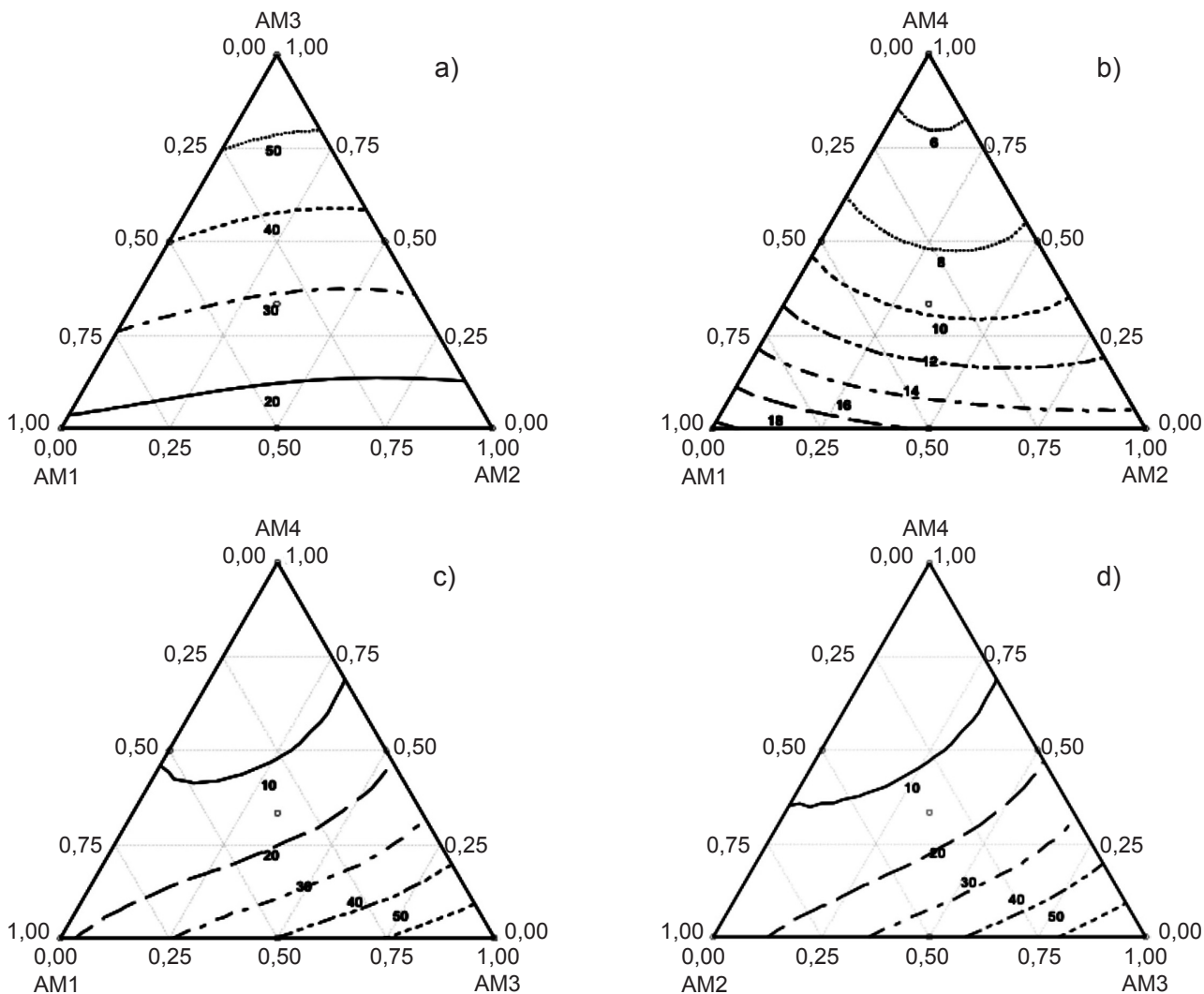


Figura 4: Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para VA, calculadas a partir do modelo cúbico especial.
 [Figure 4: Projections of the response surfaces and contours to VA, calculated from the special cubic model.]

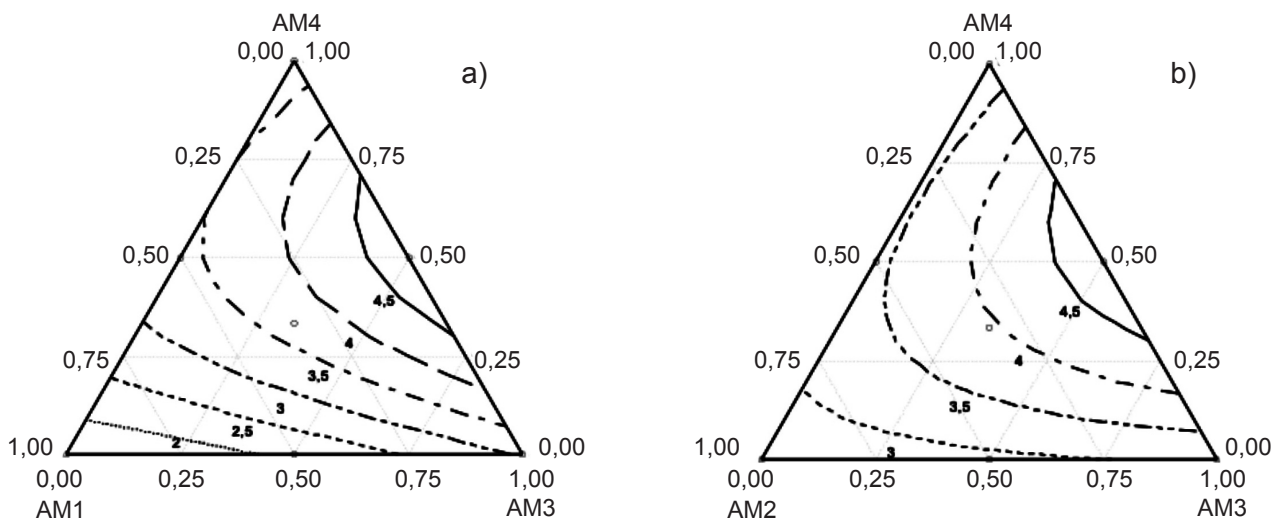


Figura 5: Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para VP, calculadas a partir do modelo quadrático.
 [Figure 5: Projections of the response surfaces and contour lines for VP, calculated from the quadratic model.]

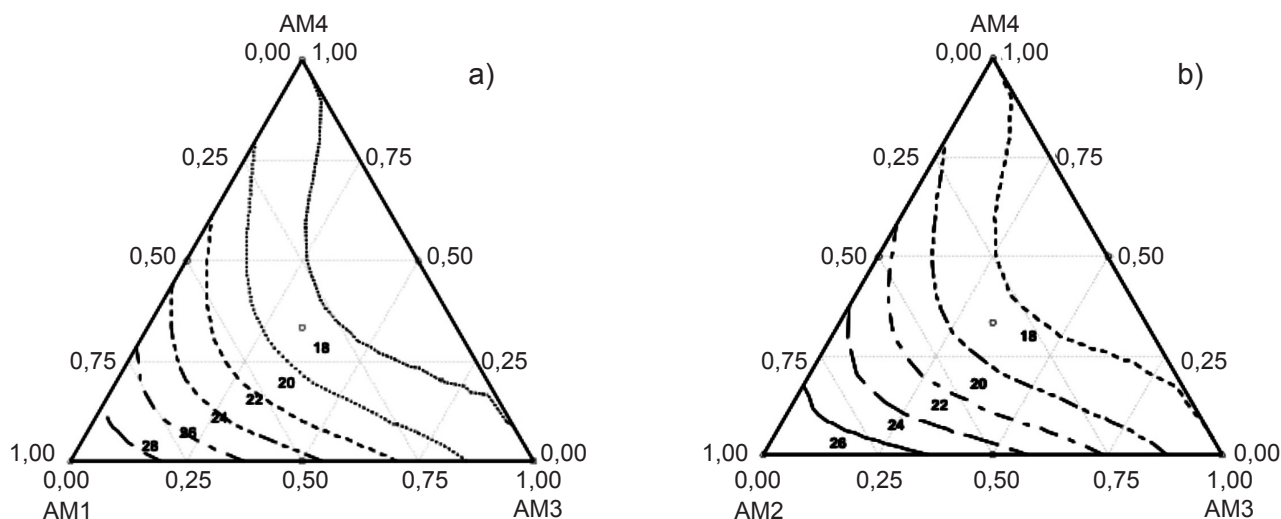


Figura 6: Projeções das superfícies de resposta e curvas de nível para VF, calculadas a partir do modelo cúbico especial.
 [Figure 6: Projections of the response surfaces and contour lines for VF, calculated from the special cubic model.]

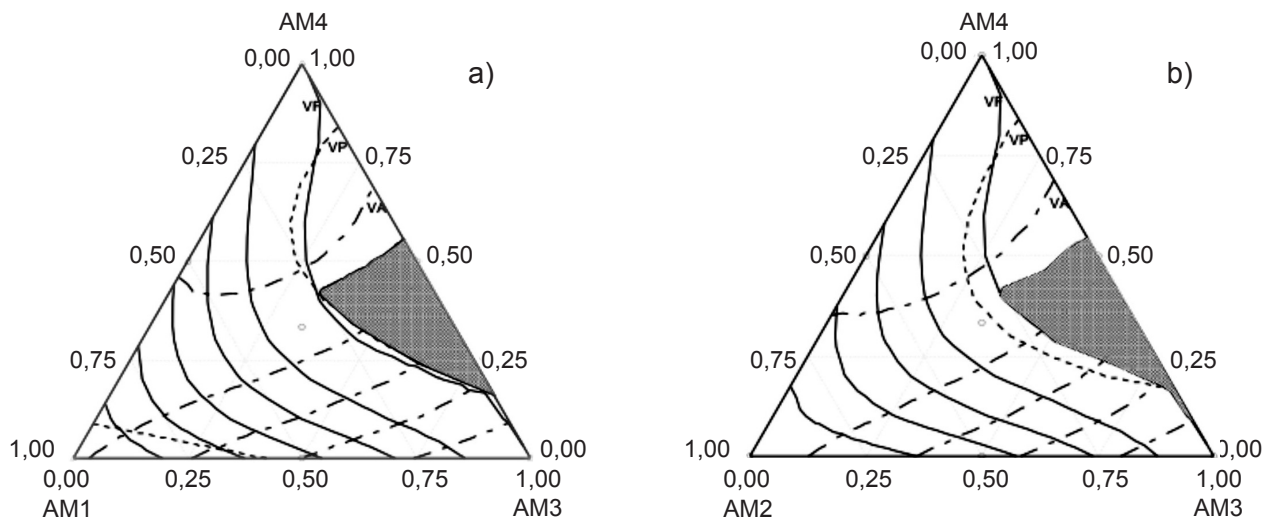


Figura 7: Interseção dos gráficos de VA, VP e VF das amostras de Olivados e Boa Vista.
 [Figure 7: Intersection of VA, VP and VF charts of Olivados and Boa Vista samples.]

Tabela VII - Composições e parâmetros reológicos da área de interseção.

[Table VII - Compositions and rheological parameters of the intersection area.]

Composição	VA (cP) ^a	VP (cP) ^b	VF (mL) ^c
0,125 AM2 - 0,545 AM3 - 0,330 AM4	17,00	5,00	18,00
0,083 AM2 - 0,667 AM3 - 0,250 AM4	25,50	5,00	18,00

^a - viscosidade aparente; ^b - viscosidade plástica; ^c - volume de filtrado.

Tabela VIII - Parâmetros reológicos calculados a partir das equações matemáticas.

[Table VIII - Rheological parameters calculated from the mathematical equations.]

Composição	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
0,125 AM2 - 0,545 AM3 - 0,330 AM4	22,50	4,35	17,61
0,083 AM2 - 0,667 AM3 - 0,250 AM4	30,18	4,21	17,88

que em relação aos valores de VP o fenômeno foi inverso, ou seja, os valores calculados foram inferiores àqueles obtidos experimentalmente; já em relação a VF os valores

foram próximos em ambos os casos; contudo, em ambos os casos, todos os parâmetros reológicos foram de acordo com o estabelecido pela norma da Petrobras [8]. As variações

apresentadas foram aceitáveis permitindo assim a validação experimental dos modelos estatísticos obtidos.

CONCLUSÕES

Com o objetivo de estudar as propriedades reológicas de argilas esmectíticas dos municípios de Olivedos e Boa Vista do estado da Paraíba como viscosificante para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo, base água, foi possível concluir que: a caracterização das argilas bentoníticas naturais evidenciaram que as argilas de Olivedos apresentaram elevada contaminação de minerais acessórios, sendo esses responsáveis pelas propriedades reológicas não adequadas para uso em fluidos de perfuração. Os modelos estatísticos para todos os parâmetros reológicos (VA - viscosidade aparente, VP - viscosidade plástica, VF - volume de filtrado) foram estatisticamente significativos ao nível estipulado (95%) e foram validados experimentalmente. Os resultados mostraram a importância do estudo de otimização de composições de argilas para uso em fluidos de perfuração utilizando a técnica de planejamento experimental. As composições das argilas bentoníticas dos novos depósitos quando misturadas, em proporções definidas, com as argilas de Boa Vista apresentaram propriedades reológicas adequadas para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo, base água.

REFERÊNCIAS

- [1] T.M. Lima, C.A.R. Neves, Depto. Nac. Prod. Min., Sumário brasileiro de mineração **34** (2014.)
- [2] R.R. Menezes, L.F.A. Campos, H.S. Ferreira, L.N. Marques, G.A. Neves, H.C. Ferreira, *Cerâmica* **55** (2009) 349-355.
- [3] I.D.S. Pereira, V.N.F. Lisboa, I.A. Silva, J.M.R. Figueiredo, G.A. Neves, R.R. Menezes, *Mater. Sci. Forum* **820** (2015) 65-70.
- [4] I.A. Silva, I.D.S. Pereira, W.S. Cavalcante, F.K.A. Sousa, G.A. Neves, H.C. Ferreira, *Mater. Sci. Forum* **820** (2015) 68-75.
- [5] R.R. Menezes, H.G. Malzac Neto, L.N.L. Santana, H.L. Lira, H.S. Ferreira, G.A. Neves, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (2008) 3027-3039.
- [6] L.F.A. Campos, “Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo”, Tese de Dr., Univ. Fed. Campina Grande (2007).
- [7] I.A. Silva, J.M.R. Costa, R.R. Menezes, H.S. Ferreira, G.A. Neves, H.C. Ferreira, *Rem: R. Esc. Minas* **66** (2013) 485-491.
- [8] Petrobras, Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo, EP-1EP-00011-A (2011).
- [9] S. Özgen, A. Yıldız, A. Çalışkan, E. Sabah, *Appl. Clay Sci.* **46** (2009) 305-313.
- [10] S.L. Correia, D. Hotza, A.M. Segadães, *Ceram. Int.* **30**, 6 (2004) 917-922.
- [11] S.L. Correia, K.A.S. Curto, D. Hotza, A.M. Segadães, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 9 (2004) 2813-2818.
- [12] T. Yamaguchi, Y. Sakamoto, M. Akai, M. Takazawa, I. Lida, T. Takana, *S. Phys. Chemi. Earth* **32** (2007) 298-310.
- [13] R.R. Menezes, L.N. Marques, L.F.A. Campos, H.S. Ferreira, L.N.L. Santana, G.A. Neves, *Appl. Clay Sci.* **49** (2010) 13-20.
- [14] E.N.M. Medeiros, R.M. Sposto, G.A. Neves, R.R. Menezes, *Cerâmica* **56** (2010) 399-404.
- [15] B.J.I. Silva, R.R. Menezes, L.N.L. Santana, L.R.L. Melo, G.A. Neves, H.C. Ferreira, *Rev. Matéria*, **17**, 1 (2012) 919-930.
- [16] I.D.S. Pereira, V.V.F. Lisboa, I.A. Silva, J.M.R. Figueiredo, G.A. Neves, R.R. Menezes, *Mater. Sci. Forum* **798-799** (2014) 50-54.
- [17] N. Güngör, S. Karaoglan. *Mater. Lett.* **48**, 3-4, (2001) 168-175.
- [18] P.S. Santos, *Ciências e Tecnologia de Argilas*, V.1, Edgard Blucher, 1992.
- [19] B.M.A. Brito, J.M. Cartaxo, N.F.C. Nascimento, H.C. Ferreira, G.A. Neves, R.R. Menezes, *Cerâmica* **62**, 361 (2016) 45-54.
- [20] M.I. Rodrigues, A.F. Lema, *Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos*, 3ª Ed., Cárita (2014).

(Rec. 13/05/2016, Rev. 27/06/2016, Ac. 24/09/2016)