

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

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO DA DISSOLUÇÃO DE PARTÍCULAS DE NaCl EM
FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS**

JOÃO PEDRO CHALFUN HAUCHE MENESES

2016



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

**ESTUDO DA DISSOLUÇÃO DE PARTÍCULAS DE NaCl EM
FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS**

JOÃO PEDRO CHALFUN HAUCHE MENESES

Sob a Orientação de
Luís Américo Calçada

e Co-orientação de
Cláudia Miriam Scheid

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

Seropédica, RJ
Janeiro de 2016

660
M543e
T

Meneses, João Pedro Chalfun Haouche, 1989-
Estudo da dissolução de partículas de
NaCl em fluidos não-newtonianos / João
Pedro Chalfun Haouche Meneses - 2016.
109 f. : il.

Orientador: Luís Américo Calçada.
Dissertação (mestrado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Química.
Bibliografia: f. 100-104.

1. Engenharia química - Teses. 2.
Cinética química - Teses. 3. Fluidos não-
newtonianos - Teses. 4. Massa -
Transferência - Teses. 5. Reologia -
Teses. 6. Salinas - Teses. 7. Poços de
petróleo - Perfuração - Teses. I. Calçada,
Luís Américo, 1966-. II. Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Química. III.
Título.

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

JOÃO PEDRO CHALFUN HAUCHE MENESES

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM __/__/_____

Luís Américo Calçada, D. Sc., DEQ/UFRRJ
(Orientador)

Luiz Augusto da Cruz Meleiro, D. Sc., DEQ/UFRRJ

Ricardo de Andrade Medronho, Ph.D., DEQ/UFRRJ

Dedico este trabalho aos meus pais Marcos e Marielza,
ao meu irmão Daniel e à minha namorada Thaisy.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela minha vida, minha família, meus amigos e pela oportunidade de chegar até aqui e sentir-me realizado com a escolha da minha profissão.

Agradeço aos meus pais Marcos e Marielza por tudo que fizeram até hoje por mim. Por todo apoio emocional, por todas as conversas, conselhos e broncas. Pelo amor, carinho, confiança e amizade que marca nossos relacionamentos. Pela educação que recebi. Afinal, se eu estou aqui é por causa de vocês. Tenho muita sorte de ser filho de vocês. Amo vocês!

Agradeço ao meu irmão Daniel por ser mais que um irmão, um companheiro e, sobretudo meu amigo. Às vezes nos meus momentos de tristeza, mesmo sem você saber, consegue me colocar um sorriso no rosto e me fazer rir, falando bobagem ou não. Conte comigo sempre. Te amo seu lindo!

Agradeço à minha namorada Thaisy, que desde junho de 2010 vem tornando minha vida mais feliz. Faz com que eu me torne um homem mais focado e determinado. Me ajudou tremendamente durante meu mestrado, principalmente quando eu perdi meu HD com toda a minha dissertação. Me ajudou e incentivou para que eu pudesse reescrever todo o meu trabalho sem perder a cabeça. Muito obrigado por ser minha companheira, parceira e amiga! Te amo muito!

Agradeço a toda a minha família. Àqueles que já se foram e ficam na memória, que me ensinaram muito e contribuíram para que eu pudesse ser uma pessoa melhor e honesta. Aos que ainda estão aqui comigo, muitíssimo obrigado pela união que nos marca.

Agradeço aos meus amiguins, amigos verdadeiros, daqueles que posso confiar de olhos fechados, sem os quais não seria tão feliz quanto sou. Ao Rato, Martins, Choco, Pedro, Tutu e Caio, principalmente. Aos demais amigos, meu muito obrigado por fazerem parte de minha vida.

Agradeço à minha terapeuta Solange Thiers por toda ajuda durante um período difícil de minha vida. Mesmo após um período conturbado, consegui pôr minha cabeça no lugar, o suficiente para terminar esse trabalho. Uma grande parcela se deve ao seu acompanhamento. Muito obrigado!

Agradeço aos meus orientadores Luís Américo Calçada e Cláudia Míriam Scheid pela oportunidade de realizar esse trabalho, por sua orientação nesse mestrado e pelos ensinamentos durante minha vida acadêmica e nesses mais de 4 anos de LEF.

Agradeço aos meus estagiários, Guilherme e Carlos pela grande ajuda que me deram durante a realização dos experimentos. Sem vocês esse trabalho não seria possível.

Agradeço aos professores Luiz Augusto Meleiro e Ricardo de Andrade Medronho por terem aceitado o convite de participar da banca examinadora da minha defesa de mestrado. Espero poder apresentá-los um trabalho digno.

E não poderia deixar de agradecer tremendamente aos meus amigos do LEF, Sérgio, Gabi, Renan, Rafael, Fred, Eduardo, Elias e a todos os outros. Vocês tornam o ambiente de trabalho maravilhoso e certamente fizeram minha estada no LEF enriquecedora.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II.....	3
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Perfuração de Poços.....	3
2.2 Formação das Camadas Salinas Brasileiras.....	7
2.3 Perfuração em Camadas Salinas.....	7
2.4 Dificuldades Técnicas do Pré-Sal.....	9
2.4.1 Caracterização das rochas reservatório da camada pré-sal.....	10
2.4.2 Definições sobre a geometria dos poços.....	10
2.4.3 Revestimentos dos poços.....	11
2.4.4 Garantia de escoamento.....	12
2.4.5 Controles de corrosão.....	12
2.4.6 Sistemas de ancoragem de plataformas.....	12
2.4.7 Transporte do gás natural.....	13
2.4.8 Problemas de logística.....	13
2.5 Fluidos de Perfuração.....	14
2.5.1 Funções dos fluidos de perfuração.....	15
2.5.2 Tipos de fluidos de perfuração.....	15
2.5.3 Principais aditivos constituintes dos fluidos de perfuração.....	17
2.6 Reologia.....	19
2.6.1 Fluidos Newtonianos.....	20
2.6.2 Fluidos não-Newtonianos.....	20
2.6.3 Modelos reológicos.....	21
2.7 Goma Xantana.....	23
2.7.1 Produção.....	23
2.7.2 Estrutura.....	25
2.7.3 Propriedades.....	26
2.7.4 Aplicações.....	27
2.8 Impactos da Adição de Sais na Reologia de Soluções de Goma Xantana.....	28
2.9 Dissolução de Sais.....	30
2.9.1 Coeficiente convectivo de transferência de massa.....	31
2.9.2 Cinética de dissolução.....	32
CAPÍTULO III.....	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 Metodologia.....	36
3.2 Preparação das Amostras.....	37
3.3 Unidade Experimental.....	39
3.4 Malha Experimental.....	40
3.5 Equipamentos para Reologia.....	41
3.6 Procedimentos Experimentais.....	43
3.6.1 Preparação dos fluidos.....	43
3.6.2 Saturação do fluido.....	43
3.6.3 Concentração de partículas suspensas.....	44
3.6.4 Tamanho de partículas suspensas.....	44
3.6.5 Experimentos reológicos.....	45
3.6.6 Experimentos de cinética no tanque de mistura.....	45
3.7 Abordagem Matemática.....	46

3.7.1 Variáveis do processo.....	50
CAPÍTULO IV	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 Análise Granulométrica	52
4.2 Umidade Inicial de Sal.....	52
4.3 Experimentos Reológicos	53
4.3.1 Efeito da saturação de sal	53
4.3.2 Efeito da concentração de partículas suspensas	54
4.3.3 Efeito do tamanho das partículas suspensas.....	56
4.3.4 Análise estatística.....	58
4.3.5 Simulações reológicas	59
4.4 Cinética de Dissolução em Tanques de Mistura	62
4.4.1 Concentração inicial de 32 g/L.....	62
4.4.2 Concentração inicial de 65 g/L.....	63
4.4.3 Concentração inicial de 98 g/L.....	64
4.4.4 Experimentos para as diferentes concentrações de goma xantana	65
4.5 Estimação do Coeficiente de Transferência de Massa.....	67
4.6 Simulações	70
4.6.1 Desempenho do modelo matemático	70
4.6.2 Comparações entre os perfis de concentração simulados	76
4.6.3 Simulações dos perfis de fração volumétrica de sólidos.....	80
4.6.4 Simulações dos perfis do diâmetro médio das partículas.....	84
4.6.5 Simulações dos perfis de área interfacial de transferência de massa	89
4.6.6 Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa: diâmetro médio constante e variável.....	93
CAPÍTULO V	97
5. CONCLUSÕES	97
CAPÍTULO VI	99
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
CAPÍTULO VII.....	100
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ANEXO A	105
Tabelas com os Desvios Relativos das Estimações	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Geração, migração e acumulação de petróleo em rochas sedimentares. Fonte: Morais (2013).	3
Figura 2. Tipos de plataforma. Da esquerda para a direita: fixa, autoelevatória, semissubmersível e navio sonda. Fonte: Morais (2013).	4
Figura 3. Sistema de circulação de fluidos de perfuração. Fonte: adaptada de Barrett <i>et al.</i> (2005).	6
Figura 4. Distribuição dos depósitos salinos no mundo. Fonte: Farmer <i>et al.</i> (1996).....	7
Figura 5. Perfil geológico representando as diferentes camadas em campos do pré-sal. Fonte: Petrobras (2014).	8
Figura 6. Problemas operacionais durante a perfuração de camadas salinas. Fonte: adaptada de Farmer <i>et al.</i> (1996).	9
Figura 7. Deformação do revestimento pelo escoamento do sal ao longo do tempo. Fonte: adaptada de Sotomayor (2011).....	11
Figura 8. Desafios tecnológicos e demandas do pré-sal. Fonte: Morais (2013).....	14
Figura 9. Classificação simplificada dos fluidos de perfuração. Fonte: adaptada de Bourgoyne Jr <i>et al.</i> (1991).....	16
Figura 10. Curvas de fluxo para alguns tipos de fluido. Fonte: adaptada de Bird <i>et al.</i> (2002).	21
Figura 11. Fluxograma de produção da goma xantana. Fonte: adaptada de García-Ochoa <i>et al.</i> (2000).	24
Figura 12. Estrutura dos monômeros da goma xantana. Fonte: García-Ochoa <i>et al.</i> (2000).	25
Figura 13. Representação da mudança de conformação da goma xantana com a temperatura. Fonte: adaptada de CP Kelco (2007).....	26
Figura 14. Representação da mudança de conformação da goma xantana com o cisalhamento. Fonte: adaptada de CP Kelco (2007).....	27
Figura 15. Conformação em hélice da molécula de goma xantana, à esquerda sua vista lateral e à direita sua vista superior. Fonte: CP Kelco (2007).	28
Figura 16. Efeito de uma partícula em suspensão nas linhas de fluxo: (a) fluido sem partículas e (b) fluido com partículas. Fonte: Oliveira <i>et al.</i> (2000).	29
Figura 17. Efeito da quantidade e da distribuição de tamanho de partículas suspensas. Fonte: adaptada de Reed (1988).	30
Figura 18. Aparato experimental para determinação do coeficiente de liberação de massa de partículas suspensas em um fluxo líquido. Fonte Aksel'rud <i>et al.</i> (1992).....	33
Figura 19. Fluxograma com a metodologia utilizada neste trabalho.....	36
Figura 20. Foto da amostra inicial de 150 kg de cloreto de sódio.....	37
Figura 21. Amostras de sal subdivididas após técnica de quarteamento.....	38
Figura 22. Estocagem das amostras de cloreto de sódio.	38
Figura 23. Equipamento Malvern Mastersizer 2000.	38
Figura 24. Foto da unidade experimental utilizada na preparação dos fluidos e nos experimentos de cinética.	39
Figura 25. Desenho esquemático da unidade experimental. 1- tanque de mistura, 2- agitador mecânico e 3- controlador de temperatura.	39
Figura 26. Reômetro HAAKE RheoStress 1 utilizado nos experimentos reológicos. ...	41
Figura 27. Geometria de cilindros coaxiais utilizada nos experimentos reológicos. À esquerda sua vista superior e à direita sua vista frontal.....	42
Figura 28. Banho termostático HAAKE K10 utilizado para controle da temperatura nos experimentos reológicos.	42

Figura 29. Deionizador Permuton DE 1800 Evolution utilizado para fornecer água deionizada para os experimentos reológicos.	43
Figura 30. Foto de seringa contendo suspensão de partículas salinas.	44
Figura 31. Alíquotas retiradas durante os experimentos de cinética.	45
Figura 32. Cristais de cloreto de sódio formados após técnica gravimétrica.	46
Figura 33. Análise granulométrica típica das amostras de cloreto de sódio após técnica de quarteamento.	52
Figura 34. Curvas de fluxo para a solução de goma xantana 1 lb/bbl em duas situações: ■ fluido sem a adição de cloreto de sódio; ■ fluido saturado com cloreto de sódio.	53
Figura 35. Curvas de viscosidade para a solução de goma xantana 1 lb/bbl em duas situações: ▲ fluido sem a adição de cloreto de sódio; ▲ fluido saturado com cloreto de sódio.	54
Figura 36. Curvas de fluxo das suspensões formadas pela solução de goma xantana 1 lb/bbl e partículas de cloreto de sódio nas concentrações:	55
Figura 37. Curvas de viscosidade das suspensões formadas pela solução de goma xantana 1 lb/bbl e partículas de cloreto de sódio nas concentrações:	56
Figura 38. Curvas de fluxo das suspensões formadas pela solução de goma xantana 1 lb/bbl e partículas de cloreto de sódio com faixas granulométricas:	57
Figura 39. Comparação entre as curvas de fluxo experimentais e as curvas de fluxo obtidas pela equação de Einstein para as concentrações de partículas suspensas:	59
Figura 40. Comparação entre as curvas de viscosidade experimentais e as curvas de viscosidade obtidas pela equação de Einstein para as concentrações de partículas suspensas:	60
Figura 41. Curvas de fluxo simuladas para uma suspensão contendo concentração de partículas suspensas 1, 10, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 g/L.	61
Figura 42. Curvas de viscosidade simuladas para uma suspensão contendo concentração de partículas suspensas 1, 10, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 g/L.	61
Figura 43. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L.	63
Figura 44. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L.	64
Figura 45. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L.	64
Figura 46. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados com água como fluido.	65
Figura 47. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido.	65
Figura 48. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido.	66
Figura 49. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido.	66
Figura 50. Distribuição de K em função da concentração de goma xantana e da concentração inicial de cloreto de sódio no fluido.	69
Figura 51. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 1 ($C_{GX} = 0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 32$ g/L).	70
Figura 52. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 2 ($C_{GX} = 0,2$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 32$ g/L).	71

Figura 53. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 3 ($C_{GX} = 0,6$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 32$ g/L).....	71
Figura 54. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 4 ($C_{GX} = 1,0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 32$ g/L).....	72
Figura 55. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 5 ($C_{GX} = 0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 65$ g/L).....	72
Figura 56. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 6 ($C_{GX} = 0,2$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 65$ g/L).....	73
Figura 57. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 7 ($C_{GX} = 0,6$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 65$ g/L).....	73
Figura 58. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 8 ($C_{GX} = 1,0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 65$ g/L).....	74
Figura 59. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 9 ($C_{GX} = 0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 98$ g/L).....	74
Figura 60. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 10 ($C_{GX} = 0,2$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 98$ g/L).....	75
Figura 61. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 11 ($C_{GX} = 0,6$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 98$ g/L).....	75
Figura 62. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 12 ($C_{GX} = 1,0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 98$ g/L).....	76
Figura 63. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L.	77
Figura 64. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L.	77
Figura 65. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L.	78
Figura 66. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com água como fluido.	78
Figura 67. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido.	79
Figura 68. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido.	79
Figura 69. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido.	80
Figura 70. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L.....	80
Figura 71. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L.....	81

Figura 72. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L.....	81
Figura 73. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com água como fluido.....	82
Figura 74. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido.....	82
Figura 75. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido.....	83
Figura 76. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido.....	83
Figura 77. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para todos os experimentos de cinética realizados.....	84
Figura 78. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L.....	85
Figura 79. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L.....	85
Figura 80. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L.....	86
Figura 81. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com água como fluido.....	86
Figura 82. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido.....	87
Figura 83. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido.....	87
Figura 84. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido.....	88
Figura 85. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para todos os experimentos de cinética realizados.....	88
Figura 86. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L.....	89
Figura 87. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L.....	89
Figura 88. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L.....	90
Figura 89. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com água como fluido.....	90

Figura 90. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido.	91
Figura 91. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido.	91
Figura 92. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido.	92
Figura 93. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para todos os experimentos de cinética realizados.	92
Figura 94. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L: diâmetro médio constante <i>versus</i> variável.	93
Figura 95. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L: diâmetro médio constante <i>versus</i> variável.	94
Figura 96. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L: diâmetro médio constante <i>versus</i> variável.	94
Figura 97. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com água como fluido: diâmetro médio constante <i>versus</i> variável.	95
Figura 98. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido: diâmetro médio constante <i>versus</i> variável.	95
Figura 99. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido: diâmetro médio constante <i>versus</i> variável.	96
Figura 100. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido: diâmetro médio constante <i>versus</i> variável.	96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Vantagens e desvantagens dos fluidos base água.	16
Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos fluidos base óleo.	17
Tabela 3. Aditivos utilizados em fluidos de perfuração.	19
Tabela 4. Coeficientes de liberação de massa para diferentes sais.	33
Tabela 5. Dimensões do tanque de mistura utilizado e suas referências.	40
Tabela 6. Malha experimental com as concentrações iniciais de goma xantana e cloreto de sódio do fluido. Massa de cloreto de sódio adicionada no início dos experimentos: 2,5 kg. Velocidade rotacional adotada nos experimentos: 1600 RPM. Temperatura dos experimentos: 30 °C.	40
Tabela 7. Variáveis físico-químicas utilizadas no modelo.	50
Tabela 8. Condições iniciais das variáveis presentes na modelagem matemática.	51
Tabela 9. Teste da umidade inicial presente nas amostras salinas.	52
Tabela 10. Concentrações das partículas de cloreto de sódio em suspensão utilizadas no estudo.	55
Tabela 11. Faixas granulométricas das partículas de cloreto de sódio em suspensão utilizadas no estudo.	56
Tabela 12. Resultados dos testes estatísticos para os estudos reológicos realizados.	58
Tabela 13. Erros relativos médios das simulações feitas para a tensão de cisalhamento utilizando a equação de Einstein.	60
Tabela 14. Erros relativos médios das simulações feitas para a viscosidade aparente utilizando a equação de Einstein.	60
Tabela 15. Cinética de dissolução para água com concentração inicial de NaCl de 32 g/L.	62
Tabela 16. Valores estimados para o coeficiente de transferência de massa.	67
Tabela 17. Valores para o coeficiente de transferência de massa na literatura.	68
Tabela 18. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 1.	105
Tabela 19. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 2.	105
Tabela 20. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 3.	106
Tabela 21. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 4.	106
Tabela 22. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 5.	106
Tabela 23. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 6.	107
Tabela 24. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 7.	107
Tabela 25. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 8.	107
Tabela 26. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 9.	108
Tabela 27. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 10.	108
Tabela 28. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 11.	108
Tabela 29. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 12.	109

NOMENCLATURA

a	Área interfacial de transferência de massa das partículas de sal (m^{-1})
A	Área total de transferência de massa (Equação 15) (m^2)
A	Área total da partícula sólida (Equação 16) (m^2)
A_p	Área superficial para uma população de sólidos (m^2)
C	Concentração instantânea de NaCl no fluido (kg/m^3)
C_A	Concentração do soluto A (kg/m^3)
$C_{A\infty}$	Concentração do soluto A no meio líquido (kg/m^3)
C_{GX}	Concentração de goma xantana no fluido (lb/bbl)
$C_{inicial}$	Concentração inicial da salmoura (kg/m^3)
C_{iNaCl}	Concentração inicial de NaCl no fluido (kg/m^3)
C_0	Concentração inicial de NaCl no fluido (kg/m^3)
C^*	Concentração de saturação de NaCl no fluido (kg/m^3)
\overline{D}_p	Diâmetro médio de Sauter (m)
d_p	Diâmetro médio das partículas de sal (m)
d_{p0}	Diâmetro médio inicial das partículas de sal (m)
D	Diâmetro do agitador (m)
D_{AB}	Coefficiente de difusão (m^2/s)
GX	Goma xantana
K	Coefficiente convectivo de transferência de massa (m/s)
K'	Índice de consistência (Equação 6)
k_t	Coefficiente de transferência de massa (Equação 18) (m/s)
lb/bbl	Medida de concentração libras/barril
$m_{calcita}$	Massa de calcita (kg)
m_{iNaCl}	Massa de cloreto de sódio adicionada no início dos experimentos de cinética (kg)
m_p	Massa total da população de partículas (kg)
m_{Cl^-}	Massa de Cl^- (kg)
m_{Na^+}	Massa de Na^+ (kg)
m_{sal}	Massa de sal (kg)
$NaCl$	Cloreto de sódio
n	Constante de ordem da reação (Equação 16)
n	Índice de comportamento (Equação 6)
N	Número de rotações por segundo
$N_{A,z}$	Fluxo molar do soluto A na direção z (mol/m^2s)
N_p	Número de partículas da população
R	Taxa de dissolução normalizada para a área de reação
RPM	Medida de rotações/min
t	Tempo (s)
T	Temperatura (K)
V	Volume de solução (m^3)
\bar{v}_z	Velocidade média de escoamento (m/s)
x	Fração mássica de sal
z	Eixo espacial z (m)

Letras gregas

γ	Taxa de cisalhamento ou taxa de deformação (s^{-1})
τ	Tensão de cisalhamento (Pa)
μ	Viscosidade (cP)
μ_{ap}	Viscosidade aparente (cP)
μ_p	Viscosidade plástica
τ_0	Limite de escoamento (Pa)
μ_∞	Viscosidade limite de Casson
μ_0	Viscosidade aparente de referência
τ_0	Tensão de cisalhamento de referência
ε_s	Fração volumétrica de partículas de sal
ε_{s0}	Fração volumétrica inicial de partículas de sal
Ω	Estado de saturação do fluido
ϕ	Esfericidade das partículas
ϕ_p	Fração volumétrica dos sólidos em suspensão
ρ_p	Massa específica do sólido (kg/m^3)
ρ_s	Massa específica do cloreto de sódio (kg/m^3)
δ	Coefficiente da camada limite
μm	Medida de distância micrômetro

RESUMO

MENESES, João Pedro Chalfun Haouche. **Estudo da dissolução de partículas de NaCl em fluidos não-Newtonianos** 2016. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

A perfuração de poços em camadas salinas enfrenta grandes desafios na indústria de petróleo do Brasil. A perfuração em tais camadas exige o desenvolvimento de novas tecnologias e procedimentos operacionais para tornar a perfuração economicamente viável. Um dos principais problemas enfrentados é a dissolução das camadas de sais em fluidos de perfuração base água. Uma dissolução descontrolada apresenta um risco em potencial para a operação, podendo causar mudanças bruscas nas propriedades dos fluidos. Este trabalho teve como principal objetivo estudar os efeitos da dissolução de partículas de cloreto de sódio em fluidos não-Newtonianos contendo goma xantana. O estudo foi dividido em três partes, experimentos reológicos, experimentos de cinética em um tanque de mistura e modelagem matemática. Os experimentos reológicos tiveram como objetivo os estudos do efeito da adição de partículas salinas na reologia de fluidos não-Newtonianos, do efeito da concentração de partículas suspensas na reologia de fluidos saturados e do efeito do tamanho das partículas suspensas na reologia de fluidos saturados. A equação de Einstein foi utilizada para calcular a viscosidade aparente dos fluidos saturados levando em conta o efeito da concentração de partículas salinas em suspensão. Os experimentos no tanque de mistura tiveram como objetivo o estudo da cinética de dissolução com o tempo em diferentes condições operacionais. Foram preparados fluidos com diferentes concentrações de goma xantana e diferentes concentrações iniciais de cloreto de sódio. Foi analisado o efeito da concentração do viscosificante na cinética de dissolução bem como o efeito do gradiente de concentração inicial. Um modelo fenomenológico foi utilizado para representar o processo de dissolução, o qual prevê as variações da concentração do fluido, a variação da fração volumétrica de sólidos, a variação do diâmetro médio das partículas e a variação da área interfacial de transferência de massa em função do tempo. Nos estudos de reologia, verificou-se que a adição de cloreto de sódio ao fluido não-Newtoniano, nas condições estudadas, aumentou a viscosidade aparente da solução. O aumento da concentração de partículas suspensas de cloreto de sódio provocou um aumento na viscosidade aparente das suspensões. O aumento do tamanho das partículas suspensas de cloreto de sódio diminuiu a viscosidade aparente da suspensão. Testes estatísticos foram feitos para analisar a relevância estatística dos estudos realizados. No estudo da cinética, o coeficiente convectivo de transferência de massa foi estimado e simulações foram feitas para as demais variáveis do processo. As estimações mostraram que a concentração de goma xantana no fluido e a concentração inicial de cloreto de sódio no fluido influenciam o coeficiente de transferência de massa. O erro relativo médio simulações observado para as simulações foi de 2,2%.

Palavras-chave: pré-sal, fluidos não-Newtonianos, goma xantana, reologia, cinética de dissolução de NaCl, transferência de massa, modelagem.

ABSTRACT

MENESES, João Pedro Chalfun Haouche. **Estudo da dissolução de partículas de NaCl em fluidos não-Newtonianos** 2016. 104 p. Thesis (Master in Science, Chemical Engineering). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

The drilling of wells in salt layers faces major challenges in Brazil's oil industry. Drilling in such layers requires the development of new technologies and operational procedures to make the process economically viable. One of the main problems is the dissolution of the salt layers in water-based drilling fluids. An uncontrolled dissolution presents a potential risk for the operation and can cause abrupt changes in the properties of the fluids. The main objective of this work was to study the effects of the dissolution of sodium chloride particles in non-Newtonian fluids containing xanthan gum. The study was divided into three parts, rheological experiments, kinetics experiments in a mixing tank and a mathematical modeling. The rheological experiments aimed at studies of the effect of the addition of saline particles on the rheology of non-Newtonian fluids, the effect of the concentration of suspended particles in the rheology of saturated fluids and the effect of the size of suspended particles in the rheology of saturated fluids. The Einstein equation was used to calculate the apparent viscosity of saturated fluids, taking into account the effect of the concentration of salt particles in suspension. The experiments in the mixing tank aimed at the study of the kinetics of dissolution with time in different operating conditions. Fluids were prepared using different concentrations of xanthan gum and different initial concentrations of sodium chloride. The effects of the viscosifier concentration and the initial concentration gradient were evaluated. A phenomenological model was used to represent the dissolution process, which provides the variation of the concentration of the fluid, the variation of the volume fraction of solids, the variation of the particles mean diameter and the variation of the interfacial mass transfer area as a function of time. In the rheology studies, it was verified that the addition of sodium chloride to the non-Newtonian fluid, in the studied conditions, increased the apparent viscosity of the solution. The increase of the concentration of suspended sodium chloride particles increased the apparent viscosity of the suspensions. The increase of the size of the suspended particles decreased the apparent viscosity of the suspension. Statistical tests were made in order to evaluate the statistical relevance of the performed studies. In the kinetics study, the convective mass transfer coefficient was estimated and simulations were made for the other variables of the process. The estimations showed that the xanthan gum concentration in the fluid and the initial sodium chloride concentration in the fluid affect the mass transfer coefficient. The average relative error observed for the simulations was 2,2%.

Keywords: pre-salt, non-Newtonian fluids, xanthan gum, rheology, dissolution kinetics of NaCl, mass transfer, modeling.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A perfuração de poços nos campos do pré-sal tem enfrentando grandes desafios operacionais devido à extensa camada de sal existente acima dos reservatórios. Durante a operação de perfuração nas camadas salinas, a destruição da formação geológica pela ação da broca gera material particulado composto de uma mistura de sais. Esse material particulado retorna à superfície através do espaço anular formado entre a coluna de perfuração e a formação geológica e tende a se dissolver naturalmente em fluidos de perfuração a base de água. Essa dissolução pode provocar grandes mudanças nas propriedades físico-químicas e reológicas dos fluidos. Além disso, sabe-se que as formações salinas possuem considerável fluidez, o que pode causar danos severos às formações geológicas salinas e ao processo de perfuração. Problemas comuns ocasionados são o alargamento das paredes do poço devido à dissolução, relaxação da tensão radial, causando escoamento de sais em direção à coluna de perfuração, ou até o enfraquecimento das paredes do poço devido ao cisalhamento provocado pelo fluido (FARMER *et al.*, 1996). A dissolução também pode causar acumulação de cascalhos salinos no fundo do poço, provocando a imobilização da broca de perfuração.

A utilização de fluidos sintéticos é uma opção para mitigar os efeitos da dissolução. Entretanto, sua aplicação é limitada devido ao seu alto custo e não degradabilidade de sua fase contínua, necessitando passar por tratamento antes de seu descarte ao meio ambiente (SILVA *et al.*, 2006). Outra proposta consiste na utilização de fluidos saturados durante a perfuração, porém partículas salinas em suspensão podem ser problemáticas alterando ainda mais as propriedades físico-químicas e reológicas dos fluidos.

Na literatura é possível encontrar trabalhos sobre a dissolução de partículas salinas em salmoura, onde os autores utilizaram água como meio líquido. Contudo, estudos sobre a cinética de dissolução de partículas de sais em fluidos não-Newtonianos não foram encontrados. A determinação do coeficiente de transferência de massa é muito importante por ser o fator que representa diretamente a cinética de dissolução.

Este trabalho é a continuação do trabalho de Martins (2014), que estudou a variação da concentração de cloreto de sódio em água em função da posição espacial. Tendo em vista a natureza dos fluidos de perfuração utilizados e os possíveis impactos da dissolução durante o processo de perfuração, este trabalho teve como objetivo principal estudar os efeitos da dissolução de cloreto de sódio em fluidos não-Newtonianos, basicamente compostos por água, goma xantana e cloreto de sódio. O estudo foi dividido em três partes: estudo da reologia, estudo da cinética de dissolução em tanques de mistura e modelagem matemática para estimação do coeficiente de transferência de massa e simulação do processo.

No estudo reológico, os objetivos foram verificar os impactos na reologia causados pela adição de sal em fluidos não-Newtonianos, o efeito da concentração de partículas suspensas em fluidos saturados e o efeito do tamanho das partículas suspensas em fluidos saturados. Uma equação empírica foi utilizada para determinar a

viscosidade aparente de fluidos saturados, levando em consideração a concentração de partículas de sal suspensas no fluido.

No estudo da cinética, foram realizados experimentos em um tanque de mistura em diferentes condições experimentais. Verificou-se o efeito da concentração de goma xantana no fluido e o efeito da concentração inicial de cloreto de sódio no fluido na cinética de dissolução das partículas de sal. Foi estudada a variação com o tempo das variáveis envolvidas no processo.

O coeficiente convectivo de transferência de massa foi estimado em função das condições experimentais e foi utilizado para ajustar o modelo. Foram feitas simulações dos perfis de fração volumétrica de sólidos, do diâmetro médio das partículas salinas e da área interfacial de transferência de massa.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Perfuração de Poços

A operação de perfuração de poços de petróleo consiste na fragmentação da formação geológica através da rotação de uma broca. A esta broca é aplicada uma força descendente que auxilia no processo destrutivo da formação rochosa. Esta força é aplicada utilizando colunas de perfuração conectando-as à broca. A rotação do conjunto broca/coluna é realizada através de uma mesa rotativa na superfície (BOURGOYNE JR *et al.*, 1991). O resultado da ação da broca é um espaço físico formado para atingir os locais de acúmulo de hidrocarbonetos. O processo de perfuração de poços é feito utilizando plataformas ou sondas de perfuração.

Na etapa de exploração, a verificação da existência de petróleo inicia-se com estudos geológicos a fim de determinar localidades em potencial de reservatórios. Poços pioneiros são aqueles utilizados com o objetivo de sondar e verificar a existência de reservatórios em áreas não antes exploradas (PETROBRAS, 2015). Caso se detecte vestígios de óleo, inicia-se um processo de perfuração utilizando poços exploratórios com a finalidade de delimitar os limites do reservatório em questão. A exploração de um poço só continuará caso se comprove que o reservatório é extenso o suficiente para que a produção seja realizada em escala comercial, ou seja, que acumulação de óleo seja tamanha para tornar o processo viável economicamente. A Figura 1 ilustra um esquema da geração, migração e acumulação do petróleo.

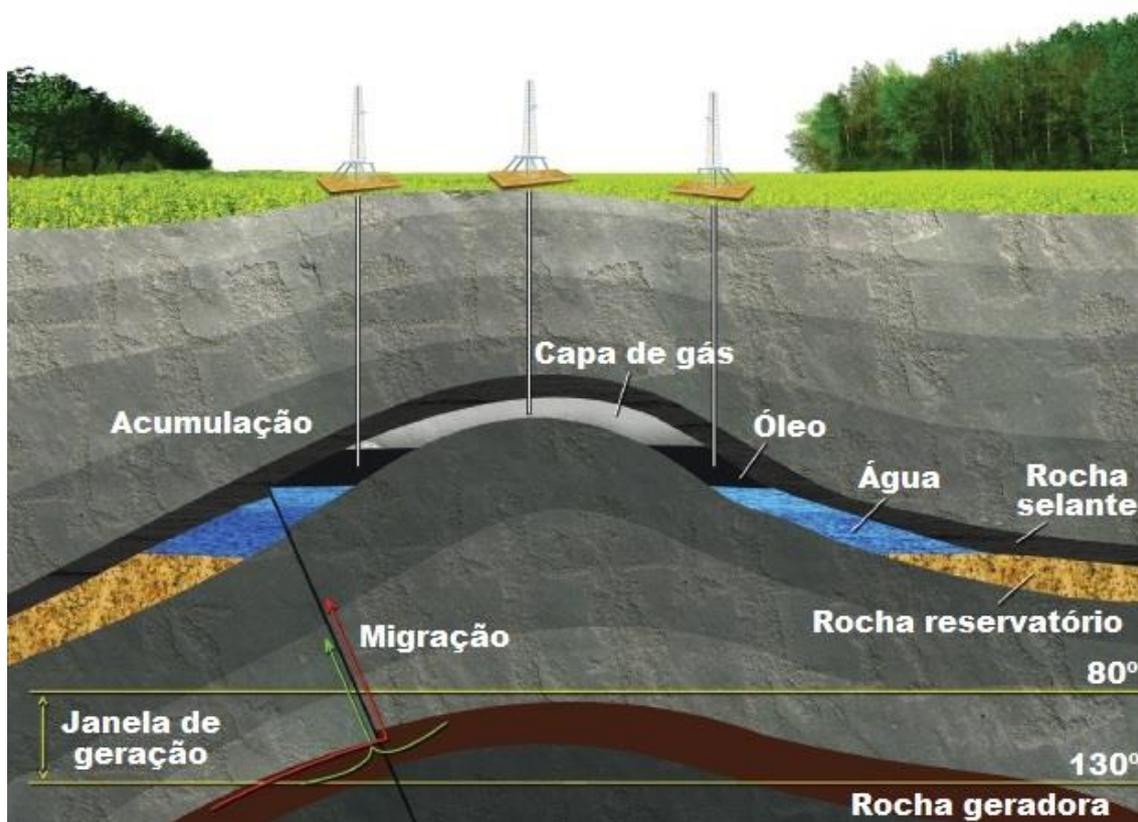


Figura 1. Geração, migração e acumulação de petróleo em rochas sedimentares. Fonte: Morais (2013).

O petróleo foi formado devido à decomposição de restos orgânicos no fundo de mares e lagos que foram soterrados pelo passar dos anos devido aos movimentos da crosta terrestre (ECONOMIDES *et al.*, 1997). O petróleo normalmente é encontrado em bacias sedimentares, que são conjuntos de rochas (sedimentos) formados como resultado da erosão da crosta terrestre pela ação da natureza (CHAPMAN, 1983). A formação do petróleo é seguida de sua acumulação em rochas reservatórios. Isso ocorre devido ao surgimento de microfraturas adjacentes às rochas geradoras. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo possuem uma tendência natural a migrar na direção da superfície devido aos diferenciais de pressão formados. Economides *et al.* (1997) explicam que devido à porosidade das rochas reservatório o petróleo migraria continuamente. Thomas (2004) afirma que para haver acumulação de petróleo é necessário que a migração tenha seu caminho interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica, papel desempenhado pelas rochas selantes.

A perfuração de poços de petróleo pode ser de dois tipos: *onshore* (em terra) e *offshore* (em mar). A perfuração *onshore* ocorre em plataformas terrestres e possui custos inferiores e demanda uma engenharia menos complexa em relação à perfuração *offshore*. Os custos diários de uma operação *offshore* podem chegar a até R\$ 1,5 milhão (SHAUGHNESSY *et al.*, 2007).

Os poços de petróleo podem ser verticais, direcionais ou horizontais, sendo estes dois últimos mais usados na perfuração *offshore*, para reduzir principalmente os custos de sonda e de linhas submarinas (ECONOMIDES *et al.*, 1997). No Brasil, a exploração de petróleo se dá, em sua maioria, em campos *offshore*. As sondas de perfuração que são utilizadas podem ser do tipo fixa, autoelevatória, semissubmersível ou navio sonda (THOMAS, 2004). A Figura 2 mostra os tipos existentes de plataformas de perfuração.

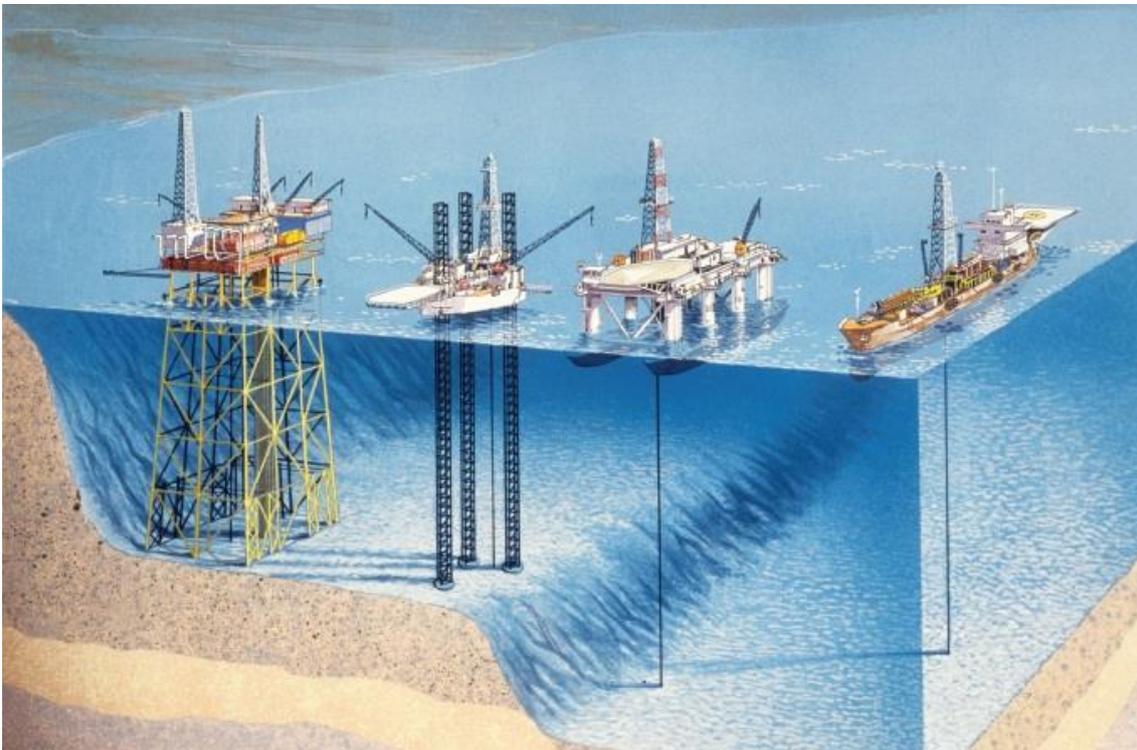


Figura 2. Tipos de plataforma. Da esquerda para a direita: fixa, autoelevatória, semissubmersível e navio sonda. Fonte: Morais (2013).

As sondas de perfuração são rebocadas de modo a transportar os equipamentos de perfuração de um poço a outro. São compostas por uma série de sistemas que

viabilizam a operação de perfuração, como o sistema de sustentação, de geração e transmissão de energia, de movimento de cargas, de rotação, de circulação entre outros. Cada um destes é essencial para que o processo de perfuração ocorra. Além disso, é de extrema importância escolher corretamente a broca e o fluido de perfuração a serem utilizados.

Para a continuidade do processo, inúmeros parâmetros devem ser observados e monitorados. A pressão do poço, por exemplo, é um dos parâmetros monitorados durante a operação, e deve ser mantida dentro da janela operacional (GANDELMAN *et al.*, 2011). A janela operacional de um processo é o intervalo entre o valor máximo e mínimo de pressão aceitáveis, sendo o máximo a pressão de fratura e o mínimo a pressão de poros.

No Brasil, as operações de perfuração são realizadas utilizando a técnica de *overbalance*. *Overbalance* significa que a pressão no interior no poço durante todo o processo é superior à pressão de poros, que é a pressão dos fluidos dentro dos poros das formações geológicas. Essa técnica é adotada para evitar a ocorrência do fenômeno *kick*. *Kick* é o influxo de fluidos presentes no interior das formações para dentro do poço. Este fenômeno ocorre quando a pressão dentro da formação geológica se torna superior à pressão hidrostática do interior do poço (BARRETT *et al.*, 2005). O *kick* pode ser detectado quando o volume de fluido que retorna à superfície é maior que o volume injetado.

Por outro lado, o valor da pressão no interior do poço não pode exceder o valor de pressão de fratura para evitar que ocorra perda de circulação, que é o resultado da invasão do fluido de perfuração na formação rochosa através de fraturas e fissuras (GANDELMAN *et al.*, 2011). O nome perda de circulação se dá devido ao fato do fluido não retornar, completa ou parcialmente, à superfície e permanecer circulando no interior da formação (BARRETT *et al.*, 2005).

Outro parâmetro muito importante que deve ser controlado é a concentração de sólidos, pois influencia diretamente outras propriedades da operação. Uma concentração muito elevada pode fraturar a formação rochosa, devido ao aumento da densidade e, conseqüentemente, da pressão de bombeio. Em casos mais extremos, a concentração pode afetar a estrutura do poço de tal forma a ocorrer o desmoronamento de suas paredes, implicando no aprisionamento da broca. Tal fenômeno impossibilita a retirada da broca de perfuração. Isto inviabiliza a continuidade do processo podendo levar ao abandono do poço.

Uma etapa extremamente importante no processo de perfuração de poços é a limpeza da broca e do poço como um todo (BARRETT *et al.*, 2005). A limpeza da broca e do poço é realizada com o auxílio do fluido de perfuração. A remoção dos cascalhos é feita através da injeção de fluido de perfuração pelo interior da coluna. Uma vez em contato com os fragmentos de rocha, o fluido retorna à superfície pelo espaço anular formado entre a coluna e as paredes do poço carregando consigo as partículas sólidas.

Outra etapa muito importante é o reaproveitamento do fluido de perfuração. Esse processo é realizado pelo sistema de circulação, onde o fluido passa por um processo de tratamento com a finalidade de remover os sólidos provenientes da formação rochosa. O fluido deve ser capaz de levar os sólidos à superfície em um estado que permita os equipamentos de remoção dos sólidos removê-los com facilidade. O tratamento do fluido para reduzir o teor de sólidos é feito em um sistema de separação composto de diversos equipamentos como peneiras, desareiaadores, hidrociclones, centrífugas, entre outros (BARRETT *et al.*, 2005). A Figura 3 mostra um esquema do sistema de circulação em uma sonda de perfuração.

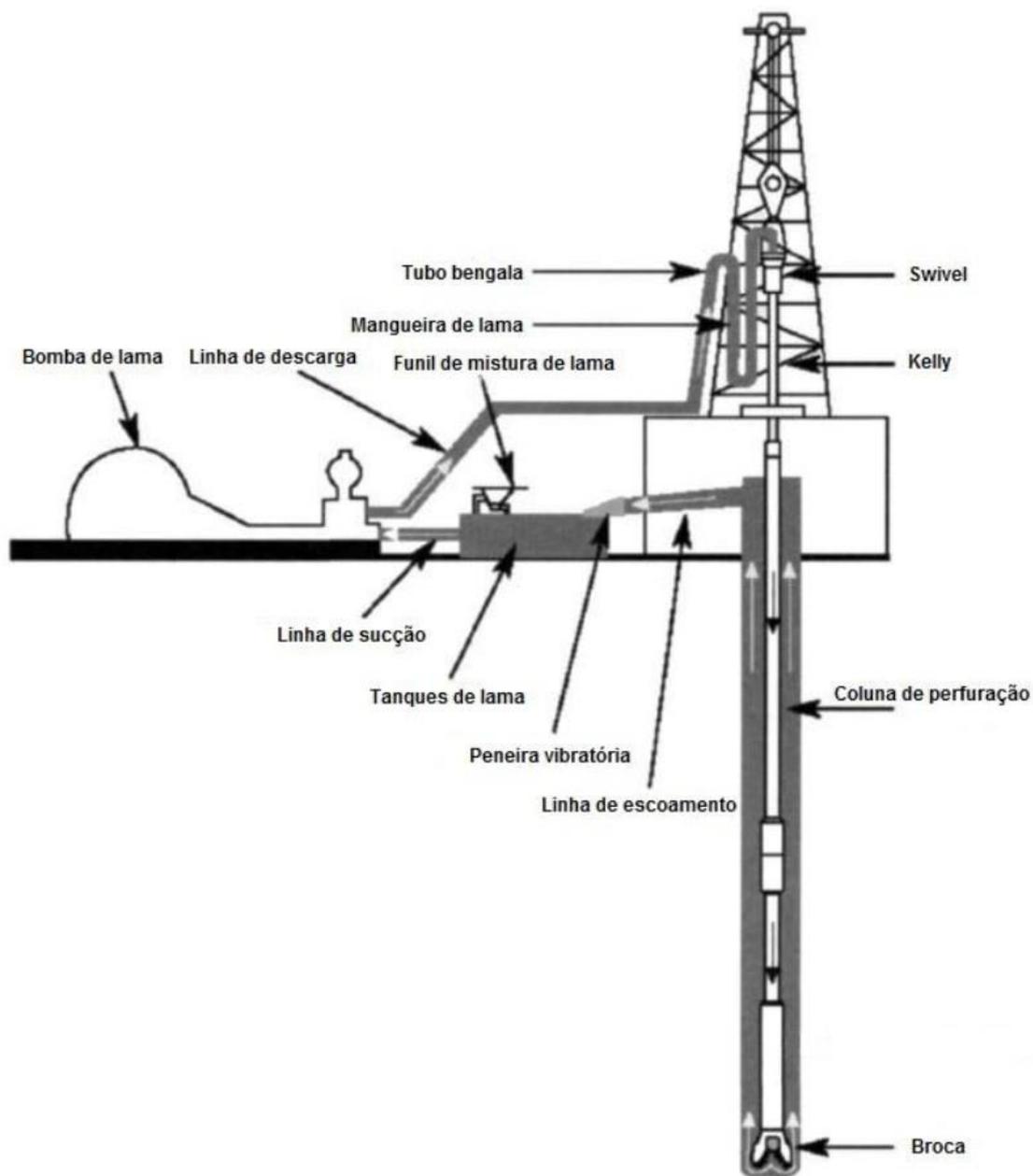


Figura 3. Sistema de circulação de fluidos de perfuração. Fonte: adaptada de Barrett *et al.* (2005).

Após o tratamento são realizados testes de medição dos diversos parâmetros do fluido de perfuração para constatar se ele está apto para o reaproveitamento, ou seja, se o processo de remoção dos sólidos foi eficiente. Caso não existam alterações significativas nas propriedades do fluido, um novo tratamento é necessário até que se obtenham os resultados desejados para a continuação do processo.

2.2 Formação das Camadas Salinas Brasileiras

A formação do pré-sal data da época das formações continentais. Grandes depósitos orgânicos ocorreram nas depressões formadas pela separação entre os continentes Americano e Africano. A formação dos depósitos orgânicos nessa região foi favorecida, uma vez que todos os corpos hídricos dos continentes tendiam a escoar para regiões mais baixas (PETROBRAS, 2015).

Conforme as placas dos continentes se distanciavam, os depósitos orgânicos foram cobertos pelas águas dos oceanos. Oliveira *et al.* (1985) afirmam que nos locais formados pela separação dos continentes circulavam águas saturadas de cloreto de sódio e outros sais solúveis. Essa saturação promovia a precipitação dos sais, encobrindo a matéria orgânica. Os resultados foram camadas salinas com extensões de até 2000 metros formadas acima da matéria orgânica, que sofreram decomposição formando os reservatórios de petróleo.

Morais (2013) afirma que as rochas do pré-sal brasileiro se estendem por cerca de 800 quilômetros, indo do norte da Bacia de Campos ao sul da Bacia de Santos, compreendendo uma faixa do litoral do Espírito Santo até Santa Catarina.

A Figura 4 ilustra os maiores e principais depósitos salinos do mundo. É possível ver que, além da região do pré-sal brasileiro, existem grandes depósitos nos Golfo do México, oeste da África, Egito, Oriente Médio e no sul do Mar do Norte na região europeia.



Figura 4. Distribuição dos depósitos salinos no mundo. Fonte: Farmer *et al.* (1996).

2.3 Perfuração em Camadas Salinas

A perfuração de poços de hidrocarbonetos do pré-sal é a grande aposta da indústria brasileira de petróleo. As descobertas feitas no pré-sal coloca a indústria brasileira em uma posição estratégica frente à grande demanda de energia mundial. (PETROBRAS, 2015).

Uma das principais preocupações na exploração e produção é vencer a extensa camada salina existente acima dos reservatórios do pré-sal e perfurá-la de forma eficiente. Formigli *et al.* (2009) afirmam que um dos principais fatores que aumentam a probabilidade de se encontrar extensos reservatórios nessa região é a característica

selante das rochas salinas. A Figura 5 ilustra um esquema simplificado de um perfil geológico.

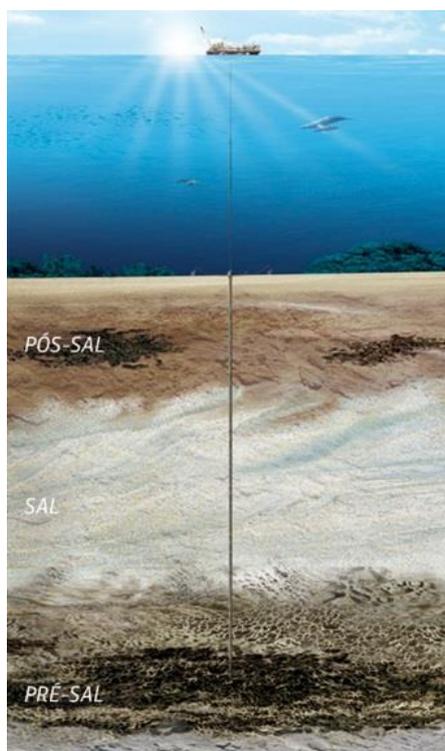


Figura 5. Perfil geológico representando as diferentes camadas em campos do pré-sal.

Fonte: Petrobras (2014).

O grande agravante no processo de perfuração em camadas salinas é a característica de fluidez que o sal apresenta. Farmer *et al.* (1996) afirmam que, durante a operação, se a pressão do fluido dentro do poço, a qualquer momento, for inferior à força que o escoamento da camada salina provoca, a relaxação que ocorre na tensão radial pode reduzir o diâmetro do poço significativamente. Em casos extremos, pode ocorrer o aprisionamento da coluna e sérios problemas na completação dos poços, como empenar, entortar ou até romper o revestimento.

A tarefa de controlar o alargamento ou estreitamento dos poços é do fluido de perfuração. É preciso encontrar um ponto de equilíbrio entre variáveis como: a dissolução do sal no fluido, o nível de saturação usado, a natureza da fase contínua, a capacidade de limpeza dos cascalhos salinos, entre outras. Cada tipo diferente de fluido possui vantagens e desvantagens na perfuração em camadas salinas. Estudos de caso têm sido realizados para viabilizar a utilização de um fluido de perfuração adequado com o menor custo possível.

A Figura 6 mostra alguns dos problemas operacionais que podem ocorrer durante a perfuração da camada salina.

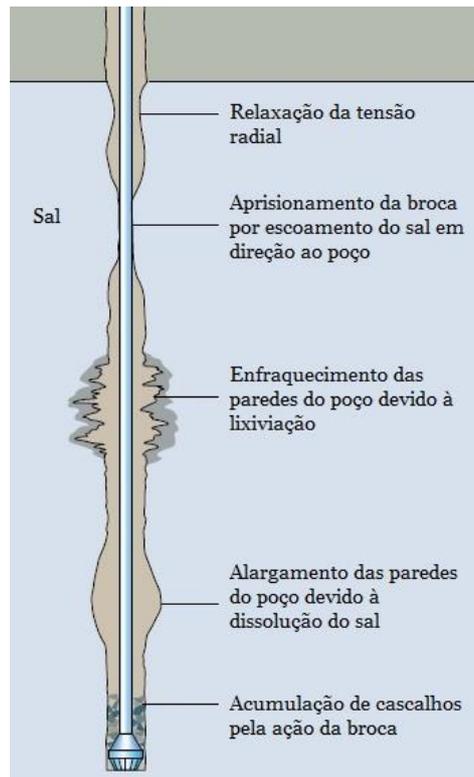


Figura 6. Problemas operacionais durante a perfuração de camadas salinas. Fonte: adaptada de Farmer *et al.*(1996).

2.4 Dificuldades Técnicas do Pré-Sal

A exploração, a produção e o transporte de petróleo nos campos do pré-sal vêm se mostrando um grande desafio na indústria de petróleo no Brasil. Constantemente exige-se o desenvolvimento de novas tecnologias e novos procedimentos operacionais nas perfurações, na completação, na extração e também no processamento do petróleo nas plataformas, bem como o aperfeiçoamento e adaptação de tecnologias e técnicas já dominadas.

Os desafios presentes no cenário de exploração e produção de petróleo no pré-sal advém das condições operacionais e ambientais da região. Beltrão *et al.* (2009) citam algumas das condições encontradas: reservatórios localizados a mais de 5000 metros de profundidade, sob camadas salinas de até 2000 metros, altas pressões e baixas temperaturas devido ao ambiente submarino e alta presença de gás carbônico e gás sulfídrico nos hidrocarbonetos. Os autores também destacam que os vários tipos de sal encontrados nas formações geológicas mostram-se grande desafio durante as operações de perfuração e completação.

Morais (2013) afirma que devido às demandas por pesquisas e desenvolvimentos, os recursos destinados pela Petrobras aumentam a cada ano consideravelmente. Em 2009, foram investidos 685 milhões de dólares, elevando-se para 989 milhões em 2010 e cerca de 1454 milhões em 2011. Do montante referente aos 3 anos, 48% do total foram destinados para a área de produção, 21% para as áreas de refino e abastecimento, 11% para a exploração, 6% para gás e energia e 3% para as demais áreas.

A seguir serão comentados alguns dos principais desafios enfrentados durante a exploração e produção no pré-sal.

2.4.1 Caracterização das rochas reservatório da camada pré-sal

As rochas presentes nos reservatórios do pré-sal são principalmente formadas por carbonato microbiano, um tipo diferente de carbonato e não muito conhecido no que tange suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas, bem como suas características na produção de petróleo. Tais reservatórios são complexos e possuem perfis verticais heterogêneos fazendo com que uma caracterização precisa seja de difícil alcance (HALLIBURTON, 2015). Para melhor conhecimento, devem ser feitos estudos sísmicos para melhorar as imagens geradas e verificar em quais níveis ocorrem os contatos água-óleo para definição dos trechos dos reservatórios que contêm petróleo.

O pouco conhecimento do tipo de rocha presente no pré-sal afeta diretamente o processo da perfuração e da completação dos poços. Morais (2013) afirma que um dos objetivos do melhor conhecimento é verificar e avaliar o comportamento do fluxo de petróleo nos reservatórios, além de definir adequadamente quais os mecanismos de recuperação secundária e terciária a serem utilizados de modo a aumentar a produção dos poços. Montgomery e Smith (2010) afirmam que em cerca de 60% de todos os poços de petróleo perfurados hoje é utilizado o fraturamento hidráulico como principal mecanismo de recuperação. Neste processo, injeta-se água no poço com o objetivo de varrer os poros das rochas reservatório e empurrar o petróleo para os poços produtores.

O fraturamento hidráulico não só aumenta a produção como diminui o custo total do processo de perfuração, já que promove sua aceleração. Beltrão *et al.* (2009) reforçam a importância do conhecimento da formação geológica para que, durante os processos de recuperação secundária e terciária, seja realizada a quantificação eficaz da água a ser utilizada na injeção.

Outro fator muito importante no processo de perfuração é a taxa de penetração da broca na formação geológica, que tende a se tornar mais rígida de acordo com o aumento da profundidade do poço. Formigli *et al.* (2009) afirmam que, como a camada pré-sal é muito profunda, o melhor conhecimento das características das rochas reservatórios também auxilia no aumento da taxa de penetração das brocas, diminuindo os custos da perfuração.

2.4.2 Definições sobre a geometria dos poços

A camada salina existente acima do pré-sal é constituída de uma mistura de diferentes tipos de sais, todos possuindo considerável fluidez. Cada tipo de sal apresenta níveis diferenciados de taxa de deformação quando submetidos ao cisalhamento da broca durante a perfuração. Dependendo da intensidade da deformação, o sal pode se comportar como um fluido, escoando na direção da coluna de perfuração podendo causar danos severos à operação. Morais (2013) elucida que os poços perfurados podem apresentar até 8000 metros de extensão, podendo ser direcionais com acentuada inclinação e também quase horizontais.

A perfuração sem a geometria adequada pode causar desmoronamentos, fazendo com que seja necessário avaliar diferentes trechos de cada poço. Essas avaliações indicam se cada trecho será vertical, inclinado ou horizontal. O conhecimento da geometria afeta diretamente os custos da operação. Simulações computacionais estão sendo feitas para levantar dados técnicos referentes ao número de poços a serem perfurados, com dados sobre a produtividade e os custos de completação. O conhecimento efetivo da geometria pode levar à utilização de um menor número de poços na produção, implicando na economia dos custos de operação, além de evitar desperdícios nos processos de cimentação e completação.

2.4.3 Revestimentos dos poços

Na etapa de completção de poços de petróleo, o espaço físico formado pela broca é revestido por tubos de aço de diferentes diâmetros, dependendo do trecho e da etapa do processo de perfuração. Ao introduzir a tubulação de aço, um espaço é formado entre a mesma e a formação geológica, e a esse espaço é adicionado um tipo de cimento especial para seu devido preenchimento.

Cada tipo de formação geológica possui características físicas, químicas, mecânicas e térmicas específicas. A camada salina se difere das demais formações rochosas justamente pela sua maleabilidade. Essa característica prejudica bastante o processo de completção dos poços. O escoamento do sal causado por sua fluidez provoca pressão sobre o revestimento de aço, podendo causar sua deformação e até seu fechamento, como mostra a Figura 7.

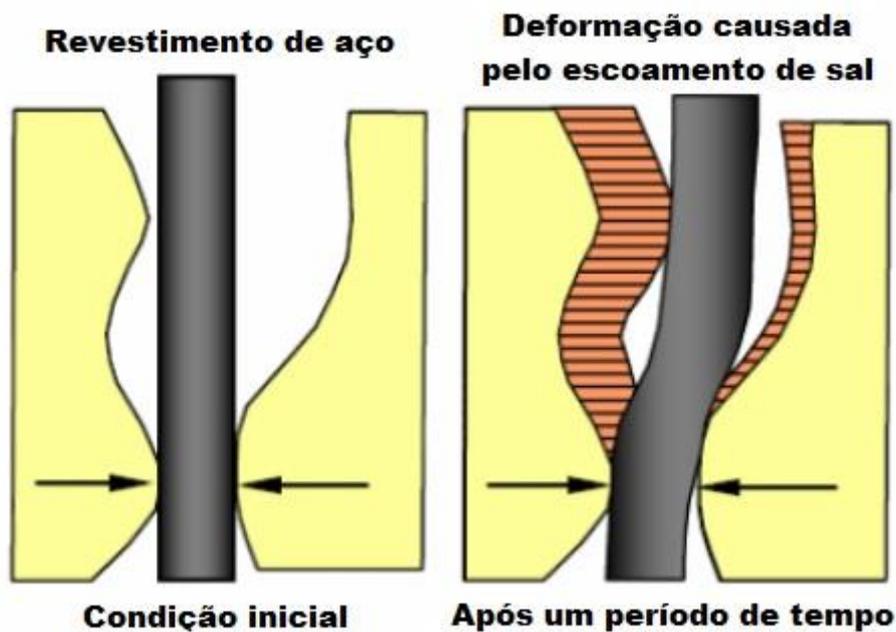


Figura 7. Deformação do revestimento pelo escoamento do sal ao longo do tempo. Fonte: adaptada de Sotomayor (2011).

Isso implica na necessidade do desenvolvimento e utilização de materiais mais resistentes, capazes de suportar a pressão causada pela movimentação da camada salina. Ao mesmo tempo, todo material de completção deve ser montado e introduzido no poço pela plataforma de perfuração, o que indica que o novo material a ser utilizado não pode exceder o limite operacional da plataforma. Em outras palavras, o peso do revestimento não pode prejudicar a capacidade da plataforma no processo de descida dos equipamentos no poço (SOMBRA, 2008).

É preciso encontrar um ponto de equilíbrio entre a resistência do material e seu peso. Nesse cenário, o processo de cimentação também deve ser analisado e executado cautelosamente. Caso o espaço entre o revestimento do poço e a formação salina não seja preenchido de forma eficiente, o escoamento do sal pode causar deformações em trechos específicos dificultando ainda mais o controle do poço.

2.4.4 Garantia de escoamento

Morais (2013) afirma que há desafios quanto às linhas de fluxo e *risers* que irão conduzir os hidrocarbonetos do pré-sal desde os poços até a plataforma. Acredita-se que possa haver depósitos de parafinas, hidratos e asfalteno, podendo estreitar e até obstruir a passagem de gás e petróleo. Isso ocorre devido à perda de calor que ocorre nos dutos, favorecendo a formação de depósitos orgânicos. O petróleo se encontra a alta temperatura no interior dos dutos que possuem pressão interna bem elevada. Ao sair do poço, a camada externa dos dutos entra em contato com a água do mar a baixas temperaturas, promovendo a troca de calor entre os fluidos no interior dos dutos e a água do mar.

Para reverter essa situação, é necessária a construção de *risers* com isolamento térmico, capazes de manter a temperatura dos fluidos no interior dos dutos acima da temperatura de formação dos depósitos orgânicos (PESCE, 2008). Os *risers* também devem ser capazes de manter certa temperatura durante a remoção de depósitos existentes ou na injeção de produtos químicos para dissolução ou inibição da formação de novos depósitos.

Novos tipos de *risers* vêm sendo estudados para lâminas d'água superiores a 2500 metros. A Petrobras em conjunto com universidades e empresas fabricantes vem analisando e estudando o comportamento estrutural e mecânico de novos *risers*, para que estes não sofram fadiga mecânica devido às vibrações oriundas do contato direto com as correntezas (PESCE, 2008). Beltrão *et al.* (2009) e Neto *et al.* (2009) explicam que na área química, estão sendo desenvolvidas pesquisas para a formulação de inibidores químicos contra a formação de depósitos orgânicos, sob diferentes condições de temperatura e pressão dos dutos de produção. Para lâminas d'água acima de 3000 metros, surge a necessidade da construção de *risers* com material mais leve, uma vez que o aumento da profundidade provoca o aumento do peso dos componentes. Como todo o aparato é sustentado pela plataforma, é preciso diminuir o peso do material para garantir a integridade estrutural.

2.4.5 Controles de corrosão

Os problemas de corrosão no pré-sal merecem uma atenção especial. O alto índice de dióxido de carbono (CO₂) e de gás sulfídrico (H₂S) presentes nos hidrocarbonetos do pré-sal e a alta presença de cloreto na água, são elementos contaminantes e potencialmente corrosivos. A broca utilizada durante a perfuração da camada salina, bem como os materiais utilizados fabricados em aço, como a coluna de perfuração e os *risers*, ficam expostos por longos períodos de tempo aos fluidos produzidos. Essa exposição prolongada promove a corrosão dos equipamentos. Sotomayor (2011) afirma que no caso do H₂S pode ocorrer ainda fadiga mecânica nos materiais.

Morais (2013) alega que estudos realizados mostraram que o uso de produtos químicos para combater a corrosão não representa, em longo prazo, uma solução para contornar esse problema operacional. Dessa forma, em locais submarinos com alta pressão é necessário utilizar ligas de metais e aços especiais nos equipamentos.

2.4.6 Sistemas de ancoragem de plataformas

Morais (2013) afirma que a Petrobras utiliza um grande número de UEPs, que são unidades estacionárias de produção. São unidades flutuantes que são ancoradas

utilizando cabos de poliéster. Na Bacia de Campos, por exemplo, esse tipo de unidade é muito utilizado em águas com profundidade próxima de 1800 metros.

Nos campos do pré-sal, as águas são mais profundas e como as plataformas ficam mais distantes da costa, as ondas do mar são até 40% mais altas que o normal. Esse fato dificulta a produção de petróleo e exige um gasto maior com a ancoragem das plataformas, por causa das condições marítimas. Beltrão *et al.* (2009) afirma que as condições climáticas causam a necessidade do aumento do número das linhas de amarração para garantir uma ancoragem eficiente.

2.4.7 Transporte do gás natural

O transporte do gás natural produzido nos campos do pré-sal até a costa também sofre dificuldades. Seria necessária a construção de um gasoduto para realização do transporte, porém a distância da costa de até 300 km, a profundidade da lâmina d'água de 2200 metros ou mais e o diâmetro do duto acima de 18 polegadas se mostram desafios técnicos a serem superados. Além disso, as condições climáticas também não são favoráveis, com ventos fortes e ondas muito altas, que dificultam a ancoragem das plataformas e a estabilização dos *risers* que levam o gás produzido até as mesmas.

Uma possível solução seria a construção de navios-plataforma com unidades capazes de transformar o gás natural no estado gasoso em gás natural liquefeito (GNL). Dessa forma, o volume total do gás produzido seria consideravelmente reduzido e o mesmo poderia ser transferido para navios-tanque para o transporte. Uma desvantagem desse processo é a necessidade da manutenção do GNL e de todo o sistema envolvido a baixíssimas temperaturas, aproximadamente -160 °C (ANP, 2010). A situação é agravante já que a tais temperaturas, a integridade dos materiais do sistema é comprometida, os mesmos se tornam frágeis e passíveis de trincamento.

2.4.8 Problemas de logística

Desafios logísticos também são enfrentados durante as operações de perfuração nas regiões do pré-sal. Formigli *et al.* (2009) explicam que a grande distância das áreas de produção e as condições do meio ambiente nas mesmas levantam diversos questionamentos acerca da logística do processo. Dentre os desafios enfrentados pode-se citar o transporte de pessoal da costa para as plataformas e vice-versa. Buscam-se meios mais eficientes, seguros e econômicos tendo em vista a distância percorrida. Também são expostos a entrega de materiais nas plataformas, a disponibilidade de embarcações para o lançamento de tubulações e cabos e a disponibilidade das plataformas para reparos, limpezas e inspeções nos equipamentos em geral. Isso indica que devido à demanda da exploração e produção do pré-sal, a movimentação de pessoal, de embarcações, de plataformas e materiais será intensa, reforçando a necessidade de uma logística eficiente.

Os exemplos expostos são apenas alguns dos muitos desafios técnicos e tecnológicos que demandam atenção e esforços para que a produção de hidrocarbonetos no pré-sal se torne economicamente viável. Contornar tais desafios fará com que a exploração e a produção de petróleo no pré-sal atinja sua potencialidade. A Figura 8 a seguir ilustra e esquematiza os principais desafios tecnológicos enfrentados e demandas pela Petrobras no cenário do pré-sal.



Figura 8. Desafios tecnológicos e demandas do pré-sal. Fonte: Morais (2013).

2.5 Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração são utilizados durante a operação de perfuração, onde são injetados pelo interior da coluna até serem ejetados na forma de jatos pela broca. Após, o fluido retorna à superfície pelo espaço anular formado entre a coluna de perfuração e a formação geológica. Um fluido de perfuração é considerado qualquer fluido utilizado durante o processo de perfuração de poços. Os fluidos de perfuração possuem diversas características e devem satisfazer as necessidades da operação.

A escolha do fluido de perfuração a ser utilizado é feita com cautela e leva em consideração, principalmente, o tipo de formação a ser perfurada, a amplitude de temperatura, permeabilidade e pressão dos fluidos dos poros das formações, o procedimento de avaliação da formação, a quantidade de água disponível, o custo para sua confecção, facilidade de manuseio, eficiência no controle de sólidos e considerações ecológicas e ambientais (BOURGOYNE JR *et al.*, 1991).

Fluidos que requerem uma atenção a mais no controle dos equipamentos necessários para realizar a remoção dos sólidos normalmente inferem custos maiores. Da mesma forma, fluidos que geram produtos que não são biodegradáveis, ou seja, precisam de tratamento específico e não podem ser diretamente descartados no meio ambiente, também implicam em maiores custos (BARRETT *et al.*, 2005).

2.5.1 Funções dos fluidos de perfuração

Segundo Bourgoyne Jr *et al.* (1991), o fluido de perfuração é utilizado no processo rotatório de perfuração com o objetivo de desempenhar algumas funções específicas. A seguir serão listadas e elucidadas algumas dessas funções operacionais.

O processo de perfuração gera cascalhos que devem ser levados à superfície para a continuidade da operação. Logo, uma das funções dos fluidos de perfuração é promover a limpeza dos fragmentos de rocha no fundo do poço, suspendendo os sólidos gerados e carregá-los até a superfície. Para isso, é preciso manter a vazão de circulação do fluido superior à velocidade de queda dos cascalhos para que eles possam ser removidos (CHILINGARIAN e VORABUTR, 1983).

Outra peculiaridade do processo de perfuração é que a ação da broca sobre a formação geológica provoca dissipação de energia. A rotação da broca ocorre através de equipamentos instalados na plataforma fazendo com que a dissipação ocorra em toda a extensão da coluna de perfuração. Uma parcela dessa energia dissipada é convertida em energia térmica, o que significa que o conjunto coluna de perfuração/broca sofre aquecimento. Portanto, outra função dos fluidos de perfuração é resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca (BARRETT *et al.*, 2005).

Para evitar a ocorrência do fenômeno kick, é primordial manter a pressão no interior do poço superior à pressão dos poros da formação rochosa. Dessa forma, outra função importantíssima do fluido é exercer pressão hidrostática suficientemente superior à pressão de poros para prevenir o influxo dos fluidos da formação para dentro do poço, mantendo a estabilidade de suas paredes.

Outras funções não menos importantes de um fluido de perfuração são transmitir energia hidráulica às ferramentas e broca, minimizar danos ao reservatório, selar formações permeáveis, facilitar a remoção dos cascalhos pelos equipamentos de remoção, permitir uma avaliação adequada da formação geológica, controlar a corrosão dos equipamentos, estabilizar as paredes do poço em repouso para facilitar a cimentação e a completação, minimizar impactos no meio ambiente e inibir a formação de hidratos (BOURGOYNE JR *et al.*, 1991).

Segundo Barrett *et al.* (2005), a função mais crítica que um fluido de perfuração desempenha é minimizar a concentração de sólidos em volta da broca e ao longo do poço. Caso os cascalhos gerados não sejam removidos do fluido, este perde rapidamente sua habilidade de limpar o poço e, em contrapartida, cria tortas filtrantes espessas. Para possibilitar o reaproveitamento do fluido, os sólidos indesejáveis devem ser continuamente e eficientemente removidos.

Caso o fluido de perfuração não desempenhe adequadamente suas funções durante a operação de perfuração, o processo como um todo é comprometido podendo ser necessário até o abandono do poço (BOURGOYNE JR *et al.*, 1991).

2.5.2 Tipos de fluidos de perfuração

Um fluido de perfuração é composto por uma fase líquida contínua (dispersante) e por uma fase interna (dispersa). Sua classificação é dada, principalmente, pela composição de sua fase dispersante (DARLEY e GRAY, 1988). Os fluidos de perfuração podem ser a base de água se sua fase contínua for composta basicamente de água, doce ou salgada, a base de óleo caso sua fase contínua seja composta de um ou mais hidrocarbonetos líquidos e a base de gás caso sua fase contínua seja composta de ar puro ou gás natural. A Figura 9 fornece um esquema simplificado da classificação geral dos fluidos.

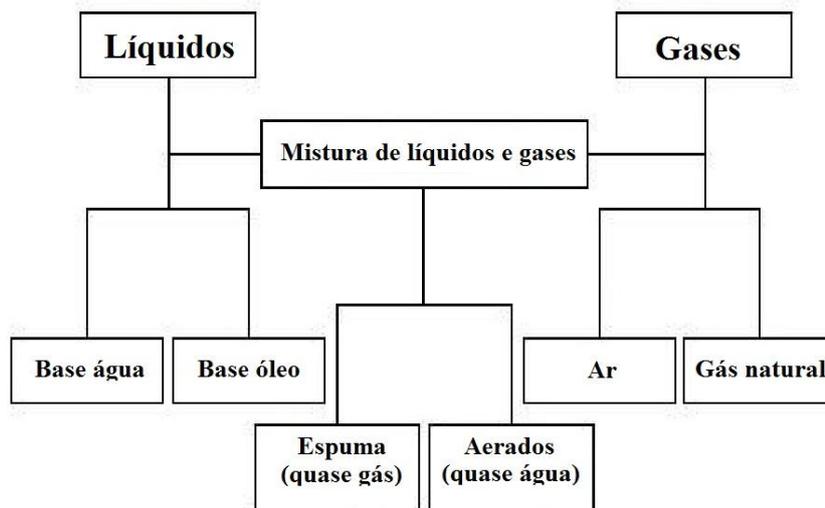


Figura 9. Classificação simplificada dos fluidos de perfuração. Fonte: adaptada de Bourgoyne Jr *et al.* (1991).

2.5.2.1 Fluidos base água

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

A principal função da água é dispersar os materiais coloidais adicionados no preparo do fluido (THOMAS, 2004). Tais materiais, como por exemplo, argilas e polímeros, normalmente possuem partículas muito finas e pequenas. Entretanto, ajudam no controle da viscosidade, da filtração, da densidade, da alcalinidade entre outros, ou seja, os aditivos adicionados dependem do objetivo desejado para o fluido e do tipo de formação que será perfurada.

Os fluidos aquosos geralmente são compostos por água, aditivos poliméricos e argilosos para controle da viscosidade, sais solúveis para aumento da atividade iônica, aditivos obturantes para selar formações permeáveis, aditivos adensantes para controle da densidade e aditivos secundários.

Guimarães e Rossi (2007) apresentam vantagens e desvantagens na utilização de fluidos base água durante a perfuração, como é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Vantagens e desvantagens dos fluidos base água.

Vantagens	Desvantagens
- Menos agressivo ao meio ambiente	- Menor estabilidade a altas temperaturas
- Facilita a detecção de gás no poço	- Não são adequados em operações exigentes de perfuração
- Maior taxa de penetração da broca	- Não podem ser usados onde existem argilas sensíveis à água
- Permite um maior número de perfis que podem ser executados	
- Maior facilidade no combate à perda de circulação	
- Menor custo inicial	

Fonte: Guimarães e Rossi (2007).

2.5.2.2 Fluidos base óleo

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

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

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

Bourgoyne Jr *et al.* (1991) destacam as principais vantagens e desvantagens da utilização de fluidos base óleo. A Tabela 2 foi construída com base nos exemplos fornecidos pelos autores.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos fluidos base óleo.

Vantagens	Desvantagens
- Propriedades reológicas boas e controláveis acima de 500 °F	- Alto custo inicial
- São efetivos contra todos os tipos de corrosão	- Requerem mais operações de controle à poluição
- Possuem grau de lubricidade superior aos dos fluidos base água	- Dificuldade no combate à perda de circulação
- Permitem operabilidade com baixas densidades da lama de perfuração	- Dificuldade na detecção de gás no poço devido à solubilidade do gás na fase óleo

Fonte: Bourgoyne Jr *et al.* (1991).

2.5.2.3 Fluidos base ar

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

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

2.5.3 Principais aditivos constituintes dos fluidos de perfuração

Os aditivos incorporados aos fluidos de perfuração são de extrema importância na operação de perfuração de poços. Amorim *et al.* (2008) afirmam que cada aditivo

adicionado ao fluido de perfuração possui uma função e custo específicos. Isso indica que o custo total para preparo de um determinado fluido depende diretamente da quantidade e do tipo de aditivos utilizados.

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

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

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

Aditivos viscosificantes são utilizados no controle da viscosidade do fluido e são selecionados principalmente pela sua capacidade de viscosificação, pelo tipo de interação com a fase contínua do fluido e pelo poder de dispersão na solução (BOURGOYNE JR *et al.*, 1991). A adição de polímeros orgânicos em fluidos base água, por exemplo, melhoram suas propriedades e seu comportamento reológico. Segundo Hanna *et al.* (2006), isso ocorre devido à afinidade química que tais polímeros possuem com a água. O contato com a água promove a hidratação das cadeias poliméricas, causando o aumento da viscosidade do fluido. Os agentes viscosificantes são extremamente importantes por proporcionarem ao fluido suas características viscosas, que são as responsáveis por manter os sólidos e os cascalhos em suspensão durante a operação. Alguns tipos de agentes viscosificantes também auxiliam no controle da perda de circulação (CAENN e CHILLINGAR, 1996). Exemplos de agentes viscosificantes são goma xantana, carboximetilcelulose, argilas bentoníticas, entre outros.

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

Aditivos dispersantes são responsáveis por dispersar de forma eficiente os sólidos presentes nos fluidos reduzindo a atração existente entre as moléculas (FARIAS *et al.*, 2006). Aditivos emulsificantes são responsáveis por formar, manter e estabilizar emulsões. Aditivos bactericidas promovem o controle de processos fermentativos

devido à ação de micro-organismos existentes no meio. Aditivos anticorrosivos agem no controle à corrosão, entre muitos outros.

A Tabela 3 mostra outros aditivos também amplamente utilizados na confecção dos fluidos de perfuração. A função que cada aditivo desempenha também pode estar representada. Na tabela, observa-se que um mesmo aditivo pode desempenhar diferentes funções e, conseqüentemente, proporcionar ao fluido diversas propriedades.

Tabela 3. Aditivos utilizados em fluidos de perfuração.

Aditivos	Função
Soda cáustica, potassa cáustica e cal hidratada	Alcalinizantes e controladores de pH
Lignossulfatos, taninos, lignitos e fosfatos	Dispersantes
Amido	Redutores de filtrado
Soda cáustica, cal e cloreto de sódio	Floculantes
Surfactantes: sabões e ácidos graxos	Emulsificar e reduzir a tensão superficial
Carbonato e bicarbonato de sódio	Removedores de cálcio e magnésio
Cloreto de potássio, sódio e cálcio	Inibidores de formações ativas
Paraformaldeído, compostos organoclorados, soda cáustica e cal	Bactericidas

Fonte: Guimarães e Rossi (2007).

2.6 Reologia

Reologia é usualmente definida como o estudo do escoamento e da deformação de materiais (BARNES, 1989). Segundo Schowalter (1978), a palavra reologia é oriunda do vocabulário grego (rheologia) e significa rheo (deformação) e logia (ciência ou estudo). Dessa forma, diversos autores definem reologia como a ciência que estuda a forma como a matéria sofre deformação ou como ela escoar quando sob efeitos de forças externas.

Sendo a matéria classificada como sólida, líquida ou gasosa, a deformação sofrida por um sólido pode ser explicada por leis que descrevem a mudança de sua forma, tamanho ou volume. Já o escoamento de um fluido, líquido ou gasoso, pode ser caracterizado por leis que descrevem o grau de deformação da matéria em relação a forças ou tensões aplicadas. Um termo muito importante de deformação na reologia é o cisalhamento, e pode ser definido como o deslizamento de uma camada de fluido sobre a outra, sem que haja mudança no volume (SCHOWALTER, 1978).

As deformações podem ser reversíveis e irreversíveis. A deformação reversível, também chamada de deformação elástica, ocorre em sólidos elásticos. Corpos elásticos são aqueles que sofrem deformações quando uma força cisalhante é aplicada, mas recuperam seu volume e forma originais quando a força é retirada. A deformação irreversível, também chamada de escoamento, ocorre em fluidos. Nela o material se deforma continuamente, tendo a energia imposta pela deformação convertida em calor e dissipada no seio do fluido. O que implica que para manter um fluido em escoamento, é necessário deformá-lo continuamente.

No estudo da reologia é muito importante conhecer os termos de taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), tensão de cisalhamento (τ) e viscosidade (μ). Segundo Machado (2002), taxa de cisalhamento, ou grau de deformação, pode ser definida como o deslocamento relativo das partículas ou planos de um fluido e está relacionado com a distância entre eles. Barnes (1989) define taxa de cisalhamento como o gradiente de

velocidade entre camadas de fluido perpendicular à direção do escoamento. Em outras palavras, é uma relação entre a variação de velocidade de escoamento de planos adjacentes de um fluido e a distância entre os mesmos. A tensão de cisalhamento para muitos autores é definida como a força por unidade de área necessária para manter um determinado escoamento (MACHADO, 2002; BARNES, 1989; HIBBELER, 2010).

A viscosidade de um fluido é a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, como mostra a Equação (1). A viscosidade também pode ser definida como a resistência de um fluido ao escoamento. A Equação (1) é denominada lei de Newton da viscosidade.

$$\tau = \mu \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right) = \mu \gamma \quad (1)$$

O comportamento reológico de um fluido é definido pela relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento. A representação gráfica entre essas duas propriedades é chamada curva de fluxo, que mostra como a tensão de cisalhamento varia com a taxa aplicada. Já os gráficos que mostram como a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento são chamados de curvas de viscosidade.

2.6.1 Fluidos Newtonianos

Fluidos Newtonianos são aqueles cuja relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é linear. Dessa forma, sua viscosidade não varia com a taxa de deformação aplicada, apenas com a temperatura e pressão. Matematicamente, os fluidos Newtonianos são definidos pela Equação (1).

Para fluidos Newtonianos, a viscosidade presente na equação é chamada viscosidade dinâmica absoluta. Suas curvas de fluxo são sempre lineares e passam pela origem dos eixos e suas curvas de viscosidade são retas paralelas ao eixo das abscissas. Segundo Machado (2002), entre exemplos de fluidos Newtonianos estão o ar, a água, óleos finos e derivados, soluções salinas, mel, glicerina, entre outros.

2.6.2 Fluidos não-Newtonianos

Fluidos não-Newtonianos são aqueles cuja relação entre tensão e taxa de cisalhamento não é linear. Para isso, considera-se temperatura e pressão constantes. São classificados basicamente quanto ao comportamento reológico de suas curvas de fluxo. Uma importante característica é que sua viscosidade não é constante e varia de acordo com a taxa de cisalhamento aplicada. Sendo assim, de uma maneira geral, os fluidos não-Newtonianos podem ser definidos matematicamente de acordo com a Equação (2).

$$\mu_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

onde a viscosidade passa a ser chamada viscosidade aparente, ou seja, a viscosidade que o fluido teria se fosse Newtoniano naquela magnitude de taxa de cisalhamento. Os fluidos não-Newtonianos podem ser classificados em três classes (PEREIRA, 2006):

- Independentes do tempo;
- Dependentes do tempo;
- Viscoelásticos.

Os fluidos independentes do tempo são assim denominados caso sua viscosidade aparente não se altere ao longo do tempo quando expostos a uma taxa de cisalhamento constate. Entretanto, existem fluidos cuja tensão de cisalhamento a uma taxa constante varia com o tempo. Eles são tixotrópicos quando a tensão de cisalhamento e a viscosidade aparente diminuem com o tempo e reopéticos quando a tensão de cisalhamento e a viscosidade aumentam com o tempo.

Os fluidos independentes do tempo são definidos de acordo com seu modelo reológico. Os modelos reológicos são equações matemáticas que relacionam a tensão de cisalhamento, a taxa de cisalhamento e outras propriedades presentes em fluidos que não se comportam como Newtonianos. A Figura 10 apresenta diferentes curvas de fluxo para diversos tipos de fluidos.

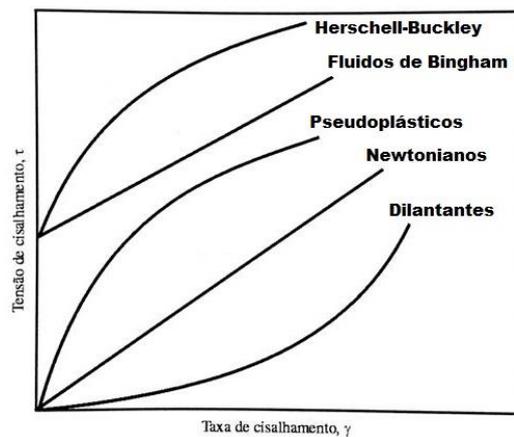


Figura 10. Curvas de fluxo para alguns tipos de fluido. Fonte: adaptada de Bird *et al.* (2002).

2.6.3 Modelos reológicos

2.6.3.1 Modelo de Bingham

Os fluidos que seguem o modelo de Bingham são chamados fluidos de Bingham ou plásticos de Bingham e possuem uma propriedade chamada limite de escoamento (τ_0). O limite de escoamento de um fluido é a tensão de cisalhamento mínima necessária para que ocorra escoamento. Logo, quando fluidos de Bingham sofrem aplicação de uma tensão menor que seu limite de escoamento, o mesmo não ocorre, e o fluido se comportará como um sólido elástico. As Equações (3) e (4) representam matematicamente este tipo de fluido.

$$\tau = \mu_p \gamma + \tau_0 \quad \text{para} \quad \tau > \tau_0 \quad (3)$$

$$\gamma = 0 \quad \text{para} \quad \tau < \tau_0 \quad (4)$$

A viscosidade de fluidos de Bingham é chamada viscosidade plástica. A viscosidade plástica e o limite de escoamento são os parâmetros reológicos deste tipo de fluido. Observa-se que a Equação (3) é uma reta e possui coeficiente linear, que é o limite de escoamento. Isso indica que curvas de fluxo de fluidos de Bingham são retas, como no caso de fluidos Newtonianos, porém que não passam na origem. Para determinação da curva de viscosidade é necessário determinar a viscosidade aparente através da Equação (5).

$$\mu_{ap} = \mu_p + \frac{\tau_0}{\gamma} \quad (5)$$

Tendendo a taxa de cisalhamento ao infinito, o segundo termo da equação tende a zero. Isso faz com que o valor da viscosidade aparente tenda a um valor constante igual à viscosidade plástica. Dessa forma, para cálculos de engenharia que não dependem de muita precisão, o valor de viscosidade plástica pode ser usado diretamente quando fluidos de Bingham escoam sob altas vazões (MACHADO, 2002).

Exemplos de fluidos de Bingham podem ser citados como dispersões de bentonita em água para perfuração de poços e dispersões de calcita em água.

2.6.3.2 Modelo de Ostwald de Waale

Os fluidos de Ostwald de Waale representam boa parte dos fluidos não-Newtonianos. Também podem ser chamados de fluidos de potência e são representados matematicamente através da Equação (6).

$$\tau = K'(\gamma)^n \quad (6)$$

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

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

Como exemplos de fluidos pseudoplásticos estão emulsões e soluções de polímeros. Fluidos dilatantes não são comuns, cremes dentais, alguns tipos de resinas e algumas pastas de cimento se encaixam nessa classificação.

A alta viscosidade de um fluido pseudoplástico em repouso pode ser explicada pela distribuição irregular das partículas presentes no fluido, criando uma resistência interna ao fluxo. Com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada, essas partículas tendem a se alinhar na direção do escoamento, o que facilita o deslizamento do fluido de uma maneira geral, diminuindo a viscosidade.

2.6.3.3 Modelo de Herschell-Buckley

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

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

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

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

Segundo Machado (2002), no estudo da reologia, para fluidos pseudoplásticos que apresentam limite de escoamento, o termo de plasticidade é introduzido. Fluidos plásticos são geralmente dispersões que, em repouso, formam uma rede estruturada interpartículas ou intermoléculas, por causa de forças de atração presentes, polares e/ou de van der Waals, formando estruturas de alta viscosidade. Quando uma força aplicada ao sistema não excede a força equivalente de formação da rede, o fluido sofre uma deformação elástica. Semelhante ao caso de fluidos de Bingham, apenas quando uma força excede esse limite de escoamento, o fluido sofre uma deformação irreversível.

Exemplos de fluidos de Herschell-Buckley são dispersões de argilas com polímeros, como certos tipos de graxas, pastas de dente e pastas de cimento.

2.6.3.4 Modelo de Casson

Outro modelo reológico existente é o de Casson. Mais utilizado para analisar o comportamento de fluidos de perfuração e comparar os resultados com outros modelos mais simples. Um fluido de Casson é representado pelas Equações (8) e (9).

$$\tau^{1/2} = (\mu_{\infty}\gamma)^{1/2} + \tau_0^{1/2} \quad \text{para } \tau > \tau_0 \quad (8)$$

$$\gamma = 0 \quad \text{para } \tau \leq \tau_0 \quad (9)$$

O modelo de Casson engloba o limite de escoamento e μ_{∞} é a viscosidade limite para altas taxas de cisalhamento. Nesse caso, a viscosidade aparente é determinada através da Equação (10).

$$\mu_a^{1/2} = (\mu_{\infty}\gamma)^{1/2} + \left(\frac{\tau_0}{\gamma}\right)^{1/2} \quad (10)$$

O termo viscosidade limite pode ser estendido para taxas de cisalhamento tendendo ao infinito. Segundo Machado (2002), esse modelo tem aplicação direta na indústria de petróleo, onde durante a perfuração de poços é possível avaliar a viscosidades de fluidos escoando através de jatos de broca.

Existem ainda outros modelos reológicos na literatura que visam classificar os mais variados tipos de fluidos, alguns mais abrangentes e outros para casos mais específicos.

2.7 Goma Xantana

2.7.1 Produção

A goma xantana é um heteropolissacarídeo exocelular produzido por um processo de fermentação distinto. Ela é produzida pela bactéria *Xanthomonas Campestris* na superfície de suas células através de um complexo processo enzimático. Após sua produção, a goma xantana é liberada para o meio externo.

A composição e estrutura da goma xantana produzida por fermentação comercial são idênticas àquelas produzidas de forma natural pela bactéria. A goma é produzida por

fermentação aeróbica submersa. O meio de fermentação contém um carboidrato, normalmente um açúcar, uma fonte de nitrogênio, traços de diversos elementos e outros fatores de crescimento.

A produção da goma xantana envolve uma preparação de inoculação de múltiplas etapas, seguida de fermentação em tanques de aço inoxidável e por fim recuperação de produto. A Figura 11 ilustra um esquema da produção da goma xantana.

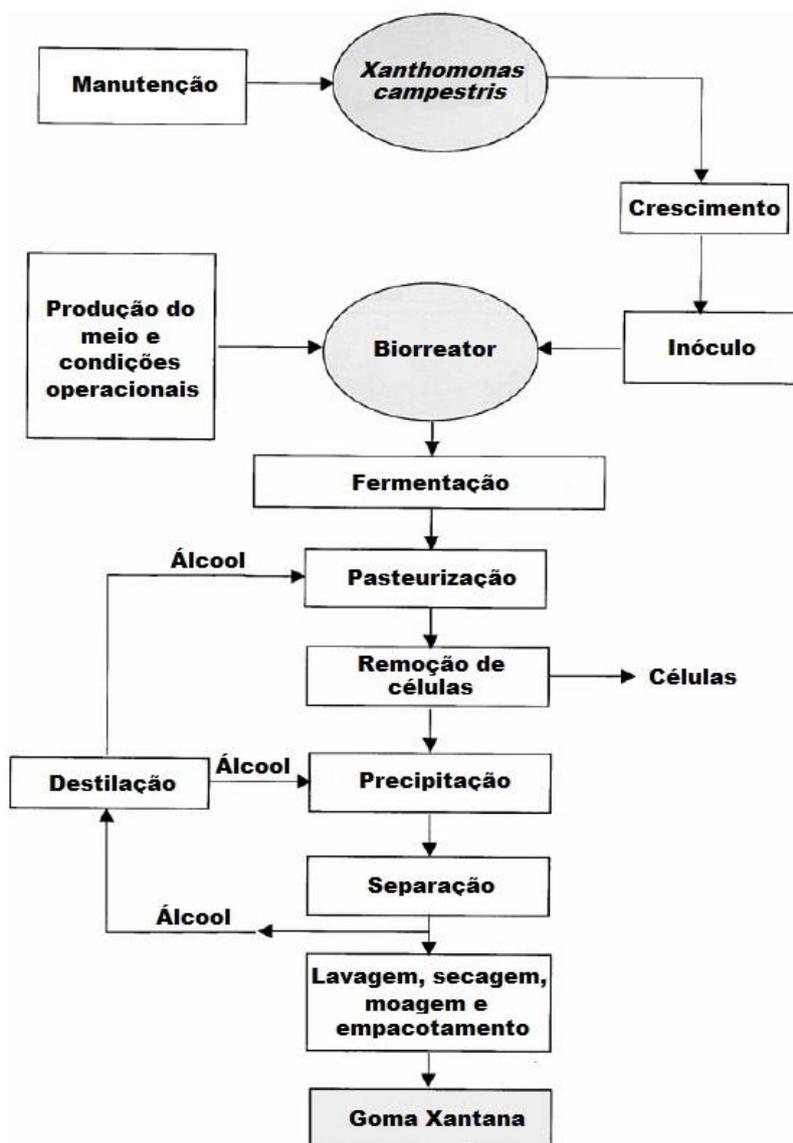


Figura 11. Fluxograma de produção da goma xantana. Fonte: adaptada de García-Ochoa *et al.* (2000).

O equipamento de fermentação é esterilizado antes do uso e para garantir um produto com o máximo grau de pureza, é necessário seguir rigorosas técnicas de assepsia. Além disso, é preciso controlar precisamente a composição do meio, aeração, agitação, pH e temperatura para garantir boa reprodutibilidade. Após completa a fermentação, o caldo resultante é pasteurizado para matar os organismos indesejáveis antes de o produto ser recuperado. Geralmente, a goma xantana é recuperada por precipitação alcoólica. O álcool é então removido e o produto final é seco, moído, testado e empacotado.

2.7.2 Estrutura

Como dito anteriormente, a goma xantana é um heteropolissacarídeo com uma estrutura primária composta de repetidas unidades de pentassacarídeos. Cada pentassacarídeo é composto de duas unidades de glicose, duas de manose e uma de ácido glucurônico (GARCÍA-OCHOA *et al.*, 2000). Sua cadeia principal consiste em unidades de β -D-glicose ligadas nos carbonos 1 e 4, igualando sua estrutura à da celulose. O que difere as duas moléculas são as cadeias laterais. Na goma xantana, as cadeias laterais são compostas por um trissacarídeo contendo uma unidade de D-ácido glucurônico entre duas unidades de D-manose ligadas alternadamente na posição O-3 às unidades de glicose na cadeia principal (JANSSON *et al.*, 1975). Segundo Becker *et al.* (1998), aproximadamente metade das D-manoses terminais possuem uma unidade de ácido pirúvico ligada nas posições 4 e 6 e as D-manoses ligadas à cadeia principal contêm um grupo acetato na posição O-6. A Figura 12 mostra o monômero que se repete na estrutura da goma xantana.

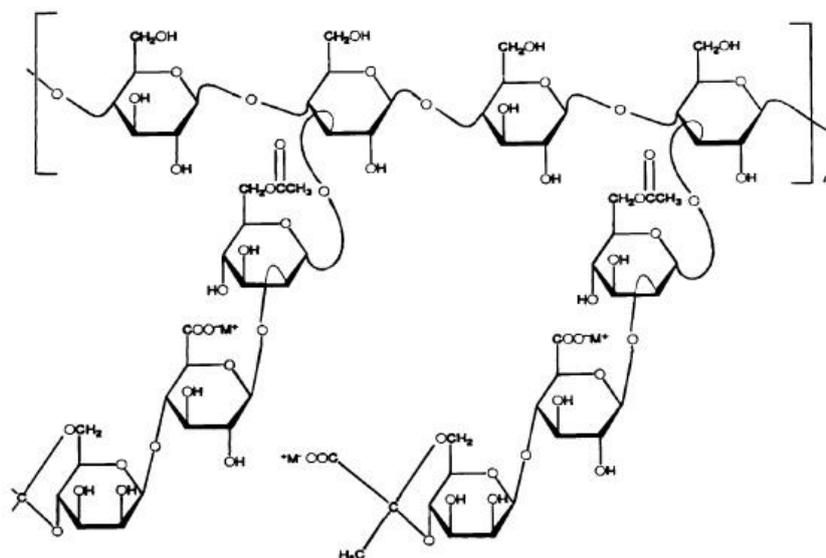


Figura 12. Estrutura dos monômeros da goma xantana. Fonte: García-Ochoa *et al.* (2000).

Trabalhos na literatura afirmam que a molécula de goma xantana pode apresentar duas conformações espaciais: uma ordenada e uma desordenada. Essa mudança de conformação ocorre na presença ou ausência de partículas salinas e também pode ocorrer com o aumento ou diminuição da temperatura da solução. As mudanças de conformação serão explicadas na seção 2.8. A Figura 13 mostra um esquema simplificado.

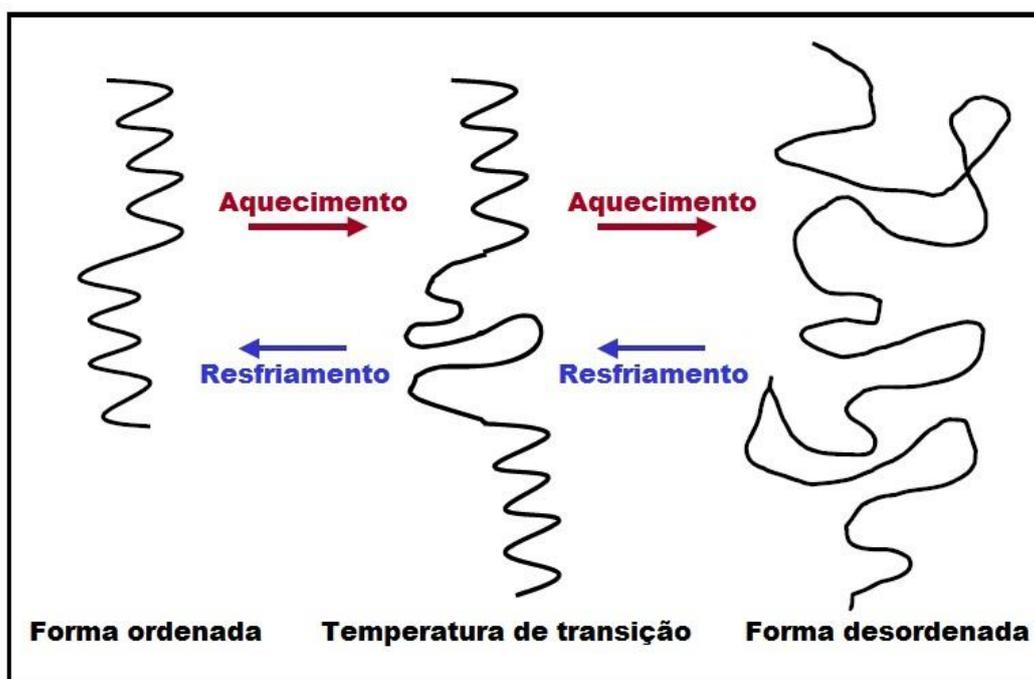


Figura 13. Representação da mudança de conformação da goma xantana com a temperatura. Fonte: adaptada de CP Kelco (2007).

2.7.3 Propriedades

Soluções de goma xantana são fluidos não-Newtonianos com comportamento pseudoplástico (RAO e KENNY, 1975). Quando a taxa de cisalhamento é aumentada, a viscosidade aparente da solução diminui. Com a redução da taxa de cisalhamento, a viscosidade aparente inicial é recuperada aos poucos. Sua pseudoplasticidade é reflexo de seu alto peso molecular, resultado da formação de complexos agregados moleculares através de pontes de hidrogênio e do emaranhamento do polímero (CUVELIER e LAUNAY, 1986). Essa rede ordenada formada pelas moléculas emaranhadas é a responsável pela alta viscosidade das soluções de goma xantana a baixas taxas de cisalhamento e pelas eficientes propriedades de suspensão. A viscosidade de soluções de goma xantana é estável em termos de variações no pH, temperatura e força iônica (ROCKS, 1971).

Segundo Stephen, Phillips e Williams (2006), para que uma solução de polissacarídeos comece a escoar, os emaranhados intermoleculares devem ser separados. A diminuição da viscosidade com o aumento da taxa ocorre por causa da destruição dessa rede, fazendo com que as moléculas de polímero se alinhem com a força cisalhante aplicada ao fluido. Quando a força aplicada é retirada, os agregados moleculares voltam a se formar até a viscosidade inicial ser reestabelecida. A Figura 14 ilustra um esquema da formação e destruição dos agregados.

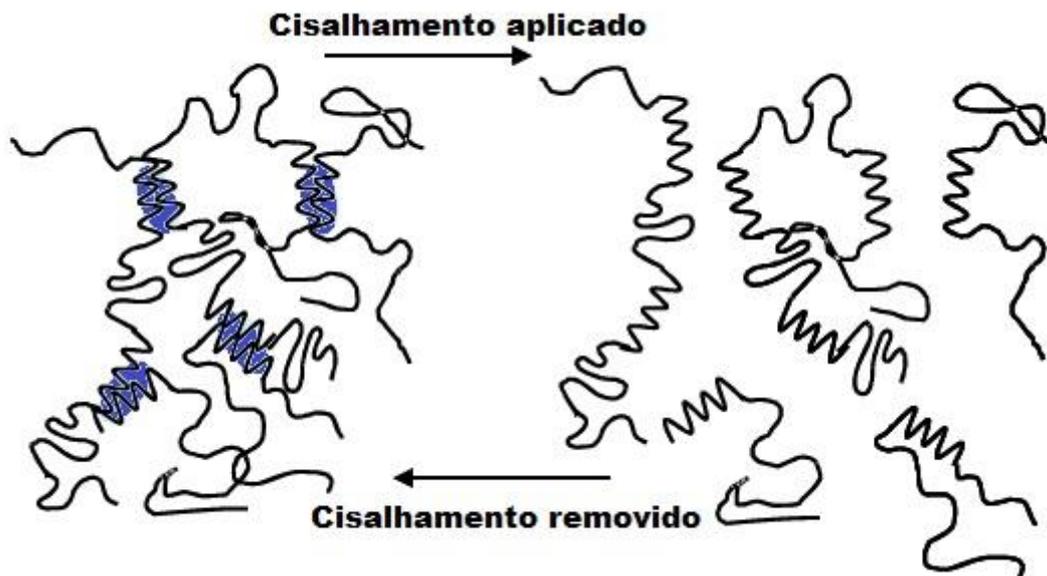


Figura 14. Representação da mudança de conformação da goma xantana com o cisalhamento. Fonte: adaptada de CP Kelco (2007).

Muitos estudos afirmam que a goma xantana possui peso molecular de aproximadamente 2 milhões de daltons, o que corresponde a duas mil unidades repetidas por molécula. Entretanto, seu peso molecular da goma xantana pode variar dependendo das condições existentes. Quanto mais agregados moleculares forem formados, maior será o peso molecular. Dintzis *et al.* (1970) afirmam terem encontrado pesos moleculares na casa dos 50 milhões de daltons, ou seja, cinquenta mil unidades repetidas na cadeia principal.

2.7.4 Aplicações

A goma xantana possui uma ampla gama de aplicações industriais, como na indústria de alimentos, na indústria farmacêutica e na indústria do petróleo, por exemplo.

Na indústria de alimentos, a goma xantana é utilizada para estabilizar produtos e melhorar ou modificar texturas. Em diversos alimentos e bebidas é utilizada para controle da consistência, modificando a reologia, além de auxiliar no sabor e na aparência dos produtos. Também pode ser utilizada em conjunto com outros componentes como estabilizadores de alimentos gelados e congelados. Na indústria de alimentos, sua utilização é muito abrangente, sendo utilizada em produtos de panificação, bebidas em geral, confeitaria, sorvetes, sobremesas, alimentos dietéticos, molhos, comidas congeladas, além de diversos outros.

Na indústria farmacêutica é utilizada em loções e cremes faciais e corporais, estabilizando emulsões presentes nos produtos, além de garantir uma textura agradável, em maquiagens facilitando sua aplicação, em shampoos e géis de banho melhorando a consistência, em pastas de dente modificando sua reologia, entre outros produtos.

Na indústria de petróleo, a goma xantana é comumente utilizada como aditivo em fluidos de perfuração, fornecendo propriedades pseudoplásticas para auxiliar na operação, devido à sua compatibilidade com salmouras, estabilidade a mudanças de temperatura e pH e por sua capacidade de suspender sólidos e não danificar as formações geológicas. Suas propriedades pseudoplásticas e de suspensão permitem que

ela seja usada em operações de completação de poços, em operação de fraturamento, na remoção dos cascalhos no fundo do poço, na recuperação de óleo, além de evitar a sedimentação dos sólidos em suspensão e facilitar a separação dos cascalhos para reutilização do fluido.

2.8 Impactos da Adição de Sais na Reologia de Soluções de Goma Xantana

Jansson *et al.* (1975) e Bezemer *et al.* (1993) acreditam que a molécula de goma xantana pode apresentar duas conformações espaciais, uma ordenada e uma desordenada. Na conformação ordenada, as cadeias laterais se dobram em direção à cadeia principal se alinhando à mesma, formando uma conformação molecular no formato de hélice. Dessa forma, a conformação se estabiliza através de interações não covalentes, principalmente pontes de hidrogênio (CP KELCO, 2007). Na conformação desordenada, também conhecida como configuração estendida, as cadeias laterais se projetam para longe da cadeia principal e a molécula passa a ocupar um volume hidrodinâmico maior. A conformação desordenada ocorre em soluções livres de íons de sais, onde ocorrem repulsões eletrostáticas entre ânions presentes nas cadeias laterais. Essa repulsão eletrostática promove a alongação da molécula. A Figura 15 ilustra a conformação do tipo hélice vista lateralmente e vista de cima.

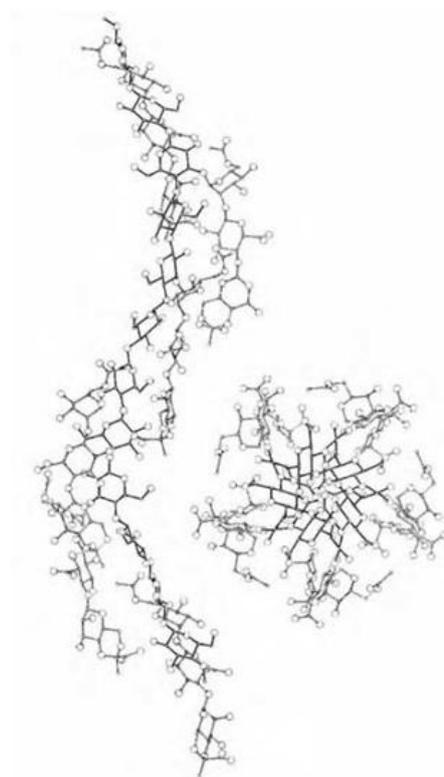


Figura 15. Conformação em hélice da molécula de goma xantana, à esquerda sua vista lateral e à direita sua vista superior. Fonte: CP Kelco (2007).

De acordo com Zhong *et al.* (2013), em soluções com baixas concentrações de goma xantana (abaixo de 2 g/L), a adição de sal neutraliza essas cargas eletrostáticas presentes na molécula de goma xantana. Dessa forma, ocorre uma transição da conformação desordenada para a ordenada, reduzindo o volume hidrodinâmico ocupado pela molécula, diminuindo a viscosidade da solução. Wyatt *et al.* (2011) estudaram

soluções de goma xantana e afirmam que existe uma concentração crítica de 2 g/L, na qual a adição de sal não aumenta nem diminui a viscosidade da solução, não interferindo na reologia.

Dintzis *et al.* (1970) estudaram a reologia de soluções de goma xantana com concentrações de polímero acima da concentração crítica. Os autores observaram que nessas condições a adição de partículas salinas na solução provocou o efeito contrário, ou seja, provocou um aumento na viscosidade da solução. Os autores afirmaram que em concentrações de goma xantana acima de 2 g/L, a interação ao longo das ligações intermoleculares entre a goma xantana e a água aumentam consideravelmente. Dessa forma, o efeito provocado pelo aumento das interações intermoleculares torna-se mais efetivo do que o efeito causado pela mudança do volume hidrodinâmico, fazendo com que as estruturas das moléculas se tornem mais rígidas, aumentando a viscosidade da solução.

Quando o fluido atinge a saturação, a adição de novas partículas de sal muda a configuração do sistema para uma suspensão, uma vez que a saturação indica o estado em que determinado soluto deixa de reagir, no caso, dissolver. O aumento da concentração das partículas suspensas implica no aumento da viscosidade aparente da suspensão formada. Segundo Oliveira *et al.* (2000), quando uma partícula sólida é introduzida em suspensão, ela age como uma barreira ao escoamento. Em soluções livres de partículas suspensas, as linhas de fluxo presentes durante o escoamento são paralelas entre si. Toda partícula sólida, ao entrar em suspensão, causa uma perturbação nas linhas de fluxo, fazendo com que estas tenham que contorná-la, como mostra a Figura 16.

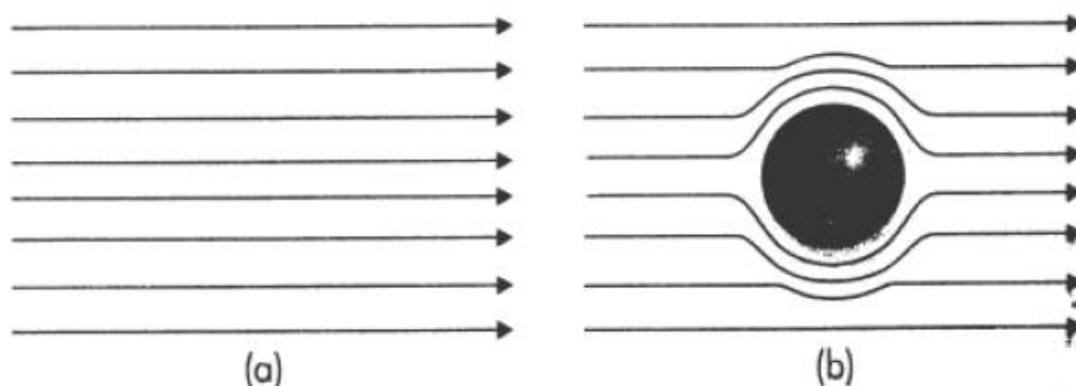


Figura 16. Efeito de uma partícula em suspensão nas linhas de fluxo: (a) fluido sem partículas e (b) fluido com partículas. Fonte: Oliveira *et al.* (2000).

Segundo Bird *et al.* (2002), a viscosidade é a propriedade física que corresponde à resistência do fluido ao escoamento. Portanto, cada partícula suspensa provoca um aumento na resistência ao escoamento, aumentando a viscosidade da suspensão. Logo, espera-se que quanto maior a fração volumétrica de sólidos adicionada ao fluido, maior será a viscosidade da suspensão.

O tamanho das partículas suspensas no fluido também influencia sua reologia. O aumento do tamanho das partículas existentes em suspensão causa a diminuição da viscosidade. Isso pode ser explicado pelo grau de empacotamento de partículas menores devido às forças de atração intermoleculares (CHILINGARIAN e VORABUTR, 1983). Ferreira *et al.* (2004) estudaram o efeito e a influência da distribuição de tamanho de partículas sobre a reologia de suspensões. Os autores verificaram que, para uma mesma fração volumétrica de sólidos, a viscosidade das suspensões sofreu um aumento na

viscosidade com o aumento da quantidade de partículas finas, ou seja, com a diminuição do tamanho das partículas.

A distribuição de tamanho de partícula influencia diretamente no grau de empacotamento das partículas que compõem as suspensões. Quando ocorre o empacotamento de partículas, a fase líquida fica aprisionada em espaços vazios no interior dos flocos formados, fazendo com que exista menos líquido disponível para o escoamento. A suspensão passa a se comportar reologicamente como se a fração volumétrica de sólidos fosse mais alta, ou seja, com uma viscosidade aparente maior. Quando o diâmetro das partículas aumenta, os espaços entre cada partícula bem como os espaços entre os flocos também aumentam, fazendo com que o escoamento se torne mais ordenado. Dessa forma, os flocos são quebrados e as barreiras formadas pelas partículas se tornam menos efetivas, diminuindo assim a viscosidade aparente da suspensão. A Figura 17 ilustra as duas situações expostas acima e uma terceira situação intermediária.

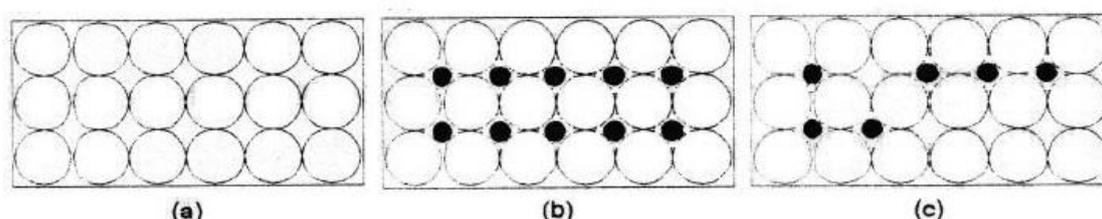


Figura 17. Efeito da quantidade e da distribuição de tamanho de partículas suspensas.
Fonte: adaptada de Reed (1988).

Na Figura 17, observam-se três situações diferentes em que ocorrem empacotamentos. Comparando as situações (a) e (b), verifica-se que a presença de partículas menores (em preto) na situação (b) diminuiu o espaço formado entre os flocos. Dessa forma, ocorre o aprisionamento de líquido e o escoamento se torna menos ordenado. Espera-se que a viscosidade da suspensão (b) seja maior que a da suspensão (a). A situação (c) é intermediária, onde a concentração das partículas menores é mais baixa quando comparada com (b). Sendo assim, espera-se que a viscosidade da suspensão (c) seja mais baixa que a da suspensão (b), porém mais alta que a da suspensão (a). Das três situações ilustradas na figura, a suspensão (a) é a que possui viscosidade mais baixa, pois é possível visualizar os espaços maiores formados no interior do floco, facilitando o escoamento.

2.9 Dissolução de Sais

A transferência de massa ocorre quando temos o movimento de uma determinada espécie química de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração. Esse movimento é chamado de fluxo e pode ser de matéria, massa ou mols, dependendo da natureza da espécie em questão. A transferência de massa sempre irá ocorrer de um soluto para um meio (CREMASCO, 1998).

O movimento causado pela transferência de massa possui uma causa e uma resistência. A causa é a força motriz necessária para o fenômeno ocorrer. No caso da dissolução de sais, a força motriz é o gradiente de concentração soluto/meio, representado, em um sistema sólido/líquido, pela diferença na concentração de um determinado soluto entre as fases sólida e líquida. Esse efeito é resultado do movimento aleatório das moléculas, cujo transporte se dá a nível molecular. A esse efeito é dado o nome de difusão.

Entretanto, a transferência de massa também pode ocorrer a nível macroscópico, cuja força motriz passa a ter o efeito de uma ação externa ao efeito difusivo, criando uma resistência ao transporte. As ações externas ocasionam movimentação do meio de transporte e o soluto passa a ser transferido devido ao gradiente de concentração e ao movimento do meio (BIRD *et al.*, 2002). Dessa forma, a transferência de massa de uma determinada espécie pode ter contribuições difusivas e contribuições convectivas.

De uma forma simplificada, a transferência de massa pode ser representada de acordo com a Equação (11) (BIRD *et al.*, 1998).

$$(\text{Movimento da matéria}) = \frac{1}{(\text{Resistência ao transporte})} \cdot (\text{Força Motriz}) \quad (11)$$

A solubilidade de um sal em um solvente é um parâmetro termodinâmico do equilíbrio químico. Se tratando de um equilíbrio, existe uma reação direta e uma inversa. A reação direta é a dissolução e a inversa a precipitação (MORSE, 1986).

No fenômeno da dissolução de sais, a transferência de massa ocorre através da decomposição do sal em íons, os quais irão se difundir em um meio líquido. No caso do cloreto de sódio, os íons formados (Na^+ e Cl^-) sofrem difusões comportando-se como moléculas independentes. Espera-se que a velocidade de migração dos íons seja maior que a de uma molécula de sal, por causa de seu tamanho. A velocidade do íon no meio está relacionada com o potencial químico e o potencial eletrostático, de acordo com a Equação (12) (CREMASCO, 1998).

$$(\text{Velocidade}) = (\text{Mobilidade}) \cdot \left[\left(\frac{\text{Diferença de}}{\text{Potencial Químico}} \right) + \left(\frac{\text{Diferença de}}{\text{Potencial Eletrostático}} \right) \right] \quad (12)$$

A velocidade de dissolução é um parâmetro físico-químico de cinética, que corresponde a quão rapidamente os íons deixam a superfície da partícula sólida (BERNER e MORSE, 1974). De acordo com a equação, a velocidade de dissolução é influenciada tanto pela diferença de concentração iônica quanto pela diferença de potencial eletrostático.

Ao se dissociar totalmente, um sal produzirá quantidades de íons proporcionais ao módulo de sua valência. Íons se movimentam com iguais velocidades apesar de uma possível diferença entre seus tamanhos. Se o único efeito contemplado fosse o tamanho dos íons, certamente um íon de maior tamanho se movimentaria mais lentamente. Contudo, devido à carga iônica, o íon mais rápido será desacelerado até se igualar à velocidade dos demais (CREMASCO, 1998).

2.9.1 Coeficiente convectivo de transferência de massa

A convecção mássica é um fenômeno de transferência de massa que ocorre a nível macroscópico e possui uma causa e uma resistência. Esse fenômeno pode ser representado de acordo com a Equação (13) (BIRD *et al.*, 2002).

$$N_{A,z} = K \cdot (C_A - C^*) \quad (13)$$

onde $N_{A,z}$ é o fluxo molar do soluto A na direção z, K é o coeficiente convectivo de transferência de massa e o termo entre parêntesis é a diferença de concentração entre o soluto e o meio, respectivamente. Nessa equação, a força motriz do fenômeno é a

diferença de concentração, o que indica que o coeficiente convectivo está relacionado com a resistência à transferência de massa, como mostra a Equação (14).

$$K \equiv \frac{1}{(\text{Resistência à convecção mássica})} \quad (14)$$

CreMASCO (1998) afirma que um dos grandes problemas da transferência de massa é justamente definir esse coeficiente. Para fazê-lo é necessário conhecer o meio em que está havendo o transporte do soluto.

2.9.2 Cinética de dissolução

A cinética de dissolução representa a velocidade com a qual os íons migram da fase sólida para a fase líquida. Acredita-se que o estudo da cinética de dissolução teve início na década de 50. Aksel'rud *et al.* (1992) afirmam que na década de 50 já eram feitos estudos sobre o grau de liberação de massa de diferentes tipos de sais em um meio líquido. O grau de liberação de massa corresponde ao coeficiente de transferência de massa.

Durie e Jessen (1964) introduziram a cinética de dissolução no contexto da lixiviação de sal em cavernas de mineração. Os autores afirmam que este processo ocorre regime laminar e as taxas de dissolução são muito mais baixas do que taxas convectivas. Os autores mostraram que a taxa de remoção de sal de uma parede de caverna está relacionada com a concentração de salmoura no corpo hídrico da caverna.

Existem trabalhos na literatura direcionados ao estudo da dissolução de sais em diferentes tipos de fluxo líquido. Aksel'rud *et al.* (1992) produziram um trabalho muito importante nesse contexto. Os autores estudaram o coeficiente de liberação de massa de vários tipos de sal suspensos em um fluxo líquido. Os autores utilizaram um sistema dissolutivo em circuito fechado, considerando a concentração uma função do tempo, de acordo com a Equação (15).

$$-\frac{dm_{sal}}{dt} = K \cdot A \cdot (C^* - C) \quad (15)$$

onde m_{sal} é a massa do sal que deixa a fase sólida, K é o coeficiente de transferência de massa, A é a área total de transferência de massa, C^* é a concentração de saturação do sal na solução e C é a concentração instantânea do sal na solução.

O aparato experimental utilizado pelos autores para determinação do coeficiente de liberação de massa está ilustrado na Figura 18.

O aparato experimental inclui uma bomba centrífuga (1), que fornece solvente para o reator representado pelo número (4). O fluxo de solvente é ajustado por uma válvula (2) para garantir a circulação das partículas. O solvente é resfriado por um trocador de calor (7), usando vazão de fluido refrigerante com medição feita por um rotâmetro (6). A temperatura de circulação é medida pelo termômetro (5). Na parte inferior do reator foram instaladas telas de bronze (3).

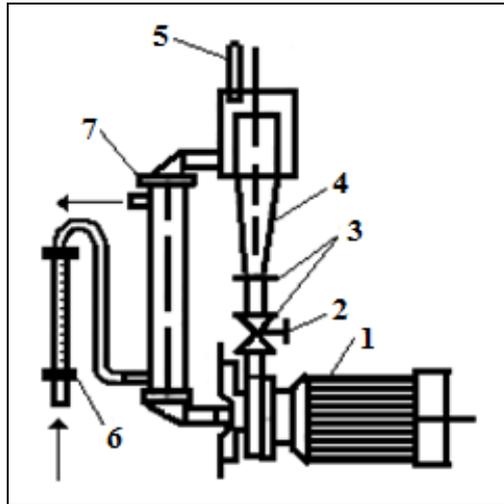


Figura 18. Aparato experimental para determinação do coeficiente de liberação de massa de partículas suspensas em um fluxo líquido. Fonte Aksel'rud *et al.* (1992).

Os autores realizaram experimentos com diferentes sais e os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Coeficientes de liberação de massa para diferentes sais.

Sal	$K \times 10^4$ (m/s)
KI	3,150
KBr	2,069
$K_2CR_2O_7$	0,868
K_2SO_4	0,731
$NaNO_3$	0,881
$NaNO_2$	0,458
$NaCl$	1,000
$(NH_4)_2CrO_7$	0,793
KCl	1,338
$(NH_4)_2SO_4$	0,652
NH_4NO_3	1,169
NH_4Cl	1,052

Fonte: adaptada de Aksel'rud *et al.* (1992).

As amostras utilizadas para estes experimentos foram partículas cilíndricas. Os valores para os coeficientes de transferência de massa obtidos listados na tabela 2 são referentes ao aparato experimental utilizado e água destilada utilizada como solvente, além disso, várias considerações foram feitas para que fosse possível a determinação deste coeficiente.

Morse e Arvidson (2002) estudaram a dissolução de minerais de carbonato da superfície terrestre, considerando o mesmo conceito em torno do coeficiente de transferência de massa. Seu modelo consistia na Equação (16).

$$-\frac{dm_{calcita}}{dt} = \frac{K \cdot A}{V} (1 - \Omega)^n \quad (16)$$

onde $m_{calcita}$ é a massa de calcita, t é tempo, A é a área total do sólido, V é o volume de solução, K é o coeficiente de transferência de massa, n é uma constante positiva que expressa a ordem da reação e Ω é o estado de saturação.

Já Finneran e Morse (2009) realizaram um estudo sobre a cinética de dissolução de calcita em águas salinas. A Equação (17) representa o modelo utilizado.

$$R = K \cdot (1 - \Omega)^n \quad (17)$$

onde, R é a taxa de dissolução normalizada para a área de superfície de reação, K é o coeficiente de transferência de massa, Ω é o estado de saturação e n é a ordem de reação.

Alkattan *et al.* (1997) estudaram a cinética de dissolução de halita considerando um modelo que representa a variação temporal do coeficiente de cada íon do sal. Como mostra a Equação (18).

$$\frac{dm_{Na^+}}{dt} = \frac{dm_{Cl^-}}{dt} = k_t \cdot (C^* - C) \quad (18)$$

onde C^* é a concentração de saturação da halita no meio líquido, C é a concentração instantânea de halita no meio líquido e k_t é o coeficiente de transferência de massa determinado pela relação entre o coeficiente de difusão e o coeficiente da camada limite, de acordo com a Equação (19).

$$k_t = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (19)$$

Magalhães *et al.* (2011) realizaram um estudo da cinética de dissolução de partículas de cloreto de sódio em um tanque de mistura. Este estudo baseou-se no desenvolvimento de uma correlação matemática que determina o coeficiente convectivo de transferência de massa em relação à variação da concentração da solução com o tempo. Os autores investigaram a variação do coeficiente com a mudança da massa de sólidos adicionada no início do experimento. A Equação (20) representa o processo.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{K \cdot A_p}{V} (C^* - C) \quad (20)$$

onde C é a concentração instantânea de sal no fluido, C^* é a concentração de saturação do cloreto de sódio no fluido, K é o coeficiente convectivo de transferência de massa, A_p é a área superficial para uma população de sólidos e V é o volume ocupado pelo fluido.

Os autores propuseram uma correlação para a área da população de sólidos, sendo uma função direta do incremento na concentração da solução, de acordo com a Equação (21).

$$A_p = \frac{\pi \cdot N_p}{\phi} \left\{ \frac{6 \cdot [m_p - V \cdot (C - C_{inicial})]}{\rho_p \cdot \pi \cdot N_p} \right\}^{2/3} \quad (21)$$

onde, A_p é a área superficial da população, ϕ é esfericidade das partículas, m_p é a massa total da população, $C_{inicial}$ é a concentração inicial do fluido, V o volume total da solução, ρ_p é a massa específica do sólido e N_p é o número de partículas da população.

O número de partículas é obtido pela razão entre o volume total da amostra e o volume de uma partícula considerada esférica. A Equação (22) representa o cálculo do número de partículas.

$$N_p = \frac{6 \cdot m_p}{\rho_p \cdot \pi \cdot dp^3} \quad (22)$$

Patrão (2012) estudou a cinética de dissolução de partículas de cloreto de sódio no escoamento de salmoura. Para isso, o autor construiu uma unidade experimental capaz de fornecer dados de perfis de concentração de salmoura em função da distância de escoamento. O autor realizou um trabalho de ajuste e reconhecimento da unidade experimental, onde determinou perfis de concentração em salmoura com concentração inicial de 32 g/L (concentração média da água do mar). Diferentes condições experimentais foram utilizadas e o coeficiente convectivo de transferência de massa foi estimado para os casos estudados.

Martins (2014) aperfeiçoou o trabalho de Patrão (2012) determinando perfis de concentração em mais faixas de saturação do fluido. O autor comparou os valores encontrados para o coeficiente convectivo de transferência de massa para os diferentes níveis de saturação. Martins e Patrão utilizaram um modelo fenomenológico baseado na conservação de massa entre as fases sólida (partículas salinas) e líquida (fluido). O modelo utilizado também contemplava a área interfacial de transferência de massa e o diâmetro médio das partículas salinas. O modelo utilizado pelos autores será apresentado na seção 3.7.

Magalhães *et al.* (2014) investigaram as variações de temperatura e do grau de agitação em sistemas agitados e verificaram o efeito dessas variáveis no coeficiente convectivo de transferência de massa.

Os estudos realizados quanto à cinética de dissolução presentes na literatura envolvem a utilização de diferentes tipos de sal em um fluxo líquido. Até então o fluido utilizado por todos os autores citados foi água. Este trabalho estuda a adição de partículas de cloreto de sódio em fluidos preparados com água e goma xantana. Não foram encontrados na literatura estudos da cinética de dissolução de partículas de NaCl em soluções de goma xantana, bem como valores de referência para o coeficiente convectivo de transferência de massa para esses fluidos. Sendo esta a principal contribuição do presente trabalho.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Metodologia

A metodologia desenvolvida e aplicada neste trabalho tem três abordagens: uma experimental, uma matemática e uma computacional. A Figura 19 mostra um fluxograma simplificado da metodologia proposta.

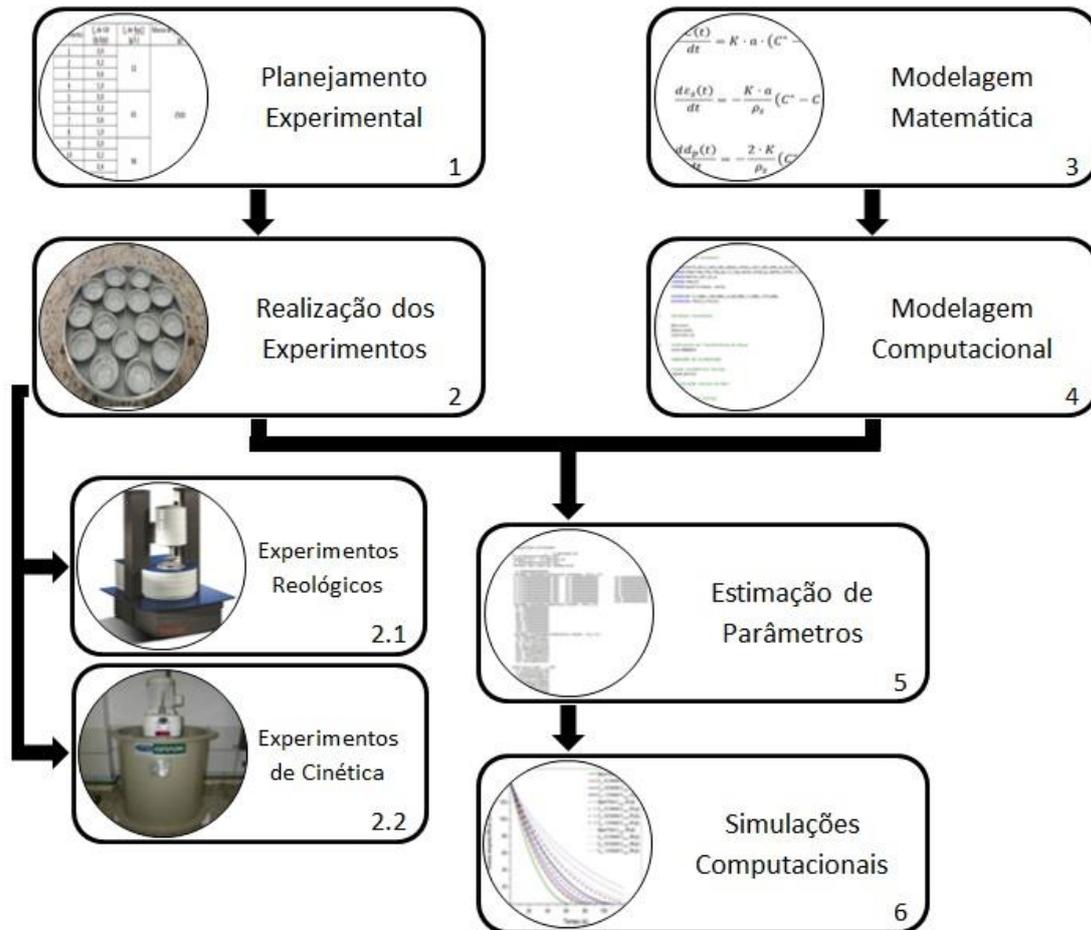


Figura 19. Fluxograma com a metodologia utilizada neste trabalho.

A metodologia empregada neste trabalho se inicia com uma abordagem experimental (1 e 2). Tendo em vista os objetivos, foram desenvolvidos planejamentos experimentais (1) com o propósito de gerar os dados experimentais necessários para realização dos estudos. Os experimentos realizados (2) foram de dois tipos, testes reológicos (2.1) e experimentos de cinética (2.2), com o objetivo de gerar curvas reológicas (2.1) e gerar perfis de concentração (2.2) para estimação do coeficiente de transferência de massa (5). Paralela à abordagem experimental, temos uma abordagem matemática (3), composta por equações diferenciais que modelam o fenômeno da dissolução. Com base na modelagem matemática, foi criado um programa em linguagem FORTRAN (4) para simular as variáveis envolvidas no processo. No programa devem ser alimentadas as equações diferenciais do processo, condições iniciais e o parâmetro estimado. Todas as três abordagens são necessárias para a

estimação do coeficiente de transferência de massa (5). Para isso, foi criado um segundo programa em linguagem FORTRAN (4) capaz de estimar o parâmetro utilizando a modelagem matemática e os resultados experimentais obtidos após a realização dos experimentos. Em posse dos valores estimados para o coeficiente, diversas curvas foram simuladas (6) para as variáveis do processo. Por fim, comparações entre as simulações foram feitas para finalizar o estudo dos efeitos abordados neste trabalho.

3.2 Preparação das Amostras

O sal utilizado nos experimentos foi cloreto de sódio comercial por ser o sal mais abundante nas camadas salinas. Para realização dos experimentos, foi utilizada uma amostra inicial de 150 kg que passou por um processo de quarteamento antes de ser separada em diferentes amostras. A técnica de quarteamento é um processo de amostragem muito utilizado na indústria de mineração e consiste em promover a homogeneização de um determinado particulado sólido.

A homogeneização da amostra total de cloreto de sódio foi feita utilizando o método de quarteamento de pilha cônica, na qual objetiva-se obter uma pilha final cônica devidamente homogeneizada, ou seja, com distribuição granulométrica uniforme em qualquer porção do todo. As Figuras 20 e 21 mostram, respectivamente, a pilha inicial de sal e sua divisão em pilhas menores.

Após a divisão, as subdivisões menores são misturadas entre si até formar novamente uma única pilha. Ao final da técnica de quarteamento, o cloreto de sódio foi pesado e dividido em amostras de 3 kg. As amostras foram então armazenadas em ambiente livre de umidade em um isopor fechado. A Figura 22 mostra as amostras estocadas.

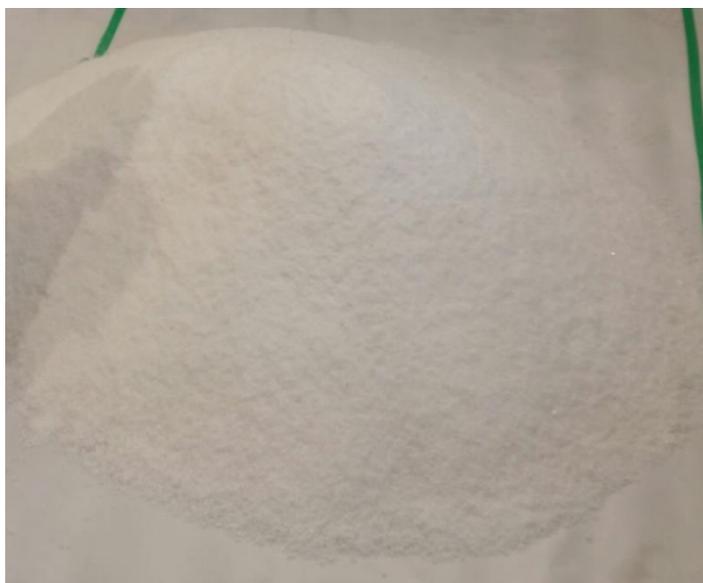


Figura 20. Foto da amostra inicial de 150 kg de cloreto de sódio.

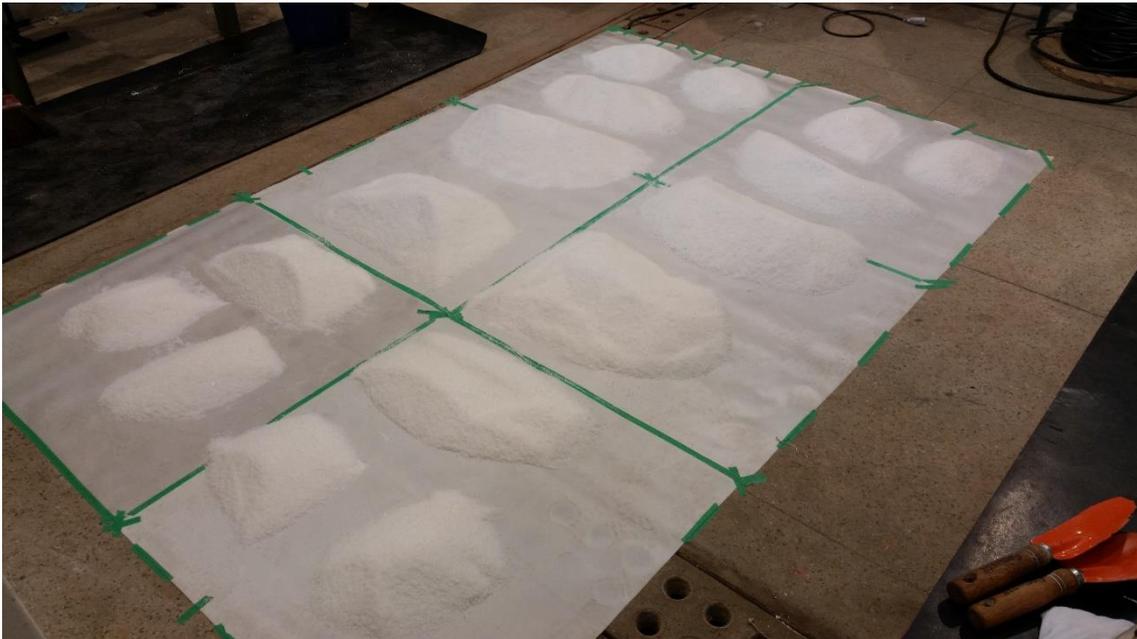


Figura 21. Amostras de sal subdivididas após técnica de quartearamento.



Figura 22. Estocagem das amostras de cloreto de sódio.

O diâmetro médio das partículas foi determinado em triplicata com o auxílio do equipamento Malvern Mastersizer 2000, apresentado na Figura 23.



Figura 23. Equipamento Malvern Mastersizer 2000.

3.3 Unidade Experimental

Para estudar a dependência temporal da cinética de dissolução das partículas de cloreto de sódio foi utilizada uma unidade experimental já testada e validada por Magalhães *et al.* (2014). O aparato experimental é composto por um tanque de PVC com capacidade de 50 L, por um agitador mecânico modelo Fisatom 722 e por um controlador de temperatura. O agitador mecânico possui 0,35 cv de potência e tacômetro digital com controle de rotação. As Figuras 24 e 25 apresentam, respectivamente, a unidade experimental utilizada e um desenho esquemático da mesma.



Figura 24. Foto da unidade experimental utilizada na preparação dos fluidos e nos experimentos de cinética.

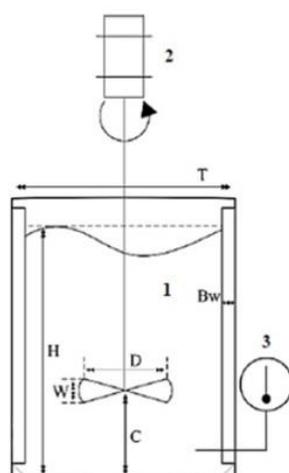


Figura 25. Desenho esquemático da unidade experimental. 1- tanque de mistura, 2- agitador mecânico e 3- controlador de temperatura.

Observa-se que no esquema da unidade experimental, as dimensões de cada componente do tanque (altura, diâmetro, altura de líquido, etc) estão representadas por uma variável. Segundo Nagata (1975), um tanque de mistura deve seguir regras de dimensões para que o aparato experimental garanta uma mistura homogênea de todo seu conteúdo. O autor afirma que cada dimensão do tanque deve estar compreendida entre uma amplitude de valores correspondentes. A Tabela 5 apresenta a abrangência de cada

dimensão que deve ser seguida, de acordo com o autor, e os valores correspondentes ao aparato experimental neste trabalho.

Tabela 5. Dimensões do tanque de mistura utilizado e suas referências.

Relações Geométricas	Dimensões deste trabalho	Dimensões por Nagata (1975)
D/T	1/3	1/3 a 1/4
H/T	1	1
C/T	1/3	1/2 a 1/6
Bw/T	1/10	1/10 a 1/12

Fonte: Magalhães *et al.* (2014).

3.4 Malha Experimental

Um planejamento experimental foi desenvolvido para obter dados da cinética de dissolução em diferentes condições. Para isso, utilizou-se um delineamento fatorial 3x4, ou seja, duas variáveis manipuladas (fatores), sendo uma em três níveis e a outra em quatro níveis. As variáveis manipuladas consistem na concentração de goma xantana no fluido e a concentração inicial de cloreto de sódio no fluido. A Tabela 6 apresenta a malha experimental.

Tabela 6. Malha experimental com as concentrações iniciais de goma xantana e cloreto de sódio do fluido. Massa de cloreto de sódio adicionada no início dos experimentos: 2,5 kg. Velocidade rotacional adotada nos experimentos: 1600 RPM. Temperatura dos experimentos: 30 °C.

Experimentos	C_{GX} (lb/bbl)	C_{iNaCl} (g/L)
1	0,0	32
2	0,2	32
3	0,6	32
4	1,0	32
5	0,0	65
6	0,2	65
7	0,6	65
8	1,0	65
9	0,0	98
10	0,2	98
11	0,6	98
12	1,0	98

A primeira coluna da tabela corresponde ao número do experimento realizado, a segunda coluna corresponde à concentração de goma xantana no fluido e a terceira à concentração inicial de cloreto de sódio no fluido.

Observa-se que a concentração de goma xantana no fluido é a variável com quatro níveis e a concentração inicial de cloreto de sódio é a variável com três níveis. A quantidade de sal adicionada no início de cada experimento foi de 2,5 kg, e foi a mesma para todos os experimentos. A rotação do agitador adotada para todos os experimentos foi a mesma e igual a 1600 RPM. Essa rotação foi adotada para garantir que todas as

partículas durante os experimentos permanecessem em suspensão, inclusive naqueles onde o fluido era mais viscoso (experimentos 4, 8 e 12). A escolha da concentração inicial de NaCl de 32 g/L foi feita por esta ser a concentração média da água do mar, enquanto que a escolha da concentração inicial mais alta (98 g/L) foi feita com base na quantidade de sal estocada. Geralmente, a concentração de goma xantana média em fluidos de perfuração é de 2 lb/bbl. Contudo, a concentração máxima de goma xantana utilizada neste trabalho foi de 1 lb/bbl devido à capacidade mecânica do agitador disponível. Em concentrações acima da máxima estipulada, durante os experimentos, independente da rotação escolhida, o agitador não tinha potência suficiente para manter a velocidade de rotação constante. Todos os experimentos foram feitos a 30 °C.

3.5 Equipamentos para Reologia

Visando os demais objetivos deste trabalho, foram realizados ensaios reológicos para estudar os seguintes efeitos:

- Efeito da adição de partículas de cloreto de sódio até a saturação na reologia de fluidos não-Newtonianos;
- Efeito da concentração de partículas salinas suspensas na reologia de fluidos não-Newtonianos saturados;
- Efeito do tamanho das partículas salinas suspensas na reologia de fluidos não-Newtonianos saturados.

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



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



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

Para controle da temperatura durante os experimentos, utilizou-se também um banho termostático acoplado ao reômetro para efetuar as trocas térmicas necessárias para manter a temperatura constante. O banho termostático HAAKE K10 está apresentado na Figura 28.



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

Além disso, água deionizada foi utilizada como fase dispersante na confecção do fluido utilizado durante os experimentos reológicos. Como fase dispersa, foi utilizada goma xantana na concentração de 1 lb/bbl. A água deionizada foi obtida pelo equipamento deionizador Permution DE 1800 Evolution conforme ilustra a Figura 29.



Figura 29. Deionizador Permutation DE 1800 Evolution utilizado para fornecer água deionizada para os experimentos reológicos.

3.6 Procedimentos Experimentais

3.6.1 Preparação dos fluidos

Todos os fluidos de estudo foram preparados na unidade experimental apresentada anteriormente. Goma xantana (GOMA GEL) fornecida pela System Mud foi utilizado como agente viscosificante. Foram utilizadas diferentes concentrações de goma xantana no preparo dos fluidos não-Newtonianos. Para os testes reológicos utilizou-se goma xantana na concentração de 1 lb/bbl e água deionizada como dispersante. No estudo da cinética de dissolução, utilizou-se água industrial como dispersante e goma xantana em três concentrações diferentes, 0,2, 0,6 e 1,0 lb/bbl. Normalmente, a concentração de goma xantana média de um fluido de perfuração é de 2 lb/bbl. A concentração máxima estudada foi de 1 lb/bbl por causa da limitação operacional do agitador mecânico utilizado.

No preparo de todos os fluidos, o mesmo método de mistura foi utilizado. Adicionou-se um volume conhecido da fase líquida ao tanque e o conteúdo foi posto sob forte agitação. Dependendo da concentração desejada, a goma xantana era devidamente pesada e adicionada aos poucos ao tanque para evitar a formação de flocos. A agitação era mantida até completa dissolução.

3.6.2 Saturação do fluido

O primeiro efeito estudado na reologia foi o da adição do cloreto de sódio ao fluido não-Newtoniano até completa saturação. Para isso, calculou-se experimentalmente a concentração de saturação do cloreto de sódio no fluido utilizado nos testes reológicos (solução de goma xantana 1,0 lb/bbl). A concentração de saturação experimental obtida foi de 286,67 g/L.

Antes do início dos testes, foram tiradas alíquotas em triplicata do fluido saturado para confirmação da saturação. As alíquotas foram levadas à estufa e, por análise gravimétrica, o valor da concentração foi aferido. Após constatar que a saturação foi atingida, o fluido foi então levado a teste.

Para os testes de cinética, utilizaram-se, além da água, três soluções diferentes de goma xantana como fluido (concentrações de 0,2, 0,6 e 1,0 lb/bbl). As concentrações de saturação foram obtidas experimentalmente para as outras concentrações estudadas e foram de 306,10 g/L para a concentração de 0,2 lb/bbl e de 294,30 g/L para a concentração de 0,6 lb/bbl.

3.6.3 Concentração de partículas suspensas

O segundo estudo reológico realizado foi o efeito da concentração de partículas suspensas do sal em fluido não-Newtoniano saturado. Para isso, utilizou-se o fluido que foi saturado no estudo reológico anterior. Por se tratar do efeito da concentração, foram escolhidas quatro concentrações diferentes para análise, cujos valores foram 1, 10, 50 e 100 g/L.

O material particulado utilizado no preparo das suspensões consistia em uma amostra peneirada de cloreto de sódio com granulometria menor que 210 micrômetros ($< 210 \mu\text{m}$). A massa necessária de sólidos para cada concentração era aferida e separada. Ao adicionar o particulado sólido ao fluido, a suspensão formada era agitada para garantir homogeneidade de todo o conteúdo. As amostras a serem alimentadas no reômetro eram coletadas usando uma seringa acoplada a um canhão metálico. A Figura 30 mostra uma seringa com uma amostra coletada. É possível visualizar o particulado sólido suspenso no seio do fluido.



Figura 30. Foto de seringa contendo suspensão de partículas salinas.

3.6.4 Tamanho de partículas suspensas

Para o estudo do efeito do tamanho das partículas suspensas na reologia do fluido saturado, utilizou-se novamente o fluido proveniente do primeiro estudo reológico. Partículas de sal com nova granulometria foram utilizadas, entre 350 e 420 micrômetros ($-420+350 \mu\text{m}$). A mesma metodologia de preparo das suspensões foi utilizada. Ao adicionar uma determinada concentração de particulado sólido ao fluido, a suspensão formada era agitada até completa homogeneização de seu conteúdo. Os resultados obtidos para o particulado com nova granulometria foram comparados com os resultados obtidos para as partículas menores que $210 \mu\text{m}$.

3.6.5 Experimentos reológicos

Para realização dos experimentos reológicos foi escolhida a geometria de cilindros coaxiais. De acordo com o *software* do reômetro, esse tipo de geometria demanda um volume de amostra de 11,5 mL para cada teste. Para dar início ao ensaio reológico era necessário adicionar o volume requerido de amostra ao recipiente fixo. Em seguida, o outro cilindro era acoplado ao sensor do reômetro localizado na parte superior. A taxa de deformação aplicada durante os ensaios era determinada no *software* do equipamento e variava de 0 a 1021 s^{-1} (amplitude máxima). Por fim, curvas de fluxo e de viscosidade eram geradas após os ensaios.

3.6.6 Experimentos de cinética no tanque de mistura

O procedimento experimental para os testes de cinética tinha início no preparo dos fluidos desejados para os experimentos. Foram utilizados quatro fluidos diferentes, água e fluidos base água com concentrações de goma xantana 0,2, 0,6 e 1,0 lb/bbl. Em seguida, as salmouras eram preparadas utilizando três concentrações diferentes de cloreto de sódio, 32, 65 e 98 g/L. A temperatura do experimento e o grau de agitação eram então escolhidos.

Os experimentos se iniciavam após a velocidade de agitação (1600 RPM) e a temperatura ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) terem sido definidas, e 2,5 kg de cloreto de sódio adicionados ao tanque. No momento em que toda a massa de sal era adicionada ao fluido, o cronômetro era acionado e o tempo começava a ser medido. Amostras da solução eram coletadas em diferentes instantes de tempo e separadas. De cada amostra coletada, eram retiradas alíquotas de volume conhecido em triplicata para aferição das concentrações em cada instante de tempo. Os valores de concentração foram determinados por técnica gravimétrica e por fim foram construídos os perfis de concentração com tempo para cada experimento. As alíquotas retiradas ao final do experimento estão demonstradas na Figura 31. Ao fim da técnica gravimétrica, os cristais de sal formados podem ser visualizados na Figura 32.



Figura 31. Alíquotas retiradas durante os experimentos de cinética.



Figura 32. Cristais de cloreto de sódio formados após técnica gravimétrica.

O número de Reynolds do sistema agitado foi calculado através da Equação (23) para os experimentos realizados com as soluções de goma xantana. A equação determina o número de Reynolds para fluidos que seguem a lei da potência em sistemas agitados.

$$Re_{tp} = \frac{\rho \cdot N \cdot D^2}{\mu_{ap}} \quad (23)$$

onde ρ é a densidade do fluido, N é o número de rotações por segundo do agitador, D é o diâmetro do agitador e μ_{ap} é a viscosidade aparente do fluido na atual rotação.

3.7 Abordagem Matemática

A modelagem matemática utilizada neste trabalho baseia-se na conservação de massa para as fases líquida e sólida do processo. Como tratamos de um processo dissolutivo, o fluido utilizado representa a fase líquida e as partículas sólidas de cloreto de sódio representam a fase sólida. Esta modelagem objetiva representar o processo de dissolução e validar o aparato experimental utilizado. O modelo matemático do processo é composto por duas equações diferenciais parciais (EDP) que representam, respectivamente, o balanço de massa para a fase líquida e o balanço de massa para a fase sólida. Embora este trabalho seja a continuação do trabalho de Martins (2014), a modelagem abordada aqui apresenta algumas modificações.

O modelo matemático fornece as variações da concentração de sal do fluido (C) e da fração volumétrica de sólidos (ε_s) ao longo do espaço e do tempo. Estas variações são causadas durante o processo dissolutivo das partículas salinas. O modelo é composto pelas Equações (24) e (25).

$$\frac{\partial}{\partial t} C(z, t) + \bar{v}_z \left(\frac{\partial}{\partial z} C(z, t) \right) = K \cdot a \cdot (C^* - C(z, t)) \quad (24)$$

$$C.I., \quad C(z, 0) = C_0,$$

$$C.I., \quad C(0, t) = C_f$$

$$\rho_s \left(\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_s(z, t) + \bar{v}_z \left(\frac{\partial}{\partial z} \varepsilon_s(z, t) \right) \right) = -K \cdot a \cdot (C^* - C(z, t)) \quad (25)$$

$$C.I., \quad \varepsilon_s(z, 0) = \varepsilon_{s0},$$

$$C.I., \quad \varepsilon_s(0, t) = \varepsilon_{sf}$$

Na aplicação das equações diferenciais do modelo matemático, algumas hipóteses foram adotadas:

- Regime transiente;
- Regime plenamente turbulento e adoção da velocidade média e constante;
- Sistema isotérmico;
- Escoamento apenas axial;
- Concentração de saturação constante para uma mesma solução;
- Fluido incompressível;
- Escoamento em duas fases:
 - Fase líquida – solução de água e NaCl ou solução de água, goma xantana e NaCl;
 - Fase sólida – partículas sólidas de NaCl.

Com relação aos termos presentes nas equações do modelo, temos que:

- O primeiro termo das equações é referente à variação da concentração do sal no fluido e da fração volumétrica de sólidos com o tempo em um volume de controle. Este é o termo de acúmulo destas equações de balanço de massa. Vale lembrar que, por ser um termo diferencial no tempo, é diferente de zero durante o regime transiente;
- O segundo termo é relacionado à transferência de massa pelo fenômeno de convecção mássica, que é provocado quando as fases do sistema estão submetidas a algum tipo de movimento. Este termo é gerado pela velocidade do sistema;
- O terceiro termo engloba a transferência de massa que ocorre entre as fases líquida e sólida. Este termo é diretamente influenciado pela velocidade de dissolução do sal, ou seja, pela cinética do processo, que é representada pelo coeficiente de transferência de massa. Este é o termo que modela o fenômeno de dissolução.

Na Equação (24), os dois termos à esquerda da igualdade referem-se às variações da concentração de cloreto de sódio no fluido (C) com o tempo e com o espaço. Na Equação (25), o lado esquerdo da igualdade contém a massa específica do cloreto de sódio (ρ_s) e o termo entre parênteses exibe as variações da fração volumétrica das partículas sólidas de cloreto de sódio (ε_s) com o tempo e com o espaço. As demais variáveis presentes na modelagem representam a área interfacial de transferência de massa (a), a velocidade média de escoamento (\bar{v}_z), a concentração de saturação do cloreto de sódio (C^*) nas soluções estudadas e o coeficiente convectivo de transferência de massa (K).

A área interfacial de transferência de massa é definida como a área superficial total disponível para a transferência de massa por unidade de volume, e é descrita pela Equação (26).

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_s(z, t)}{\overline{D_p}} \quad (26)$$

onde ε_s corresponde à fração volumétrica de sólidos e d_p é o diâmetro médio das partículas salinas que corresponde ao diâmetro médio de Sauter, definido pela Equação (27) (MASSARANI, 2002).

$$\overline{D_p} = \frac{1}{\int_0^1 \frac{dx}{D_p}} \cong \frac{1}{\sum_i \frac{\Delta x_i}{D_{pi}}} \quad (27)$$

onde as variáveis x e x_i são, respectivamente, a fração mássica de sal e a fração mássica de sal pontual para cada peneira.

Observa-se que as equações diferenciais possuem sinais contrários. O sinal negativo presente na equação para a fase sólida significa a direção do fluxo mássico durante a dissolução. Sabe-se que no fenômeno dissoluto, o fluxo mássico ocorre da fase sólida para a fase líquida. Portanto, a concentração da fase sólida decresce com o tempo, gerando perfis decrescentes, ao passo que a concentração da fase líquida aumenta com o tempo, gerando perfis ascendentes. Dessa forma, o coeficiente de transferência de massa (K) define a taxa com que os íons deixam os cristais salinos e migram para a solução.

Neste trabalho, foram realizados experimentos em um tanque de mistura para estudar a variação da cinética de dissolução com o tempo. Em ambas as equações o termo das variações no espaço foram negligenciados, uma vez que o tanque é de agitação, ou seja, de mistura perfeita.

Uma importante modificação no modelo matemático foi proposta para que a representação do processo de dissolução se aproxime ainda mais da realidade. O trabalho realizado por Martins (2014) é a continuação do trabalho de Patrão (2012). Ambos consideraram o diâmetro médio das partículas de cloreto de sódio constante e igual ao diâmetro médio de Sauter inicial das amostras. Isso implica em uma simplificação nos cálculos, porém afasta-se da realidade. Sabe-se que uma partícula sólida, ao se dissolver, tem seu diâmetro reduzido até estar totalmente solubilizada. Sendo assim, foi proposta uma equação para representar a variação temporal do diâmetro médio das partículas alimentadas no início dos experimentos.

Como a modelagem matemática é baseada na equação de liberação de massa de Aksel'rud *et al.* (1992), que foi modificada para abordar a concentração da solução e a fração volumétrica de sólidos, a mesma será utilizada para dedução da equação da variação temporal do diâmetro médio das partículas.

Partindo da equação de Aksel'rud (Equação (15)), o termo referente à área total de transferência de massa pode ser reescrita como o produto do volume da partícula (V) pela área interfacial (a), de acordo com a Equação (28).

$$A = a \cdot V \quad (28)$$

Já o termo referente à massa de sal liberada pode ser substituído pelo produto de sua massa específica (ρ_s) pelo seu volume (V), como mostra a Equação (29).

$$m_{sal} = \rho_s \cdot V \quad (29)$$

Tratar o diâmetro da população de partículas como médio, é o equivalente a considerar que todas as partículas possuem o mesmo diâmetro, ou seja, a equação para uma única partícula representaria toda a população. Assim, a dedução será feita considerando uma única partícula. Além disso, será também considerada geometria esférica. Portanto o volume pode ser reescrito de acordo com a Equação (30).

$$V = \frac{\pi \cdot d_p^3}{6} \quad (30)$$

onde d_p corresponde ao diâmetro da partícula salina. Como se trata de uma única partícula, a fração volumétrica presente na equação da área interfacial é igual a 1, o que nos leva à Equação (31).

$$a = \frac{6}{d_p} \quad (31)$$

Substituindo as Equações (28), (29), (30) e (31) na Equação (15), a equação de liberação de massa pode ser reescrita gerando a Equação (32).

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\rho_s \cdot \pi \cdot d_p^3}{6} \right) = -K \cdot \frac{6}{d_p} \cdot \frac{\pi \cdot d_p^3}{6} \cdot (C^* - C) \quad (32)$$

Após manipulações algébricas na Equação (32), temos a Equação (33).

$$\frac{d(d_p^3)}{dt} = -\frac{6 \cdot K \cdot d_p^2}{\rho_s} (C^* - C) \quad (33)$$

O termo diferencial da Equação (33) pode ser reescrito usando a regra da cadeia, gerando a Equação (34).

$$\frac{d(d_p^3)}{dt} = 3 \cdot d_p^2 \cdot \frac{d(d_p)}{dt} \quad (34)$$

Finalmente, substituindo a Equação (34) na Equação (33) e realizando o algebrismo necessário, chega-se na equação diferencial referente à variação temporal do diâmetro médio das partículas salinas, representada pela Equação (35).

$$\frac{d(d_p)}{dt} = -\frac{2 \cdot K}{\rho_s} (C^* - C) \quad (35)$$

Dessa forma, a modelagem matemática utilizada para o tanque mostrado nas Figuras 24 e 25 é composta principalmente por um sistema de três equações diferenciais parciais acopladas.

Balço de massa para a fase líquida:

$$\frac{dC(t)}{dt} = K \cdot a \cdot (C^* - C(t)) \quad (36)$$

C.I, $C(0) = C_0$

Balço de massa para a fase sólida:

$$\frac{d\varepsilon_s(t)}{dt} = -\frac{K \cdot a}{\rho_s} (C^* - C(t)) \quad (37)$$

C.I, $\varepsilon_s(0) = \varepsilon_{s0}$

Variação do diâmetro médio das partículas com o tempo:

$$\frac{dd_p(t)}{dt} = -\frac{2 \cdot K}{\rho_s} (C^* - C(t)) \quad (38)$$

C.I, $d_p(0) = d_{p0}$

Área interfacial de transferência de massa:

$$a(t) = \frac{6 \cdot \varepsilon_s(z, t)}{d_p(t)} \quad (39)$$

O sistema de equações diferenciais parciais foi discretizado no tempo pelo método de diferenças finitas. O sistema discretizado se torna um sistema de equações diferenciais ordinárias que foi resolvido utilizando a sub-rotina LSODE em linguagem FORTRAN.

3.7.1 Variáveis do processo

As Tabelas 7 e 8 apresentam os valores das variáveis físico-químicas utilizadas e as condições iniciais utilizadas na modelagem matemática.

Tabela 7. Variáveis físico-químicas utilizadas no modelo.

Descrição	Parâmetro	Valor	Bibliografia
Massa específica de NaCl	ρ_s	2165 kg/m ³	Lide (2010)
Concentração de saturação de NaCl em água	C^* (30 °C)	315,15 g/L	Experimental
Concentração de saturação de NaCl em solução de goma xantana 0,2 lb/bbl	C^* (30 °C)	306,10 g/L	Experimental
Concentração de saturação de NaCl em solução de goma xantana 0,6 lb/bbl	C^* (30 °C)	294,30 g/L	Experimental
Concentração de saturação de NaCl em solução de goma xantana 1,0 lb/bbl	C^* (30°C)	286,67 g/L	Experimental

Tabela 8. Condições iniciais das variáveis presentes na modelagem matemática.

	C_0 (g/L)	ε_{s0}	d_{p0} (mm)
Experimentos 1 a 4	32	0,032703	
Experimentos 5 a 8	65	0,032214	1,34
Experimentos 9 a 12	98	0,031723	

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Granulométrica

Após aplicação da técnica de quarteamento, foi realizada a análise granulométrica de uma das amostras de cloreto de sódio utilizando o equipamento Malvern Mastersizer 2000. O diâmetro médio das partículas encontrado pelo equipamento foi de 1,34 mm. De acordo com os resultados encontrados, cerca de 10% das partículas salinas possuem diâmetro menor que 1,07 mm, cerca de 50% possuem diâmetro menor que 1,38 mm e cerca de 90% possuem diâmetro menor que 1,69 mm. A Figura 33 apresenta o gráfico de distribuição granulométrica das amostras de sal.

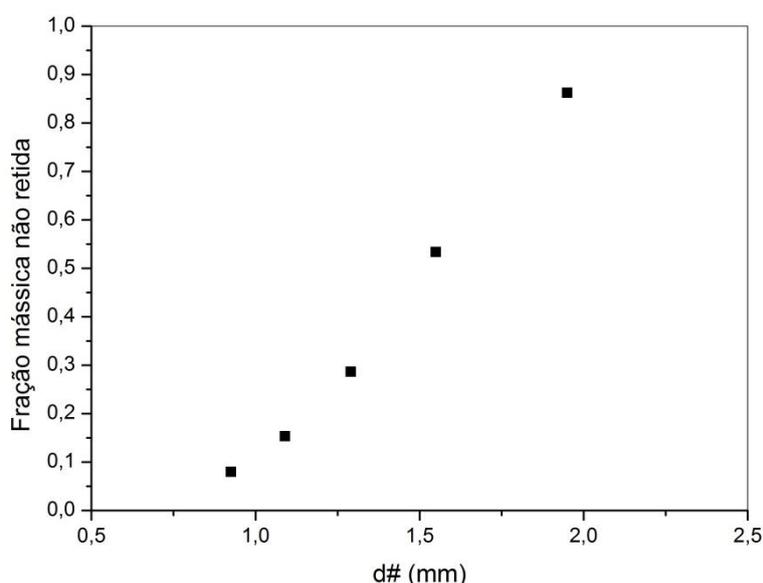


Figura 33. Análise granulométrica típica das amostras de cloreto de sódio após técnica de quarteamento.

4.2 Umidade Inicial de Sal

Foi investigada a umidade inicial das amostras de sal a serem utilizadas nos experimentos, já que o cloreto de sódio comumente absorve umidade. Caso essa quantidade seja significativa, a interação entre as partículas salinas e a água durante os experimentos seria bastante prejudicada, o que implicaria em resultados imprecisos. Dessa forma, foi realizado um teste de secagem em triplicata em estufa, de modo a quantificar a água presente inicialmente nas amostras.

O teste foi conduzido a 105 °C e a massa de sal ficou exposta durante 24 horas. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 9. Teste da umidade inicial presente nas amostras salinas.

Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa perdida (g)	Massa perdida (%)
150,12	149,01	1,11	0,74
150,07	148,76	1,31	0,87
150,23	148,98	1,25	0,83

A quantidade inicial de água presente nas amostras salinas é inferior a 1%. Como se trata de um valor menor que 1%, durante a preparação dos experimentos não foi realizada secagem prévia das amostras utilizadas.

4.3 Experimentos Reológicos

Os experimentos reológicos realizados neste trabalho objetivaram o estudo dos impactos causados pela dissolução de partículas de cloreto de sódio na reologia de fluidos de perfuração não-Newtonianos contendo goma xantana. O estudo reológico foi dividido em três etapas: o efeito da adição de partículas salinas no fluido até completa saturação, o efeito da concentração de partículas salinas suspensas no fluido saturado e o efeito do tamanho das partículas salinas suspensas no fluido saturado.

4.3.1 Efeito da saturação de sal

Inicialmente, preparou-se o fluido de estudo utilizando água como dispersante e goma xantana na concentração de 1 lb/bbl (aproximadamente 2,853 g/L). Foram realizados testes reológicos em triplicata no fluido “puro”, ou seja, sem a presença de partículas salinas. Em seguida, adicionou-se cloreto de sódio ao fluido até completa saturação. Novos testes reológicos foram realizados em triplicata no fluido saturado para compará-los com os resultados obtidos para o fluido puro.

A Figura 34 apresenta os resultados obtidos para o estudo do efeito da adição de partículas de cloreto de sódio no fluido não-Newtoniano, estão representadas as curvas de tensão de cisalhamento *versus* a taxa de deformação para os dois casos, o do fluido puro e do fluido saturado. A Figura 35 apresenta as curvas de viscosidade aparente *versus* a taxa de deformação para os dois casos.

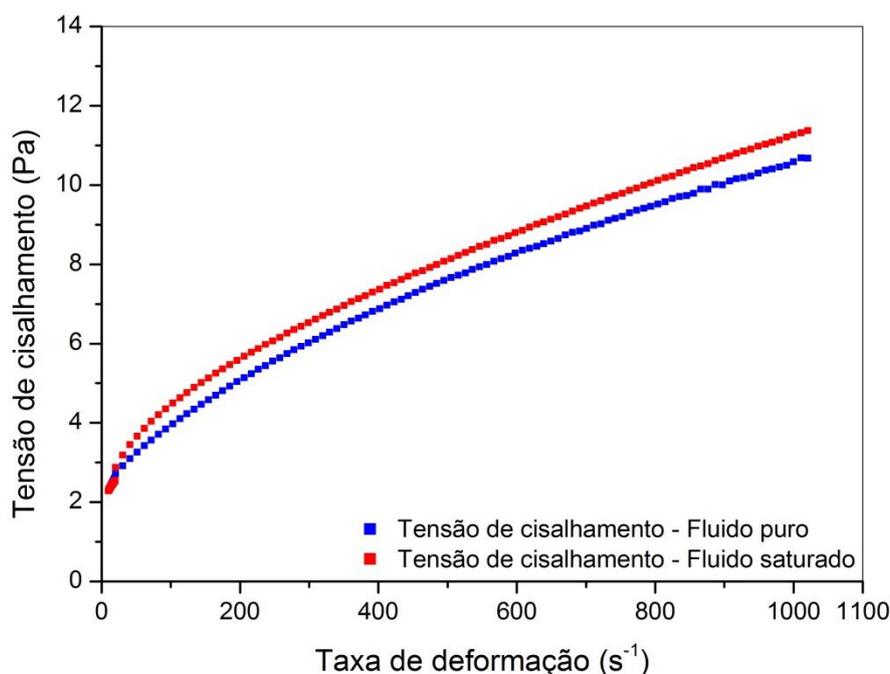


Figura 34. Curvas de fluxo para a solução de goma xantana 1 lb/bbl em duas situações: ■ fluido sem a adição de cloreto de sódio; ■ fluido saturado com cloreto de sódio.

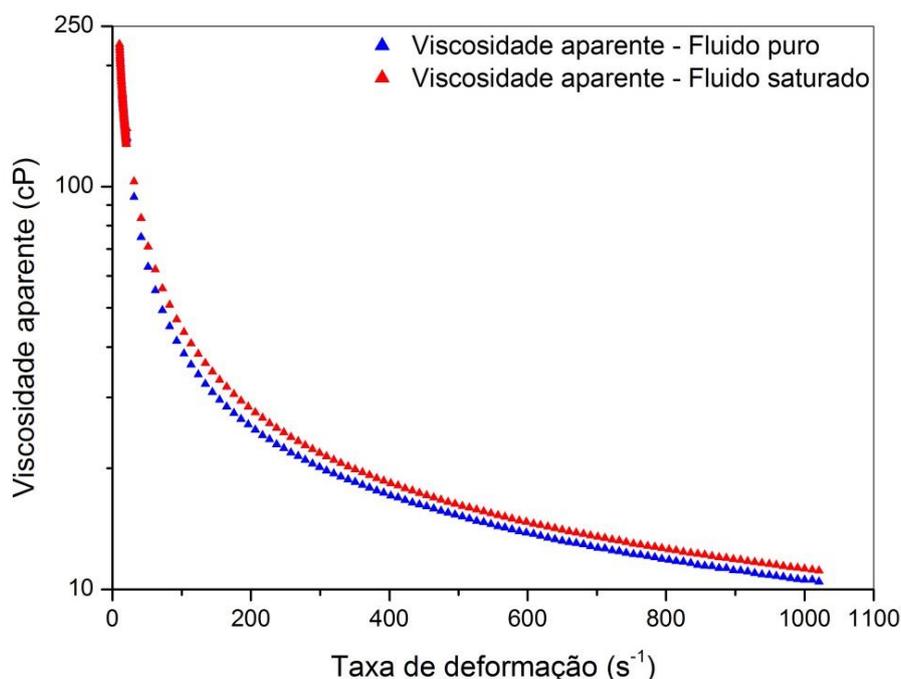


Figura 35. Curvas de viscosidade para a solução de goma xantana 1 lb/bbl em duas situações: ▲ fluido sem a adição de cloreto de sódio; ▲ fluido saturado com cloreto de sódio.

Analisando as figuras, foi possível verificar que a adição de partículas salinas ao fluido provoca tanto um aumento na tensão de cisalhamento quanto na viscosidade aparente da solução. A concentração de goma xantana utilizada no fluido de estudo é de aproximadamente 2,853 g/L, maior que a concentração crítica de 2 g/L estudada por Wyatt *et al.* (2011). O comportamento reológico obtido neste estudo da saturação está de acordo com o trabalho de Dintzis *et al.* (1970), no qual os autores afirmam que quando a concentração de goma xantana é mais alta que a crítica, a interação ao longo das ligações intermoleculares aumentam consideravelmente. Dessa forma, esse efeito torna-se mais efetivo do que o efeito causado pela mudança do volume hidrodinâmico, fazendo com que as estruturas das moléculas se tornem mais rígidas aumentando a viscosidade da solução.

4.3.2 Efeito da concentração de partículas suspensas

Foi estudado o efeito da concentração de partículas de cloreto de sódio suspensas na reologia do fluido saturado. Para isso, foram utilizadas partículas de cloreto de sódio com granulometria menor que 210 micrômetros, ou seja, todas as partículas utilizadas como amostras possuem diâmetro menor que 210 micrômetros (< 210 μm).

Para cada caso estudado, adicionava-se uma determinada concentração de partículas de cloreto de sódio ao fluido saturado. A suspensão obtida era então agitada para garantir a homogeneidade de todo volume e testes reológicos eram realizados em triplicata para cada caso. As concentrações de partículas suspensas escolhidas estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Concentrações das partículas de cloreto de sódio em suspensão utilizadas no estudo.

Casos	Concentrações de partículas suspensas utilizadas (g/L)
A	1
B	10
C	50
D	100

Os resultados obtidos para os casos A, B, C e D estão apresentados nas Figuras 36 e 37, em termos de tensão de cisalhamento e viscosidade aparente.

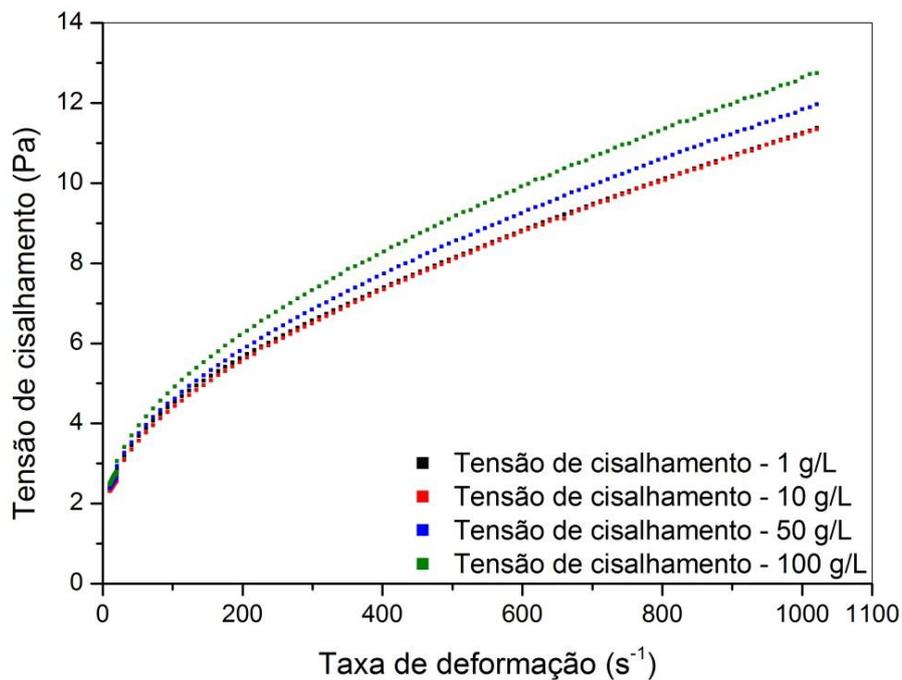


Figura 36. Curvas de fluxo das suspensões formadas pela solução de goma xantana 1 lb/bbl e partículas de cloreto de sódio nas concentrações:

■ 1 g/L; ■ 10 g/L; ■ 50 g/L; ■ 100 g/L.

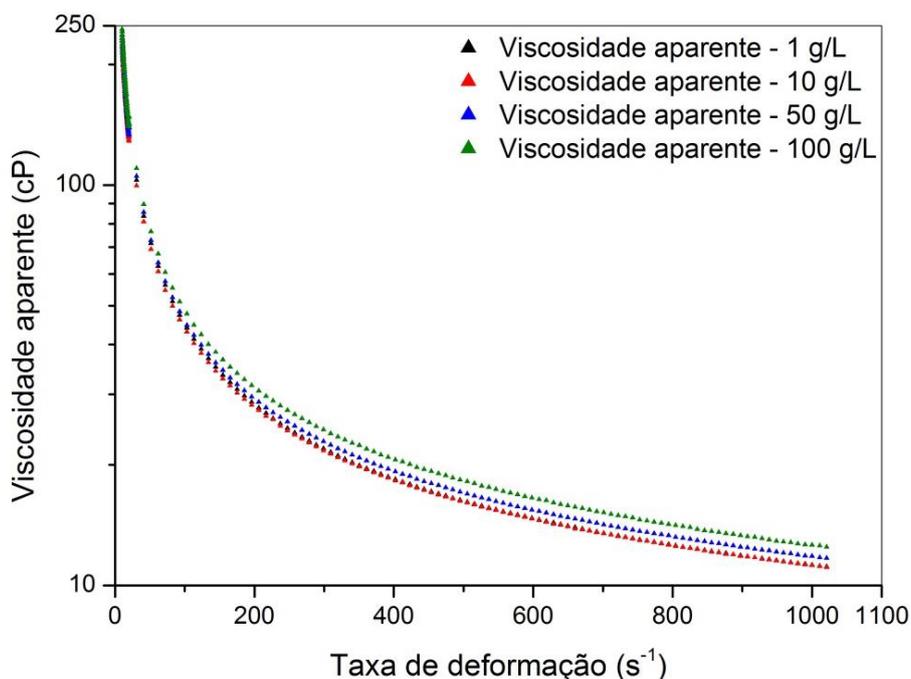


Figura 37. Curvas de viscosidade das suspensões formadas pela solução de goma xantana 1 lb/bbl e partículas de cloreto de sódio nas concentrações:
 ▲ 1 g/L; ▲ 10 g/L; ▲ 50 g/L; ▲ 100 g/L.

Analisando as figuras, verificamos que o aumento da concentração das partículas suspensas causou o aumento da tensão de cisalhamento e da viscosidade aparente da suspensão formada. O efeito obtido é esperado, visto que quando uma partícula sólida é introduzida em suspensão, ela age como uma barreira ao escoamento causando uma perturbação nas linhas de fluxo e provocando um aumento na viscosidade aparente da suspensão (OLIVEIRA *et al.*, 2000). De acordo com as figuras, quanto maior a fração volumétrica de sólidos adicionada ao fluido, maior foi a viscosidade da suspensão. O aumento médio na viscosidade aparente da suspensão foi de 0,53, 1,75, 4,74 e 10,96%, respectivamente para cada caso (A, B, C e D).

4.3.3 Efeito do tamanho das partículas suspensas

Para estudar o efeito do tamanho das partículas suspensas na reologia do fluido, utilizaram-se partículas salinas com uma nova faixa granulométrica, com diâmetro entre 350 e 420 micrômetros ($350 < d_p < 420$). Novos testes reológicos foram realizados para esta faixa granulométrica e os resultados obtidos para as novas partículas foram confrontados com os resultados do estudo anterior ($d_p < 210 \mu\text{m}$). Os dois casos estudados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Faixas granulométricas das partículas de cloreto de sódio em suspensão utilizadas no estudo.

Caso	Faixa granulométrica (μm)
A	$d_p < 210$
B	$350 < d_p < 420$

Para as partículas com diâmetro menor que 210 μm foi possível realizar todos os testes para as concentrações escolhidas. Entretanto, para as partículas maiores foi

observado um problema operacional. Como a geometria utilizada para os testes reológicos foi a de cilindros coaxiais, o espaço entre os mesmos é pequeno. Foi observado que durante os testes utilizando as partículas com maior diâmetro, elas ficavam aprisionadas no espaço entre os cilindros, devido à sua forma irregular. Esse aprisionamento causava a interrupção do movimento giratório do sensor do reômetro, comprometendo a precisão dos testes. Toda vez que uma partícula era aprisionada entre os cilindros, quando o movimento giratório era restabelecido ocorria um salto nas medições de tensão de cisalhamento e taxa de deformação, resultando em diversos pontos fora da curva.

Contudo, foi possível obter resultados satisfatórios para um teste feito na concentração de partículas suspensas de 10 g/L. A Figura 38 mostra a comparação entre as curvas de tensão de cisalhamento em relação à taxa de deformação para os dois tamanhos de partículas, na concentração de 10 g/L.

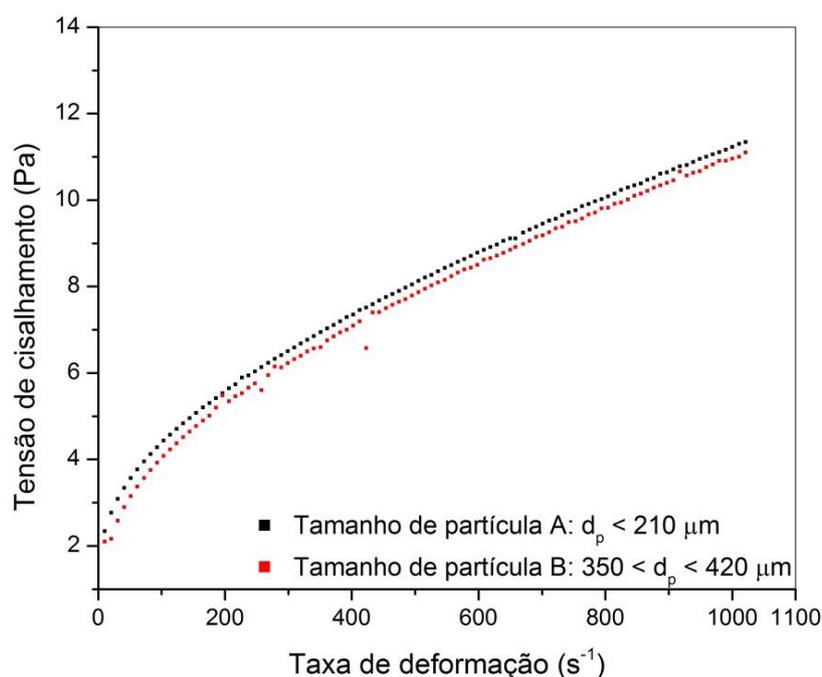


Figura 38. Curvas de fluxo das suspensões formadas pela solução de goma xantana 1 lb/bbl e partículas de cloreto de sódio com faixas granulométricas:

■ $d_p < 210 \mu\text{m}$; ■ $350 < d_p < 420 \mu\text{m}$.

Analisando a figura, nota-se uma tendência de decaimento da tensão de cisalhamento com o aumento do tamanho das partículas. Os valores de tensão para as partículas maiores são ligeiramente mais baixos que os das partículas menores, o que indica que ao aumentar o tamanho das partículas suspensas a viscosidade da suspensão diminui. Ferreira *et al.* (2004) obtiveram o mesmo comportamento em seu trabalho. Partículas menores tendem a se empacotar criando barreiras para o escoamento, enquanto partículas com diâmetro maior causam um melhor ordenamento do escoamento. Caso fosse possível aumentar a concentração das partículas maiores durante os testes, provavelmente esse comportamento seria mais fácil de ser observado graficamente.

4.3.4 Análise estatística

De modo a verificar se os ensaios reológicos realizados possuem relevância estatística, foram feitos testes estatísticos utilizando o *software* STATISTICA como ferramenta computacional. Os testes são baseados na variância dos resultados obtidos e foram realizados utilizando a teoria da hipótese da nulidade com um intervalo de confiança de 95%. Os resultados dos testes estatísticos estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados dos testes estatísticos para os estudos reológicos realizados.

Estudo reológico	Valor-p	Significância estatística
Saturação de sal	0,1178	Não significativo
Concentração de partículas suspensas	0,0165	Significativo
Tamanho das partículas suspensas	0,4060	Não significativo

Nestes testes, o nível de significância é determinado antes de se iniciar. Como se trata de um intervalo de confiança de 95%, o nível de significância é fixado em 0,05. Uma vez que os testes foram realizados com base na teoria da hipótese da nulidade, considerou-se que os três conjuntos de dados, referentes aos três estudos reológicos, eram cópias. O valor-p é definido como o menor valor a ser obtido para o nível de significância, de modo a anular a teoria da hipótese da nulidade. Em outras palavras, um valor-p inferior a 0,05 indica que os dados de um mesmo conjunto não são cópias e possuem relevância estatística.

De acordo com a Tabela 12, o único estudo reológico que apresentou relevância estatística foi o de concentração de partículas suspensas. Os outros dois estudos, segundo os resultados dos testes estatísticos, não possuem significância. Isso indica que, estatisticamente, os dados presentes nas Figuras 34, 35 e 38 são cópias.

Entretanto, a interpretação do valor-p deve ser realizada com cautela, pois o mesmo é bastante influenciado pelo número de graus de liberdade da amostra estudada. De acordo com as Figuras 34, 35 e 38, as tendências de diminuição ou aumento da viscosidade aparente do fluido estudado são facilmente visualizadas. Tais comportamentos estão de acordo com a literatura. Segundo Altman e Bland (1995), amostras com mais graus de liberdade tendem a produzir valores-p pequenos, ainda que o efeito observado não tenha grande importância prática, ao passo que amostras com menos graus de liberdade tendem a produzir valores-p elevados, ainda que o efeito observado tenha importância prática.

Os estudos reológicos da saturação de sal e do tamanho das partículas suspensas se assemelham com o segundo caso citado pelos autores, possuem poucos graus de liberdade e, conseqüentemente, produziram valores-p fora do intervalo de significância, apesar de representarem importantes efeitos para a reologia de fluidos não-Newtonianos. O estudo reológico realizado neste trabalho, de uma maneira geral, foi um estudo investigatório dos impactos provocados pelas partículas salinas na reologia do sistema. Os objetivos foram alcançados. Contudo, a partir deste trabalho, será elaborado um estudo reológico com maior aprofundamento para melhor conhecimento das tendências e de novos efeitos envolvendo a reologia de diferentes fluidos não-Newtonianos.

4.3.5 Simulações reológicas

Existem modelos empíricos na literatura que são capazes de relacionar a viscosidade aparente de suspensões com variáveis diferentes daquelas comumente utilizadas nos estudos de reologia, tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Neste trabalho, foi utilizada a equação de Einstein (1906), que é capaz de relacionar a fração volumétrica dos sólidos presentes em suspensão com a tensão de cisalhamento ou com a viscosidade aparente, de acordo com as Equações (40) e (41) (BIRD *et al.*, 2002). Outras equações empíricas que também podem ser utilizadas para esta finalidade podem ser encontradas em Bird *et al.* (2002) e Deosarkar e Sathe (2011).

$$\frac{\mu_{ap}}{\mu_0} = 1 + \frac{5}{2} \phi_p \quad (40)$$

$$\frac{\tau_{ap}}{\tau_0} = 1 + \frac{5}{2} \phi_p \quad (41)$$

onde ϕ_p corresponde à fração volumétrica dos sólidos em suspensão, μ_0 e τ_0 são a viscosidade e a tensão de referência. Neste trabalho, foram utilizadas como viscosidade e a tensão de referência as do fluido saturado sem partículas em suspensão.

Para cada um dos casos abordados durante o estudo do efeito da concentração de partículas suspensas, aplicou-se o modelo empírico de Einstein (1906) e as curvas simuladas obtidas foram representadas graficamente junto com os dados experimentais. A Figura 39 mostra as comparações resultantes das curvas de tensão de cisalhamento em relação à taxa de deformação.

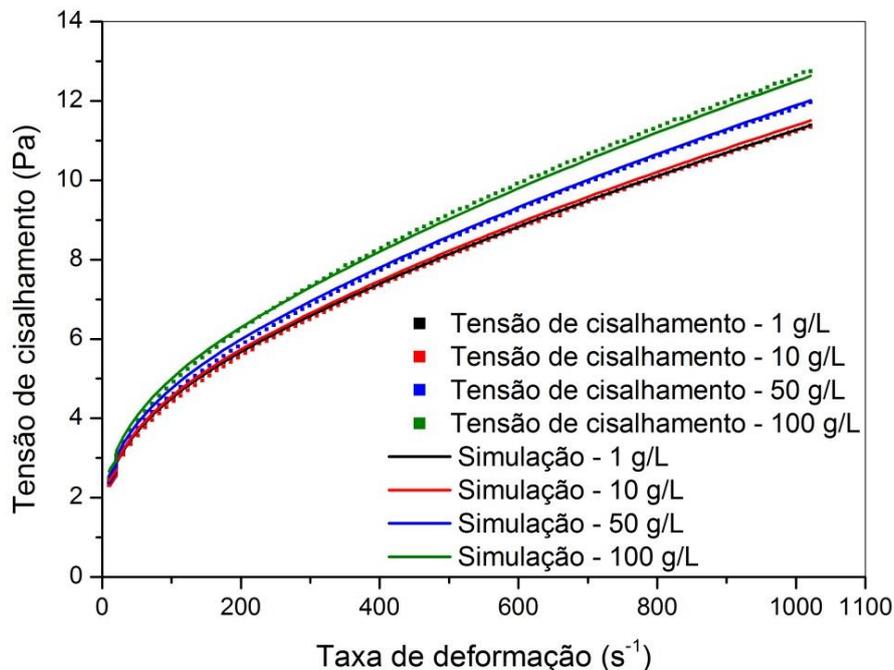


Figura 39. Comparação entre as curvas de fluxo experimentais e as curvas de fluxo obtidas pela equação de Einstein para as concentrações de partículas suspensas:

■— 1 g/L; ■— 10 g/L; ■— 50 g/L; ■— 100 g/L.

Os erros relativos médios das simulações feitas para a tensão de cisalhamento utilizando a equação de Einstein foram inferiores a 3%, como mostra a Tabela 13.

Tabela 13. Erros relativos médios das simulações feitas para a tensão de cisalhamento utilizando a equação de Einstein.

Caso	Erros relativos médios (%)
■ 1 g/L	1,80
■ 10 g/L	1,15
■ 50 g/L	2,62
■ 100 g/L	2,91

As comparações resultantes das curvas de viscosidade aparente em relação à taxa de deformação estão representadas na Figura 40.

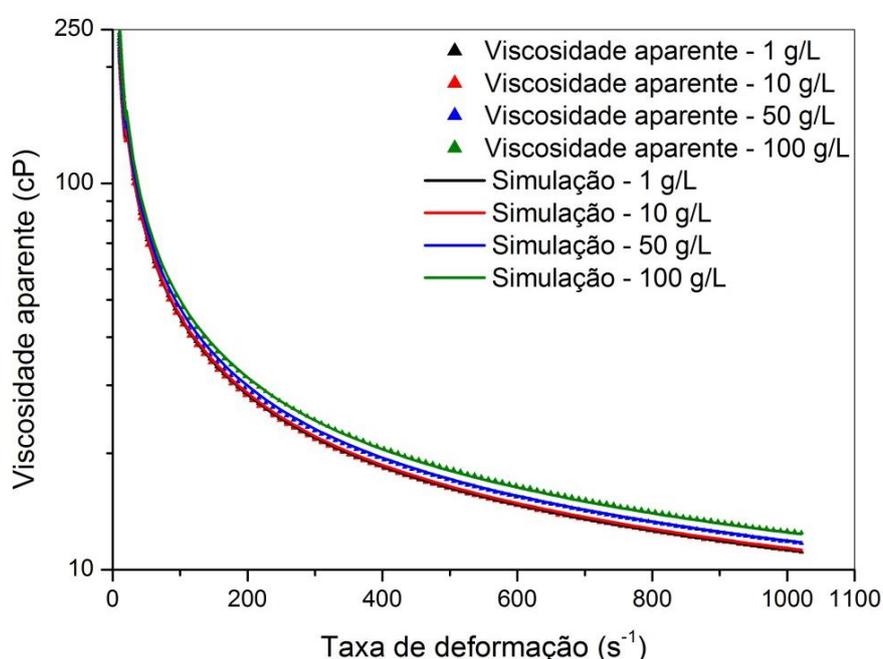


Figura 40. Comparação entre as curvas de viscosidade experimentais e as curvas de viscosidade obtidas pela equação de Einstein para as concentrações de partículas suspensas: ▲ 1 g/L; ▲ 10 g/L; ▲ 50 g/L; ▲ 100 g/L.

Observa-se que o modelo empírico é capaz de representar o comportamento reológico da suspensão de acordo com o aumento da concentração das partículas suspensas. Os erros relativos médios das simulações feitas para a viscosidade aparente utilizando a equação de Einstein foram inferiores a 3%, como mostra a Tabela 14.

Tabela 14. Erros relativos médios das simulações feitas para a viscosidade aparente utilizando a equação de Einstein.

Caso	Erros relativos médios (%)
▲ 1 g/L	1,81
▲ 10 g/L	1,15
▲ 50 g/L	2,63
▲ 100 g/L	2,89

Foram feitas simulações com outras concentrações para verificar como a tensão de cisalhamento e a viscosidade aparente do fluido se comportariam em outras condições operacionais. Podemos inclusive verificar se o comportamento reológico do fluido estudado segue alguma relação empírica com o aumento da concentração. Nas Figuras 41 e 42 vemos simulações realizadas para as concentrações de 200, 300, 400 e 500 g/L, em termos de tensão de cisalhamento e viscosidade aparente em relação à taxa de deformação. As simulações feitas anteriormente também serão representadas graficamente a seguir.

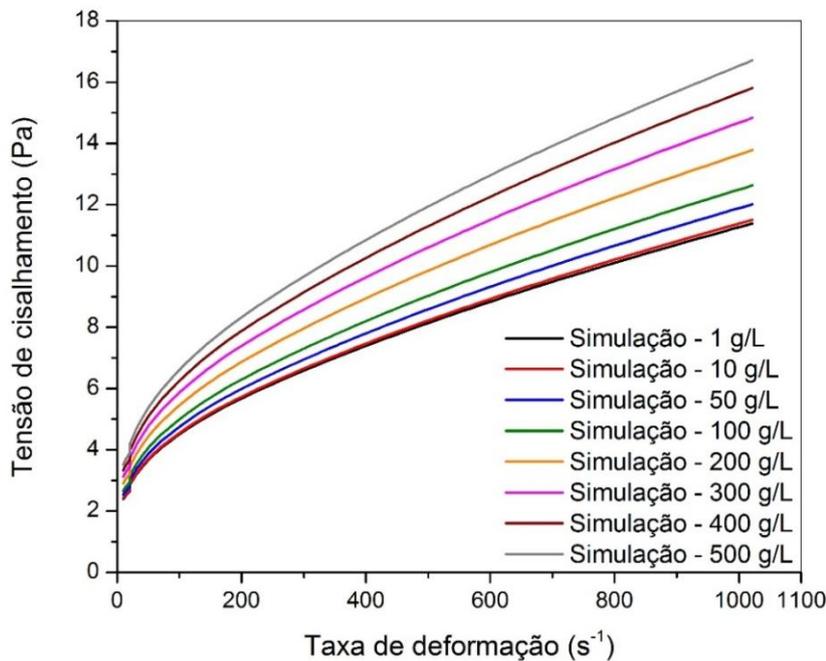


Figura 41. Curvas de fluxo simuladas para uma suspensão contendo concentração de partículas suspensas 1, 10, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 g/L.

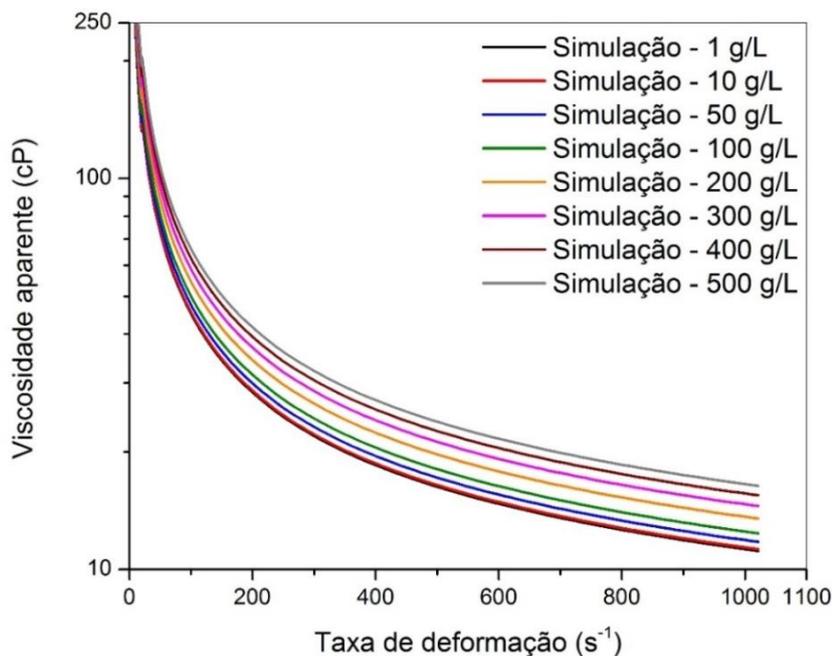


Figura 42. Curvas de viscosidade simuladas para uma suspensão contendo concentração de partículas suspensas 1, 10, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 g/L.

De acordo com as figuras, vemos que essa ferramenta é bem simples de ser implementada e possui grande potencial no entendimento do comportamento reológico de suspensões.

4.4 Cinética de Dissolução em Tanques de Mistura

Para o estudo da cinética de dissolução das partículas de cloreto de sódio em fluidos não-Newtonianos, foram realizados experimentos em diferentes concentrações iniciais de salmoura e de goma xantana. Através dessa comparação, foi verificado não só o efeito da concentração inicial de sal como o da presença de viscosificante na cinética de dissolução. Foram utilizados quatro fluidos diferentes com concentrações iniciais de sal de 32, 65 e 98 g/L. Além de água, fluidos base água com concentrações de goma xantana 0,2, 0,6 e 1,0 lb/bbl foram os objetos de estudo.

Após aquisição dos dados experimentais e construção dos perfis de concentração, foi possível estimar o coeficiente convectivo de transferência de massa. Com os valores estimados, simulações dos perfis de concentração, fração volumétrica de sólidos, diâmetro médio das partículas e da área interfacial de transferência de massa foram feitas utilizando um programa em linguagem FORTRAN. Todos os experimentos foram feitos a 30 °C e com agitação a 1600 RPM. O número de Reynolds calculado foi de aproximadamente 285894, ou seja, sistema plenamente turbulento.

4.4.1 Concentração inicial de 32 g/L

Para a concentração de 32 g/L, foram realizados experimentos em triplicata para cada fluido estudado. As triplicatas foram feitas visando comparar os resultados e garantir boa repetitividade da unidade experimental. Na Tabela 15 são apresentados os resultados experimentais das triplicatas obtidos para o experimento 1.

Tabela 15. Cinética de dissolução para água com concentração inicial de NaCl de 32 g/L.

Tempo (s)	Concentração de NaCl (g/L)			Média das triplicatas (g/L)
	Exp 1a	Exp 1b	Exp 1c	
0	32	33	31	32,00 ± 1,00
10	73	72	73	72,67 ± 0,58
20	84	85	85	84,67 ± 0,58
30	92	93	92	92,33 ± 0,58
40	99	99	100	99,33 ± 0,58
50	101	101	100	100,67 ± 0,58
60	102	101	101	101,33 ± 0,58
80	102	101	103	102,00 ± 1,00
100	102	103	102	102,33 ± 0,58
120	102	103	103	102,67 ± 0,58

Observou-se que a cinética de dissolução é muito mais elevada nos primeiros instantes de experimento. Como a força motriz do fenômeno é a diferença de concentração entre as fases envolvidas, no início do experimento o gradiente de concentração é máximo e o mesmo decresce com o tempo, como mostra a Equação (36). O mesmo fenômeno também foi observado nos demais experimentos. Em relação

aos dados da triplicata, é possível notar que para todos os pontos, o desvio padrão apresentado é inferior a 1 g/L, o que indica que a unidade experimental possui boa reprodutibilidade.

Depois de realizadas as triplicatas para todos os fluidos na concentração de 32 g/L, os resultados obtidos para os experimentos 1, 2, 3 e 4 foram representados graficamente, como é mostrado na Figura 43.

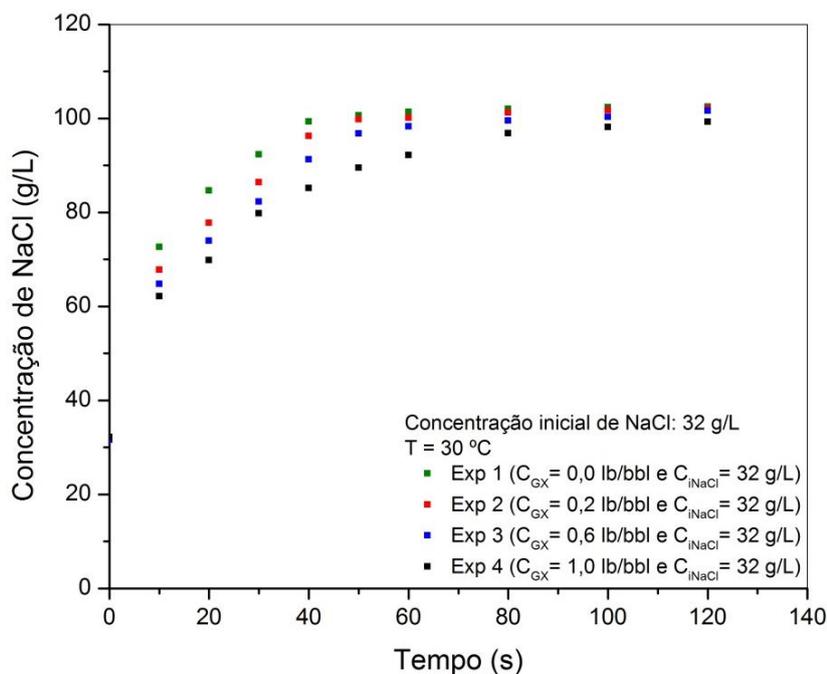


Figura 43. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L.

Os perfis de concentração obtidos confirmam que a dissolução é mais efetiva nos primeiros instantes de experimento. Os perfis obtidos mostram o efeito do decréscimo do gradiente de concentração com o tempo, diminuindo a cinética. Analisando os perfis, verifica-se que a cinética de dissolução é mais lenta quanto maior a concentração de goma xantana no fluido. Ao adicionar cloreto de sódio em uma solução de goma xantana, ocorre uma competição pelas moléculas de solvente. As ligações intermoleculares formadas entre as moléculas de água e de goma xantana prejudicam a solvatação do sal pela água por diminuírem a área de transferência de massa disponível para que a troca iônica ocorra.

4.4.2 Concentração inicial de 65 g/L

Para a concentração de 65 g/L, foi utilizada a mesma abordagem experimental, experimentos em triplicata para os quatro diferentes fluidos. Os resultados experimentais obtidos para os experimentos 5, 6, 7 e 8 estão representados na Figura 44.

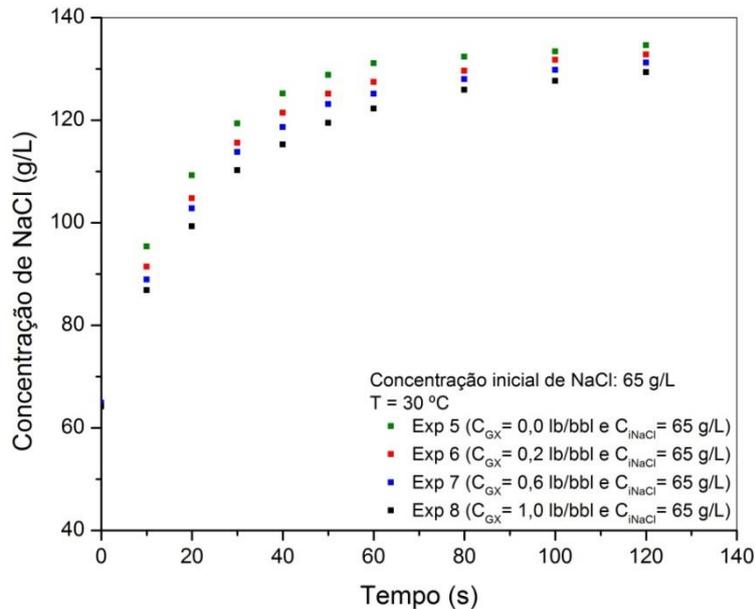


Figura 44. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L.

Observa-se novamente o decréscimo do gradiente de concentração com o tempo, representado pela inclinação dos perfis. Entretanto, os perfis obtidos para concentração inicial de 65 g/L são menos acentuados quando comparados com os experimentos com concentração inicial de 32 g/L, porque o gradiente de concentração já inicia menor. O efeito causado pelo aumento da concentração de goma xantana na cinética de dissolução é novamente visualizado, porém também de forma mais branda.

4.4.3 Concentração inicial de 98 g/L

Os resultados experimentais obtidos para os experimentos 9, 10, 11 e 12 podem ser analisados graficamente na Figura 45.

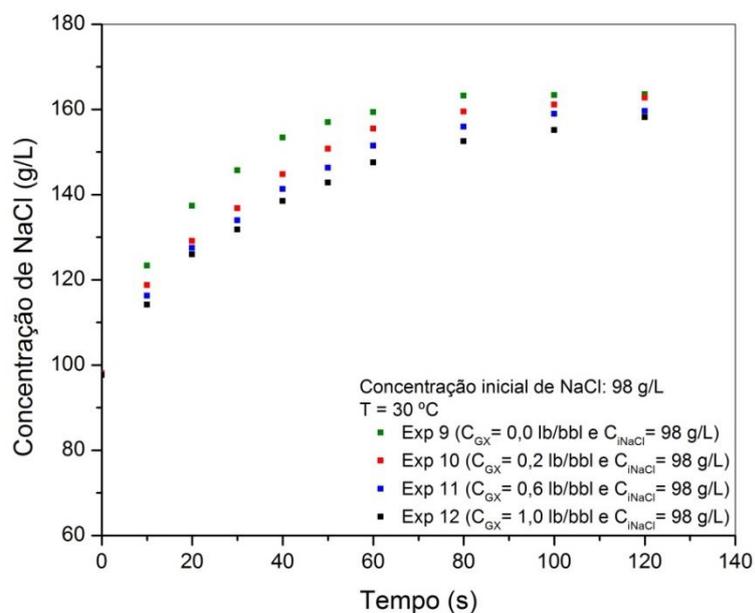


Figura 45. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L.

Para os experimentos com concentração inicial de cloreto de sódio 98 g/L, os mesmos efeitos ocorrem e os perfis obtidos são os menos acentuados. Para essa concentração inicial, o gradiente inicial é o mínimo, o que faz com que a cinética seja mais lenta.

4.4.4 Experimentos para as diferentes concentrações de goma xantana

As Figuras 46 a 49 mostram os resultados experimentais fixando o valor da concentração de goma xantana no fluido.

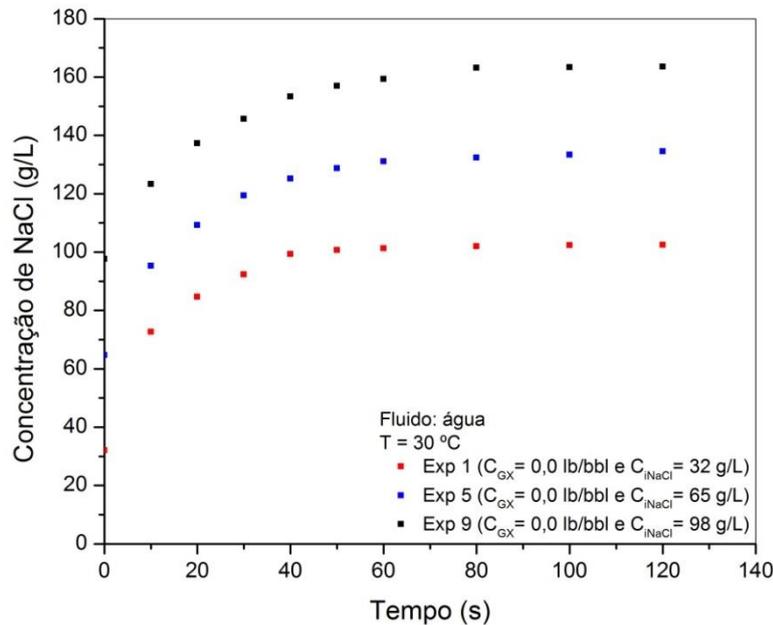


Figura 46. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados com água como fluido.

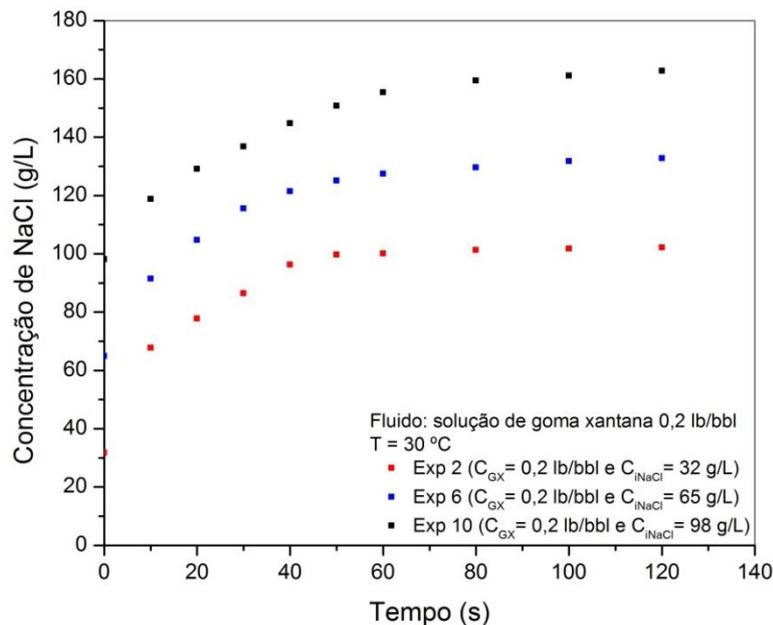


Figura 47. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido.

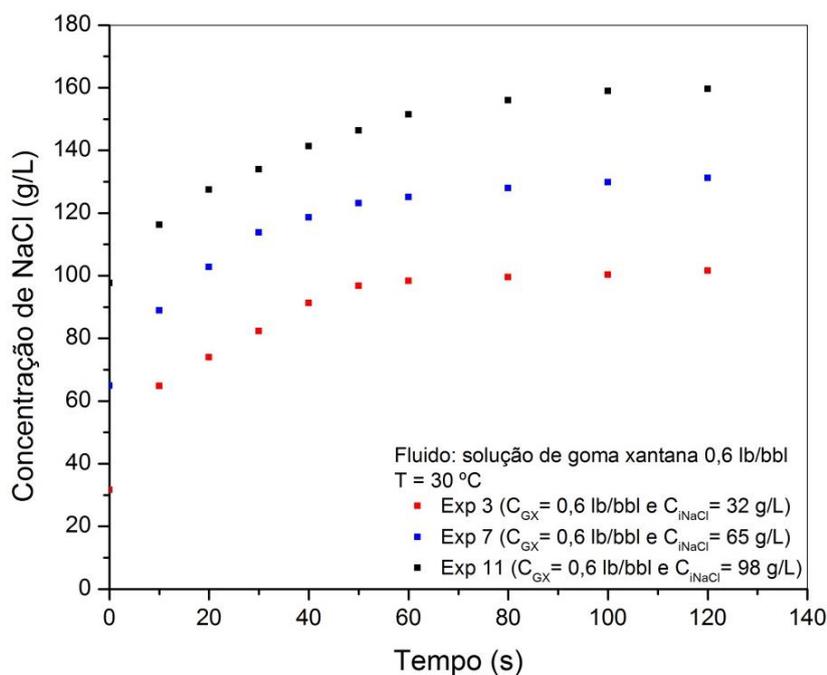


Figura 48. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido.

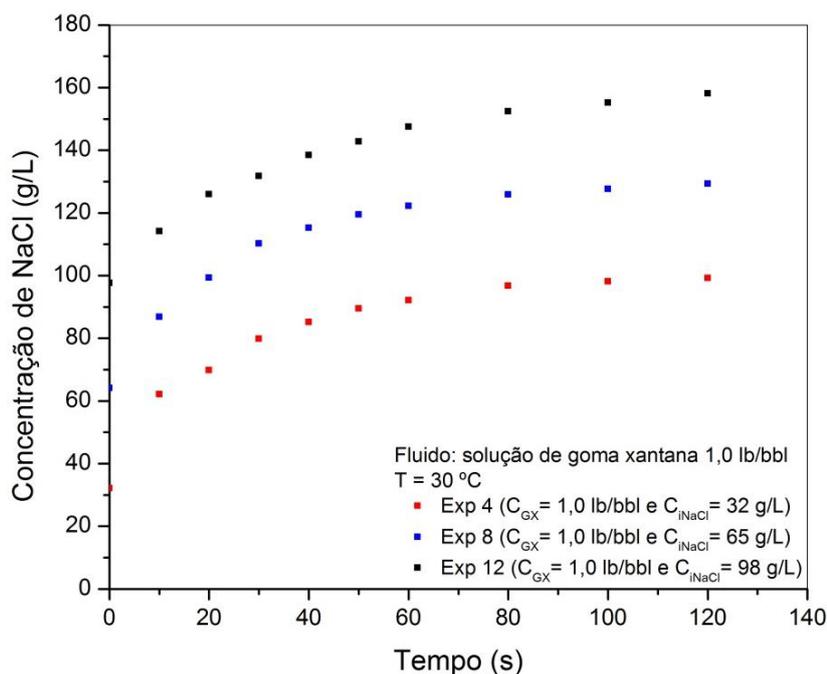


Figura 49. Perfis de concentração em função do tempo para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido.

Nas figuras, observa-se que o aumento da concentração inicial de sal na solução também afeta a cinética de dissolução. Isso é provocado pela diminuição do gradiente de concentração entre as fases líquida e sólida. As figuras mostram que para concentrações iniciais maiores os perfis característicos possuem inclinação menos acentuada.

4.5 Estimação do Coeficiente de Transferência de Massa

Para a estimação do coeficiente convectivo de transferência de massa utilizou-se o pacote MAXIMA de José Carlos Pinto (1987) em linguagem FORTRAN, onde a modelagem matemática apresentada anteriormente foi implementada. O programa utiliza o Método da Máxima Verossimilhança para estimação de parâmetros. O método da máxima verossimilhança é capaz de estimar o parâmetro com o menor erro possível entre os dados experimentais e os simulados (ANDERSON *et al.*, 1978). Precedendo a estimação, os resultados experimentais obtidos para cada experimento foram alimentados em arquivos de texto separados. No início do processo de estimação, o programa fazia a leitura do arquivo de texto correspondente ao experimento desejado e realizava iterações até a convergência. Após a convergência, o programa gerava novos arquivos em texto com o valor do parâmetro estimado e seu desvio padrão, o número de iterações feitas, os valores das variáveis de saídas determinadas pelo programa e o erro de estimação oriundo da comparação entre as variáveis de saída e as variáveis experimentais alimentadas. Na Tabela 16 estão apresentados os valores estimados para o coeficiente de transferência de massa para cada experimento realizado.

Tabela 16. Valores estimados para o coeficiente de transferência de massa.

Experimentos	C_{GX} (lb/bbl)	C_{iNaCl} (g/L)	$K \times 10^4$ (m/s) ($\delta = \pm 0,03 \times 10^4$)
1	0,0	32	1,110
2	0,2	32	0,803
3	0,6	32	0,759
4	1,0	32	0,635
5	0,0	65	0,950
6	0,2	65	0,760
7	0,6	65	0,721
8	1,0	65	0,629
9	0,0	98	0,836
10	0,2	98	0,635
11	0,6	98	0,579
12	1,0	98	0,526

Analisando a Tabela 16 é possível observar que a estimação do coeficiente de transferência de massa levou em consideração o efeito de duas variáveis, a concentração de goma xantana no fluido e a concentração inicial de cloreto de sódio no fluido. O coeficiente de transferência de massa é um parâmetro que representa diretamente a cinética de dissolução, ou seja, valores maiores indicam uma cinética mais rápida e vice versa. Podemos destacar que nos casos estudados neste trabalho, os efeitos causados pelas variáveis manipuladas competem entre si e ambos afetam o valor do coeficiente concomitantemente.

Em alguns experimentos, o efeito causado pelo aumento da concentração de goma xantana é mais efetivo no valor de K do que o efeito da concentração inicial de cloreto de sódio, como é o caso dos experimentos 1, 2 e 5. Quando comparamos os experimentos 1 e 5, percebemos a diminuição no valor do coeficiente uma vez que a concentração inicial de cloreto de sódio aumentou, isso indica um gradiente de concentração menor e, conseqüentemente, uma cinética mais lenta. Entretanto, ao

compararmos os experimentos 1 e 2, é possível verificar que a presença de goma xantana no fluido causou um impacto maior no coeficiente de transferência de massa do que a diminuição do gradiente. Nesse caso, o efeito que as ligações moleculares entre a goma xantana e a água causaram na solvatação foi mais efetivo que a mudança no gradiente de concentração entre os casos 1 e 5, apresentando uma cinética mais lenta.

Em contrapartida, ao analisarmos os experimentos 6, 7 e 10, por exemplo, observamos justamente o efeito inverso. Comparando os experimentos 6 e 7, vemos que ocorre a esperada diminuição do valor do coeficiente de transferência de massa devido ao aumento da concentração de goma xantana no fluido. Contudo, ao comparar os experimentos 6 e 10, ocorre o efeito contrário ao do caso discutido anteriormente. Aqui, o efeito provocado pelas ligações entre as moléculas de goma xantana e de água à solvatação das partículas de cloreto de sódio é menos expressivo do que o efeito da diminuição do gradiente de concentração.

Isso nos mostra a complexidade dessa competição existente entre os diversos efeitos presentes no processo dissolutivo. Vale ressaltar que os dois efeitos aqui discutidos não são os únicos presentes, a mudança na área de transferência de massa, a diminuição do diâmetro médio das partículas, a forma irregular das partículas, entre outros também são efeitos existentes. Para completo entendimento seria necessário levar o estudo a nível molecular e, além disso, na literatura estudos envolvendo tais comparações não são facilmente encontrados. Talvez tal patamar ainda não foi atingido.

Uma comparação entre os valores do coeficiente de transferência de massa encontrados neste trabalho e valores da literatura foi feita e está apresentada na Tabela 17.

Tabela 17. Valores para o coeficiente de transferência de massa na literatura.

Autores	Valores de K (m/s)	Fluido	Condições operacionais
Aksel'rud <i>et al.</i> (1992)	$1,0 \times 10^{-4}$	Água	Partículas cilíndricas, leito fluidizado, área interfacial constante
Calcada <i>et al.</i> (2015)	$1,8-5,4 \times 10^{-4}$	Água	Diâmetro médio das partículas 1,75 mm, escoamento de salmoura, sistema plenamente turbulento, diâmetro médio das partículas constante
Este trabalho	$0,836-1,11 \times 10^{-4}$	Água	Diâmetro médio das partículas 1,34 mm, sistema agitado, sistema plenamente turbulento ($Re=2,86 \times 10^5$), diâmetro médio das partículas variável
Este trabalho	$0,526-0,803 \times 10^{-4}$	Soluções de goma xantana	Diâmetro médio das partículas 1,34 mm, sistema agitado, sistema plenamente turbulento ($Re=2,86 \times 10^5$), diâmetro médio das partículas variável

No trabalho de Aksel'rud *et al.* (1992), o estudo realizado consistiu na determinação do coeficiente de transferência de massa utilizando diversos sais, dentre os quais o cloreto de sódio, em água. O valor obtido para o coeficiente de transferência de massa do cloreto de sódio foi de $1,0 \times 10^{-4}$ m/s. Neste trabalho, os valores estimados para água se encontram entre $0,836 \times 10^{-4}$ e $1,11 \times 10^{-4}$ m/s, muito próximos do valor existente na literatura. Contudo, importantes afirmações devem ser feitas, os autores

citados acima utilizaram exclusivamente água, sem a adição inicial de sais, como fluido, consideraram área de transferência de massa constante e utilizaram partículas cilíndricas em leito fluidizado. Neste trabalho, diferentes fluidos foram utilizados, em diferentes concentrações iniciais de salmoura, o processo dissolutivo ocorreu em sistema agitado, as variações da área interfacial de transferência de massa, do diâmetro médio das partículas e da fração volumétrica de sólidos, foram consideradas, além da diferente geometria das partículas utilizadas.

Patrão (2012) estimou o coeficiente de transferência para água com concentração inicial de 32 g/L de salmoura e encontrou $5,6 \times 10^{-4}$ m/s. Calcada *et al.* (2015) estimou valores para o coeficiente de transferência de massa para água com concentrações iniciais variando de 32 a 258 g/L e encontrou $1,8 \times 10^{-4}$ a $5,4 \times 10^{-4}$ m/s. Os valores encontrados pelos autores citados são superiores. As diferenças existentes estão na unidade experimental utilizada e no tamanho do diâmetro médio inicial das partículas. Os autores estudaram a variação da cinética com o espaço em uma unidade de escoamento de salmoura com um sistema plenamente turbulento. Os autores não utilizaram em seus cálculos a variação do diâmetro médio das partículas, e sim diâmetro médio constante e igual ao diâmetro médio inicial das partículas.

Os valores encontrados para o coeficiente convectivo de transferência de massa para fluidos com goma xantana variaram de $0,526 \times 10^{-4}$ a $0,803 \times 10^{-4}$ m/s. Não foram encontrados na literatura estudos abordando esse tema. A comparação dos valores, por ora, não é possível ser feita.

A Figura 50 mostra a distribuição dos valores estimados para o coeficiente convectivo de transferência de massa em função da concentração de goma xantana e da concentração inicial de NaCl no fluido.

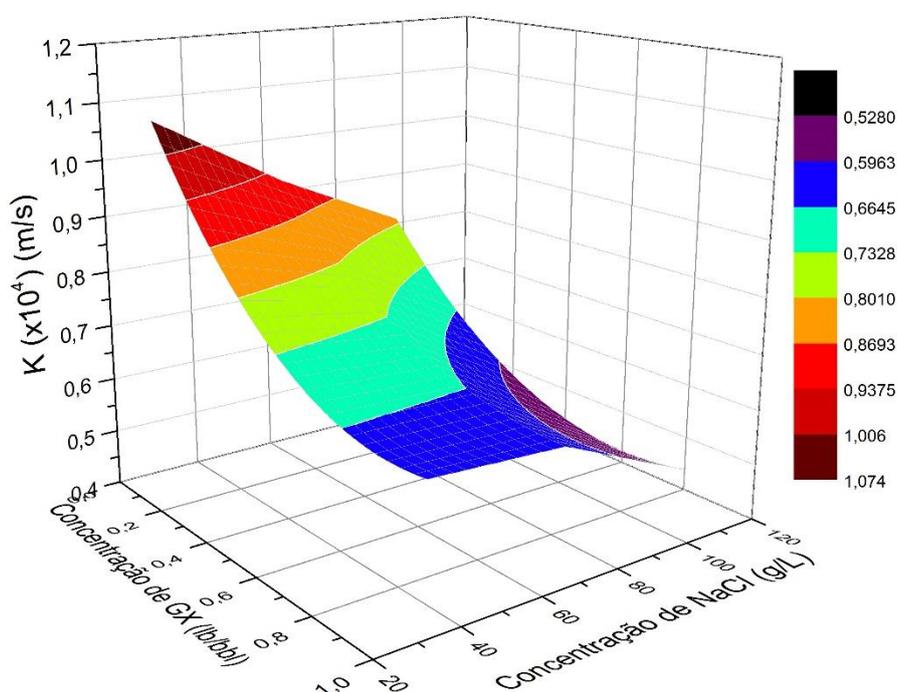


Figura 50. Distribuição de K em função da concentração de goma xantana e da concentração inicial de cloreto de sódio no fluido.

4.6 Simulações

Após a estimação do coeficiente de transferência de massa para todos os casos abordados, foram simulados os perfis de fração volumétrica de sólidos, do diâmetro médio das partículas e da área interfacial de transferência de massa. Para isso, utilizou-se um segundo programa em linguagem FORTRAN, o qual continha toda a modelagem matemática utilizada. Esse programa utiliza as condições iniciais do processo e o valor do coeficiente de transferência de massa para fornecer, além dos ajustes para a concentração, os perfis de fração volumétrica de sólidos, os perfis de diâmetro médio das partículas e os perfis de área interfacial de transferência de massa.

4.6.1 Desempenho do modelo matemático

As Figuras de 51 a 62 a seguir, apresentam os resultados experimentais obtidos para cada experimento com seus respectivos perfis de concentração fornecidos pelo modelo matemático do processo.

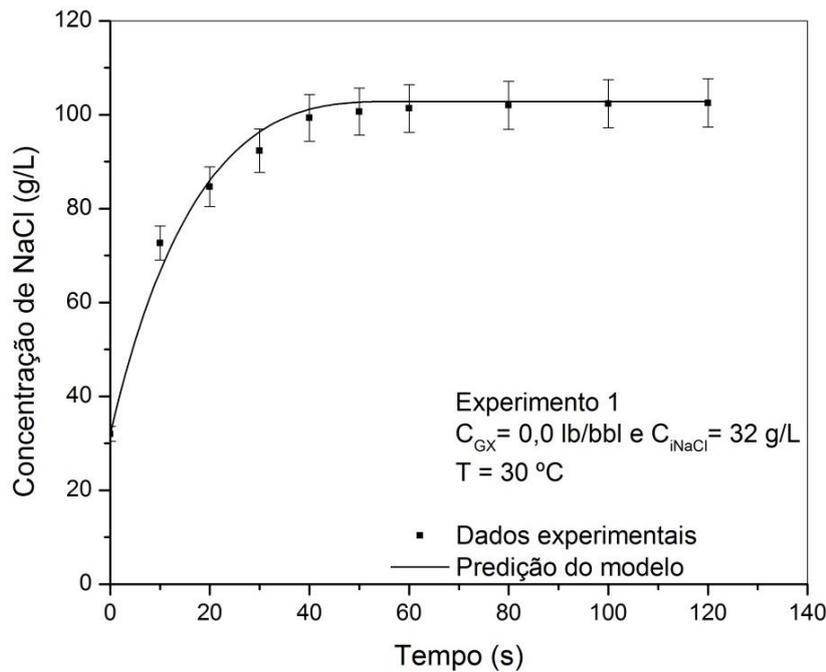


Figura 51. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 1 ($C_{GX} = 0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 32$ g/L).

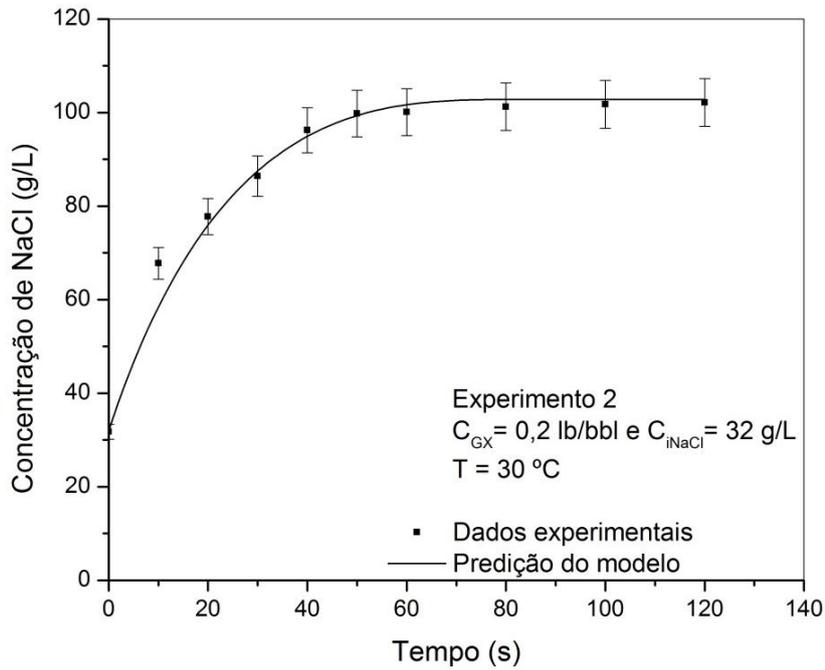


Figura 52. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 2 ($C_{GX} = 0,2 \text{ lb/bbl}$; $C_{iNaCl} = 32 \text{ g/L}$).

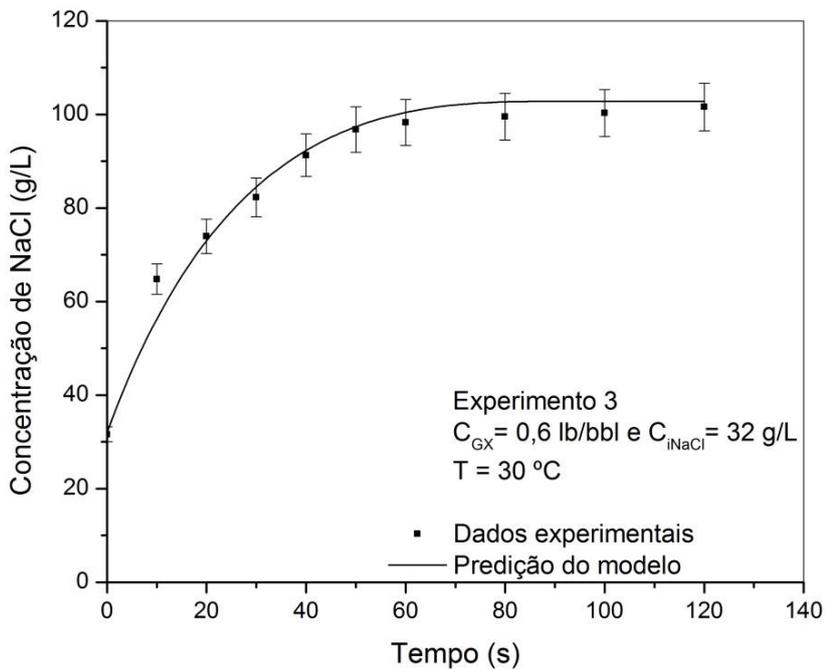


Figura 53. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 3 ($C_{GX} = 0,6 \text{ lb/bbl}$; $C_{iNaCl} = 32 \text{ g/L}$).

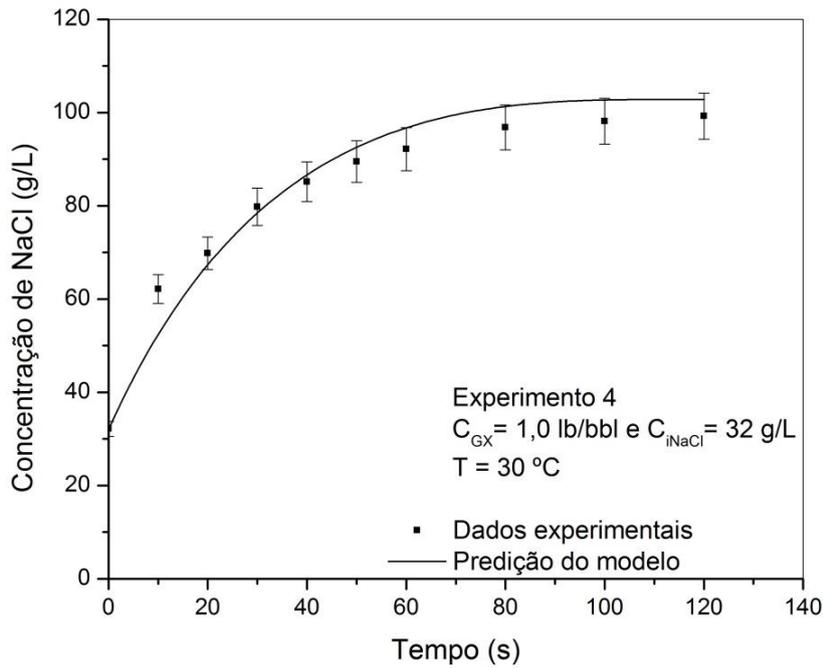


Figura 54. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 4 ($C_{GX} = 1,0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 32$ g/L).

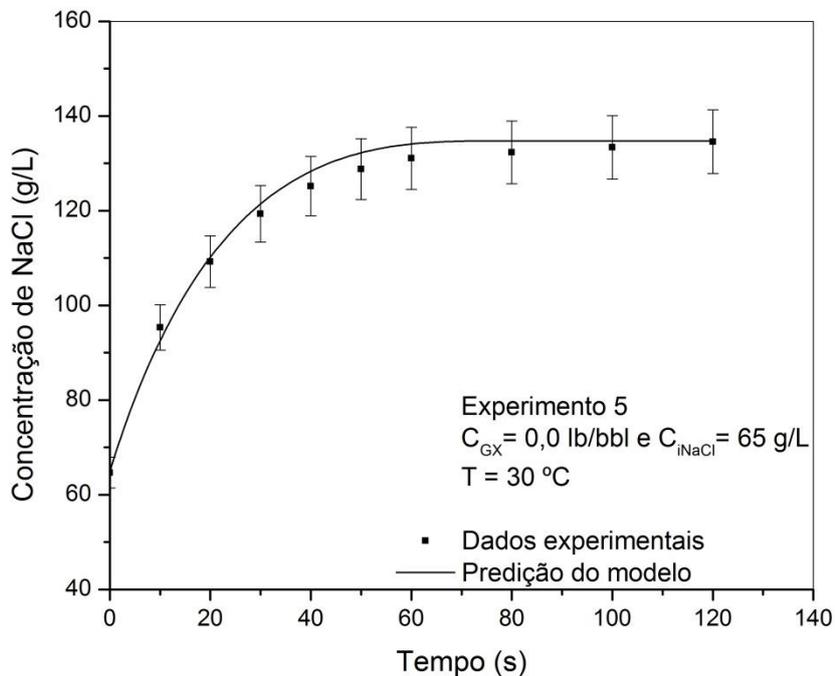


Figura 55. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 5 ($C_{GX} = 0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 65$ g/L).

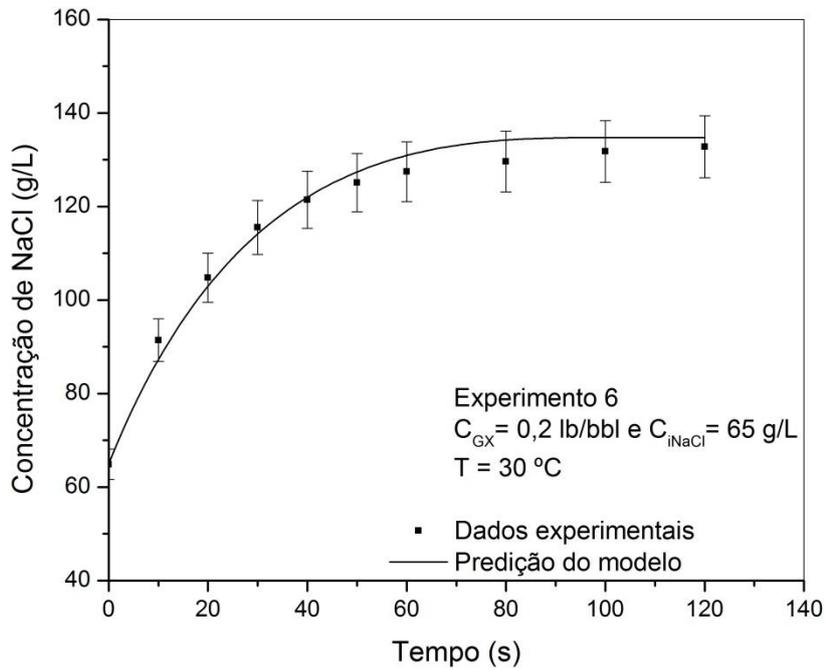


Figura 56. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 6 ($C_{GX} = 0,2 \text{ lb/bbl}$; $C_{iNaCl} = 65 \text{ g/L}$).

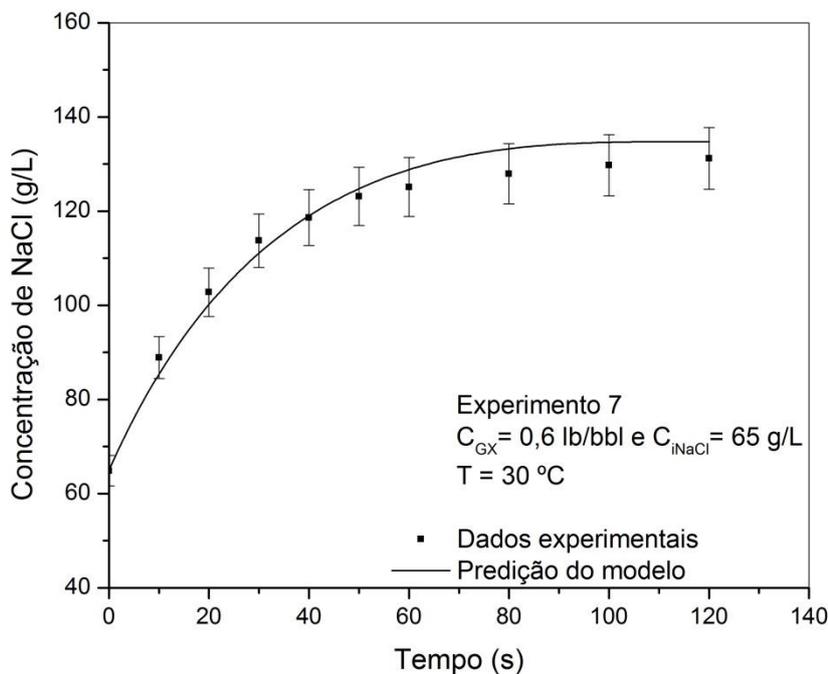


Figura 57. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 7 ($C_{GX} = 0,6 \text{ lb/bbl}$; $C_{iNaCl} = 65 \text{ g/L}$).

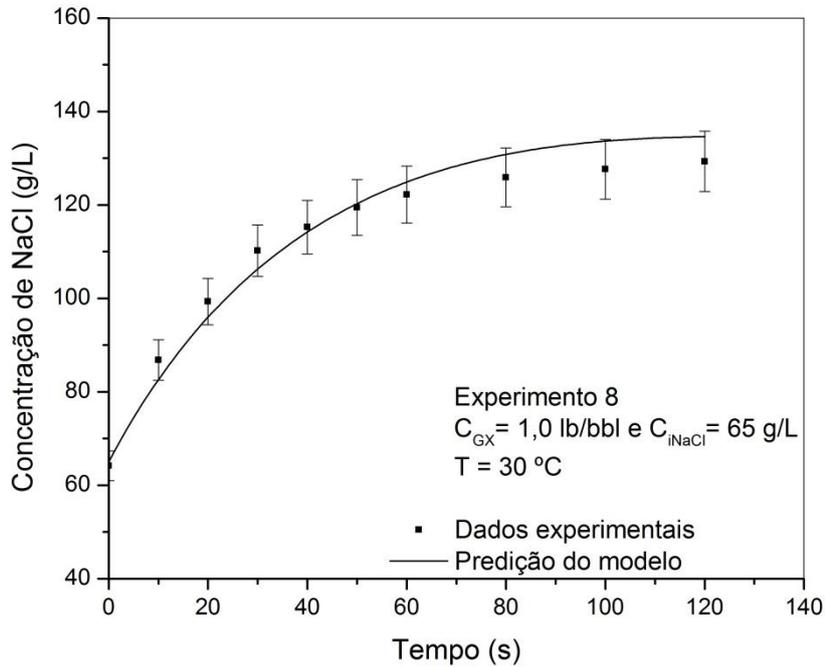


Figura 58. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 8 ($C_{GX} = 1,0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 65$ g/L).

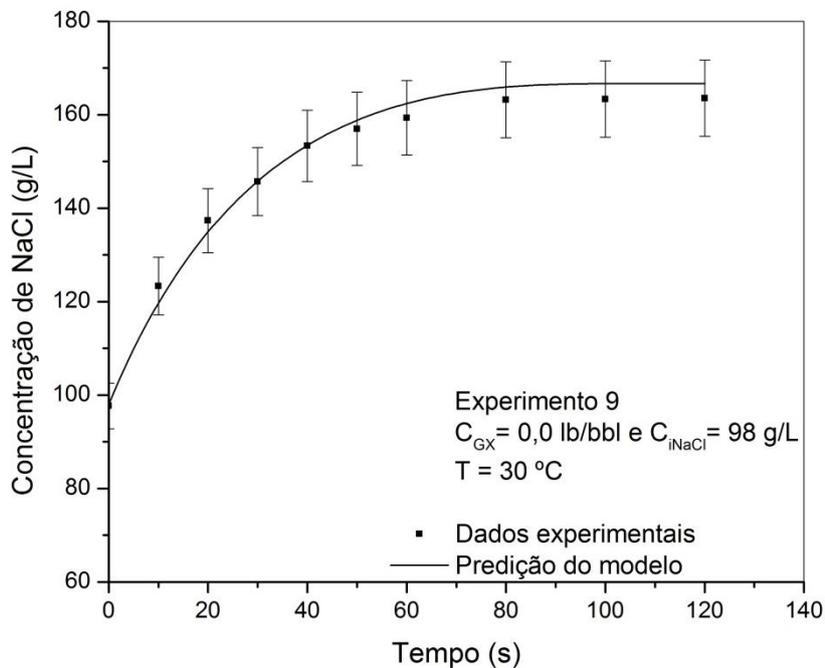


Figura 59. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 9 ($C_{GX} = 0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 98$ g/L).

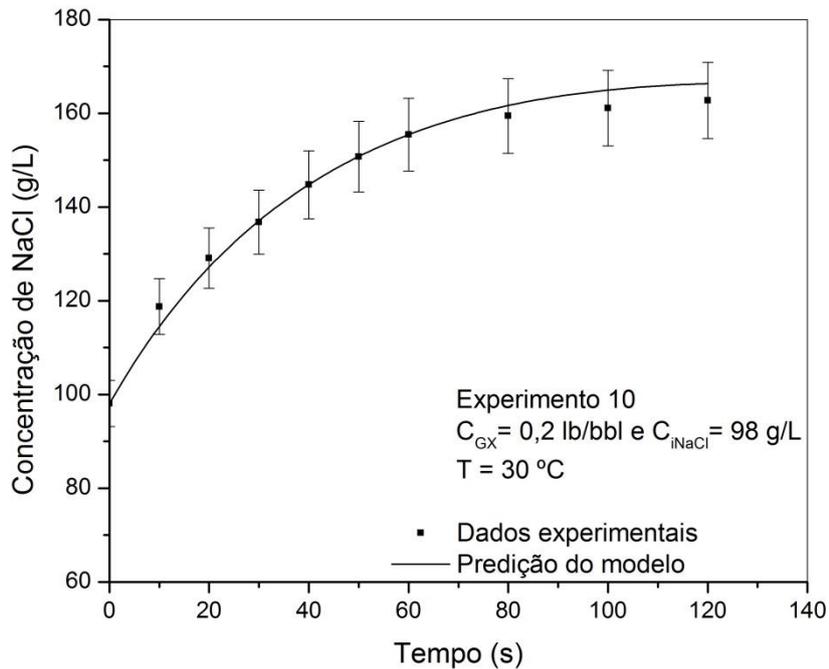


Figura 60. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 10 ($C_{GX} = 0,2$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 98$ g/L).

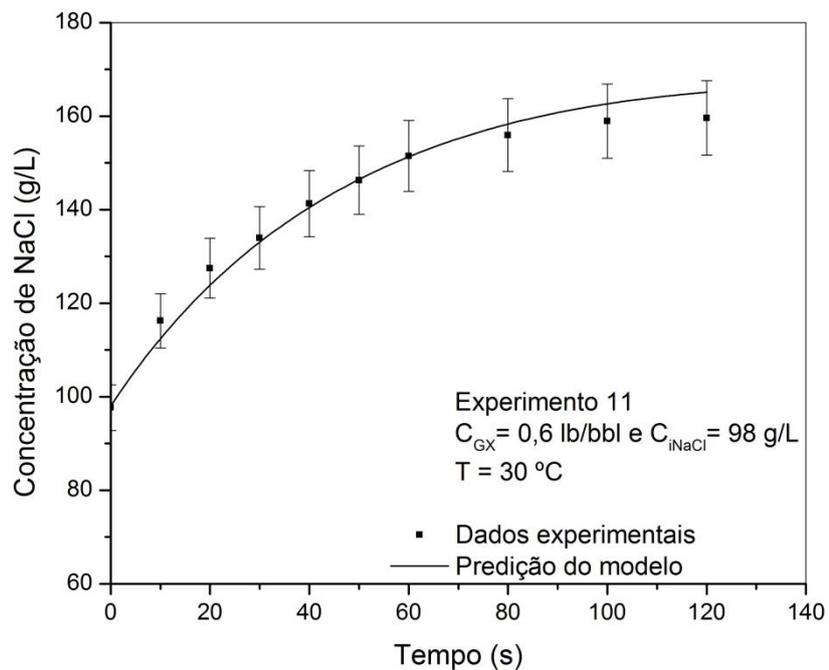


Figura 61. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 11 ($C_{GX} = 0,6$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 98$ g/L).

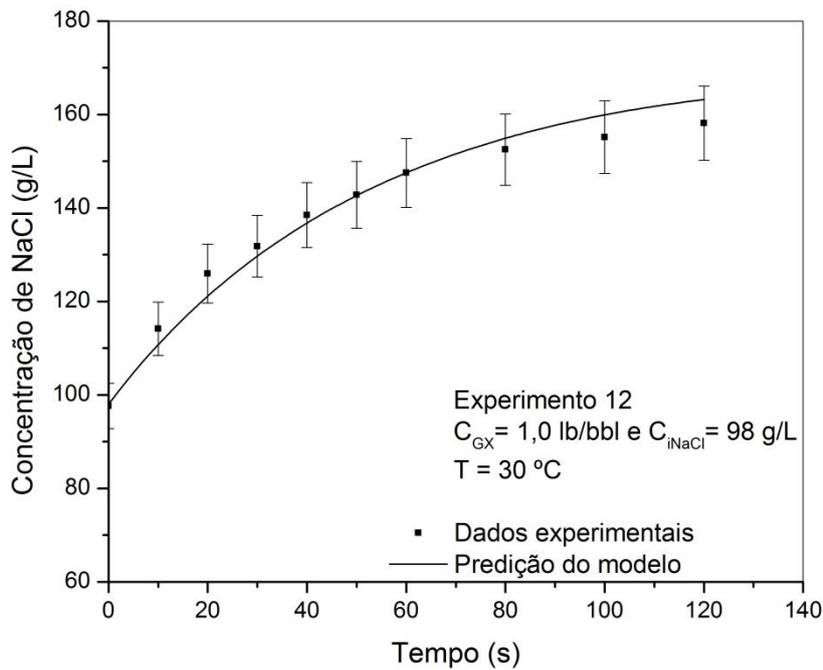


Figura 62. Perfil de concentração em função do tempo ajustado pela estimação do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa para o experimento 12 ($C_{GX} = 1,0$ lb/bbl; $C_{iNaCl} = 98$ g/L).

Em todas as figuras, foram adicionadas barras de erro de 5% para demonstrar a precisão da estimação e do ajuste. É possível verificar que em todos os experimentos, as curvas de perfil ajustadas estão dentro da margem de erro de 5%. Isso significa dizer que a estimação do parâmetro forneceu valores para o coeficiente de transferência de massa capazes de ajustar o modelo dentro de um intervalo de confiança de 95%. Entretanto, observamos algumas exceções, como para a primeira tomada de concentração (ponto de 10 segundos) nos experimentos 1, 2, 3 e 4. Vemos que nesses casos, as curvas não estão compreendidas no espaço entre as barras de erro, o que indica um erro de estimação superior a 5% nesses pontos.

De acordo com os erros relativos das simulações fornecidos pelo algoritmo de estimação, para os pontos experimentais que estão fora dos 5%, os valores estimados geraram erros relativos inferiores a 15%. Apesar disso, o erro médio observado foi de 2,2%, indicando alta precisão e confiabilidade.

4.6.2 Comparações entre os perfis de concentração simulados

Para melhor visualização dos efeitos envolvidos na cinética, serão apresentadas graficamente comparações entre as curvas de ajuste do modelo para todos os experimentos. As Figuras 63 a 65 mostram comparações entre os perfis de concentração dos experimentos fixando o valor da concentração inicial de salmoura e as Figuras 66 a 79 mostram as comparações entre os perfis de concentração fixando o valor da concentração de goma xantana no fluido.

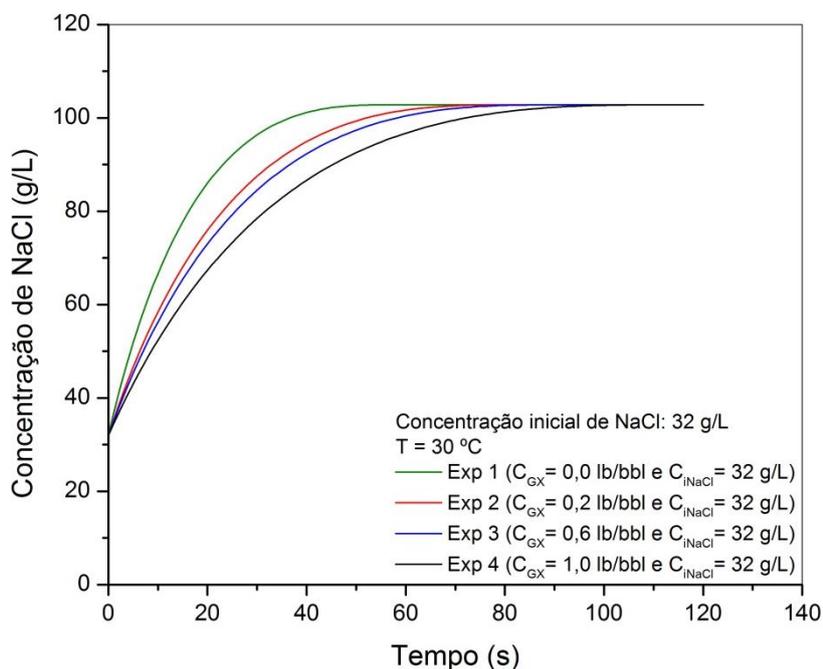


Figura 63. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L.

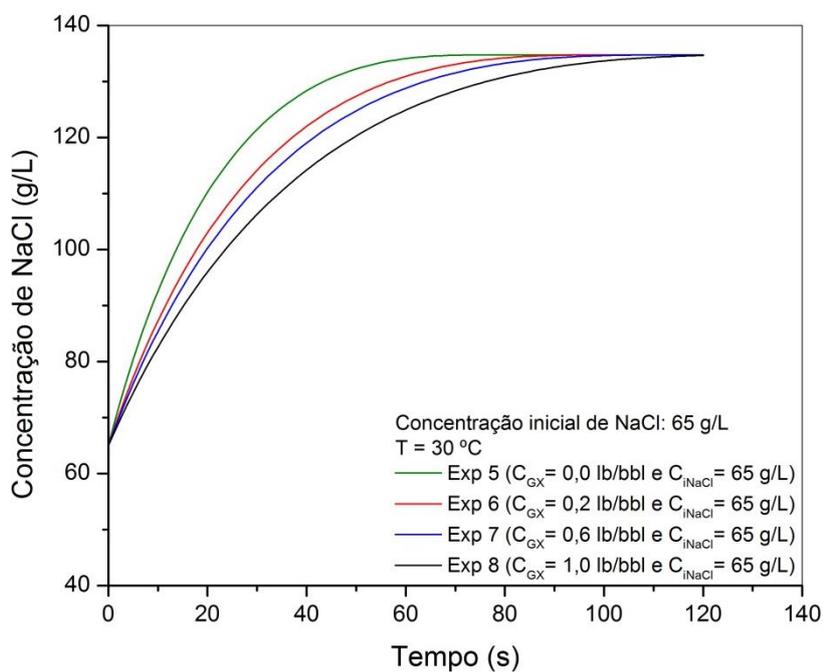


Figura 64. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L.

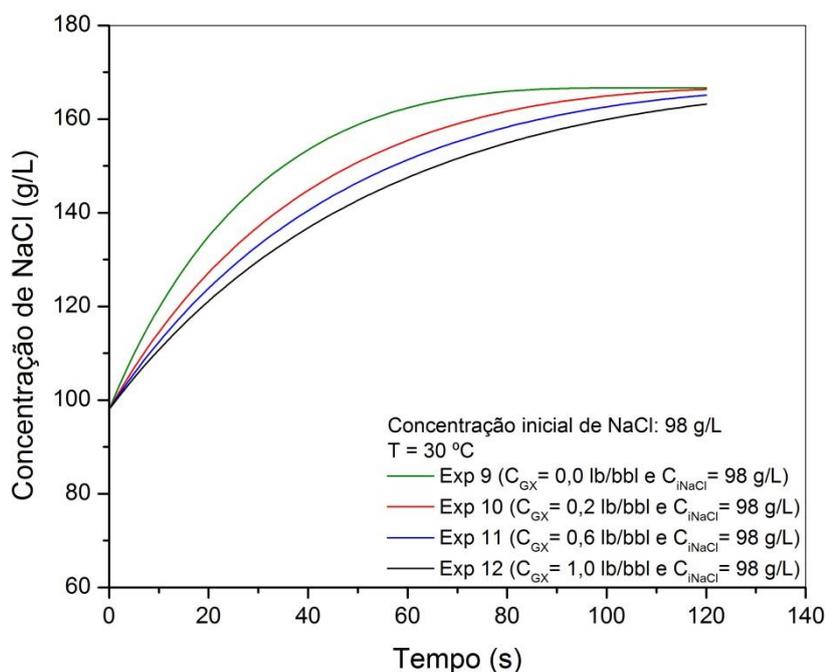


Figura 65. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L.

De acordo com as figuras, visualizamos com mais clareza os efeitos provocados pela concentração de goma xantana na cinética de dissolução.

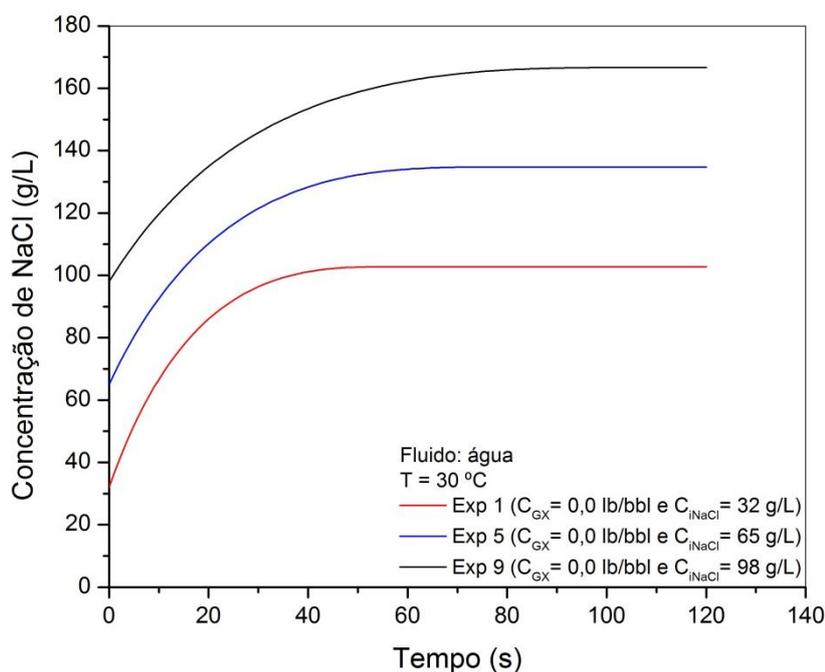


Figura 66. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com água como fluido.

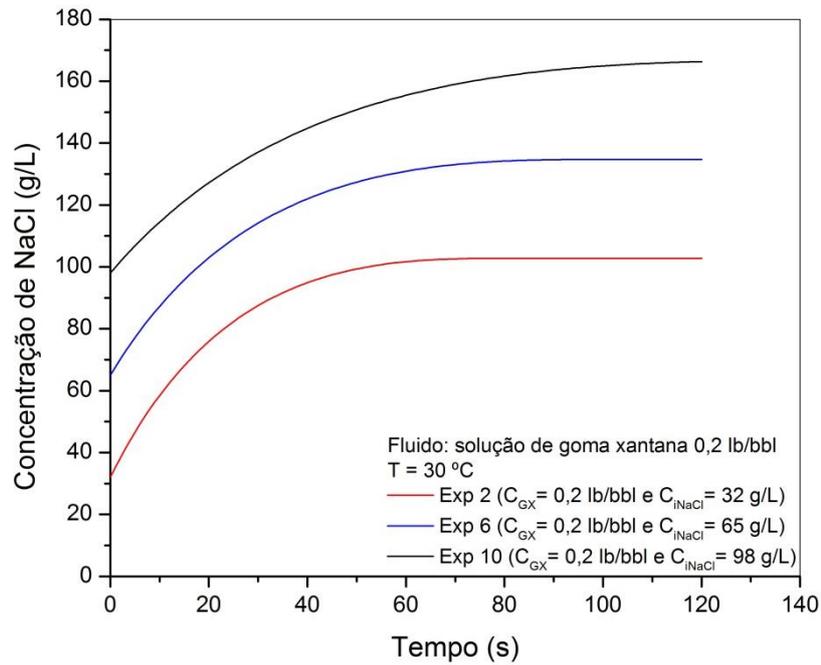


Figura 67. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido.

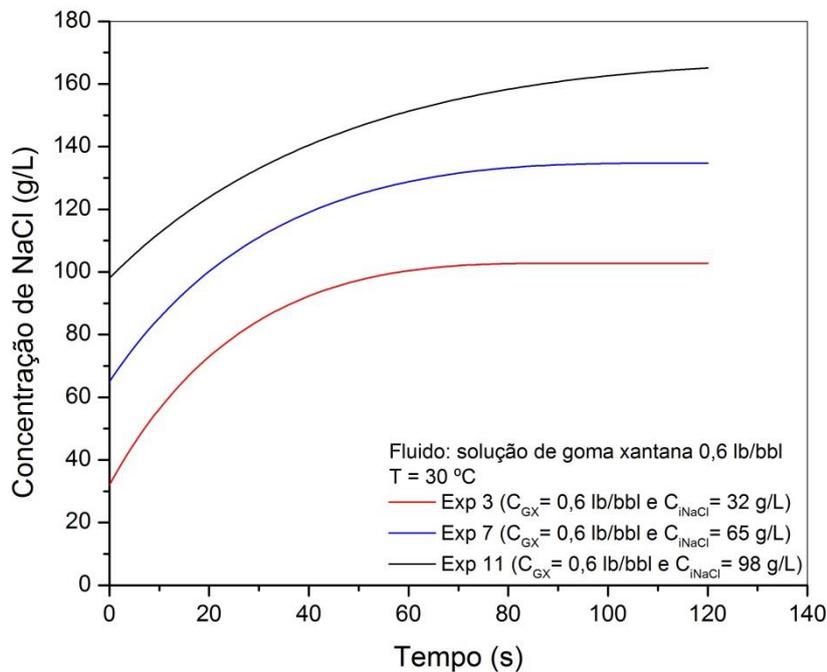


Figura 68. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido.

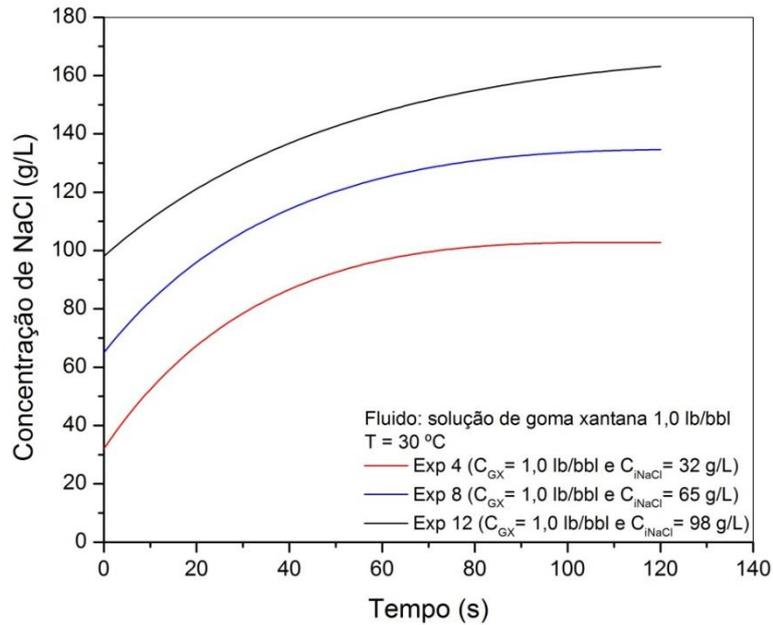


Figura 69. Perfis de concentração em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido.

As Figuras 66 a 69 permitem melhor visualização da diferença entre as tendências de cada curva. Observa-se que a mudança da concentração inicial de sal no fluido faz com que os perfis sejam menos acentuados, pois a cinética se torna mais lenta.

4.6.3 Simulações dos perfis de fração volumétrica de sólidos

As Figuras 70 a 72 mostram as simulações da fração volumétrica de sólidos para os experimentos fixando o valor da concentração inicial de salmoura.

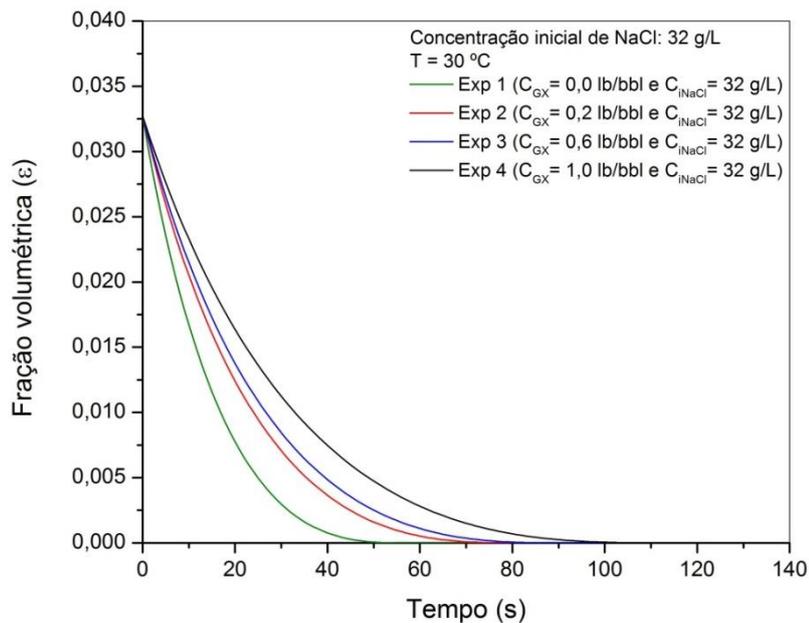


Figura 70. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L.

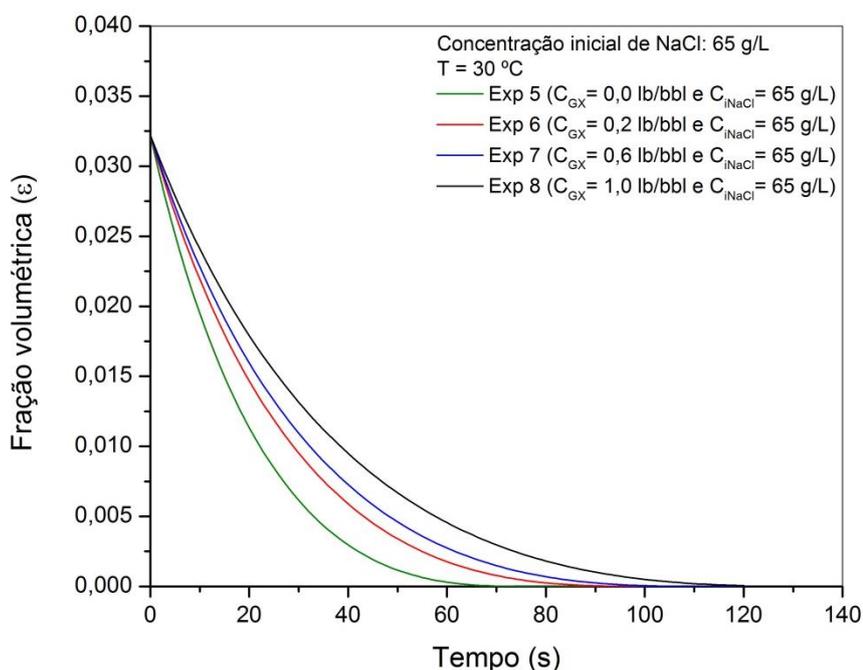


Figura 71. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L.

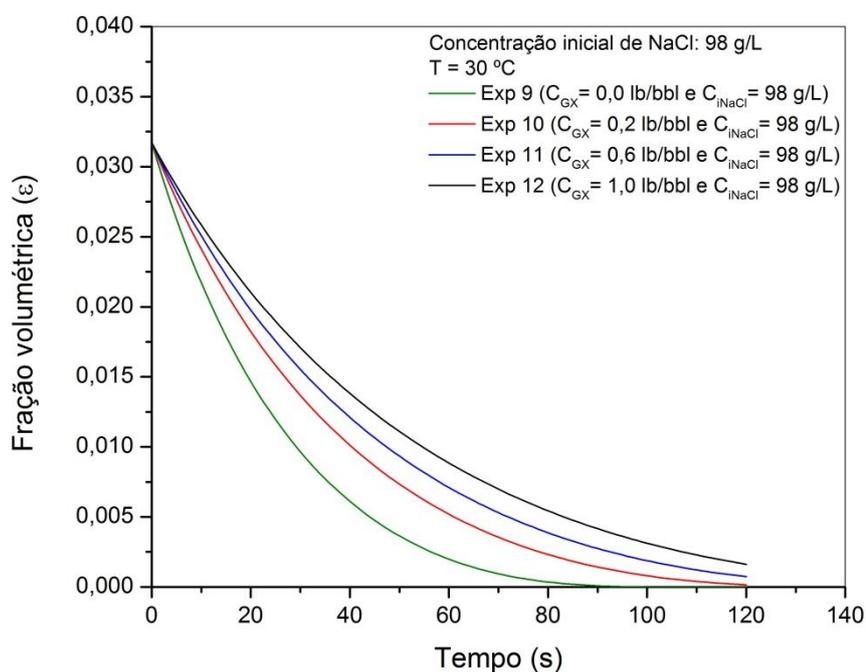


Figura 72. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L.

Nas figuras acima, vemos o comportamento do processo dissolutivo. Observa-se o efeito da concentração de goma xantana no processo, ao fixarmos a concentração inicial de cloreto de sódio, as curvas referentes à água decrescem mais abruptamente, seguidas das de goma xantana. As Figuras 73 a 76 mostram as simulações para os

experimentos fixando o valor da concentração de goma xantana no fluido. E a Figura 77 mostra todas as curvas simuladas agrupadas para visualização das diferentes situações.

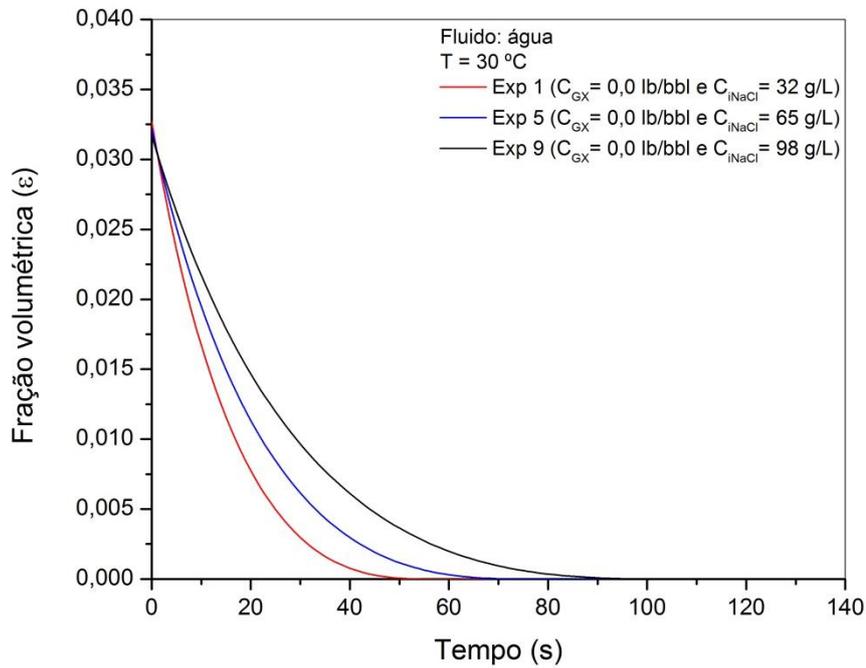


Figura 73. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com água como fluido.

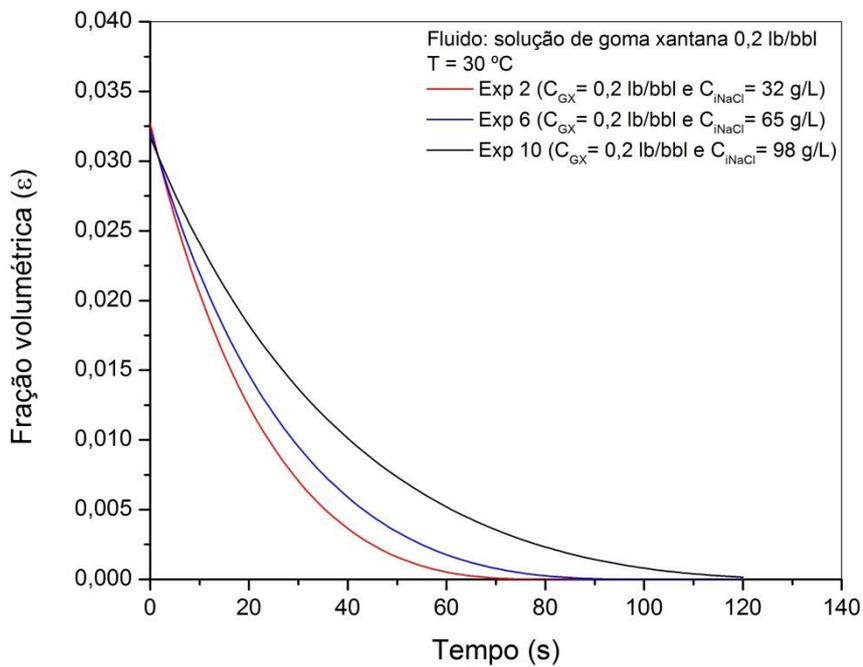


Figura 74. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido.

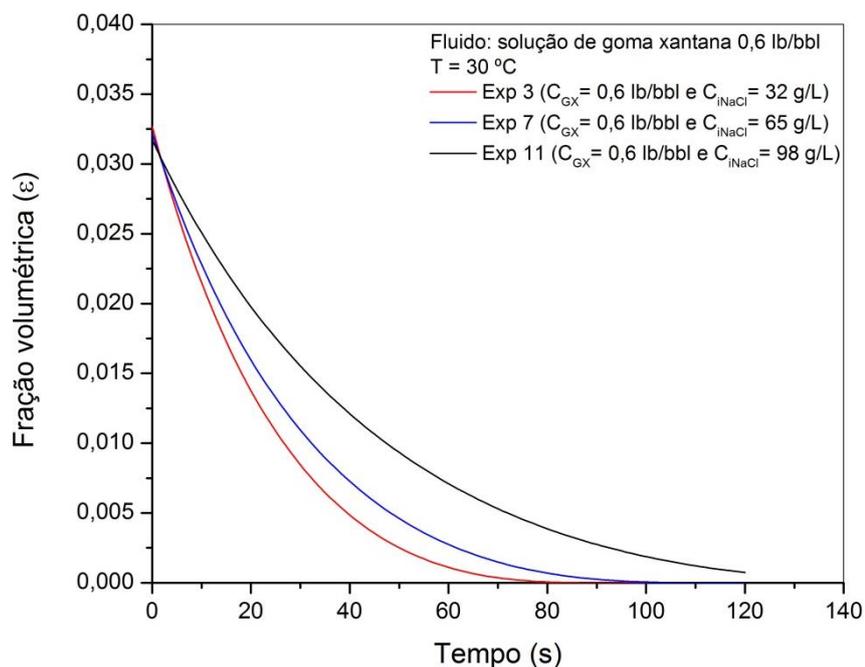


Figura 75. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido.

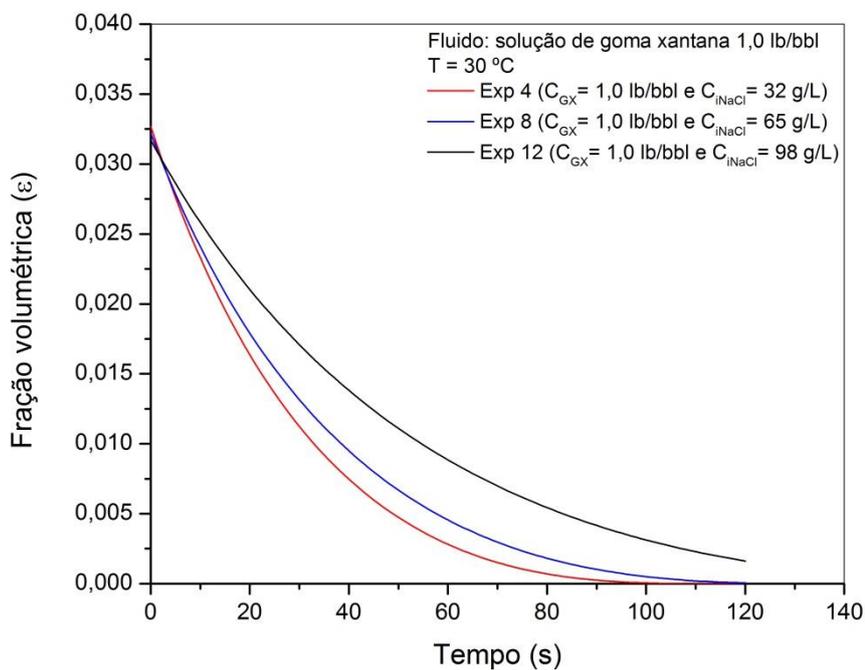


Figura 76. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido.

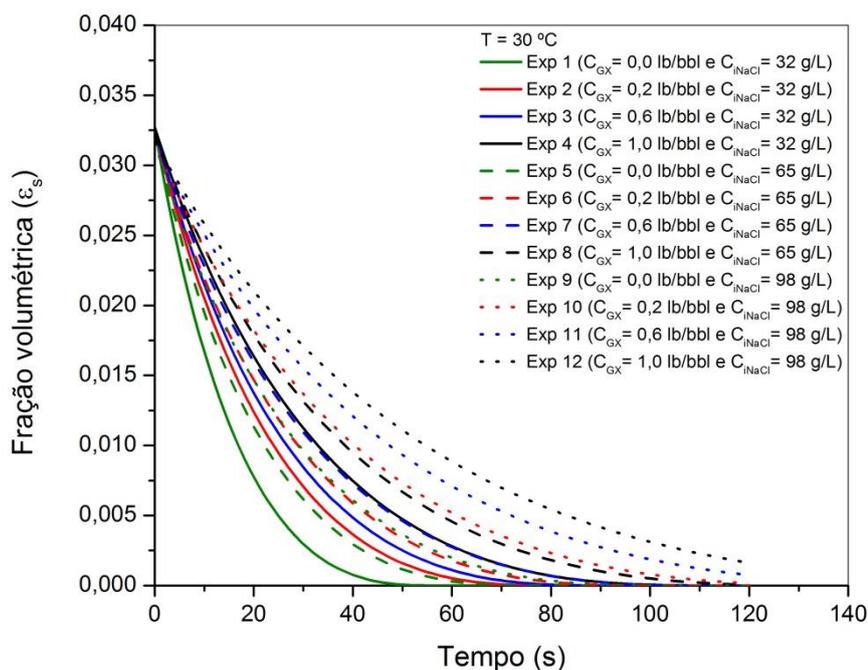


Figura 77. Perfis de fração volumétrica de sólidos em função do tempo simulados para todos os experimentos de cinética realizados.

Apesar de não existirem dados experimentais para comparação, uma vez que os ajustes do modelo apresentaram grau de confiança elevado, as demais simulações podem ser consideradas igualmente precisas. O mesmo acontece ao fixar a concentração de goma xantana no fluido, concentrações iniciais de salmoura mais baixas implicam em decréscimos mais rápidos da fração volumétrica. Em alguns casos, observamos que ao fim do experimento, a fração volumétrica não foi totalmente zerada, o que indica que a dissolução não ocorreu completamente, como por exemplo nos casos envolvendo goma xantana com concentração inicial 98 g/L. Além disso, verificamos novamente a competição entre os efeitos concomitantes sobre o processo de dissolução. É possível visualizar que em algumas situações, uma concentração de goma xantana mais alta provoca um decréscimo mais rápido na fração volumétrica do que uma concentração inicial de cloreto de sódio maior, como por exemplo na comparação entre a linha azul cheia (0,6/32) e a linha verde pontilhada (água/98). Logo, nesse caso o efeito do gradiente de concentração é mais efetivo que o efeito da concentração de goma xantana. O inverso também ocorre, como na comparação entre a linha verde tracejada (água/65) e a linha preta cheia (1,0/32). Nesse caso, mesmo com uma concentração inicial de salmoura maior, a concentração de goma xantana mais alta fez com que o decréscimo fosse menos acentuado, indicando uma cinética mais lenta.

4.6.4 Simulações dos perfis do diâmetro médio das partículas

As curvas simuladas para a variação do diâmetro médio das partículas durante os experimentos serão apresentadas. As simulações foram feitas utilizando a Equação (38). As Figuras 78 a 80 mostram as simulações para os experimentos fixando o valor da concentração inicial de salmoura.

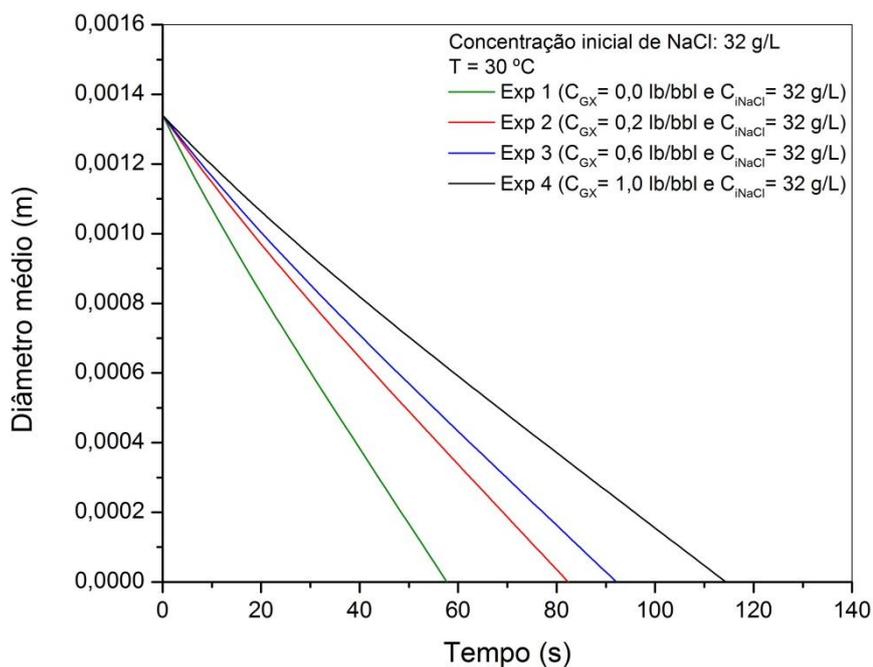


Figura 78. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L.

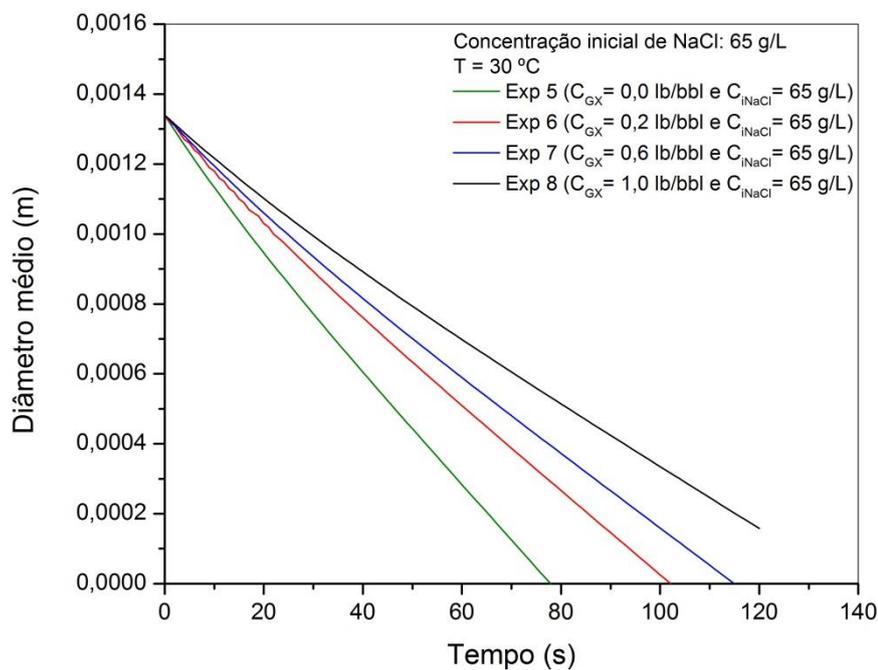


Figura 79. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L.

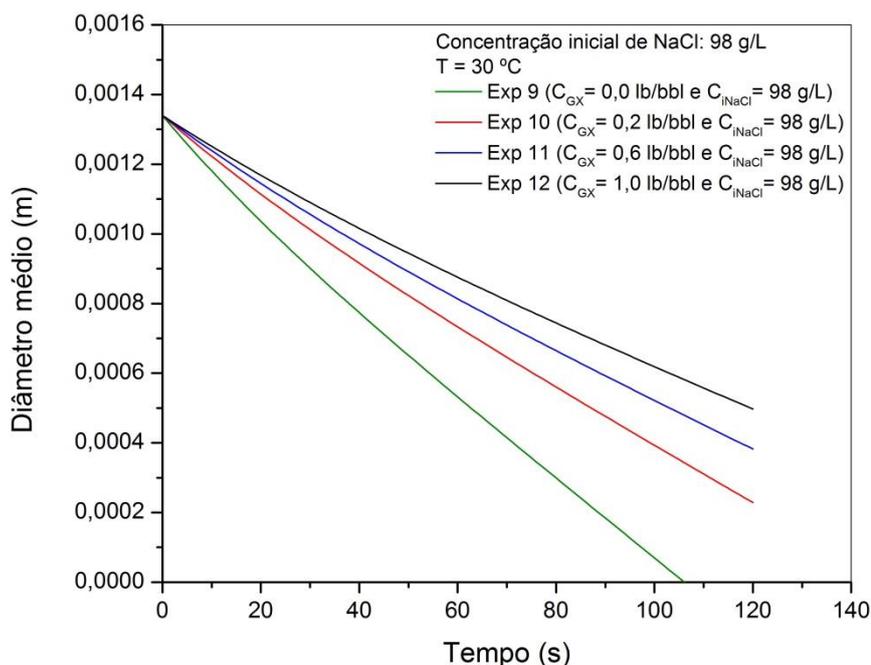


Figura 80. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L.

As simulações para o diâmetro médio também mostra os efeitos estudados sobre a cinética. Com o aumento da concentração de goma xantana e a diminuição da cinética de dissolução, temos um declínio menos acentuado no diâmetro médio das partículas. As Figuras 81 a 84 mostram as simulações para os experimentos fixando o valor da concentração de goma xantana no fluido e a Figura 85 mostra todas as curvas simuladas agrupadas para visualização das diferentes situações.

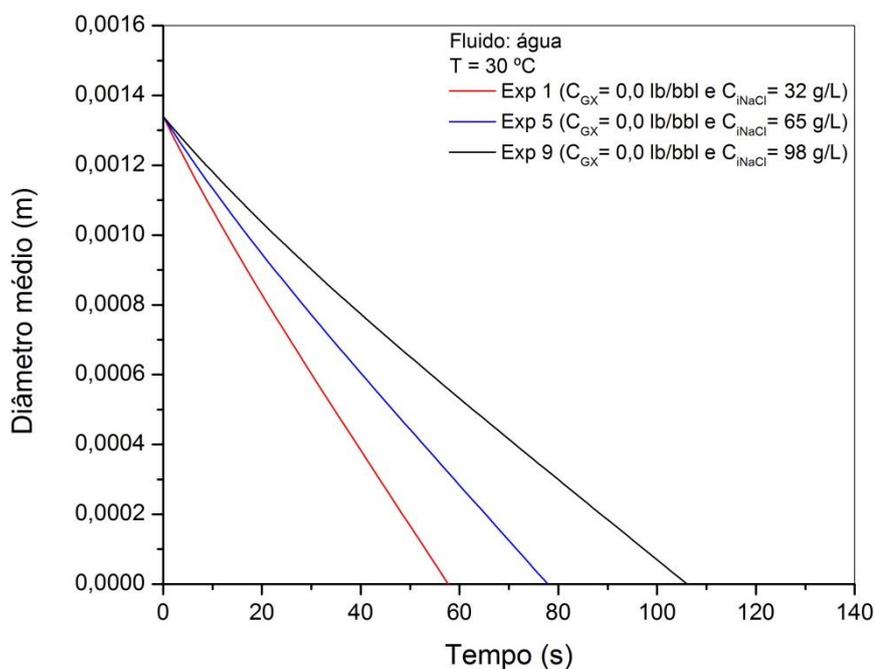


Figura 81. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com água como fluido.

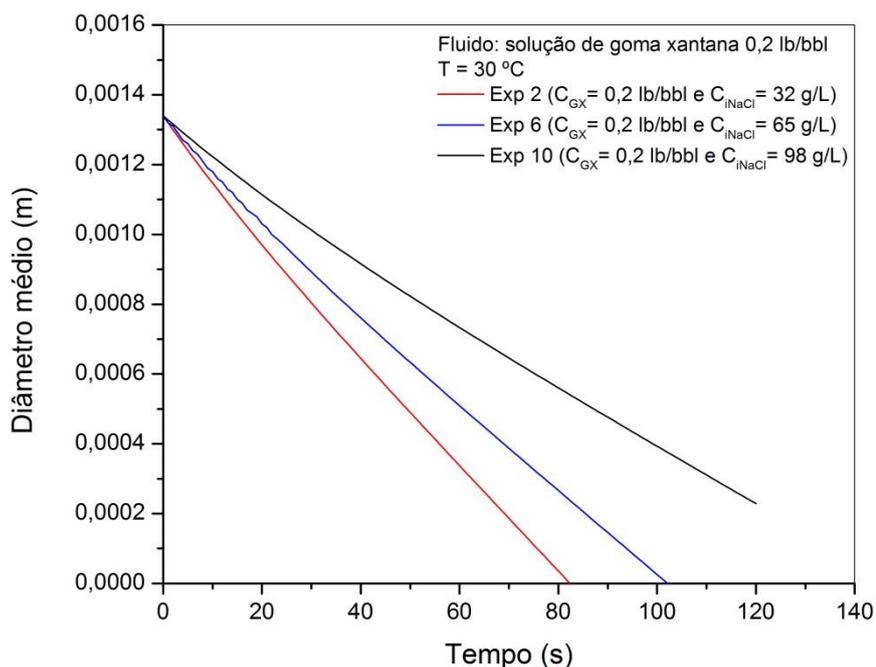


Figura 82. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido.

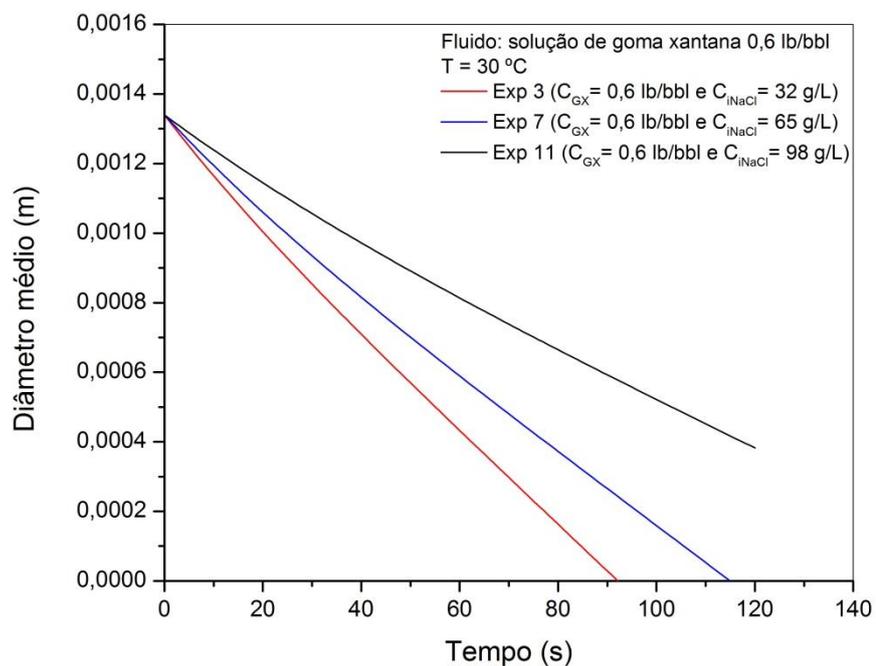


Figura 83. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido.

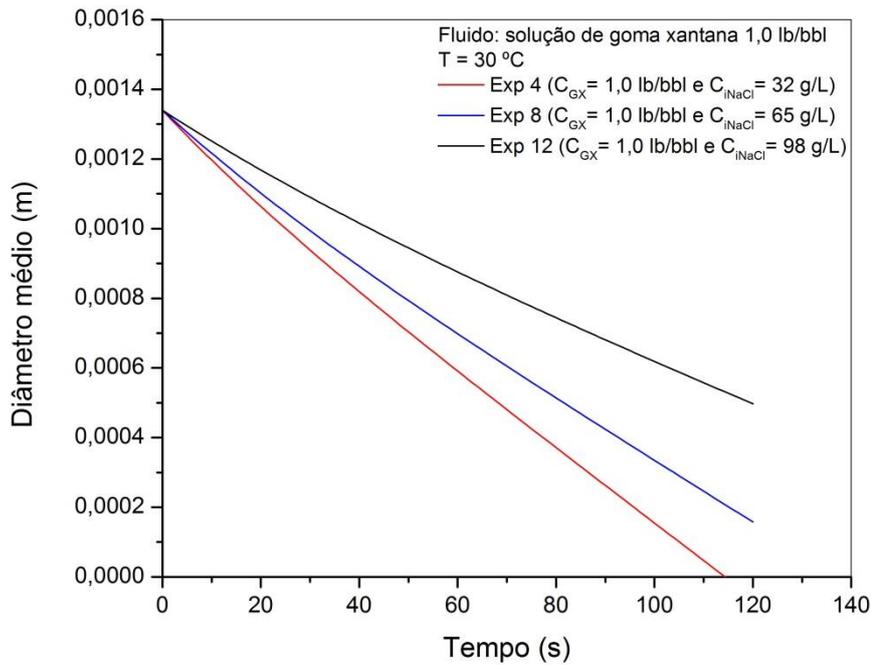


Figura 84. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido.

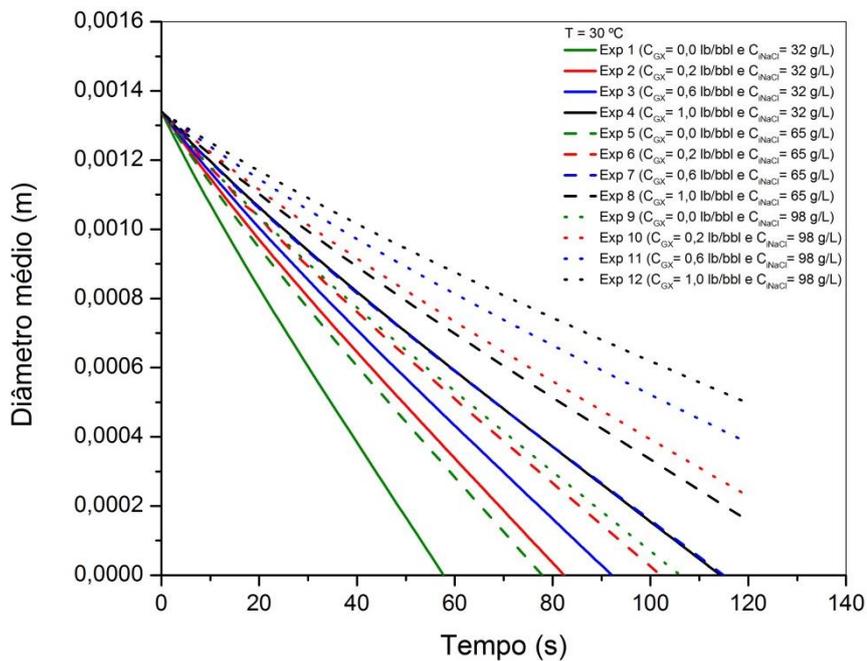


Figura 85. Perfis de diâmetro médio de partículas em função do tempo simulados para todos os experimentos de cinética realizados.

Quanto ao efeito da concentração inicial de cloreto de sódio o mesmo é observado. De acordo com a Figura 85, além dos três casos citados anteriormente, a dissolução completa também não ocorre para o caso do fluido com concentração de goma xantana 1,0 lb/bbl e concentração inicial de cloreto de sódio 65 g/L. Indicando que as partículas com maior diâmetro inicial ainda estavam em suspensão.

4.6.5 Simulações dos perfis de área interfacial de transferência de massa

As últimas simulações feitas foram para os perfis de área interfacial de transferência de massa. As simulações foram feitas utilizando a Equação (39). Logo, as simulações dos perfis de fração volumétrica de sólidos e do diâmetro médio das partículas foram utilizadas para a construção das curvas.

As Figuras 86 a 88 mostram as simulações para os experimentos fixando o valor da concentração inicial de salmoura.

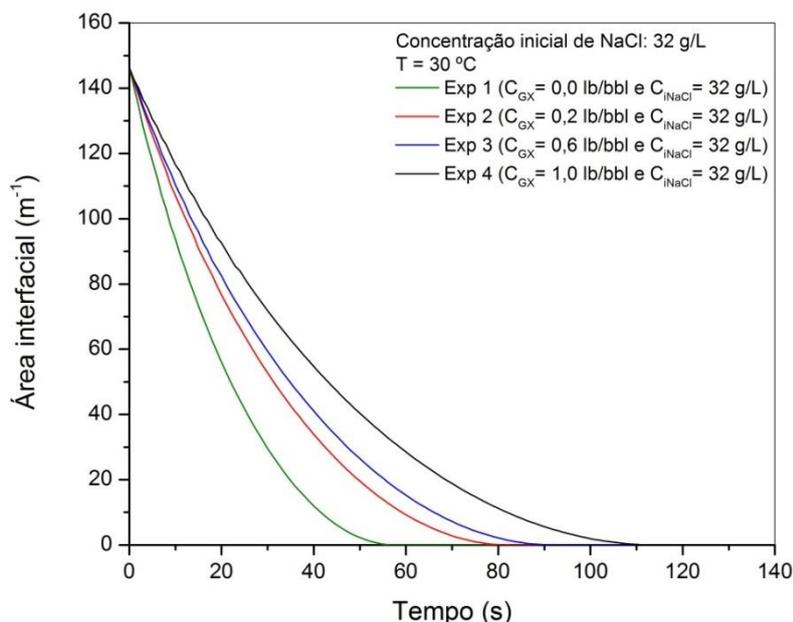


Figura 86. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L.

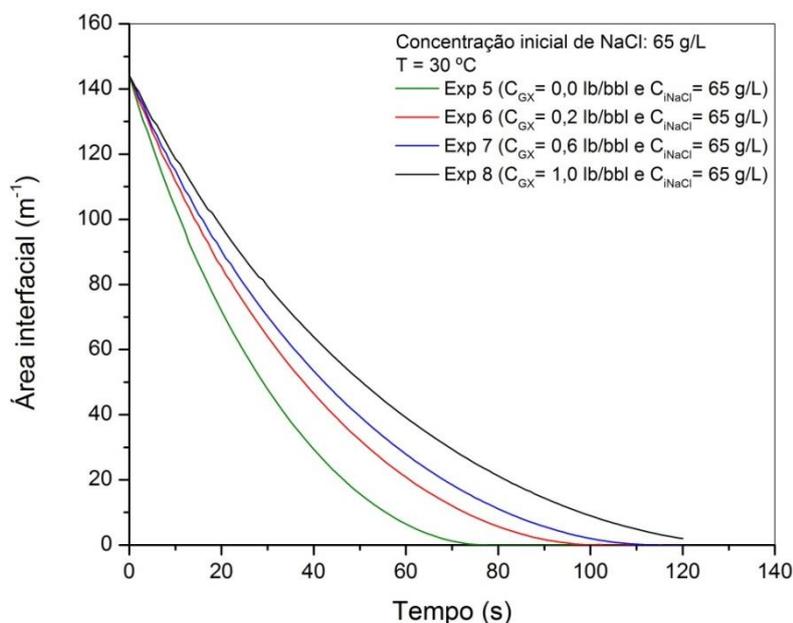


Figura 87. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L.

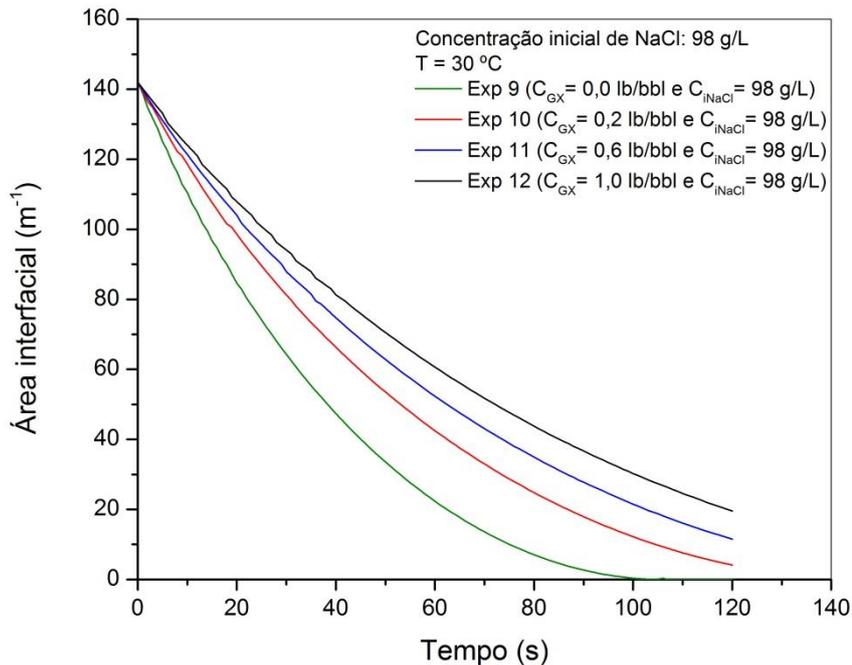


Figura 88. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L.

As Figuras 89 a 92 mostram as simulações para os experimentos fixando o valor da concentração de goma xantana no fluido e a Figura 93 mostra todas as curvas simuladas agrupadas para visualização das diferentes situações.

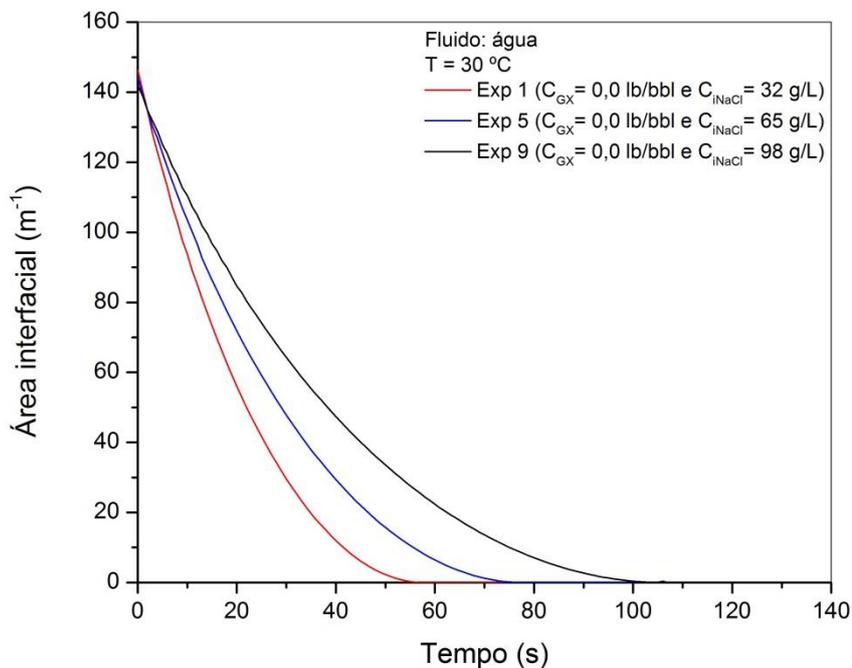


Figura 89. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com água como fluido.

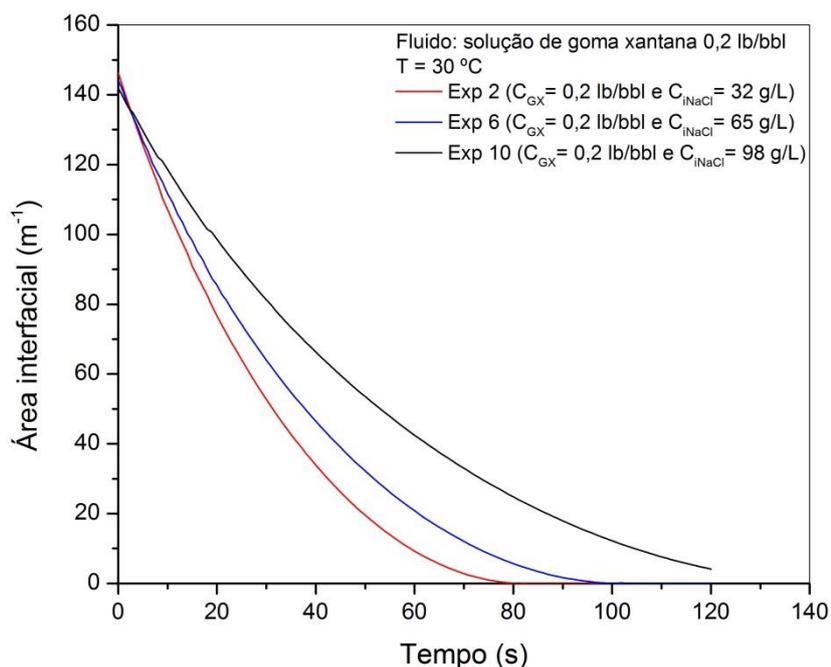


Figura 90. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido.

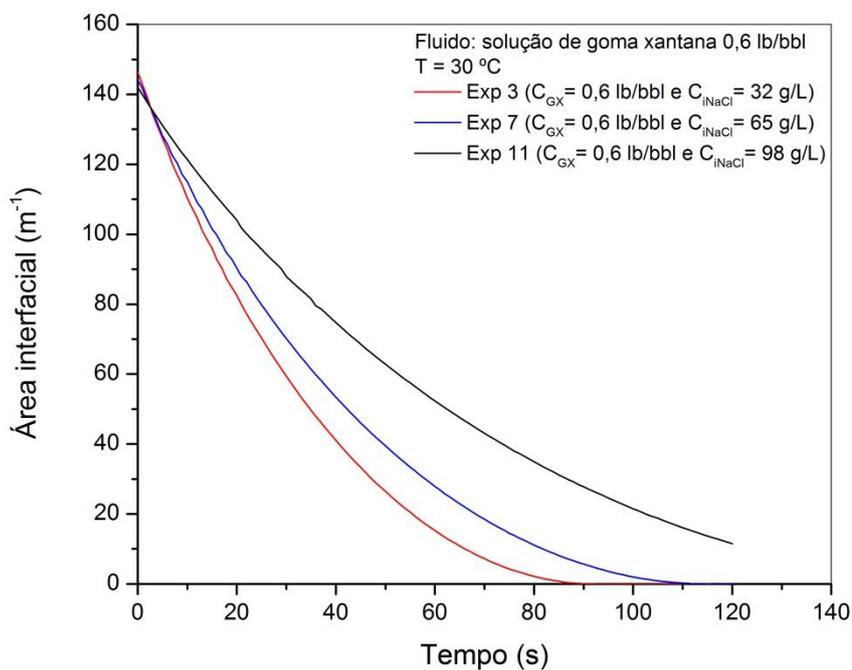


Figura 91. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido.

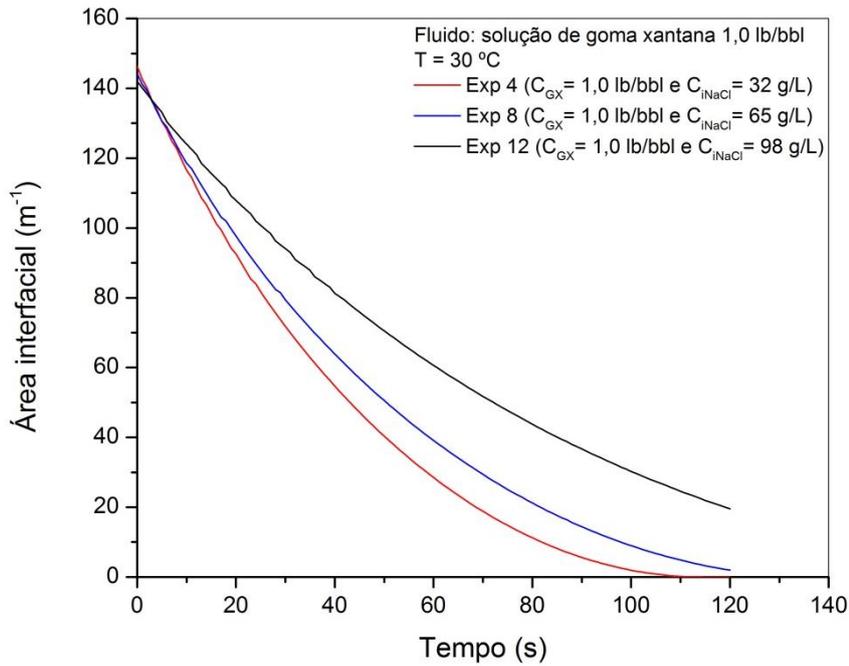


Figura 92. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido.

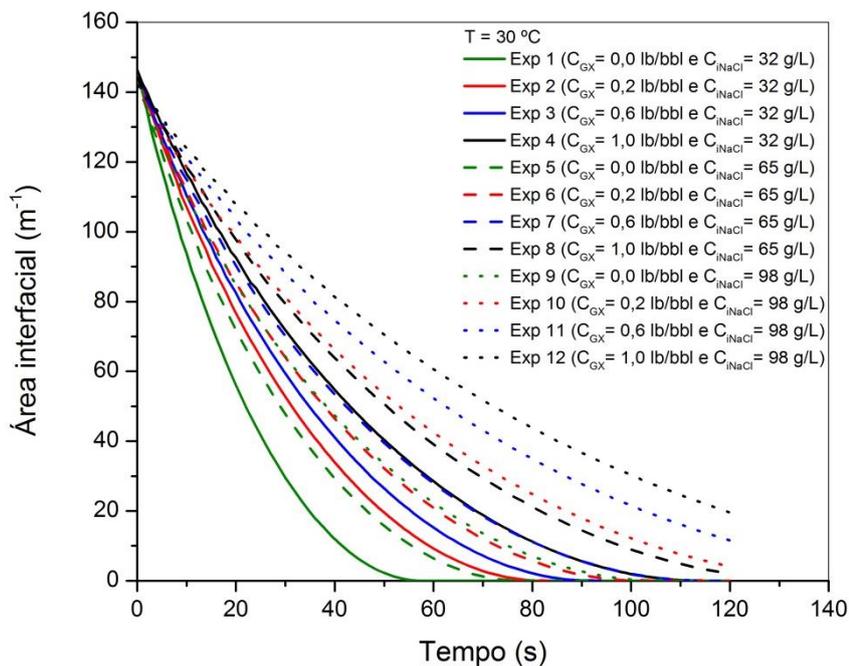


Figura 93. Perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para todos os experimentos de cinética realizados.

Analisando as figuras, observa-se que a área interfacial de transferência de massa possui o mesmo comportamento gráfico que a fração volumétrica de sólidos. De fato, retornando à Equação (39), verifica-se que ambas as variáveis são diretamente proporcionais. Além disso, a variação do diâmetro médio das partículas aparenta possuir comportamento linear, apesar de ser perceptível uma leve curvatura nos perfis.

4.6.6 Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa: diâmetro médio constante e variável

Como foi proposta uma equação que aborda a variação do diâmetro médio das partículas em função do tempo, nesta seção serão apresentadas, graficamente, comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa simulados em duas situações: considerando o diâmetro médio das partículas variável, como proposto neste trabalho, e considerando o diâmetro médio das partículas constante, como foi feito nos trabalhos de Patrão (2012) e Martins (2014). Para o segundo caso, as simulações para a área interfacial de transferência de massa foram refeitas considerando o diâmetro médio das partículas constante e igual ao diâmetro médio de Sauter inicial. Os resultados obtidos para essas novas simulações foram comparados com os resultados apresentados nas Figuras 86 a 92. Tais comparações estão apresentadas nas Figuras 94 a 100.

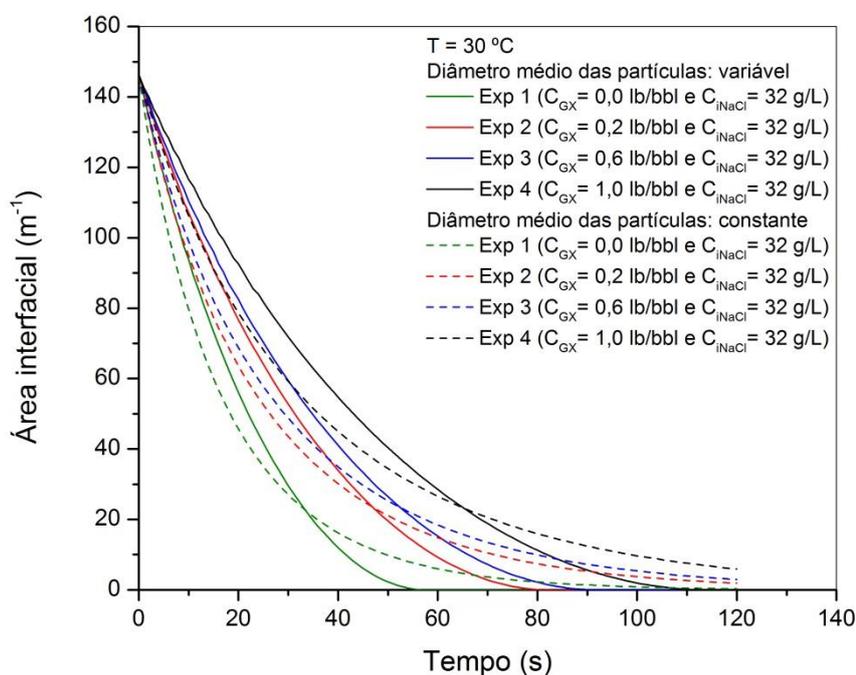


Figura 94. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 32 g/L: diâmetro médio constante *versus* variável.

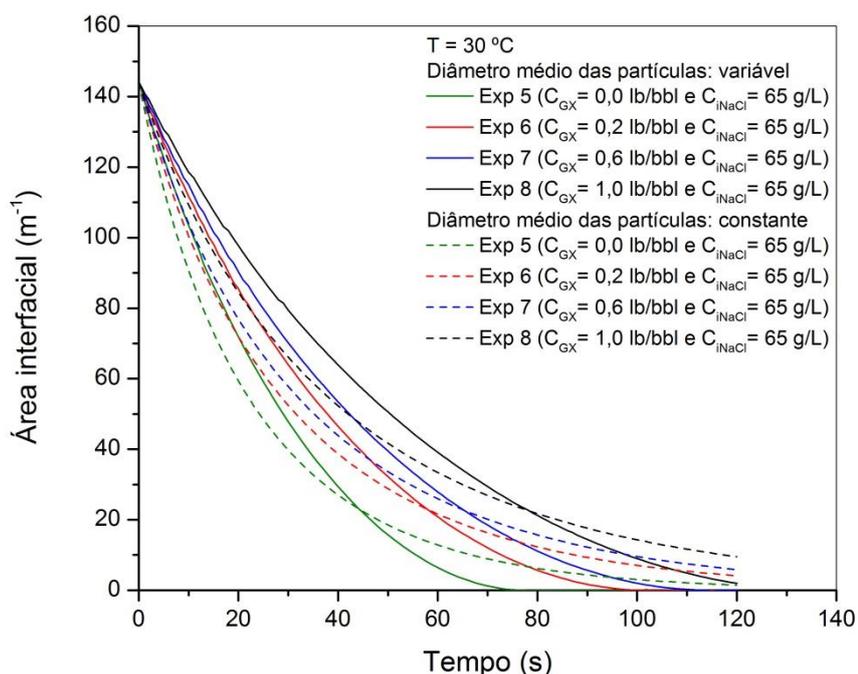


Figura 95. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 65 g/L: diâmetro médio constante *versus* variável.

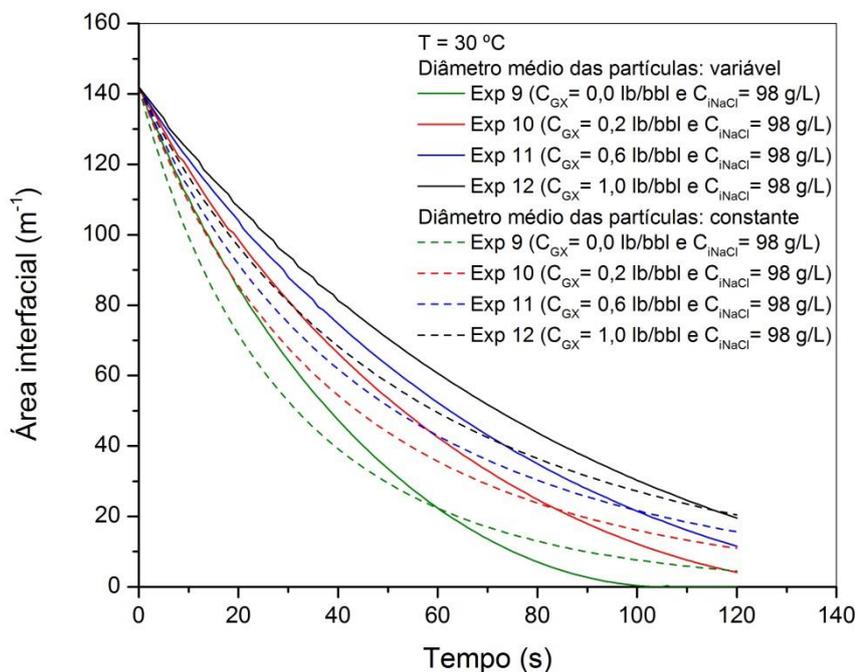


Figura 96. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados na concentração inicial de cloreto de sódio de 98 g/L: diâmetro médio constante *versus* variável.

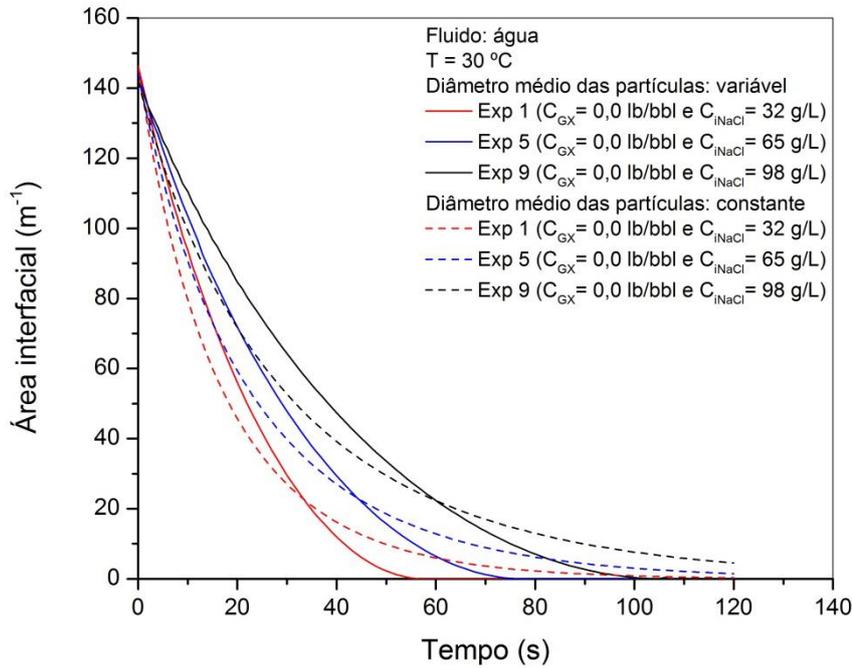


Figura 97. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com água como fluido: diâmetro médio constante *versus* variável.

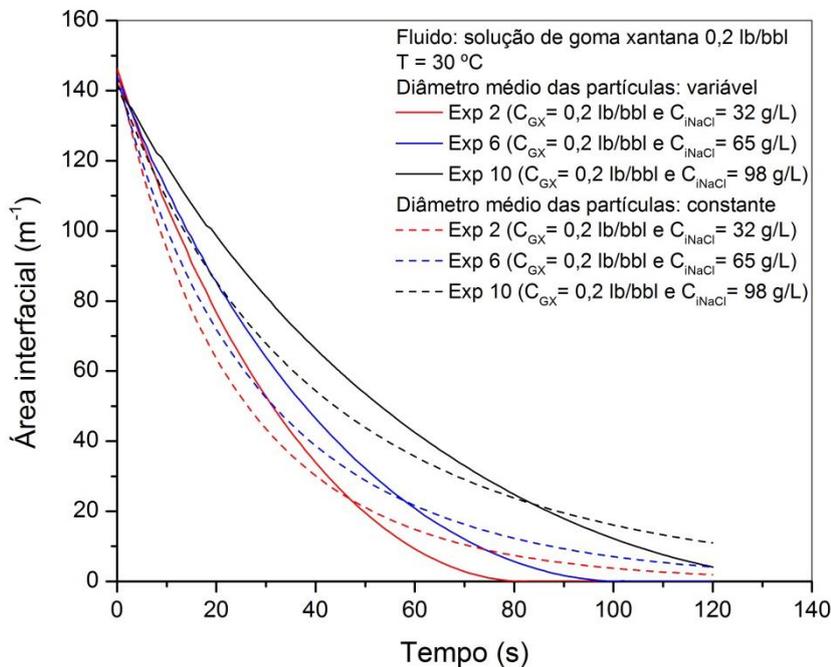


Figura 98. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,2 lb/bbl como fluido: diâmetro médio constante *versus* variável.

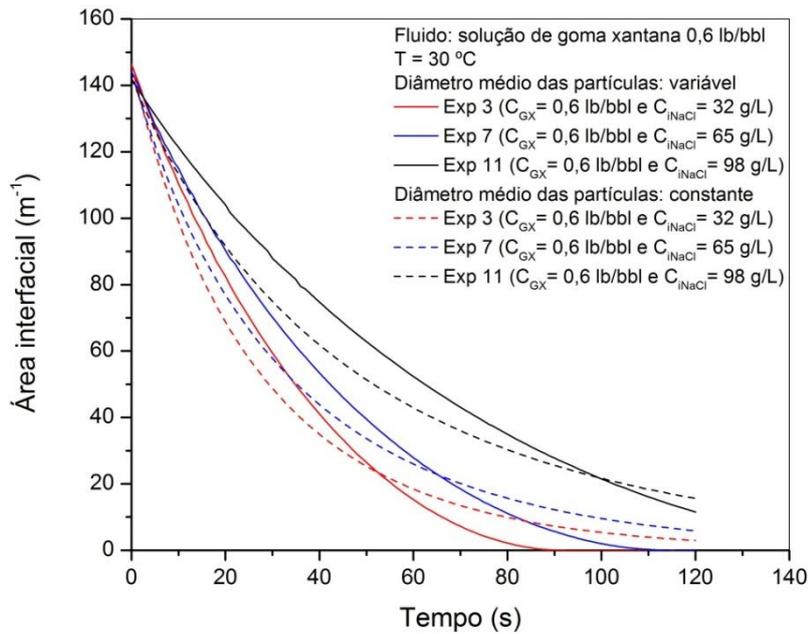


Figura 99. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 0,6 lb/bbl como fluido: diâmetro médio constante *versus* variável.

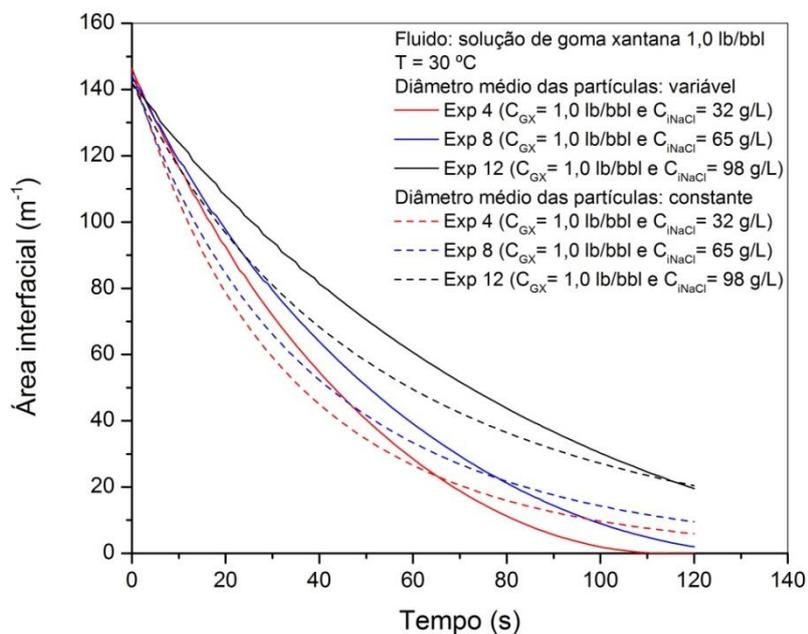


Figura 100. Comparações entre os perfis de área interfacial de transferência de massa em função do tempo simulados para os experimentos de cinética realizados com solução de goma xantana 1,0 lb/bbl como fluido: diâmetro médio constante *versus* variável.

Analisando as figuras, observa-se que, de fato, considerar o diâmetro médio das partículas constante durante um processo dissolutivo, apesar de simplificar os cálculos, afasta o resultado da realidade, pois interfere nos resultados. Os perfis de área interfacial não possuem o mesmo comportamento para as duas hipóteses abordadas. Sendo assim, é preciso substituir o termo do diâmetro médio de Sauter na Equação (26) pela variação do diâmetro médio das partículas, nesse caso, com o tempo. Essa mudança faz com que se obtenha uma maior qualidade dos resultados.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos durante o trabalho, algumas considerações finais podem ser ponderadas.

Quanto aos estudos reológicos:

- O efeito da adição de partículas de cloreto de sódio no fluido não-Newtoniano estudado provocou o aumento da viscosidade aparente da solução nas condições experimentais utilizadas. O comportamento reológico obtido confirmou resultados da literatura.
- O efeito do aumento da concentração de partículas salinas suspensas no fluido saturado causou aumento da viscosidade aparente da suspensão formada. Observou-se que a relação entre a concentração das partículas suspensas e a viscosidade aparente é diretamente proporcional. As curvas geradas estão de acordo com a literatura.
- No estudo do efeito do tamanho das partículas suspensas foram encontrados resultados que apresentaram uma tendência a reduzir a viscosidade da suspensão com o aumento do tamanho das partículas. Registros na literatura confirmam o comportamento encontrado.
- Foi utilizada a equação empírica de Einstein para a simulação de dados reológicos de fluidos não-Newtonianos em diferentes condições operacionais. Os resultados mostraram que o modelo empírico prevê o comportamento reológico das suspensões.

Quanto ao estudo da cinética de dissolução:

- Foram abordados dois efeitos: concentração de goma xantana no fluido e concentração inicial de cloreto de sódio no fluido. Verificou-se que ocorre competição entre os mesmos e que ambos afetam diretamente a cinética dissolutiva.
- O efeito do viscosificante na cinética foi estudado e mostrou que a presença de goma xantana no fluido retarda a cinética de dissolução. Quanto maior a concentração de goma xantana adicionada, mais lenta é a cinética de dissolução.
- O efeito do gradiente de concentração também foi abordado e apresentou relação direta com a cinética. Ao aumentar a concentração inicial de sal no fluido, o gradiente de concentração diminui, diminuindo também a cinética dissolutiva.

Quanto à estimação de parâmetro e simulações:

- Foi possível estimar o coeficiente convectivo de transferência de massa utilizando a modelagem fenomenológica abordada para os casos estudados.
- Os parâmetros estimados forneceram ajustes com alto grau de confiabilidade.
- As estimações mostraram que a concentração de goma xantana no fluido e a concentração inicial de cloreto de sódio no fluido influenciam no coeficiente de transferência de massa.
- Foram geradas simulações para as demais variáveis do processo. Os perfis simulados apresentaram concordância com os efeitos estudados.
- Foram estimados valores para o coeficiente convectivo de transferência de massa para fluidos contendo goma xantana. Dados na literatura para comparação

não são encontrados. Os resultados obtidos apresentaram coerência fenomenológica.

- Foi proposta uma equação que representa a variação do diâmetro médio das partículas em função do tempo durante o processo de dissolução. Os resultados se mostraram satisfatórios e foi comprovado através de simulações que considerar o diâmetro médio das partículas variável melhora a qualidade dos resultados.

CAPÍTULO VI

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos que sigam essa linha de pesquisa e contribuam com os estudos são:

- Realizar testes reológicos com mais faixas granulométricas para melhor comparação entre os resultados de reologia. Restringir mais as faixas granulométricas pode facilitar o estudo.
- Realizar testes reológicos variando a concentração de partículas suspensas com mais de uma faixa granulométrica em suspensão.
- Utilizar outros tipos de sais na dissolução em fluidos não-Newtonianos, para verificar os efeitos da força iônica na dissolução. Investigar se a interação entre a molécula de goma xantana varia com a mudança do tipo de sal.
- Realizar novos experimentos em tanques de mistura, utilizando um agitador mecânico de maior potência, para que fosse possível determinar os valores do coeficiente convectivo de transferência de massa em outras condições experimentais.
- Realizar novos experimentos utilizando concentrações iniciais de sal mais altas e verificar os efeitos.
- Utilizar outros agentes viscosificantes no fluido, poliméricos ou não. Sugiro CMC ou bentonita. E comparar os resultados para a cinética para diferentes viscosificantes.
- Coletar mais dados experimentais no início dos experimentos de cinética para aumentar a precisão da estimativa.
- Variar a temperatura dos experimentos de cinética e verificar os efeitos no valor do coeficiente de transferência de massa.
- Desenvolver uma metodologia para determinar o diâmetro médio das partículas ao longo do experimento, para que existam dados experimentais para comparação com os perfis simulados.

CAPÍTULO VII

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSEL'RUD, G. A.; BOIKO, A. E.; KASHCHEEV, A. E. Kinetics of the solution of mineral salts suspended in a liquid flow. UDC 532.73-3. SPE (Society of Petroleum Engineers), 1992.

ALKATTAN, M.; OELKERS E. H.; DANDURAND J. L.; SCHOTT J. Experimental studies of halite dissolution kinetics. *Chemical Geology*. Elsevier, 137, p. 201-219, 1997.

ALTMAN, D. G; BLAND, J. M. Absence of evidence is not evidence of absence. *British Medical Journal*, 311:485, 1995.

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

ANDERSON, T. F.; ABRAMS, D. S.; GRENS II, E. A., 1978. Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamic models. *AIChE J.* 24 (1), 20-29.

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. O Gás Natural Liquefeito no Brasil: Experiência da ANP na implantação dos projetos de importação de GNL. *Séries Temáticas ANP*, Nº 4, 2010.

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

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

BECKER, A.; KATZEN, F.; PUHLER, A.; IELPI, L. Xanthan gum biosynthesis and application: a biochemical/genetic perspective. *Appl Microbiol Biotechnol*, n. 50, p. 145-152, 1998.

BELTRÃO, R. L. C.; SOMBRA, C. L.; LAGE, A. C. V. M.; FAGUNDES NETTO, J. R.; HENRIQUES, C. C. D. Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster, Santos Basin, Brazil. *In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, OTC 19880*, Houston, USA, 4-7, p. 4-7, Maio, 2009.

BERNER, R. A.; MORSE, J. W. Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water IV: Theory of calcite dissolution. *American Journal of Science*, v. 174, p. 108-134, 1974.

BEZEMER, L.; UBBINK, J.; DE KOOKER, J.; KUIL, M.; LEYTE, J. On the conformational transitions of native xanthan. *Macromolecules*, n. 26, p. 6436–6446, 1993.

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

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

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

CALCADA, L. A.; MARTINS, L. A. A.; SCHEID, C. M.; MAGALHÃES, S. C.; MARTINS, A. L. Mathematical model of dissolution of particles of NaCl in well drilling: Determination of mass transfer convective coefficient. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 126, 97–104 p, 2015.

CHAPMAN, R. E. *Petroleum Geology*. Elsevier Science Publishers B.V., 1983.

CHILINGARIAN, G. V.; VORABUTR, P. *Drilling and Drilling Fluids*. Netherlands, Elsevier Scientific Publishing Company, 1983.

CP Kelco. *Xanthan Book*. 8th Edition. 2007.

CREMASCO, M. A. *Fundamentos de transferência de massa*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1998.

CUVELIER, G.; LAUNAY, B. Concentration regimes in xanthan gum solutions deduced from flow and viscoelastic properties. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 6, n. 5, p. 321-333, 1986.

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

DEOSARKAR, M. P.; SATHE, V. S. Predicting effective viscosity of magnetite ore slurries by using artificial neural network. *Powder Technology*, v. 219, p. 264-270, March, 2012.

DINTZIS, F. R.; BABCOCK, G. E.; TOBIN, R. Studies on dilute solutions and dispersion of the polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. NRRL B-1459, *Carbohydr. Res.* 13, p. 257–267, 1970.

DURIE, R. W; JESSEN, F. W. Mechanism of the Dissolution of Salt in the Formation of Underground Salt Cavities, *SPE 678*, *soc. Pet. Eng. J.*, v.4, issue 2, p. 183-190, 1964.

ECONOMIDES, M. J.; WATTERS, L. T. & DUNN-NORMAN, S. *Petroleum Well Construction*. England, John Wiley & Sons, 1997.

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

FERREIRA, F. M. J.; OLHERO, M. S. Influence of Particle Size Distribution on Rheology and Particle Packing of Silica-Based Suspensions. Powder Technology, v. 139, 2004.

FINNERAN, D. W.; MORSE J. W. Calcite dissolution kinetics in saline waters. Elsevier, Chemical Geology, v. 268, issue 1-2, p. 137-146, 2009.

FORMIGLI, J. M.; PINTO, A. C. C.; ALMEIDA, A. S. Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development: The Way Ahead. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, OTC 19.953. Houston, Texas, Maio, 2009.

GANDELMAN, R. A.; TEIXEIRA, G. T.; WALDMANN, A. T. de A.; ARAGÃO, A. F. L.; REZENDE, M. S.; KERN, E.; JUNIOR, C. M. & MARTINS, A. L. Desenvolvimento de ferramenta computacional interpretadora de dados de PWD (Pressure While Drilling) em tempo real. Boletim técnico da Produção de Petróleo, Rio de Janeiro - volume 3, nº 2, 2011. P. 351-367.

GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASAS, J. A.; GÓMEZ, E. Xanthan gum: production, recovery and properties. Biotechnology Advances, n. 18, p. 549-579, 2000.

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

HALLIBURTON. Pré-sal. Disponível em < <http://www.halliburton.com/en-US/ps/solutions/deepwater/deepwater-assets/brazil/pre-salt/default.page>>. Acessado em: 21 dez. 2015.

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

HIBBELER, R. C. Resistência dos materiais. 7ª Edição. Editora Pearson, 2010.

JANSSON, P. E.; KENNE, L.; LINDBERG, B. Structure of the extracellular polysaccharide from xanthomonas campestris. Carbohydr. Res. 45, p. 275–282, 1975.

LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 90th Edition, 2010.

MACHADO, J. C. V. Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria de Petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda. PETROBRAS, 2002.

MAGALHÃES, S. C.; FONSECA, T. F.; DEMAUIR, M.; PINTO, J. C.; CALÇADA, L. A.; SCHEID, C. M. Determinação do Coeficiente de Transferência de Massa do Cloreto de Sódio em Água em Sistemas Agitados. ENEMP, 2011.

MAGALHÃES, S. C.; CALÇADA, L. A.; SCHEID, C. M.; PINTO, J. C. Determinação do Coeficiente de Transferência de Massa do Cloreto de Sódio em Água em Sistemas Agitados. ENGEVISTA, v. 16, n. 3, p. 330-345, Setembro, 2014.

MARTINS, L. A. A. Modelagem e Determinação do Coeficiente Convectivo de Transferência de Massa de Partículas de NaCl no escoamento de Salmoura. Dissertação de Mestrado. Instituto de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Seropédica, 2014.

MASSARANI, G. Fluidodinâmica em Sistemas Particulados. 2ª Edição, Vol. 1, 2002.

MONTGOMERY, C. T.; SMITH, M. B. Hydraulic Fracturing: History of an enduring technology. NSI Technologies. Journal of Petroleum Technology (JPT Online), Dezembro, 2010. Disponível em <<http://www.ourenergypolicy.org/wp-content/uploads/2013/07/Hydraulic.pdf>>. Acessado em: 21 dez. 2015.

MORAIS, J. M. de. Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore. IPEA: Petrobras, Brasília, 2013.

MORSE, J. W. The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters: An overview. Marine Chemistry, v. 20, p. 91-112, 1986.

MORSE, J. W.; ARVIDSON R. S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. Elsevier, Earth-Science Reviews, v. 58, Issues 1-2, p. 51-84, 2002.

NETO, E. A.; ALONSO, P. S. R.; ROSSETO FILHO, I. J.; SERPA, F. G. Santos Basin - Pre-Salt Cluster Long Term Supply Strategy. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, OTC 20100, Houston, Texas, USA, 4-7 May 2009.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico. Fazendo Arte Editorial, SP, 2000.

OLIVEIRA, J. E.; IDAGAWA, L. S.; NOGUEIRA, E. C. Evaporitos na Bacia de Campos, Aspectos Geológicos e Problemas de Perfuração. PETROBRAS/CENPES-475, 1985.

PATRÃO, W. C. F. Estudo teórico e experimental da dissolução de partículas de NaCl no escoamento em salmoura. Dissertação de Mestrado. Instituto de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Seropédica, 2012.

PEREIRA, F. A. R. Escoamento laminar de líquidos não-Newtonianos em seções anulares: estudos de CFD e abordagem experimental. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

PESCE, C. Entrevista para Revista Pesquisa Fapesp. Revista Pesquisa Fapesp, n. 152, Outubro, 2008. Disponível em <<http://www.protec.org.br/noticias/pagina/1993>>. Acessado em: 23 dez. 2015.

PETROBRAS. Pré-sal. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acessado em: 08 dez. 2014.

RAO, M. A.; KENNY, J. F. Flow properties of selected food gums. Canadian Institute of Food Science and Technology Journal. v.8, n.3, p. 142-148, 1975.

REED, J. S. Introduction to the Principles of Ceramic Processing. 1st Edition. John Wiley e Sons, New York, 1988.

ROCKS, J. K. Xanthan gum. Food Technology, Chicago, v. 25, n. 5, p. 476-483, 1971.

SCHOWALTER, W. R. Mechanics of Non-Newtonian Fluids. Pergamon Press, 1st Edition, 1978.

SHAUGHNESSY, J.; DAUGHERTY, W.; GRAFF, R.; DURKEE, T. More ultra-deepwater drilling problems. SPE/IADC Drilling Conference, ID: 105792-MS. ISBN 978-1-55563-158-1, 2007.

SILVA, R. A.; OLIVEIRA, T. J. L.; MARTINS, A. L. Previsão de alargamento de poços perfurados em domos salinos com fluido não-saturado. ENAHPE, 2006.

SOMBRA, C. Entrevista para Revista Pesquisa Fapesp. Revista Pesquisa Fapesp, n. 152, Outubro, 2008. Disponível em <<http://www.protec.org.br/noticias/pagina/1993>>. Acessado em: 23 dez. 2015.

SOTOMAYOR, G. Nanotecnologia & Engenharia de poço. Petrobras. Apresentação em PPT, dez. 2011. Disponível em <http://www.mdic.gov.br/arquivos/dwnl_1323696794.pdf>. Acessado em 22 dez. 2015.

STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. Food Polysaccharides and Their Applications. 2th Edition. Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL. 2006.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2^a Edição. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2004.

WYATT, N. B.; GUNTHER, C. M.; LIBERATORE, M. W. Increasing viscosity in entangled polyelectrolyte solutions by the addition of salt. Polymer 52, p. 2437–2444, 2011.

ZHONG, L.; OOSTROM, M.; TRUEX, M. J.; VERMEUL, V. R.; SZECZODY, J. E. Rheological behavior of xanthan gum solution related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation. Journal of Hazardous Materials 244-245, Elsevier, p. 160-170, 2013.

ANEXO A

Tabelas com os Desvios Relativos das Estimações

Tabela 18. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 1.

Experimento 1			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	32,00	32,00	0,00
10	72,67	66,60	8,35
20	84,67	85,99	1,56
30	92,33	96,36	4,36
40	99,33	101,15	1,83
50	100,67	102,67	1,99
60	101,33	102,80	1,45
80	102,00	102,80	0,78
100	102,33	102,80	0,46
120	102,50	102,80	0,29

Tabela 19. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 2.

Experimento 2			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	31,76	32,00	0,76
10	67,76	58,31	13,95
20	77,76	75,72	2,62
30	86,43	87,23	0,93
40	96,23	94,62	1,67
50	99,76	99,10	0,66
60	100,10	101,51	1,41
80	101,25	102,80	1,53
100	101,75	102,80	1,03
120	102,15	102,80	0,64

Tabela 20. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 3.

Experimento 3			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	31,62	32,00	1,20
10	64,79	56,31	13,09
20	73,95	73,01	1,27
30	82,29	84,33	2,48
40	91,29	92,27	1,07
50	96,79	97,20	0,42
60	98,29	100,38	2,13
80	99,52	102,66	3,16
100	100,29	102,80	2,50
120	101,62	102,80	1,16

Tabela 21. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 4.

Experimento 4			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	32,15	32,00	0,47
10	62,15	52,35	15,77
20	69,81	67,35	3,52
30	79,81	78,46	1,69
40	85,15	86,63	1,74
50	89,48	92,55	3,43
60	92,15	96,73	4,97
80	96,81	101,29	4,63
100	98,15	102,69	4,63
120	99,23	102,80	3,60

Tabela 22. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 5.

Experimento 5			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	64,67	65,00	0,51
10	95,33	92,54	2,93
20	109,23	110,18	0,87
30	119,34	121,42	1,74
40	125,19	128,33	2,51
50	128,76	132,23	2,69
60	131,08	134,09	2,30
80	132,32	134,74	1,83
100	133,37	134,74	1,03
120	134,57	134,74	0,13

Tabela 23. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 6.

Experimento 6			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	64,85	65,00	0,23
10	91,42	87,41	4,39
20	104,76	103,09	1,60
30	115,54	114,16	1,19
40	121,43	121,93	0,41
50	125,10	127,27	1,74
60	127,43	130,80	2,65
80	129,62	134,13	3,48
100	131,76	134,74	2,26
120	132,76	134,74	1,49

Tabela 24. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 7.

Experimento 7			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	64,85	65,00	0,23
10	88,92	85,40	3,96
20	102,79	100,21	2,51
30	113,73	111,05	2,36
40	118,62	118,97	0,30
50	123,12	124,7	1,28
60	125,12	128,74	2,89
80	127,95	133,19	4,10
100	129,78	134,61	3,72
120	131,20	134,74	2,69

Tabela 25. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 8.

Experimento 8			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	64,15	65,00	1,33
10	86,81	82,56	4,90
20	99,30	95,96	3,36
30	110,22	106,26	3,59
40	115,23	114,18	0,91
50	119,45	120,27	0,69
60	122,23	124,88	2,17
80	125,89	130,81	3,91
100	127,64	133,66	4,72
120	129,31	134,63	4,11

Tabela 26. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 9.

Experimento 9			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	97,67	98,00	0,34
10	123,33	119,65	2,99
20	137,33	134,91	1,76
30	145,67	145,67	0,00
40	153,33	153,33	0,00
50	157,00	158,8	1,15
60	159,33	162,39	1,92
80	163,20	165,92	1,67
100	163,35	166,67	2,03
120	163,55	166,68	1,91

Tabela 27. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 10.

Experimento 10			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	98,10	98,00	0,10
10	118,76	114,64	3,47
20	129,10	127,35	1,35
30	136,76	137,15	0,28
40	144,76	144,75	0,01
50	150,76	150,68	0,05
60	155,43	155,27	0,10
80	159,43	161,44	1,26
100	161,09	164,77	2,28
120	162,76	166,25	2,14

Tabela 28. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 11.

Experimento 11			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	97,67	98,00	0,34
10	116,23	112,45	3,25
20	127,48	123,91	2,80
30	133,95	133,08	0,65
40	141,29	140,49	0,56
50	146,31	146,45	0,10
60	151,49	151,26	0,15
80	155,95	158,21	1,45
100	158,95	162,54	2,26
120	159,62	165,01	3,38

Tabela 29. Cálculo dos desvios relativos da estimação para o experimento 12.

Experimento 12			
Tempo	Concentração Experimental	Concentração Estimada	Desvio Relativo (%)
0	97,62	98,00	0,39
10	114,15	110,72	3,00
20	125,95	121,11	3,84
30	131,81	129,66	1,63
40	138,48	136,74	1,26
50	142,81	142,61	0,14
60	147,52	147,49	0,02
80	152,48	154,89	1,58
100	155,15	159,90	3,06
120	158,15	163,16	3,17