



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



**REOLOGIA DE FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS À BASE DE
CARBOXIMETILCELULOSE (CMC)**

GABRIELA GIL DE OLIVEIRA

Uberlândia

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



REOLOGIA DE FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS À BASE DE CARBOXIMETILCELULOSE (CMC)

GABRIELA GIL DE OLIVEIRA

Orientadores: Fábio de Oliveira Arouca

Flávia Marques Fagundes

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Uberlândia como parte
dos requisitos necessários para a aprovação na
disciplina de Projeto de Graduação do curso de
Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2018

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO APRESENTADO À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A APROVAÇÃO NA DISCIPLINA DE PROJETO DE GRADUAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA, EM 15 DE DEZEMBRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca

Orientador (FEQ/UFU)

M.Sc. Eng^a. Flávia Marques Fagundes

Coorientadora (FEQ/UFU)

Prof. Dr. Fran Sérgio Lobato

(FEQ/UFU)

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha família, especialmente minha avó Helena e meus pais Glauciene e Joel, pela criação, sustento, paciência e amor (que dá a própria vida).

Aos meus amigos de turma, que ajudaram e me alegraram em tantos momentos. E aos amigos de alma da Aliança Bíblica Universitária, que caminham comigo na busca pela Verdade, mesmo de longe.

À Flávia, pela solicitude e paciência na orientação deste trabalho, e pelas dicas que foram além do TCC. E também à Nara, sempre atenciosa e disposta a ajudar.

Ao Professor Fábio, pelas instruções e oportunidade de realização do trabalho.

A todos os professores que tive durante a graduação, que foram fundamentais na minha formação acadêmica e pessoal.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT	6
1 INTRODUÇÃO.....	7
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.2 COMPORTAMENTO DE FLUIDOS NEWTONIANOS	11
2.3 REOLOGIA DE FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS	12
2.3.1 FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS SEM TENSÃO INICIAL DE CISALHAMENTO	13
2.3.1.1 PSEUDOPLÁSTICOS.....	14
2.3.1.2 DILATANTES.....	14
2.3.2 FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS COM TENSÃO INICIAL DE CISALHAMENTO	16
2.3.2.1 PLÁSTICO DE BINGHAM	16
2.3.2.2 FLUIDO DE HERSCHEL-BULKLEY.....	17
2.3.3 FLUIDOS VISCOELÁSTICOS	17
2.3.4 FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS COM COMPORTAMENTO DEPENDENTE DO TEMPO	18
2.3.4.1 TIXOTRÓPICOS.....	18
2.3.4.2 REOPÉTICOS	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 CARBOXIMETILCELULOSE (CMC).....	21
3.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DO FLUIDO 22	
3.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CARBOXIMETILCELULOSE .	24
3.2.2 TESTE DE ANÁLISE REOLÓGICA EM DIFERENTES TEMPOS DE HIDRATAÇÃO	25
3.2.3 TESTE DE ANÁLISE REOLÓGICA PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	25
3.2.4 HISTERESE	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 ANÁLISES REOLÓGICAS EM DIFERENTES TEMPOS DE HIDRATAÇÃO	27

4.2	COMPARAÇÕES REOLÓGICAS PARA SOLUÇÕES DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CMC	34
4.3	CARACTERIZAÇÃO TIXOTRÓPICA DAS SOLUÇÕES DE CMC..	37
5	CONCLUSÃO	41
	REFERÊNCIAS.....	42
	APÊNDICE I.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Matriz energética brasileira (Empresa de Pesquisa Energética, 2016)..	07
Figura 1.2 Escoamento do fluido de perfuração (Oil&Gas UK, 2011).....	10
Figura 2.1 Placas paralelas, separadas por fluido, com aplicação de força na placa superior (Fonte: Rheotec, 2018).....	11
Figura 2.2 Reograma para fluidos Newtonianos (Fonte: próprio autor).....	12
Figura 2.3 Curvas de escoamento para os fluidos não newtonianos com e sem tensão inicial de escoamento (adaptado de CHHABRA e RICHARDSON, 2008)...	13
Figura 2.4 Variação da viscosidade aparente com a taxa de deformação para uma solução polimérica (adaptado de CHHABRA E RICHARDSON, 2008).....	14
Figura 2.5 Curva de viscosidade em relação ao tempo de um tixotrópico (Fonte: Rheotec, 2018).....	18
Figura 2.6 Reograma e curva de viscosidade para um fluido pseudoplástico e tixotrópico (Fonte: Rheotec, 2018).....	19
Figura 2.7 Curva de viscosidade em relação ao tempo de um reopético (Fonte: Rheotec, 2018).....	20
Figura 2.8 Reograma e curva de viscosidade para um fluido pseudoplástico e reopético (Fonte: Rheotec, 2018).....	20
Figura 3.1 Estrutura molecular da carboximetilcelulose (Fonte: Kaistner, 1996).....	22
Figura 3.2 Viscosímetro Brookfield DV2TLV (Fonte: próprio autor).....	23
Figura 3.3 Modelo de geometria de fluxo cone-placa (Fonte: próprio autor).....	23
Figura 4.1 Curvas de viscosidade da solução de CMC 0,2% em diferentes tempos de hidratação (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	27
Figura 4.2 Curvas de viscosidade da solução de CMC 0,4% em diferentes tempos de hidratação (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	28
Figura 4.3 Curvas de viscosidade da solução de CMC 0,6% em diferentes tempos de hidratação (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	29
Figura 4.4 Curvas de viscosidade da solução de CMC 0,8% em diferentes tempos de hidratação (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	30
Figura 4.5 Curvas de viscosidade da solução de CMC 1,0% em diferentes	31

tempos de hidratação (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	
Figura 4.6 Variação do coeficiente de consistência de acordo com o tempo, para diferentes concentrações (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	32
Figura 4.7 Variação do índice de comportamento de acordo com o tempo, para diferentes concentrações (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	33
Figura 4.8 Curva reológica para cada solução de CMC (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	34
Figura 4.9 Curva de viscosidade para cada solução de CMC (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	35
Figura 4.10 Variação dos índices de comportamento (n) e consistência (m) com a concentração de CMC (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	36
Figura 4.12a Área de histerese em relação à tensão cisalhante.....	38
Figura 4.12b Área de histerese em relação à viscosidade.....	38
Figura 4.13a Curva de escoamento para concentrações de 0,2 a 0,6% de CMC (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	39
Figura 4.13b Curva de escoamento para concentrações de 0,2 a 0,6% de CMC (Fonte: próprio autor, pelo <i>software Origin 8.0</i>).....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Dimensões de <i>spindle</i> para viscosímetro Brookfield DV2TLV.....	28
Tabela 3.1 Taxas de deformação aplicadas às soluções para obtenção das curvas de escoamento.....	28
Tabela 3.3 Taxas de deformação aplicadas às soluções para obtenção das curvas de escoamento.....	29
Tabela 4.1 Parâmetros e coeficientes de determinação de ajustes reológicos para solução de CMC 0,2% em diferentes tempos de hidratação.....	34
Tabela 4.2 Parâmetros e coeficientes de determinação de ajustes reológicos para solução de CMC 0,4% em diferentes tempos de hidratação.....	35
Tabela 4.3 Parâmetros e coeficientes de determinação de ajustes reológicos para solução de CMC 0,6% em diferentes tempos de hidratação.....	36
Tabela 4.4 Parâmetros e coeficientes de determinação de ajustes reológicos para solução de CMC 0,8% em diferentes tempos de hidratação.....	37
Tabela 4.5 Parâmetros e coeficientes de determinação de ajustes reológicos para solução de CMC 1,0% em diferentes tempos de hidratação.....	38
Tabela 4.6 Valores de área de histerese para diferentes concentrações de solução de CMC.....	45
Tabela A.1 Valores p para teste de hipótese com parâmetros reológicos de <i>Power-Law</i> , CMC 0,2%.....	51
Tabela A.2 Valores p para teste de hipótese com parâmetros reológicos de <i>Power-Law</i> , CMC 0,4%.....	51
Tabela A.3 Valores p para teste de hipótese com parâmetros reológicos de <i>Power-Law</i> , CMC 0,6%.....	51
Tabela A.4 Valores p para teste de hipótese com parâmetros reológicos de <i>Power-Law</i> , CMC 0,8%.....	52
Tabela A.5 Valores p para teste de hipótese com parâmetros reológicos de <i>Power-Law</i> , CMC 1,0%.....	52

LISTA DE SÍMBOLOS

α - parâmetro do modelo de Ellis [-]

m - índice de consistência [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$]

n - índice de comportamento do fluido [-]

η - viscosidade aparente [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$]

τ_0 - tensão limite de escoamento para fluido viscoplásticos [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$]

τ_{yx} - tensão cisalhante [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$]

$\tau_{1/2}$ - parâmetro do modelo de Ellis referente ao valor da tensão cisalhante quando a viscosidade aparente for a metade do valor da viscosidade de deformação zero (μ_0) [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$]

$\dot{\gamma}_{yx}$ - taxa de deformação [T^{-1}]

μ - viscosidade absoluta [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$]

μ_0 - viscosidade de deformação zero [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$]

μ_∞ - viscosidade de deformação infinita [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$]

λ - parâmetro do modelo de Carreau que representa um tempo característico [T]

ρ - densidade [ML^{-3}]

RESUMO

O estudo reológico é essencial para as atividades industriais, uma vez que operações e dimensionamento de maquinários dependem das propriedades mecânicas apresentadas pelo fluido, além de contribuir para a padronização dos produtos fabricados. Como exemplo, na indústria petrolífera, determinadas características reológicas dos fluidos de perfuração são importantes para garantir o atendimento às necessidades do processo e de situações em que paradas operacionais ocorrem. Em situações de perfuração contínua, fluidos de baixa viscosidade são mais facilmente bombeados e o carregamento de cascalhos para a superfície também é favorecido. Por outro lado, em etapas de parada técnica operacional, os sólidos fragmentos devem permanecer em suspensão a fim de evitar possíveis danos causados por sua sedimentação, como a prisão da coluna de perfuração, que aumenta o torque e o arraste, dificultando a retirada da broca de perfuração. Portanto, fluidos não newtonianos pseudoplásticos e tixotrópicos são os mais empregados, já que sua viscosidade aparente diminui com o aumento da tensão cisalhante. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o caráter não-newtoniano de diferentes soluções poliméricas de carboximetilcelulose (agente viscosificante comumente utilizado em fluidos de perfuração de poços de petróleo). Para tanto, foram estudados procedimentos para caracterizar os fluidos, sob o aspecto reológico, utilizando um viscosímetro do tipo cone-placa, em testes à 25°C. Como resultado, foi verificado o aumento do caráter não-newtoniano das soluções com o aumento da concentração do polímero, comprovando suas características físicas que permitem que ele seja empregado como fluido de perfuração.

Palavras-chave: reologia, fluidos de perfuração, carboximetilcelulose.

ABSTRACT

The study of rheological properties is essential for industrial activities, since the operation and dimensioning of equipment depends on mechanical characteristics of process, and contribute to standardization of manufactured products. As in oil industry, the rheological characteristics of drilling fluids are important to ensure that the processing needs are tended and in moments when the oil wells are not operating. In continuous drilling conditions, fluids with low viscosity are more easily pumped and the transport of gravel to surface of the well is also advantaged. On the other hand, in operational technical shutdown steps, the fragmented stones must be kept in suspension in order to avoid damages caused by sedimentation, such as a drill string imprisonment, which increases torque and drag, making it difficult to remove drill bit from prospecting wells (reservoirs). Therefore, non-Newtonian pseudoplastic and thixotropic fluids are the most used, since their apparent viscosity decreases with increasing of shear stress. In this contribution, the aim is to evaluate the non-Newtonian character of different polymer solutions of carboxymethylcellulose (viscosifying agent commonly used in oil well drilling fluids). For this purpose, procedures to characterize the fluids, under the rheological aspect, using, to this end, a viscometer of the cone-plate type, in tests at 25°C were studied. As results, it was verified that the increase of the non-Newtonian character with the increase of the concentration of the polymer, allowing it applicability as drilling fluid.

Key-words: rheology, drilling fluids, carboxymethylcellulose.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo está entre as principais fontes de energia atualmente, sendo essencial como matéria base de combustíveis, plásticos, asfaltos e outros derivados. Com isso, a produção tem sido intensificada, juntamente com os avanços tecnológicos na área (BICALHO, 2015).

No Brasil, o petróleo é a fonte energética mais utilizada, como apresenta a Figura 1.1.

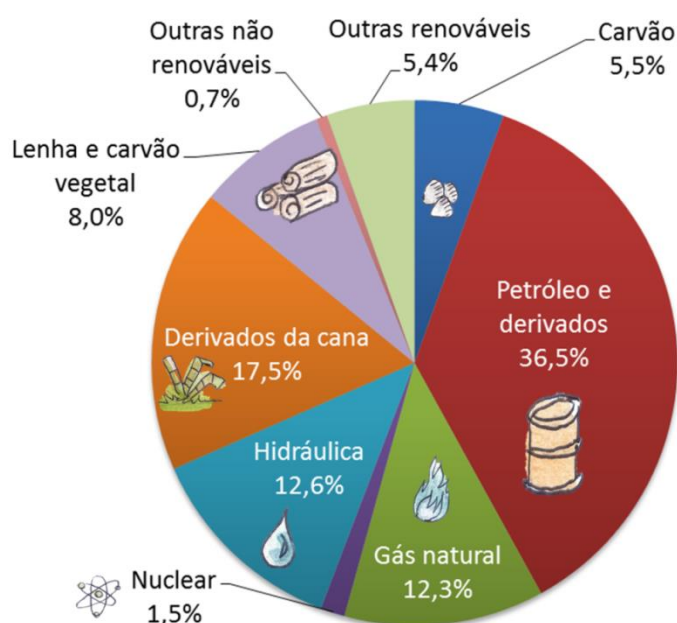


Figura 1.1 Matriz energética brasileira (Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2016).

Exploração e produção são o alicerce da indústria petrolífera. Grandes recursos são investidos em desenvolvimento de processos, na ampliação do conhecimento geológico e na formação de uma cadeia de bens e serviços que lhe dê suporte. Atualmente, o país possui 29 bacias sedimentares para investimento em tecnologias no que se refere a hidrocarbonetos, com área de 7,175 milhões de km² (PETROBRAS, 2018).

De acordo com a AIE (Agência Internacional de Energia), estima-se que até 2035 a produção brasileira de petróleo alcance 6 milhões de barris por dia, tendo como parte um terço da produção líquida mundial.

Na exploração de uma fonte de petróleo, para se atingir as áreas onde o hidrocarboneto se encontra na forma de gás/óleo, é necessário realizar o processo

de perfuração das formações rochosas, que pode ocorrer no mar (sistema *offshore*) ou na terra (sistema *onshore*). A perfuração abrange uso de técnicas e ferramentas específicas, associadas a um fluido com propriedades especiais, conhecido como fluido ou lama de perfuração (BONDOR et al. 2005).

A maior parte das reservas de petróleo brasileiras está em campos marítimos, o que tem levado a Petrobras S.A., principal exploradora e produtora de petróleo e gás do país, a realizar atividades de perfuração em profundidades cada vez maiores, que se intensificaram nos últimos anos devido à descoberta do pré-sal.

Dentre os desafios tecnológicos a serem superados para este tipo de extração está a necessidade de desenvolver fluidos de perfuração com propriedades específicas, que garantam eficiência do processo, segurança de operação e que não gere danos ao ambiente marítimo. Este é um dos focos de investimento da Petrobras que planeja, até 2022, aplicar US\$ 60,3 bilhões em exploração e produção de petróleo e gás natural (PETROBRAS, 2018).

As rochas são perfuradas pela ação rotativa da broca presente na extremidade da coluna de perfuração. Os fragmentos gerados são levados à superfície pelo fluido de perfuração, que é bombeado pelo espaço anular entre a coluna e as paredes do poço, como apresentado na Figura 1.2.

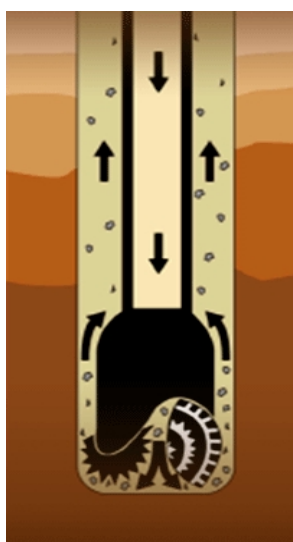


Figura 1.2 Escoamento do fluido de perfuração (Fonte: Oil & Gas UK, 2011).

O fluido é responsável pela limpeza do fundo do poço, carregando os cascalhos gerados pela broca até a superfície, pela manutenção da pressão

hidrostática, evitando o influxo de fluidos indesejáveis nas paredes do poço, e pelo resfriamento e lubrificação da broca. Além disso, o fluido deve ser capaz de manter as partículas em suspensão durante paradas operacionais, impedindo sua sedimentação e evitando danos na broca e outros equipamentos. Para realização de tais funções, espera-se que ele apresente as seguintes propriedades (THOMAS, 2001):

- Estabilidade química;
- Ser bombeável;
- Ser não corrosivo e não abrasivo quanto aos equipamentos e coluna de perfuração;
- Capacidade de manter os sólidos suspensos;
- Facilidade de separação dos cascalhos;
- Não reagir com as rochas produtoras.

No que se refere às propriedades reológicas, é importante que a lama de perfuração apresente comportamento pseudoplástico e tixotrópico. Isso porque espera-se que, a altas taxas de deformação, a viscosidade aparente do fluido diminua e permita o bombeamento do mesmo para a superfície, juntamente com as partículas de rocha geradas pela broca. Por outro lado, em paradas operacionais onde se anula a taxa de deformação, é necessário que o fluido seja viscoso o suficiente para impedir a sedimentação das partículas (SANTOS, 2017).

Nesse âmbito, este trabalho tem como objetivo avaliar o caráter não-newtoniano pseudoplástico de diferentes soluções poliméricas de carboximetilcelulose (CMC), que é um agente viscosificante comumente utilizado como fluidos de perfuração. Para tanto, foram estudados procedimentos para caracterizar os fluidos, sob o aspecto reológico, utilizando um viscosímetro do tipo cone-placa, em testes à 25°C. O propósito foi verificar o aumento do caráter não-newtoniano das soluções com o aumento da concentração do polímero.

O trabalho está estruturado como se segue. No Capítulo 2 apresenta-se uma fundamentação teórica sobre reologia de fluidos. No Capítulo 3 são descritos os materiais e metodologia aplicados nos ensaios experimentais. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os dados obtidos nos experimentos. No Capítulo 5 encontram-se as conclusões obtidas com o desenvolvimento desta pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste Capítulo são apresentados fundamentos teóricos que foram base para o desenvolvimento do estudo das propriedades reológicas de soluções aquosas de carboximetilcelulose, um viscosificante comumente utilizado em fluidos de perfuração.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os fluidos de perfuração podem ser classificados de acordo com sua composição como fluidos à base de água, óleo, gás ou uma mistura destes (SANTOS, 2017). Neste trabalho, limita-se a explanação do fluido à base de água, que foi o tipo de fluido cujas propriedades foram investigadas, como será apresentado nos próximos capítulos.

Na composição de fluidos à base de água, a função do componente base é permitir que materiais coloidais fiquem suspensos no meio. Os principais materiais coloidais são argilas e polímeros, que mantêm as propriedades da solução (como a viscosidade e o limite de escoamento) em valores ideais para que a remoção de cascalhos e a estabilização das paredes do poço sejam eficientes (MACHADO, 2002).

A água da composição do fluido pode ser doce, salgada ou dura. A água doce, no se refere à aplicação industrial em fluidos de perfuração, não exige tratamentos preliminares, por possuir níveis de salinidade aceitáveis que não prejudicam o desempenho de aditivos presentes no fluido. Já a água salgada e água dura precisam de pré-tratamento no preparo do fluido (MACHADO, 2002).

As partículas em dispersão no meio podem ser sólidos inertes ou ativos. Os inertes podem ser detritos finos das rochas perfuradas, como areia, silte e calcário fino, ou podem ser gerados da adição de produtos industrializados, como a baritina. Já os sólidos ativos são argilas cuja principal função é aumentar a viscosidade do meio; o principal exemplo é a bentonita (MACHADO, 2002).

Os materiais adicionados ao fluido podem ser controladores de pH, redutores de filtrado, floculantes, polímeros em geral, surfactantes, removedores de

cálcio e magnésio, inibidores de formações ativas e bactericidas (THOMAS, 2001).

Os fluidos à base de água tem como vantagens o baixo custo de produção e impacto ambiental, além da biodegradabilidade satisfatória (DARLEY e GRAY, 1988).

2.2 COMPORTAMENTO DE FLUIDOS NEWTONIANOS

Considere duas placas paralelamente posicionadas, de área superficial A , separadas por uma fina camada de um fluido. Uma das placas sofre a ação de uma força F , sendo movimentada com velocidade constante (dV_x), como se vê na Figura 2.1. A outra placa é mantida fixa (CHHABRA E RICHARDSON, 2008).

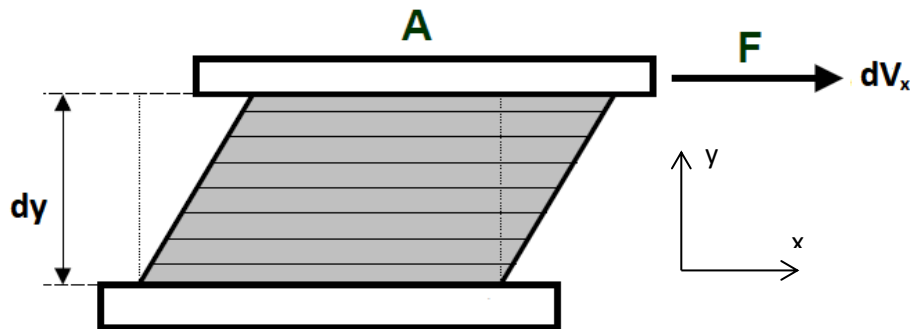


Figura 2.1 Placas paralelas, separadas por fluido, com aplicação de força na placa superior (Fonte: Rheotec, 2018).

Segundo a Lei de Newton da Viscosidade, a força de cisalhamento por unidade de área (τ_{yx}), é proporcional à taxa de deformação do fluido ($\dot{\gamma}$). A taxa de deformação, nesse caso, também é expressa pelo gradiente de velocidade na direção vertical, representada na Equação 2.1 pela razão entre o diferencial de velocidade (dV_x) e o diferencial da espessura do fluido entre as placas (dy), conforme a Figura 2.1. A constante de proporcionalidade (μ) é definida como a viscosidade absoluta (ou dinâmica) do fluido (BIRD, 2006).

$$\frac{F}{A} = \tau_{yx} = -\mu \frac{dV_x}{dy} = \mu \frac{d\gamma}{dt} = \mu \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

o subscrito y em τ_{yx} indica a direção normal à força cisalhante, enquanto x indica a direção da força. O gráfico que relaciona a tensão de cisalhamento e a gradiente de

velocidade é chamado de reograma ou curva de escoamento, que para fluidos Newtonianos é dado pela Figura 2.2.

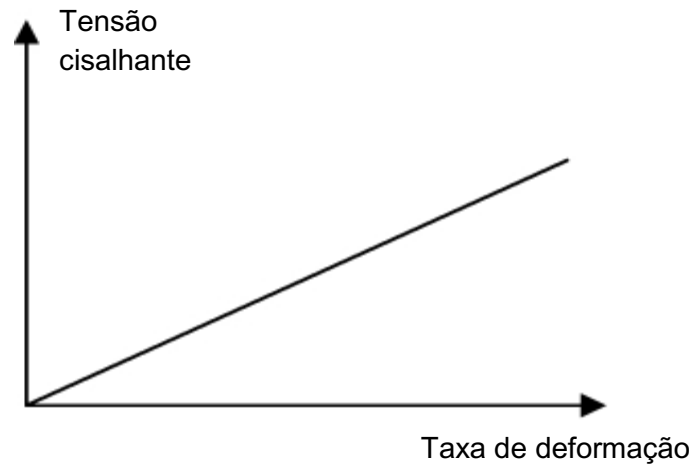


Figura 2.2 Reograma para fluidos Newtonianos (Fonte: próprio autor)

Na Figura 2.2 observa-se que, para fluidos newtonianos, a viscosidade (tangente do ângulo da curva) é constante a uma dada temperatura e pressão, independente da tensão de cisalhamento sofrida pelo fluido.

2.3 REOLOGIA DE FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS

Os fluidos não newtonianos apresentam reograma com curva não linear, isto é, a viscosidade do fluido não é constante para uma dada pressão e temperatura. Eles podem ser representados matematicamente pela Equação 2.2:

$$\tau_{yx} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

em que η é a viscosidade aparente, dependente da temperatura, pressão, taxa de cisalhamento e podendo ser também do tempo.

Os fluidos não newtonianos podem ser classificados da seguinte forma (FAGUNDES, 2015):

- Sem tensão inicial de escoamento:
 - Pseudoplástico;
 - Dilatante;

- Com tensão inicial de escoamento:
 - Plástico de Bingham;
 - Herschel-Bulkley;
- Viscoelásticos.

Além disso, os fluidos não newtonianos que possuem ou não tensão inicial de escoamento podem ainda se caracterizar como dependentes do tempo, apresentando comportamento tixotrópico ou reopético, ou como independentes do tempo.

Na Figura 2.3 são apresentadas as curvas de escoamentos genéricas para fluidos não newtonianos com e sem tensão inicial de cisalhamento:

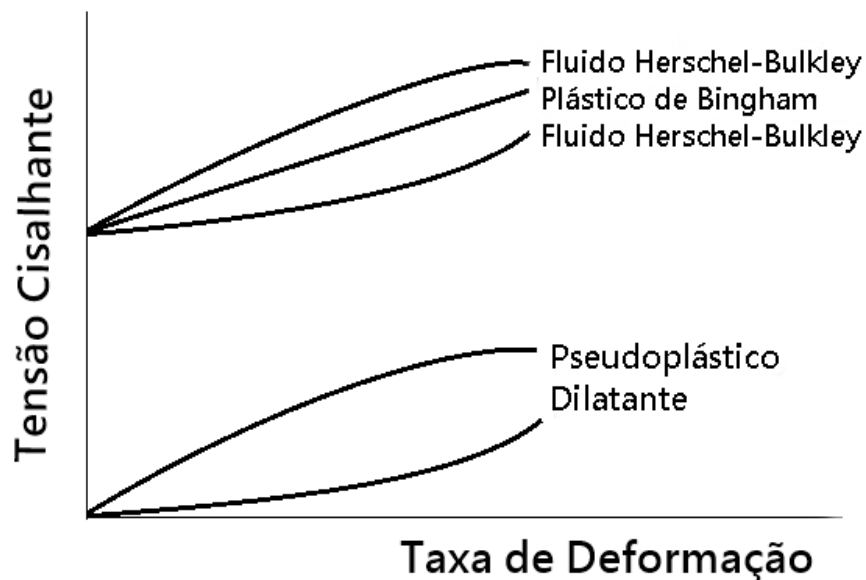


Figura 2.3 Curvas de escoamento para os fluidos não newtonianos com e sem tensão inicial de escoamento (Fonte: Chhabra e Richardson, 2008).

2.3.1 Fluidos não newtonianos sem tensão inicial de cisalhamento

Fluidos não newtonianos que não apresentam tensão mínima para escoamento podem ser classificados em pseudoplásticos e dilatantes, segundo Machado (2002).

2.3.1.1 Pseudoplásticos

Os fluidos pseudoplásticos apresentam redução da viscosidade quando a tensão cisalhante aplicada sobre eles aumenta. É uma característica tecnicamente muito importante, pois se comparados aos fluidos newtonianos, os pseudoplásticos podem ser bombeados através de canais sem exigir tanta energia, para uma mesma velocidade (RHEOTEC, 2018).

Os fluidos pseudoplásticos formados por polímeros apresentam, em geral, características de fluido newtoniano ao serem submetidos a muito baixas ou muito altas taxas de cisalhamento, como apresentado na Figura 2.4. Nesses casos, a viscosidade aparente para baixas deformações é chamada de viscosidade de deformação zero (μ_0), e viscosidade de deformação infinita (μ_∞) para altas taxas de deformação (FAGUNDES, 2015).

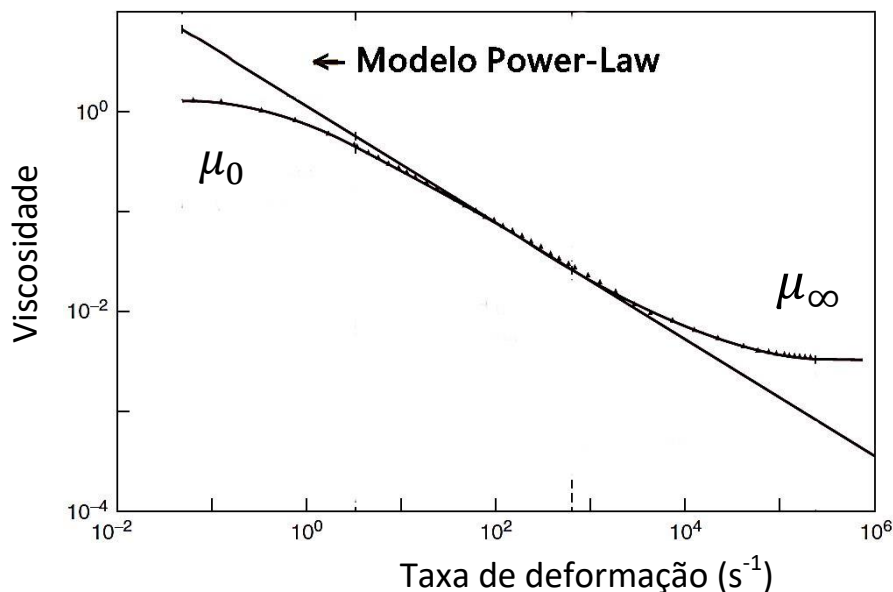


Figura 2.4 Variação da viscosidade aparente com a taxa de deformação para uma solução polimérica (adaptado de CHHABRA E RICHARDSON, 2008).

2.3.1.2 Dilatantes

A viscosidade dos fluidos dilatantes aumenta conforme a tensão cisalhante é intensificada. Para baixas tensões ele tende a se comportar como ideal, e em altas tensões tende a se comportar como sólido. Exemplos de fluidos dilatantes são suspensões de dióxido de titânio e de amido de milho em água.

Um dos modelos matemáticos que descreve o comportamento dos fluidos pseudoplásticos e dilatantes é o de Ostwald de Waele, também conhecido como modelo *Power-Law* (Equação 2.3):

$$\tau = m\dot{\gamma}^n \quad (2.3)$$

sendo m e n parâmetros empíricos para ajuste da curva, conhecidos como coeficiente de consistência e índice de comportamento do fluido, respectivamente. Para $n < 1$, o fluido apresenta comportamento pseudoplástico, para $n = 1$ o fluido se comporta como newtoniano, e com $n > 1$ há comportamento dilatante (CHHABRA E RICHARDSON, 2008).

O modelo de Ostwald de Waele possui a desvantagem de não considerar valores de viscosidade de deformação zero e de deformação infinita. Quando há grandes desvios deste modelo em taxas de cisalhamento muito altas ou muito baixas como apresentado na Figura 2.4, podem ser usados os modelos de Carreau (1972) ou de Ellis (1992).

O modelo de Carreau (Equação 2.4) é baseado na teoria de redes moleculares, e é dado por:

$$\frac{\mu - \mu_{\infty}}{\mu_0 - \mu_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \quad (2.4)$$

sendo n e λ dois parâmetros de ajuste da curva que indicam, respectivamente, o índice de comportamento do fluido e o tempo característico (FAGUNDES, 2015).

O modelo de Ellis (Equação 2.5) é indicado quando os desvios do modelo *Power-Law* são significativos apenas em baixas taxas de cisalhamento.

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + (\tau_{xy}/\tau_{1/2})^{\alpha-1}} \quad (2.5)$$

em que α e $\tau_{1/2}$ são parâmetros ajustáveis. O índice α mede o grau de comportamento pseudoplástico, enquanto $\tau_{1/2}$ representa o valor da tensão

cisalhante em que a viscosidade aparente é metade do valor da viscosidade de deformação zero (CHHABRA e RICHARDSON, 2008).

2.3.2 Fluidos não newtonianos com tensão inicial de cisalhamento

Parte dos fluidos não newtonianos se comportam de modo que, para que exista deformação, deve ser atingido um valor mínimo de tensão cisalhante (τ_0), chamado de tensão de cedência ou limite de escoamento (MACHADO, 2002). Quando esse valor não é atingido, o material resiste à tensão cisalhante aplicada e se comporta como sólido.

2.3.2.1 Plástico de Bingham

Os fluidos viscoplásticos que apresentam inclinação da curva constante quando a tensão cisalhante é maior que τ_0 são chamados plásticos de Bingham, com curva de escoamento linear. Segundo Machado (2002), a equação matemática que define este tipo de fluido (Equação 2.6) é:

$$\begin{aligned}\tau &= \eta_p \gamma + \tau_0, \text{ se } \tau > \tau_0 \\ \gamma &= 0, \text{ se } \tau \leq \tau_0\end{aligned}\tag{2.6}$$

sendo η_p a viscosidade plástica, um parâmetro reológico para este tipo de fluido.

A viscosidade aparente é função da taxa de cisalhamento, e sua expressão é dada pela Equação 2.7:

$$\eta = \eta_p + \frac{\tau_0}{\gamma}\tag{2.7}$$

Segundo a teoria molecular-coloidal, o atrito entre as partículas dispersas e entre as próprias moléculas do fluido é responsável pela viscosidade plástica, um dos componentes da resistência ao escoamento. Já as forças de interação entre as partículas dispersas são a causa do parâmetro limite de escoamento. Ademais, quanto maior a concentração de partículas dispersas, maior a viscosidade plástica.

Quando as forças entre partículas aumentam, o limite de escoamento também se torna mais alto (MACHADO, 2002).

2.3.2.2 Fluido de Herschel-Bulkley

O fluido não newtoniano com tensão inicial de cisalhamento se comporta com viscosidade variável, quando a tensão aplicada é maior que a tensão de cedência. No caso em que a viscosidade aumenta com a taxa de deformação, ele é chamado de fluido de Herschel-Bulkley (RHEOTEC, 2018). A Equação 2.8 define seu comportamento:

$$\begin{aligned}\tau &= m\gamma^n + \tau_0, \text{ se } \tau > \tau_0 \\ \gamma &= 0, \text{ se } \tau \leq \tau_0\end{aligned}\tag{2.8}$$

Os significados físicos de m e n são os mesmos do modelo de Ostwald de Waele, sendo m e n parâmetros empíricos para ajuste da curva, conhecidos como coeficiente de consistência e índice de comportamento do fluido, respectivamente (CHHABRA e RICHARDSON, 2008).

2.3.3 Fluidos Viscoelásticos

São fluidos que possuem características de líquidos viscosos com propriedades elásticas e de sólidos com propriedades viscosas. Quando submetidos à tensão de cisalhamento sofrem uma deformação e quando esta cessa, ocorre recuperação parcial da deformação sofrida (comportamento elástico), apresentando efeito de memória. Segundo Wilkes (2006), a ocorrência deste fenômeno depende da natureza elástica e viscosa do material.

Na viscoelasticidade linear, quando a deformação é pequena ou aplicada de forma lenta, os arranjos moleculares não estão longe do equilíbrio, e há relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação (THOMAS, 2011). Já na viscoelasticidade não linear, a deformação é gerada pela aplicação de altas taxas de cisalhamento.

2.3.4 Fluidos não newtonianos com comportamento dependente do tempo

Em relação à dependência do tempo, os fluidos não newtonianos que apresentam essa propriedade são divididos em tixotrópicos e reopéticos.

2.3.4.1 Tixotrópicos

Os fluidos tixotrópicos são caracterizados por, quando cisalhados a uma taxa constante, terem sua viscosidade reduzida ao longo do tempo em que a força cisalhante é aplicada. Eles retornam à viscosidade inicial (ou a valores próximos do inicial) apenas após um período de repouso, quando o cisalhamento é interrompido. Em geral, os fluidos tixotrópicos também apresentam tensão de cedência (CHHABRA E RICHARDSON, 2008; RHEOTEC, 2018).

A curva de viscosidade para fluidos tixotrópicos é apresentada na Figura 2.5:

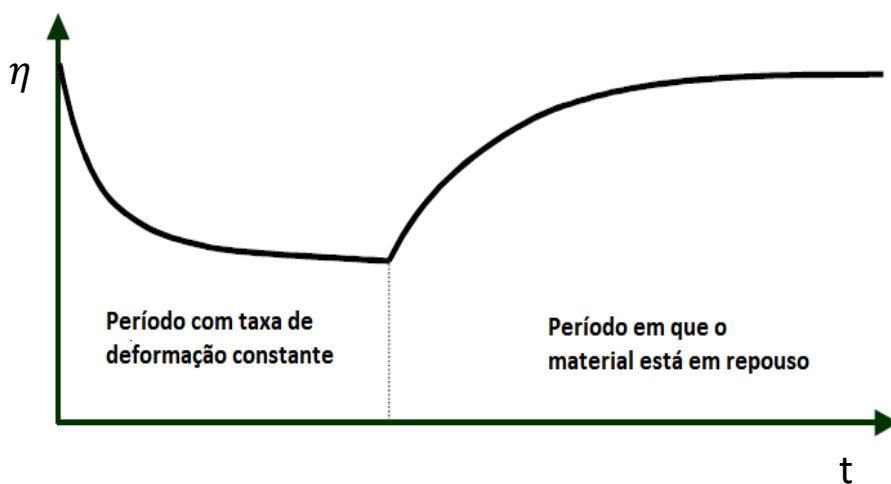


Figura 2.5 Curva de viscosidade em relação ao tempo de um tixotrópico (Fonte: Rheotec, 2018).

Segundo Barnes (1997), a tixotropia representa o comportamento em relação ao tempo que o material leva para sair de uma determinada microestrutura e ir para outra, e ainda voltar para a microestrutura inicial, seja partindo de diferente estado de fluxo ou do repouso. Ao se aplicar uma força cisalhante que aumenta à taxa constante até um determinado valor sobre um tixotrópico, e em seguida reduzir

a intensidade da força à mesma taxa constante, obtêm-se curvas como as apresentadas na Figura 2.6. A área formada entre as duas curvas (de aumento e redução da tensão cisalhante), é chamada área de histerese, e determina o quanto o comportamento do fluido depende do tempo. Quanto maior a área, maior a dependência (RHEOTEC, 2018).

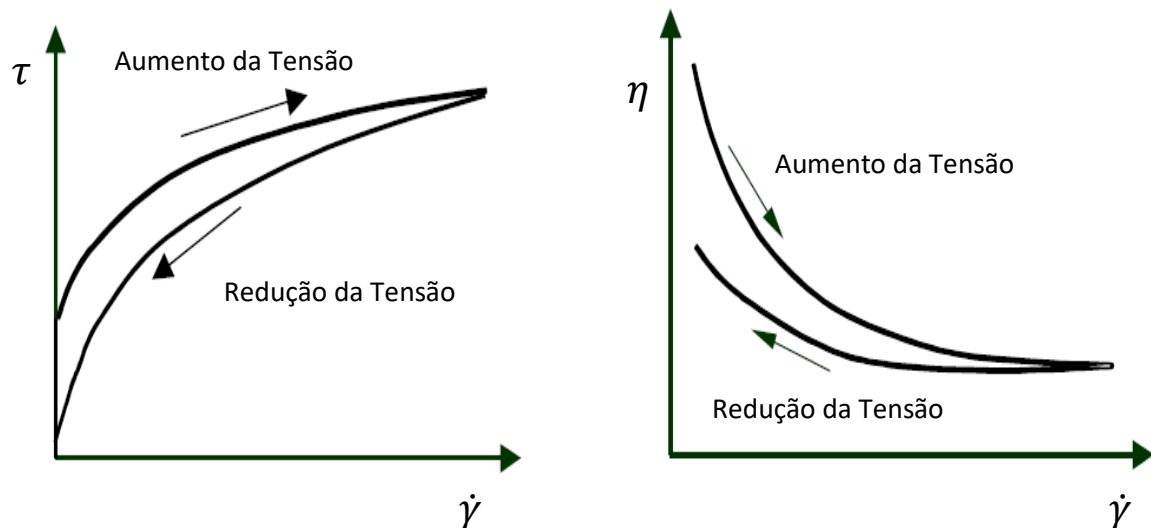


Figura 2.6 Reograma e curva de viscosidade para um fluido pseudoplástico e tixotropico (Fonte: Rheotec, 2018).

2.3.4.2 Reopéticos

Fluidos reopéticos apresentam viscosidade crescente com o tempo, ao serem submetidos a tensões cisalhantes. As microestruturas são formadas enquanto as forças são aplicadas sobre o material. A viscosidade inicial é retomada após um período de repouso onde não há mais força sendo aplicada, onde a estrutura antes formada é desintegrada (RHEOTEC, 2018).

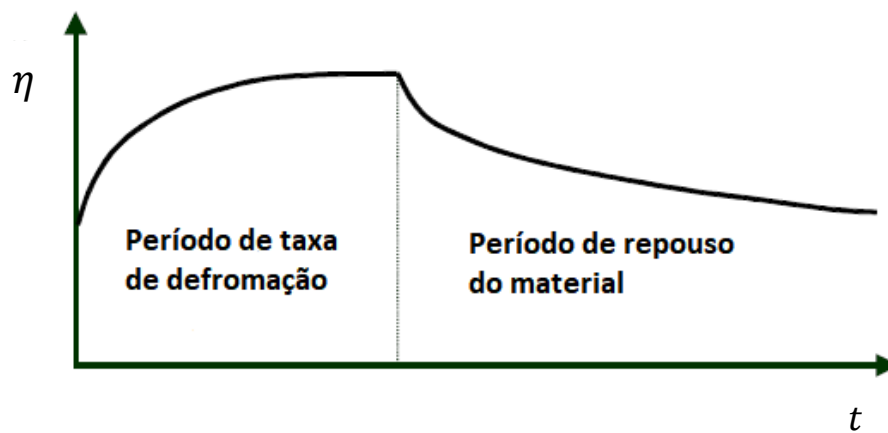


Figura 2.7 Curva de viscosidade em relação ao tempo de um reopético (Fonte: Rheotec, 2018).

O processo de aumento e decréscimo de intensidade da força cisalhante, sob taxa constante, também gera curvas de histerese para os reopéticos, assim como para os tixotrópicos. As curvas de histerese são apresentadas na Figura 2.8:

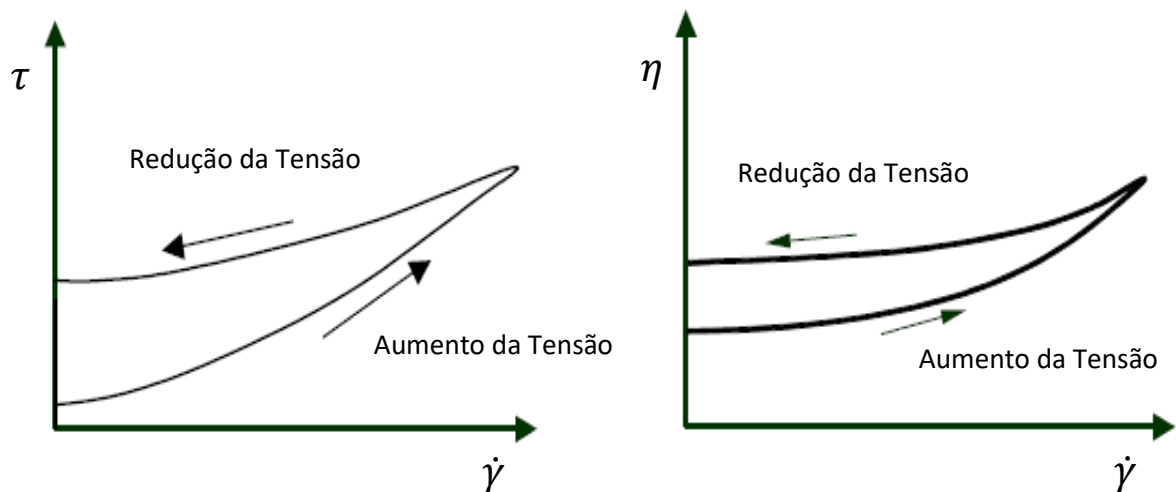


Figura 2.8 Reograma e curva de viscosidade para um fluido pseudoplástico e reopético (Fonte: Rheotec, 2018).

Neste capítulo foram apresentados os conceitos mais relevantes relacionados ao fluido à base de água e às características reológicas de fluidos newtonianos e não newtonianos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e metodologias usados para a investigação de propriedades reológicas de soluções de carboximetilcelulose.

3.1 CARBOXIMETILCELULOSE (CMC)

Dentre os materiais aplicados como fluidos de perfuração, os polissacarídeos têm sido cada vez mais utilizados, devido ao seu alto nível de pseudoplasticidade e elevados valores de viscosidade, conforme sua estrutura. Por esses fatores, o papel desses polímeros é melhorar as propriedades reológicas e de filtração, controlar a hidratação e evitar a formação de argilas durante a perfuração do poço para extração de petróleo (ALSABAGH et al., 2014).

A carboximetilcelulose (CMC), cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 3.1, é um dos polímeros solúveis em água que são utilizados no processo de perfuração como viscosificante, e se destaca pelo baixo custo e pela ampla gama de aplicações. Outros materiais que exercem as mesmas funções são a goma xantana (GX), a hidroxietilcelulose (HEC), a celulose polianiônica (PAC), o poliacrilato e a poliacrilamida (SANTANA, 2014).

A CMC é gerada pela reação em suspensão de celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético, sendo geralmente preparada e usada na forma sódica (Na-CMC) e comportando-se como polieletrólito quando dissolvida em água (CARASCHI e CAMPANA, 1999).

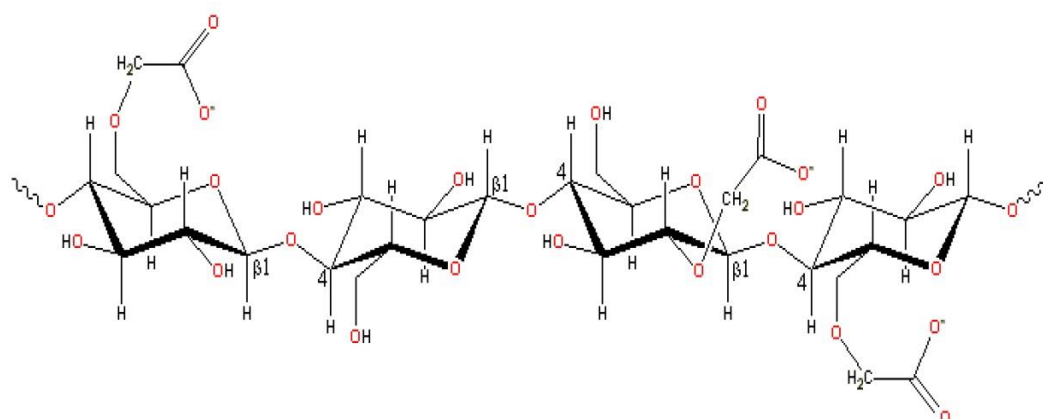


Figura 3.1 Estrutura molecular da carboximetilcelulose (Fonte: Kaistner, 1996).

Por apresentar boa compatibilidade com água e por ser fisiologicamente inofensiva, além de ser empregada da indústria petrolífera, a CMC é muito utilizada em produtos farmacêuticos, cosméticos e produção alimentícia, como espessante e melhorando propriedades de fluxo (KULICKE et al., 1996).

3.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DO FLUIDO

Segundo Malkin e Isayev (2006), métodos experimentais de medição de propriedades reológicas são conhecidos como reometria, e especificamente as medições de viscosidade são chamadas viscosimetria.

Métodos de medição de viscosidade são baseados na utilização direta de uma equação principal, como a Lei de Newton para viscosidade. Nesse caso, a tensão e taxa de cisalhamento são medidas, e a viscosidade é calculada como a razão entre os dois valores. Ambos são valores locais, isto é, referem-se a um ponto do espaço ocupado pelo líquido. Força, pressão, torque, etc., são calculados no experimento como parâmetros dinâmicos. Velocidade linear ou angular atua como parâmetro cinético. Assim, o principal objetivo dos métodos de medição absoluta de viscosidade é estabelecer relações torque-tensão e velocidade de fluxo – taxa de deformação, dependendo da geometria de fluxo definida pelo dispositivo de medição (MALKIN e ISAYEV, 2006). Viscosímetros ou reômetros são os equipamentos usados para medir tais grandezas.

Neste trabalho, para a determinação de parâmetros reológicos das soluções de carboximetilcelulose, foi utilizado o viscosímetro Brookfield DV2TLV, apresentado na Figura 3.2. Este é um viscosímetro de geometria de fluxo entre cone-placa circulares, constituído por sensor cilíndrico e rotante com extremidade cônica (*spindle*), inserido em um recipiente cilíndrico contendo o fluido (Figura 3.3). Para a leitura das propriedades reológicas, um torque é aplicado sobre o elemento rotativo para movimentá-lo. Assim, mede-se o torque necessário para se alcançar determinada velocidade de rotação, o qual depende da viscosidade do fluido (FAGUNDES, 2015).



Figura 3.2 Viscosímetro Brookfield DV2TLV (Fonte: próprio autor).

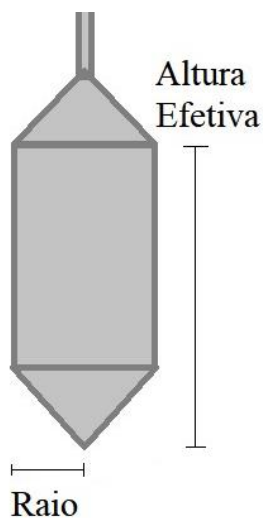


Figura 3.3 Modelo de geometria de fluxo cone-placa (Fonte: próprio autor).

Para realizar as medições com o valor de torque dentro da faixa aceitável pelo equipamento, que é de 10 a 100%, foi necessário utilizar mais de um sensor (também conhecido como *spindle*) durante os experimentos. A Tabela 3.1 apresenta os diferentes tipos de *spindle* usados no viscosímetro Brookfield DV2TLV, assim como suas dimensões:

Tabela 3.1 Dimensões de *spindle* para viscosímetro Brookfield DV2TLV.

<i>Spindle</i>	Raio (mm)	Altura Efetiva (mm)
SC4 - 18	8,74	31,72
SC4 - 25	2,39	13,21
SC4 - 34	4,995	24,23

O viscosímetro é acompanhado de banho ultratermostático QUIMIS Q214M2, e os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Com o *software RheocalcT* associado ao uso do viscosímetro, foi possível obter os resultados dos experimentos, que posteriormente foram ajustados a modelos reológicos. Todos os testes foram realizados em triplicata.

3.2.1 Preparo das soluções de carboximetilcelulose

As soluções de carboximetilcelulose foram preparadas nas concentrações mássicas de 0,2 a 1,0%. As quantidades de água destilada, formaldeído e CMC usadas são apresentadas na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 Composição das soluções aquosas de carboximetilcelulose.

Solução (m/m)	Água destilada (mL)	CMC (g)	Formaldeído (mL)
CMC 0,2 %	998	2	2
CMC 0,4%	996	4	4
CMC 0,6%	994	6	6
CMC 0,8%	992	8	8
CMC 1,0%	990	10	10

Para promover a dispersão da carboximetilcelulose no meio aquoso, foi usado o agitador de hélice RW 20D2Mn – IkaLabortech. O polímero era adicionado de forma gradual para evitar a formação de flocos, e a solução foi agitada continuamente, aumentando-se a velocidade de 0 a 1800 rpm.

O aditivo formaldeído foi utilizado, em igual quantidade em mililitros de

gramas de polímero, para evitar a degradação das soluções durante os experimentos. Este procedimento foi baseado no trabalho de Pereira (2006).

3.2.2 Teste de análise reológica em diferentes tempos de hidratação

Inicialmente, realizou-se um pré-cisalhamento de 1 minuto na amostra de solução de CMC à taxa cisalhante de 56 s^{-1} , com objetivo de romper estruturas gelificadas que poderiam existir nas suspensões. Em seguida, a amostra foi deixada em repouso por 5 minutos para reestruturação das moléculas (FAGUNDES, 2015; SANTOS, 2017).

A amostra foi cisalhada durante 5 minutos à taxa de deformação constante, que foi escolhida de acordo com a faixa de torque aceitável para o viscosímetro. Para todas as concentrações e taxas aplicadas, foi utilizado o sensor SC4-34.

O experimento foi realizado com 0, 24, 48 e 72 horas após o preparo da amostra. O objetivo foi estudar o tempo que a CMC leva para ser completamente hidratada, uma vez que este não é um processo que ocorre instantaneamente após adicionar o polímero na água, o que interfere nas propriedades reológicas (BICALHO, 2015). Além disso, avaliou-se também a influência do tempo de hidratação sobre as características reológicas do fluido.

3.2.3 Teste de análise reológica para diferentes concentrações

As curvas de escoamento e de viscosidade foram plotadas para o tempo de hidratação de 24h. A leitura das propriedades do material foi realizada utilizando o sensor SC4-34, e para melhor comparação dos resultados, não houve mudança de sensor durante o experimento. Assim, devido à limitação de taxas de deformação aplicáveis de acordo com as concentrações, a quantidade de taxas aplicadas foi diferente entre os fluidos estudados, conforme apresentado na Tabela 3.3:

Tabela 3.3 Taxas de deformação aplicadas às soluções para obtenção das curvas de escoamento.

Solução	Taxa de deformação [s^{-1}]
CMC 0,2 %	35, 40, 45 e 50
CMC 0,4%	15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50
CMC 0,6%	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50
CMC 0,8%	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40
CMC 1,0%	5, 10 e 15

3.2.4 Histerese

Para avaliar o caráter tixotrópico do fluido, foi usada a técnica de histerese. Para isso, após 1 minuto de pré-cisalhamento, mediu-se a tensão de cisalhamento e a viscosidade enquanto a taxa de deformação aplicada era aumentada gradualmente. Em seguida, a taxa de deformação era reduzida, e assim obteve-se a área de histerese, que está diretamente ligada com a dependência do fluido em relação ao tempo, como apresentado na Figura 2.6.

As taxas aplicadas foram definidas de acordo com o torque do viscosímetro, e o tempo de aplicação de cada uma foi de 10 segundos. Neste experimento, para contemplar taxas de deformação entre 10 e 40 s^{-1} , foi escolhido o *spindle*, para cada solução, que trabalhou dentro da faixa de torque aconselhável para a operação do equipamento (entre 10 e 100%).

Neste capítulo foram apresentados os materiais utilizados nos experimentos deste trabalho, como o tipo de fluido e os equipamentos utilizados, além dos métodos empregados para caracterização reológica do fluido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho.

4.1 ANÁLISES REOLÓGICAS EM DIFERENTES TEMPOS DE HIDRATAÇÃO

As Figuras 4.1 a 4.4 apresentam as curvas de escoamento obtidas para as soluções de CMC 0,2%; 0,4%; 0,6%; 0,8% e 1,0%, respectivamente, em diferentes tempos de hidratação, variando de 0 a 72 horas.

As curvas foram construídas através do *software Origin 8.0*, utilizando os valores finais de tensão, obtidos quando o estado estacionário foi alcançado durante o processo de cisalhamento. Pelo mesmo software, foi realizado ajuste pelo modelo de *Power-Law*, e os parâmetros encontrados são mostrados nas Tabelas 4.1 a 4.5.

- CMC 0,2%

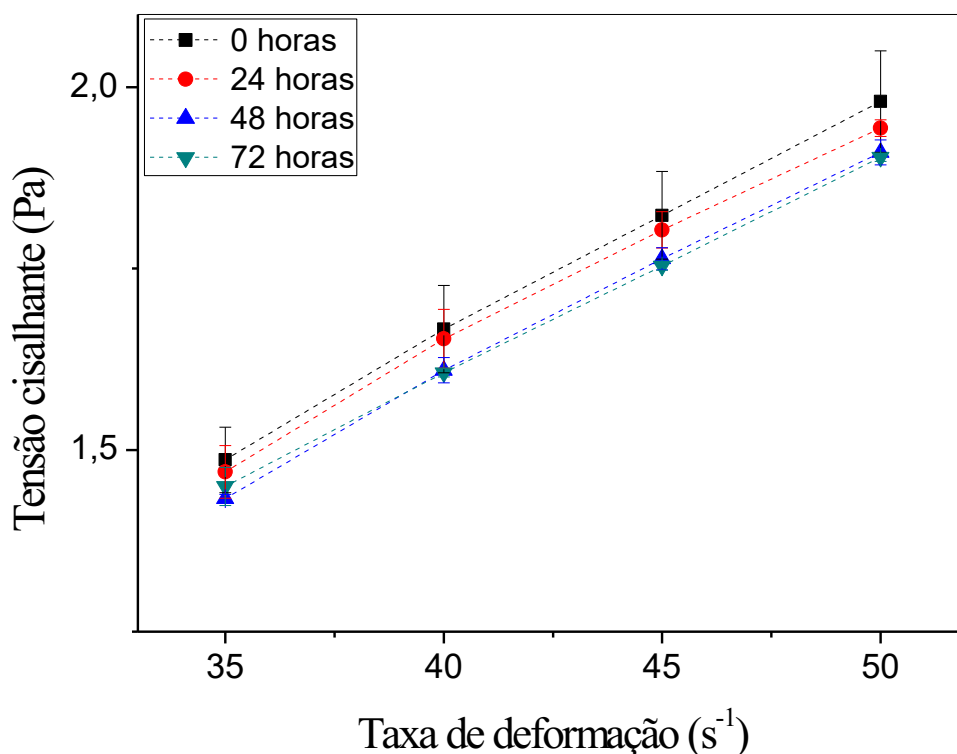


Figura 4.1. Curvas de escoamento da solução de CMC 0,2% em diferentes tempos de hidratação (Fonte: próprio autor, pelo *software Origin 8.0*).

Tabela 4.1 Parâmetros e coeficientes de determinação de ajustes reológicos para solução de CMC 0,2% em diferentes tempos de hidratação.

Modelo	<i>Power-Law</i>	
	m [Pa.s]	n [-]
0 hora	0,08763	0,79729
24 horas	0,09458	0,77363
48 horas	0,08419	0,79861
72 horas	0,09697	0,76082

Para a concentração CMC 0,2%, foram aplicados quatro valores de taxa de deformação. Analisando a curva de escoamento obtida, e os valores dos parâmetros do modelo de *Power-Law* para diferentes tempos de hidratação, percebeu-se que não houve mudanças significativas no comportamento reológico do fluido.

- CMC 0,4%

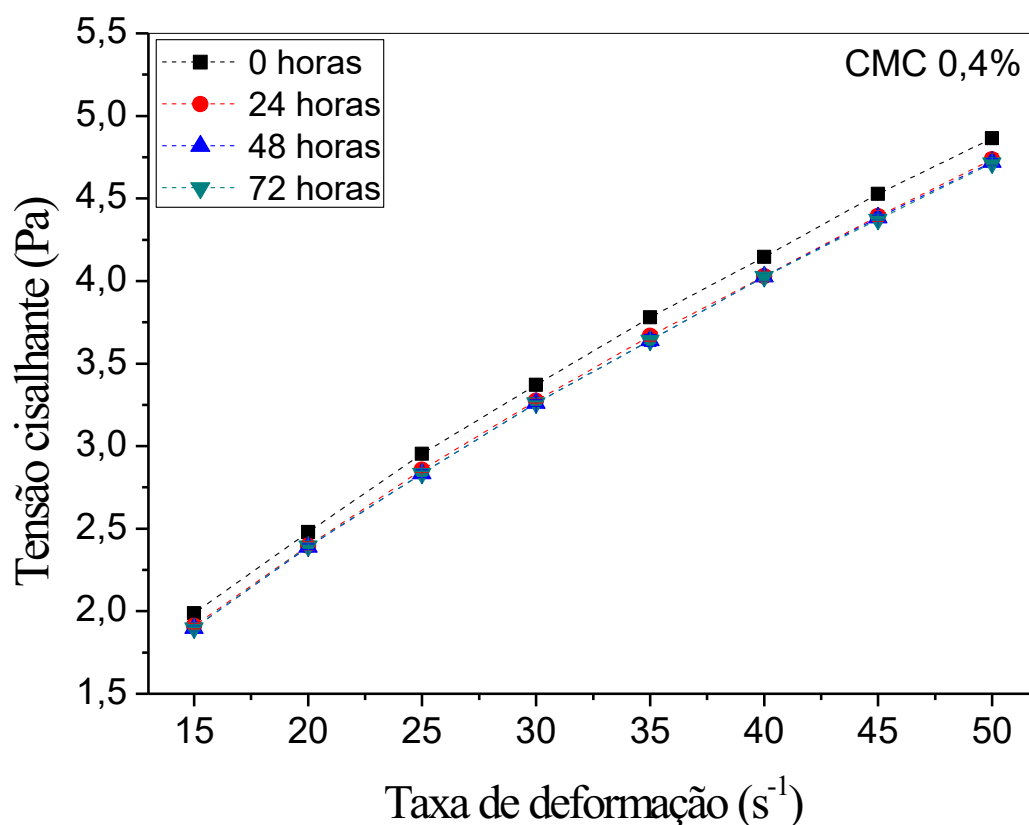


Figura 4.2 Curvas de escoamento da solução de CMC 0,4% em diferentes tempos de hidratação (Fonte: próprio autor, pelo software *Origin 8.0*).

Tabela 4.2 Parâmetros e coeficientes de determinação de ajustes reológicos para solução de CMC 0,4% em diferentes tempos de hidratação.

Modelo	<i>Power-Law</i>	
	<i>m</i> [Pa.s]	<i>n</i> [-]
0 hora	0,27472	0,73583
24 horas	0,25887	0,74409
48 horas	0,25456	0,74767
72 horas	0,25661	0,74525

Para a concentração de 0,4% de carboximetilcelulose, percebeu-se pela Figura 4.2 que as curvas de escoamento se sobrepõem quase por completo, apresentando leve diferença somente entre o ponto obtido para 0 horas de hidratação e os outros pontos alcançados na taxa cisalhante de 50 s^{-1} .

- CMC 0,6%

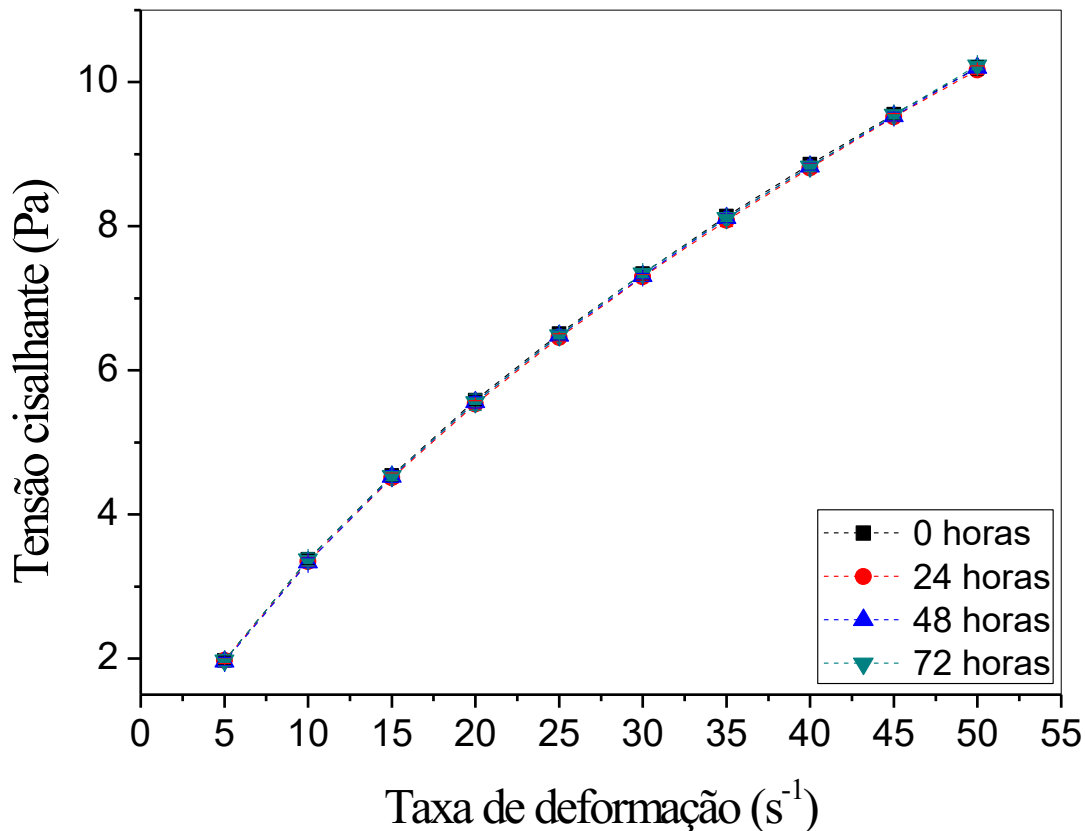


Figura 4.3 Curvas de escoamento da solução de CMC 0,6% em diferentes tempos de hidratação (Fonte: próprio autor, pelo software Origin 8.0).

Tabela 4.3 Parâmetros e coeficientes de determinação de ajustes reológicos para solução de CMC 0,6% em diferentes tempos de hidratação.

Modelo	<i>Power-Law</i>	
	<i>m</i> [Pa.s]	<i>n</i> [-]
0 hora	0,7152	0,6820
24 horas	0,7027	0,6853
48 horas	0,7032	0,6859
72 horas	0,7088	0,6843

Nas curvas de escoamento obtidas para a solução CMC 0,6% apresentadas na Figura 4.3, também foi observado que não houve mudanças no comportamento do fluido. Além disso, os valores de índice de comportamento e coeficiente de consistência resultantes do ajuste por *Power-Law* não sofreram alterações significativas para os diferentes tempos de hidratação.

Observa-se nas Figuras 4.1 a 4.3 que o comportamento reológico das soluções de 0,2 a 0,6% de CMC não sofreu modificações significativas desde seu preparo até o final das 72 horas. Uma possível explicação seria a baixa concentração usada nestas soluções.

- CMC 0,8%

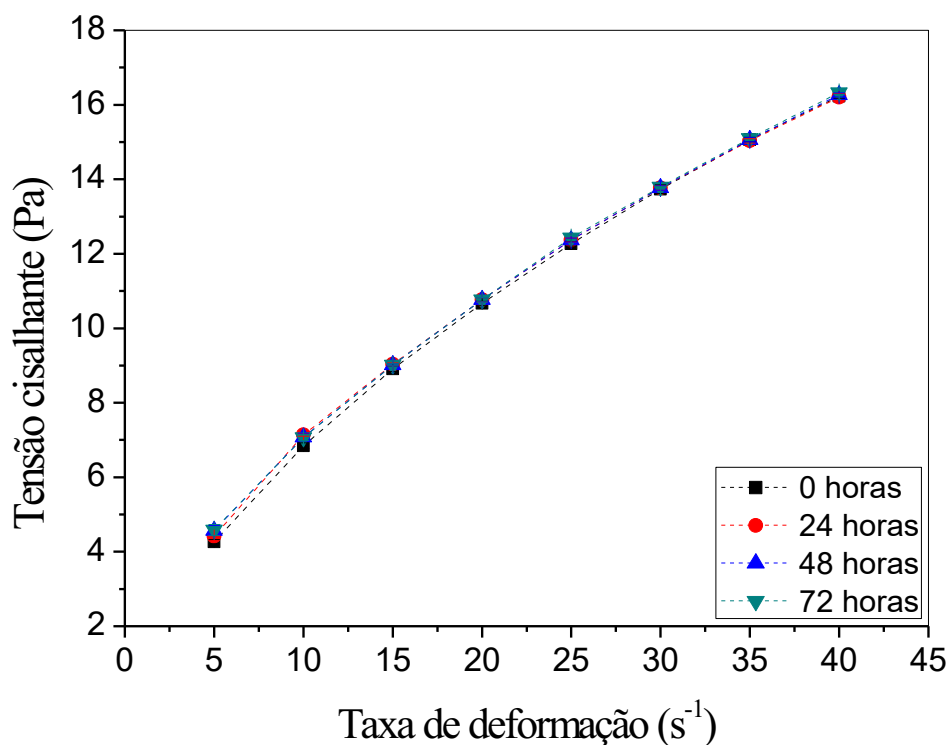


Figura 4.4 Curvas de escoamento da solução de CMC 0,8% em diferentes tempos de hidratação (Fonte: próprio autor, pelo software Origin 8.0).

Tabela 4.4 Parâmetros e coeficientes de determinação de ajustes reológicos para solução de CMC 0,8% em diferentes tempos de hidratação.

Modelo	<i>Power-Law</i>	
	<i>m</i> [Pa.s]	<i>n</i> [-]
0 hora	1,6167	0,6277
24 horas	1,7477	0,6056
48 horas	1,7550	0,6048
72 horas	1,7458	0,6072

Para a concentração de CMC 0,8%, notou-se pela Figura 4.4 que houve diferença no comportamento da curva de escoamento entre o tempo de 0 horas de hidratação e os outros tempos, nas primeiras taxas de deformação. A mudança também foi perceptível pela variação dos parâmetros *m* e *n* do ajuste realizado, entre o tempo inicial de hidratação e os demais tempos.

- CMC 1,0%

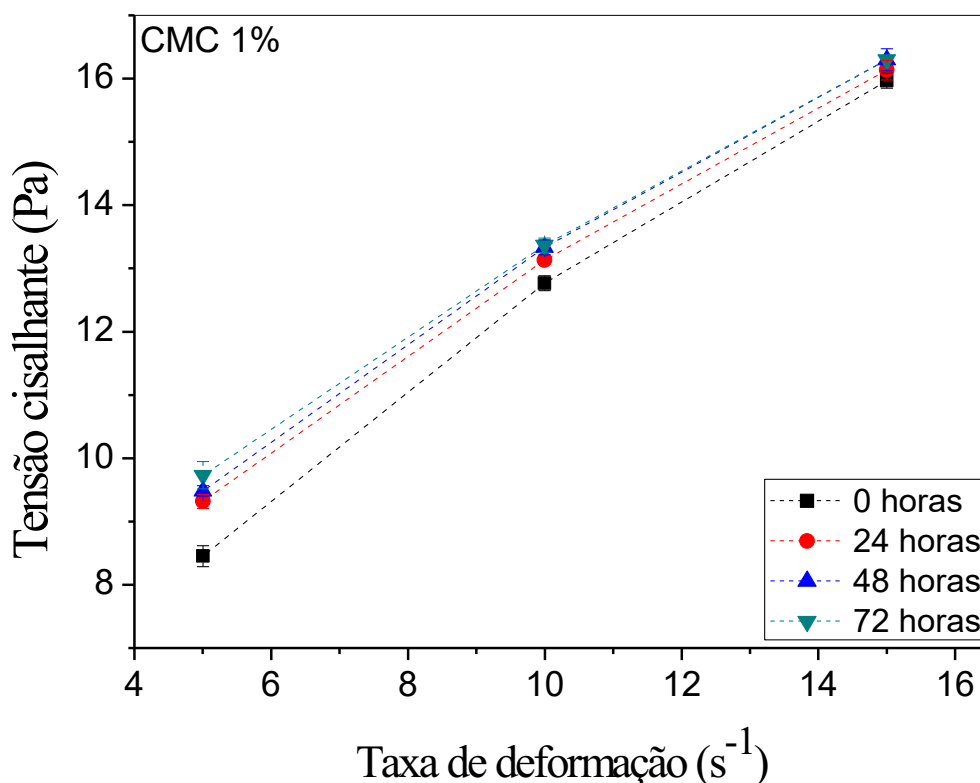


Figura 4.5 Curvas de escoamento da solução de CMC 1,0% em diferentes tempos de hidratação (Fonte: próprio autor, pelo software *Origin 8.0*).

Tabela 4.5 Parâmetros e coeficientes de determinação de ajustes reológicos para solução de CMC 1,0% em diferentes tempos de hidratação.

Modelo	<i>Power-Law</i>	
	m [Pa.s]	n [-]
0 hora	3,36373	0,57617
24 horas	4,15711	0,500451
48 horas	4,28499	0,49327
72 horas	4,54211	0,47103

A concentração de CMC 1% é, dentre as aplicadas no experimento, a que apresentou maiores diferenciação no comportamento das curvas de escoamento. Percebeu-se na Figura 4.5, que para o tempo de 0 horas de hidratação as tensões cisalhantes obtidas são menores que para os outros tempos de hidratação. Pelo ajuste, notou-se que houve mudanças significativas nos parâmetros de *Power-Law*, havendo variação de 19,08% no valor do coeficiente de consistência entre os tempos 0 e 24 horas de hidratação.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 são apresentadas as relações entre o tempo, o coeficiente de consistência (m) e o índice de comportamento (n):

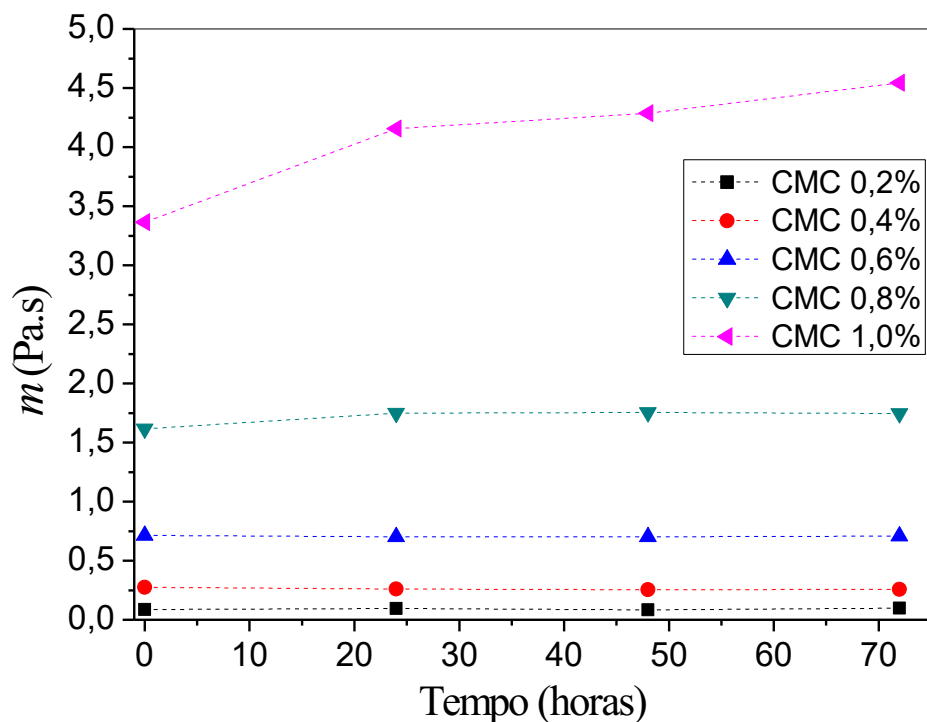


Figura 4.6 Variação do coeficiente de consistência de acordo com o tempo, para diferentes concentrações (Fonte: próprio autor, pelo software Origin 8.0).

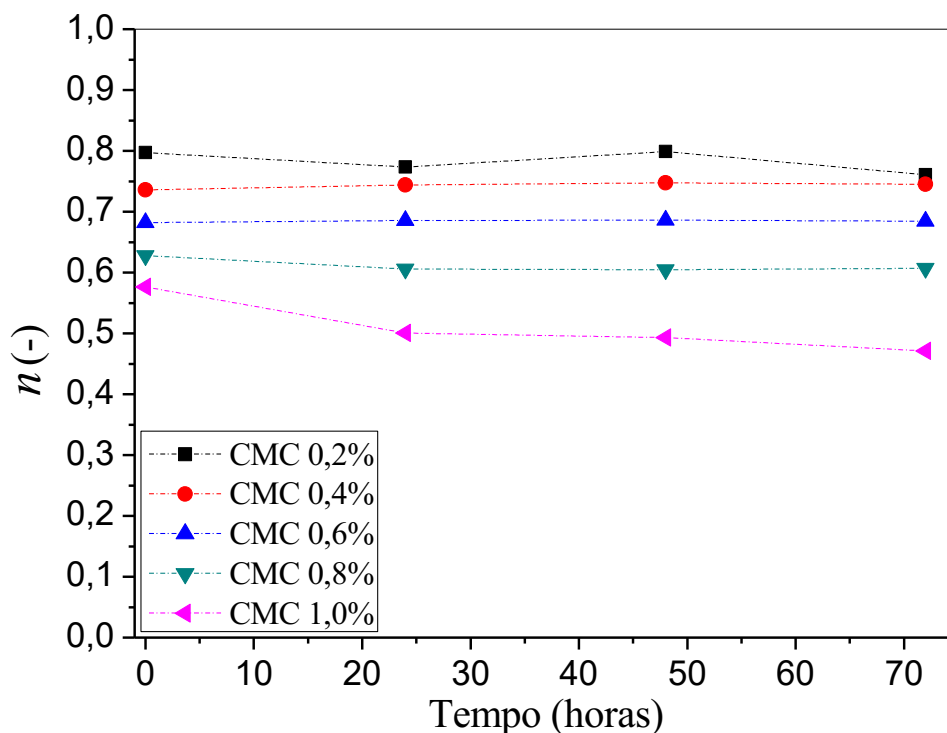


Figura 4.7 Variação do índice de comportamento de acordo com o tempo, para diferentes concentrações (Fonte: próprio autor, pelo software *Origin 8.0*).

Na Figura 4.6 percebeu-se que houve maiores variações de coeficiente de consistência para a concentração de 1% de CMC. Já para as variações de índice de comportamento (Figura 4.7), além da solução CMC 1%, a concentração 0,2% também apresentou oscilações significativas. Isso pode ser explicado pelo fato dos experimentos com tais concentrações terem sido realizados com menos pontos experimentais, já que para possibilitar o uso do mesmo *spindle* em todas as concentrações, poucas taxas de cisalhamentos foram aplicadas nos testes com CMC 0,2 e 1%. Assim, com menor número de pontos experimentais, o ajuste ao modelo de *Power-Law* não foi tão satisfatório como em outras concentrações.

Para avaliar a influência do período de hidratação sobre as propriedades reológicas do fluido, foram realizadas análises estatísticas com os parâmetros do ajuste ao modelo *Power-Law*, apresentadas no Apêndice I. Para um intervalo de confiança de 90%, apenas as concentrações de 0,8 e 1% apresentaram diferença significativa entre os parâmetros para diferentes tempos de hidratação. Assim, percebeu-se que o tempo que o fluido permanece em hidratação após seu preparo é um fator que influi principalmente sobre o comportamento de soluções com concentrações a partir de 0,8% de carboximetilcelulose. Além disso, na Figura

4.5, observou-se que a tensão cisalhante é ligeiramente mais baixa após 24 horas do preparo do fluido. Assim, pôde-se concluir que um período satisfatório para hidratação do fluido seria de, no mínimo, 24 horas.

4.2 COMPARAÇÕES REOLÓGICAS PARA SOLUÇÕES DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CMC

Foram comparadas as curvas reológicas e de viscosidade aparente das diferentes soluções obtidas no tempo 24 horas (Figura 4.8 e 4.9).

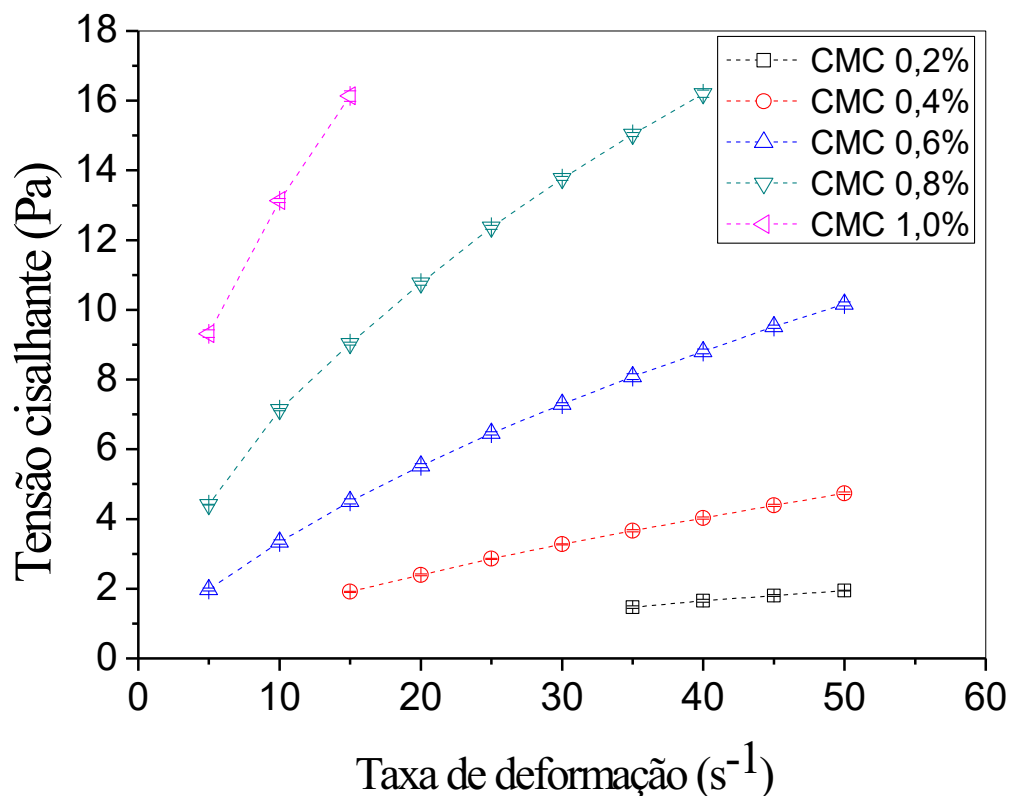


Figura 4.8 Curva reológica para cada solução de CMC (Fonte: próprio autor, pelo *software Origin 8.0*).

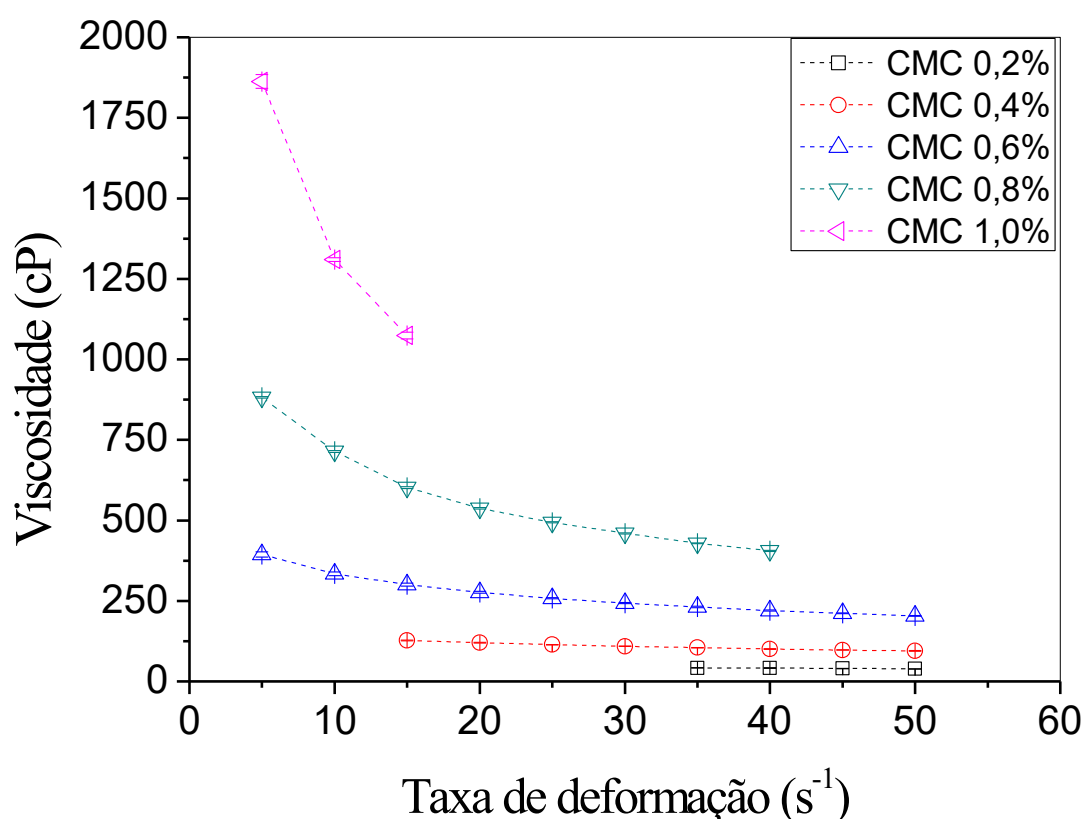


Figura 4.9 Curva de viscosidade para cada solução de CMC (Fonte: próprio autor, pelo *software Origin 8.0*).

Ao analisar as Figuras 4.8 e 4.9, verificou-se que a tensão cisalhante aumentou e a viscosidade aparente do fluido diminuiu de acordo com o aumento da taxa de deformação. Além disso, percebeu-se que a viscosidade aparente aumenta com o incremento da concentração de carboximetilcelulose na solução. Assim, o fluido pode ser caracterizado como pseudoplástico.

Pelas Figuras 4.8 e 4.9, notou-se ainda que os desvios padrões obtidos em cada ponto experimental são pequenos, o que indica que o procedimento realizado é confiável, e os valores de viscosidade e tensão alcançados em estado estacionário nas três repetições de cada teste não apresentaram diferenças significativas.

Os resultados de ajuste reológico pelo modelo de *Power-Law* para as soluções de CMC, apresentados na seção 4.1, foram colocados na Tabela 4.5 e nas Figuras 4.10 e 4.11 para fins de comparação.

Tabela 4.5 Parâmetros e coeficiente de correlação do modelo de *Power-Law* para as diferentes soluções de CMC.

CMC	<i>Power-Law</i>	
	m [Pa.s]	n [-]
0,2%	0,09458	0,77363
0,4%	0,25887	0,74409
0,6%	0,7027	0,6853
0,8%	1,7477	0,6056
1,0%	4,15711	0,500451

A Figura 4.10 apresenta as variações do índice de comportamento (n) e do coeficiente de consistência (m) de acordo com o incremento da concentração de carboximetilcelulose do fluido. Já na Figura 4.11, observa-se a relação entre os estes dois parâmetros normalizados:

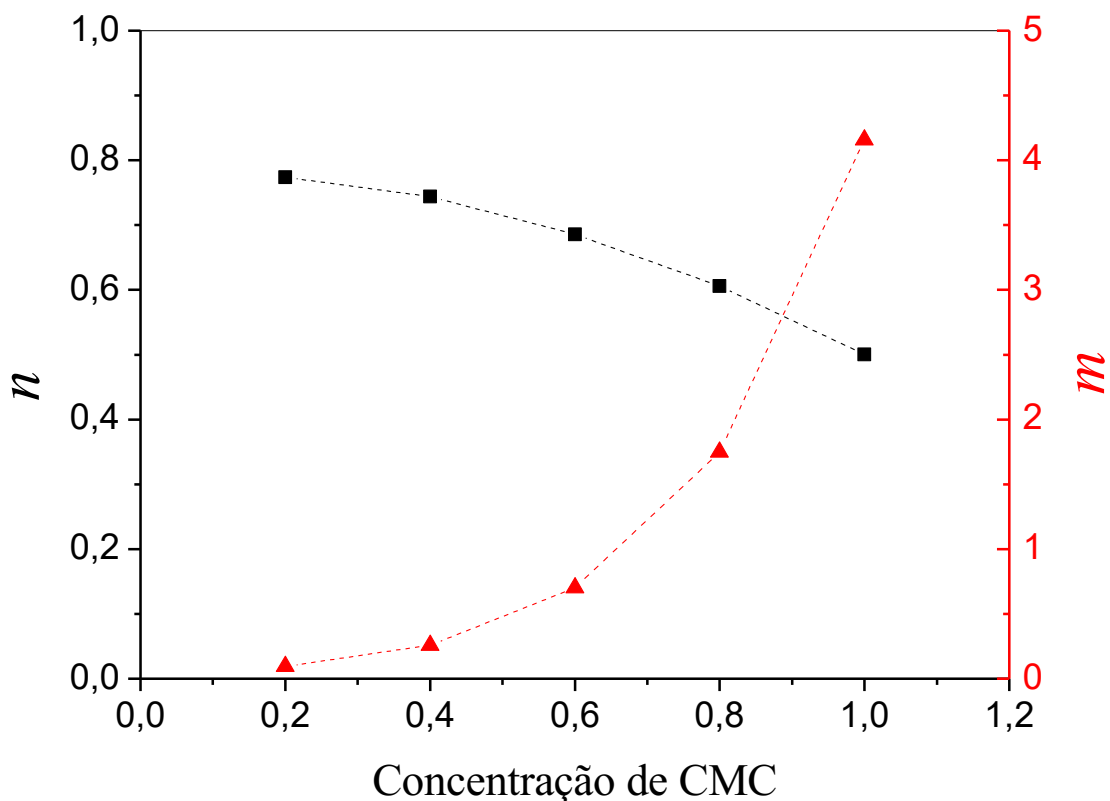


Figura 4.10 Variação dos índices de comportamento (n) e consistência (m) com a concentração de CMC (Fonte: próprio autor, pelo *software Origin 8.0*).

Ao analisar a Figura 4.10, foi observado, assim como em Gomez-Díaz e Navara (2003), que houve aumento do coeficiente de consistência (m) conforme o

incremento da concentração, indicando que a viscosidade aparente do fluido variou diretamente em relação à concentração do mesmo. Já o índice de comportamento do fluido diminuiu de acordo com o aumento da concentração, mostrando que o caráter pseudoplástico e viscoso do material se intensificaram enquanto aumentava-se a concentração da solução.

4.3 CARACTERIZAÇÃO TIXOTRÓPICA DAS SOLUÇÕES DE CMC

Para contemplar taxas de deformação entre 10 e 40 s⁻¹, foram usados diferentes *spindles* entre as soluções, possibilitando a aplicação de todas as taxas sobre as diferentes concentrações e respeitando os limites de operação do equipamento.

Assim, foi possível avaliar a dependência com o tempo para as soluções de diferentes concentrações de carboximetilcelulose. As áreas de histerese obtidas estão apresentadas nas Figuras 4.12a e 4.12b.

As concentrações 0,2; 0,4 e 0,6% não apresentaram área de histerese entre as curvas de aumento e diminuição de taxa de deformação. Nas Figuras 4.13a e 4.13b são apresentadas as curvas para estas concentrações, com escala ampliada.

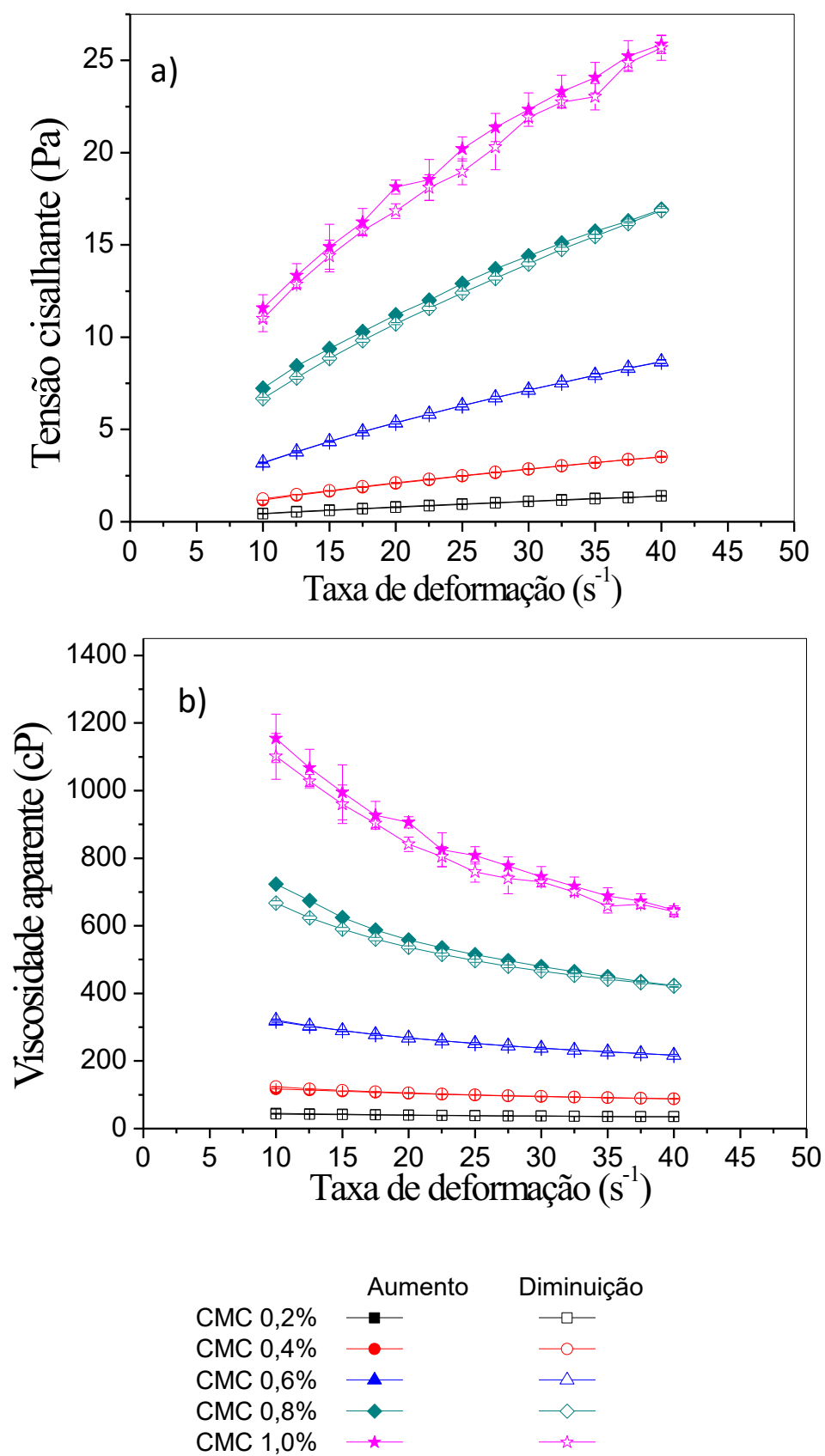


Figura 4.12 Área de histerese em relação à tensão cisalhante (a) e à viscosidade (b) (Fonte: próprio autor, pelo *software Origin 8.0*).

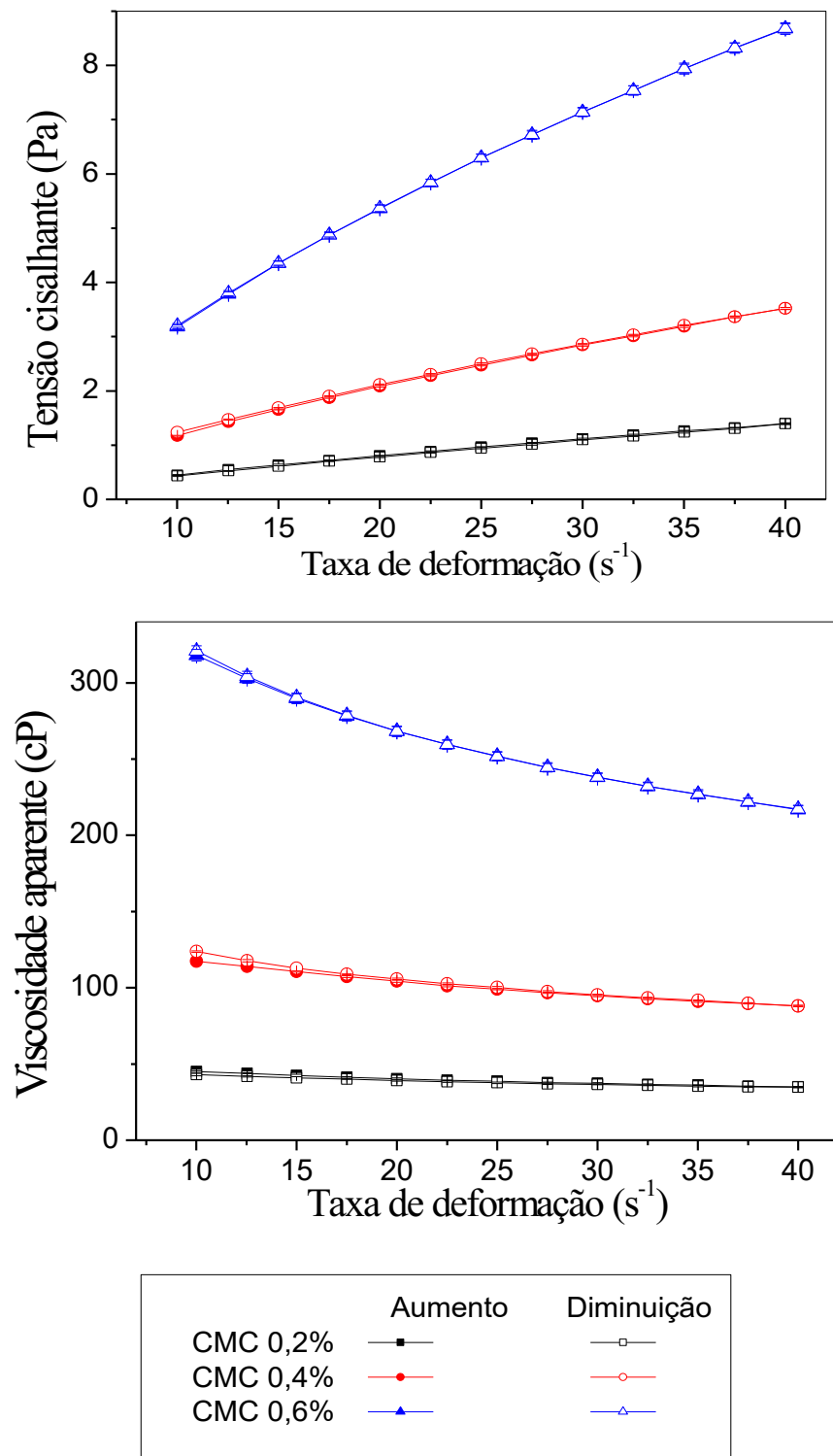


Figura 4.13 Curvas de escoamento (a) e de viscosidade (b) para concentrações de 0,2 a 0,6% de CMC. (Fonte: próprio autor, pelo software Origin 8.0).

Também foi obtido o valor da área de histerese para as concentrações de 0,8 e 1,0%, vide Tabela 4.6. Para o cálculo destes valores, foi usado o método de integração numérica pela área dos trapézios.

Tabela 4.6 Valores de área de histeres para diferentes concentrações de solução de CMC.

CMC	Área da curva de histerese (Pa.s)
0,8%	12,579
1,0%	20,622

No teste de determinação da área de histerese foram observados pequenos desvios em relação ao valor de tensão ou viscosidade aparente no menor tempo de boa precisão do equipamento.

Analisando as Figuras 4.12a e 4.12b, ratificou-se a dependência reológica das soluções CMC 0,8% e 1% com o tempo de aplicação de diferentes taxas de deformação. Para tais concentrações, observou-se que o aumento da tensão cisalhante no trecho de aumento da taxa foi ligeiramente superior à redução observada no trecho de diminuição da taxa de cisalhamento, não havendo sobreposição das duas curvas. Este é um indicativo do caráter tixotrópico do fluido. Para as concentrações de 0,2 a 0,6% de carboximetilcelulose, não foi possível perceber comportamento tixotrópico, como se observa nas Figuras 4.13a e 4.13b.

Segundo Chhabra e Richardson (2008), a altura, forma e área da curva de histerese dependem da duração do cisalhamento, do ritmo de aumento e diminuição da taxa de cisalhamento e do histórico reológico do fluido. Assim, quanto maior a área de histerese, maior sua dependência reológica do tempo. Com base nessas propriedades, pôde-se concluir que a concentração influencia diretamente no comportamento dependente do tempo da solução. Para as concentrações usadas no experimento, essa influência foi mais intensa a partir de 0,8% em peso de CMC na solução.

Neste capítulo foram apresentados e discutidos os principais resultados relacionados a caracterização reológica de soluções de carboximetilcelulose em diferentes concentrações.

5 CONCLUSÃO

Esse capítulo contém as principais conclusões alcançadas com a análise dos resultados experimentais neste trabalho, a saber:

- O aumento da concentração de carboximetilcelulose nos fluidos analisados contribuiu para o aumento do comportamento não newtoniano, pseudoplástico e tixotrópico;
- A quantidade de pontos experimentais usados influenciou no ajuste por modelo reológico de *Power-Law*, e assim, as concentrações de CMC 0,4; 0,6 e 0,8% apresentaram ajustes mais confiáveis;
- As soluções de CMC 0,8 e 1% apresentaram maior dependência com o tempo em relação às outras soluções, indicando a influência da concentração de polímero sobre as interações intermoleculares em seus arranjos estruturais;
- A metodologia empregada nos testes experimentais foi eficaz, uma vez que os resultados obtidos foram coincidentes com os esperados teoricamente.

A solução de carboximetilcelulose de concentração mássica 1%, dentre as outras concentrações analisadas, apresentou comportamento mais adequado para perfuração de poços de extração *offshore* devido à maior viscosidade aparente, o que evita a sedimentação dos sólidos constituintes da suspensão e das formações rochosas no fundo da coluna de prospecção, e impedindo o emperramento da broca de perfuração em paradas operacionais. Além disso, por extrapolação das curvas de viscosidade, notou-se que este fluido apresenta baixa viscosidade em taxas de deformação reduzidas, possibilitando seu bombeamento durante operações de perfuração de poços.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. The energy situation in Brazil. Disponível em: <<https://webstore.iea.org/the-energy-situation-in-brazil>>. Acesso em: 04 nov. 2018.

ALSABAGH, A. M. et al. Investigation of some locally water-soluble natural polymers as circulation loss control agents during oil fields drilling. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 23, n. 1, p. 27-34, 2014.

BARNES, H. A. Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian fluid mechanics*, v. 70, n. 1-2, p.1-33, 1997.

BICALHO, I. C. Estudo Experimental e de Simulação por CFD de escoamentos em seções anulares com excentricidade variável e obstrução parcial da coluna. 2015. 213p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Fenômenos de transporte. um estudo sistemático dos fundamentos de transporte de matéria, energia e quantidade de movimento. 2. ed. São Paulo: Editora LTC, 2006.

BONDOR, P. L. et al. Planning EOR projects in offshore oil fields. In: SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Rio de Janeiro: Society of Petroleum Engineers, 2005. p. 20-23.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA, S. P. F.; Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de carboximetilcelulose em solução aquosa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, abr/jun, p. 70 -77, 1999.

CHHABRA E RICHARDSON, R. P.; RICHARDSON, J. F. Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications. 2. ed. Hungary, Ed.Butterworth-Heinemann, 2008.

DARLEY, H.C. H & GRAY, G.R. Composition and Properties of oil well drilling fluids, Waltham: Gulf Profess. p. 509, 1985.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Matriz Energética e Elétrica. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 02 nov. 2018.

FAGUNDES, F. M. Estudo da Estabilidade da Suspensão Constituinte do Fluido Br-Mul/Petrobras. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

GÓMEZ-DÍ AZ, D.; NAVAZA, J.M. Rheology of aqueous solutions of food additives: Effect of concentration, temperature and blending. *Journal of Food Engineering*, v. 56, n. 4, p. 387-392, 2003.

KAISTNER, U. et al. Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose, *Colloids Surfaces A: Physicochem*, v. 123-124, p. 307-328, 1996.

KULICKE, W. et al. Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour. *Polymer*, v.37, n. 13, p. 2723 - 2731, 1996.

MACHADO, J. C. Fundamentos e Classificação de Fluidos Viscosos. Reologia e Escoamento de Fluidos– Ênfase na indústria do petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.

MALKIN, A. Y.; ISAYEV, A. I. Rheology. Concepts, methods and applications. ChemTec Publisching, Toronto, 2006.

OIL & GAS UK. How industry Works. Disponível em: < <https://oilandgasuk.co.uk/how-industry-works/>>. Acesso em: 02 nov. 2018.

PETROBRAS. Plano de Negócios e Gestão 2014-2018. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/>>. Acesso em: 11 out. 2018.

PEREIRA, F. A. R. Escoamento laminar de líquidos Não newtonianos em seções anulares: Estudos de CFD e abordagem experimental. Tese (Doutorado em Engenharia Química), – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

RHEOTEC, Introduction to rheology. Disponível em: <<http://www.dongjins.com/service/file/Introduction%20to%20rheology.pdf>>. Acesso em: 12 mai. 2018.

SANTANA, K. R.; Interações entre a carboximetilcelulose, carbonato de cálcio e bentonita: repercussões sobre as propriedades dos fluidos de perfuração aquosas.

Tese (Doutorado em Química), – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SANTOS, N. B. C.; Estabilidade de suspensões pseudoplásticas utilizadas na perfuração de poços de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, PETROBRAS, 2001.

WILKES, J. O. Fluid Mechanics for Chemical Engineers with Microfluidic sand CFD. 2. ed., United States of America: Ed. Pretice Hall Professional Technical Reference, 2006.

APÊNDICE I

São apresentados neste Apêndice os valores de probabilidade de significância (valores p) para os testes de hipóteses realizados com os parâmetros do modelo reológico de *Power-Law* (coeficiente de consistência e índice de comportamento), para diferentes tempos de hidratação e diferentes concentrações.

Os testes foram feitos no *software* STATISTICA adotando nível de significância de 10%, e sabendo que os valores testados eram médias de triplicatas com distribuição normal.

Tabela A.1 Valores p para teste de hipótese com parâmetros reológicos de *Power-Law*, CMC 0,2%.

CMC 0,2%						
	M			n		
	24h	48h	72h	24h	48h	72h
0h	0,0875	0,1562	0,0168	0,0592	0,4283	0,0084
24h		0,0287	0,6943		0,0313	0,9826
48h			0,0025			0,0036

Tabela A.2 Valores p para teste de hipótese com parâmetros reológicos de *Power-Law*, CMC 0,4%.

CMC 0,4%						
	m			n		
	24h	48h	72h	24h	48h	72h
0h	0,248	0,092	0,0236	0,1911	0,0818	0,1513
24h		0,4268	0,6789		0,5332	0,8419
48h			0,6978			0,6727

Tabela A.3 Valores p para teste de hipótese com parâmetros reológicos de *Power-Law*, CMC 0,6%.

CMC 0,6%						
	M			n		
	24h	48h	72h	24h	48h	72h
0h	0,5409	0,5736	0,7499	0,6746	0,6421	0,7746
24h		0,9797	0,7466		0,944	0,8849
48h			0,7781			0,8361

Tabela A.4 Valores p para teste de hipótese com parâmetros reológicos de *Power-Law*, CMC 0,8%.

CMC 0,8%						
	M			n		
	24h	48h	72h	24h	48h	72h
0h	0,0225	0,0067	0,009	0,0267	0,0095	0,0144
24h		0,8222	0,9532		0,8886	0,7772
48h			0,6478			0,4996

Tabela A.5 Valores p para teste de hipótese com parâmetros reológicos de *Power-Law*, CMC 1,0%.

CMC 1,0%						
	M			n		
	24h	48h	72h	24h	48h	72h
0h	0,0003	0,0001	0,0002	0,0007	0,0004	0,0004
24h		0,0041	0,0035		0,0285	0,0068
48h			0,0121			0,0145