

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA

CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

LEONARDO BANASZEWSKI PRIMON

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE
NANOGRAFITE NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE FLUIDOS
DE PERFURAÇÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA-PR

2021

LEONARDO BANASZEWSKI PRIMON

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE
NANOGRAFITE NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE FLUIDOS
DE PERFURAÇÃO**

**EFFECT OF NANOGRAPHITE CONCENTRATION ON THE
RHEOLOGICAL PROPERTIES OF DRILLING FLUIDS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como
requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro
do curso de Engenharia Mecânica, do Departamento
Acadêmico de Mecânica, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Admilson Teixeira Franco, Dr.

CURITIBA-PR

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais.
Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



FOLHA DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa " INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NANOGRAFITE NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO", realizado pelo aluno Leonardo Banaszevski Primon, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2, do curso de Engenharia Mecânica, do Departamento Acadêmico de Mecânica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr., Admilson Teixeira Franco
DAMEC, UTFPR
Orientador

Prof. MSc, Cezar Otaviano Ribeiro Negrão
DAMEC, UTFPR
Avaliador

Prof. Dr., Diogo Elias da Vinha Andrade
DAMEC, UFRGS
Avaliador

Curitiba, 27 de agosto de 2021.

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Secretaria do Programa

RESUMO

PRIMON, Leonardo. **Investigação do Efeito da Concentração de Nanografite nas Propriedades Reológicas de Fluidos de Perfuração**. 95 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021

A análise e interpretação dos comportamentos reológicos de fluidos de perfuração e suas mudanças quanto às variações de temperatura do meio é de grande importância na indústria petrolífera. Dentro desse contexto, uma nova base de estudo de formulação de fluidos de perfuração mais versáteis às diferentes condições do meio vem ganhando mais espaço: utilização de nanomateriais como aditivos no meio líquido disperso de fluidos de perfuração. Os nanocompostos mais utilizados são conhecidos como nanomateriais de carbono, dentre os quais destacam-se: grafites, grafenos e óxido de grafeno. No entanto, ainda existem dificuldades na suspensão desse material nos fluidos utilizados e a análise e interpretação dos parâmetros viscoelásticos dos compostos obtidos ainda apresentam possibilidades promissoras de pesquisa. O objetivo do trabalho é definir e caracterizar uma metodologia de formulação do fluido de perfuração adicionado de nanopartículas de grafite, buscando compreender o efeito de diferentes concentrações do material nas propriedades reológicas e como tais nanopartículas podem influenciar em termos de estabilidade térmica. As principais propriedades avaliadas são: limite de escoamento dinâmico, limite de escoamento estático e o limite de viscoelasticidade linear. Além desses parâmetros, os módulos de armazenamento e dissipação avaliados sob o regime viscoelástico linear serão utilizados de forma comparativa entre os resultados obtidos para as diferentes concentrações de grafite e condições de teste (amostra envelhecida e amostra não envelhecida termicamente). Os resultados indicam que os fluidos de perfuração formulados com nanopartículas de grafite apresentam uma melhor estabilidade térmica de suas propriedades quando comparados com a amostra base sem a adição do nanocomposto. Os resultados das varreduras oscilatórias de tensão indicam que os módulos de armazenamento e dissipação sofrem poucas modificações em função do envelhecimento térmico para as amostras formuladas com o grafite, evidenciando a premissa proposta pelo trabalho.

Palavras-chave: Nanomateriais de Carbono. Grafite. Fluido de Perfuração. Envelhecimento Térmico. Curva de Escoamento. Tensão limite de Escoamento.

ABSTRACT

PRIMON, Leonardo. **Effect of Nanographite Concentration on the Rheological Properties of Drilling Fluids**. 95 f. Undergraduate Project - Mechanical Engineering, Federal University of Technology-Paraná. Curitiba, 2021.

The analysis and interpretation of the rheological behavior of drilling fluids and their changes in temperature variations in the medium is of great importance in the oil industry. Within this context, a new basis for studying the formulation of more versatile drilling fluids to different conditions of the medium is gaining more space: the use of nanomaterials as additives in the dispersed liquid medium of drilling fluids. The most used nanocompounds are known as carbon nanomaterials, among which the following stand out: graphite, graphene and graphene oxide. However, there are still difficulties in suspending this material in the fluids used and the analysis and interpretation of the viscoelastic parameters of the obtained compounds still present promising research possibilities. The objective of the work is to define and characterize a methodology for the formulation of drilling fluid added with graphite nanoparticles, seeking to understand the effect of different concentrations of the material on its rheological properties and how such nanoparticles can influence in terms of stability of the fluid properties when subject to thermal degradation processes, such as through the thermal aging process. The main properties evaluated are: dynamic yield stress, static yield stress and linear viscoelasticity limit. In addition to these parameters, the storage and dissipation moduli evaluated under the linear viscoelastic regime will be used in a comparative way between the results obtained for the different concentrations of graphite and test conditions (aged sample and non-thermally aged sample). The results indicate that drilling fluids formulated with graphite nanoparticles have a better thermal stability of their evaluated properties when compared to the base sample without the addition of the nanocompound. Oscillatory tests results indicate that the storage and dissipation modules undergo few changes due to thermal aging for the samples formulated with graphite, evidencing the premise proposed by the work.

Keywords: Carbon Nanomaterials. Graphite. Drilling Fluid. Thermal Aging. Flow Curve. Shear Stress.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Produtos obtidos pelo processo de Destilação Fracionada do Petróleo.....	11
Figura 2 - Localização de poços HPHT no mundo.	12
Figura 3 - Representação esquemática de plataforma de prospecção offshore.	18
Figura 4 - Representação do aumento da área superficial total com a utilização de nanopartículas.....	26
Figura 5 - Propriedades reológicas e perda de filtração HPHT para a amostra de base, amostra com MWCNT e amostra com NPs de grafeno.	29
Figura 6 - Estrutura dos diferentes alótropos do carbono: a) Grafite; b) Diamante; c) Fulereo; d) Nanotubo de carbono; e) Nanotubo de carbono com paredes múltiplas; f) Grafeno.	31
Figura 7 - Diagrama esquemático que ilustra o comportamento das nanopartículas dependentes do tempo em uma solução de polímero: (a) suspensão e (b) sedimentação.	36
Figura 8 - Composição química do Fluido de Perfuração Olefínico.	46
Figura 9 - Grafite em Pó utilizado para Preparação das Amostras.....	47
Figura 10 – A) Estufa Rotativa; B) Célula de envelhecimento de aço inoxidável.....	48
Figura 11 – Especificações Técnicas do Reômetro TA DHR-3 utilizado nos testes reológicos.	49
Figura 12 – A) Geometria cilíndrica superior vista de lado; B) Região Vazada da geometria cilíndrica superior; C) Copo cilíndrico inferior.....	50
Figura 13 - Especificações Técnicas do Agitador Magnético com Placa de Aquecimento.	50
Figura 14 - Procedimento para Adição do Grafite.	52
Figura 15 - Ocorrência de Magnetismo do Grafite durante Formulação das amostras com concentração de: A) 10 lb/bbl e B) 20 lb/bbl.....	54
Figura 16 - Fluxograma da metodologia de preparação das amostras antes dos testes realizados (Protocolo 1).....	54
Figura 17 - Testes de patamar de deformação e seus respectivos tempos de aplicação. 55	
Figura 18 - Fluxograma da metodologia aplicada para a realização dos testes oscilatórios de Varredura de Tensão e no Tempo (Protocolo2).....	56
Figura 19 - Procedimento utilizado para determinação da Deformação Crítica correspondente ao Limite de Viscoelasticidade Linear do material em Testes Oscilatórios de Varredura de Tensão.....	57

Figura 20 - Procedimento utilizado para determinação da Deformação e Tensão Limite Estática para o Teste de Rampa Logarítmica de Tensão.	58
Figura 21 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 1 lb/bbl ao longo de 1 semana.Fonte: Autor.	60
Figura 22 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 3 lb/bbl ao longo de 1 semana.Fonte: Autor.	61
Figura 23 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 5 lb/bbl ao longo de 1 semana.Fonte: Autor.	62
Figura 24 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 7,5 lb/bbl ao longo de 1 semana.Fonte: Autor.	63
Figura 25 – Curvas de Escoamento e o seu respectivo ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley para cada amostra testada.....	66
Figura 26 – Testes Oscilatórios de varredura de tensão. As Figuras (a) a (e) apresentam G' , G'' , e a amplitude de deformação em função da amplitude de tensão de cada experimento. A Figura (a) apresenta o resultado obtido para o fluido base. Figuras (b) a (e) mostram os resultados para os fluidos formulados sob diferentes concentrações de nanografite.Fonte: Autor.	68
Figura 27 – Resultados dos Testes de Rampa Logarítmica para cada amostra testada.Fonte: Autor.	70
Figura 28 – Comparativo das Curvas de Escoamento e o seu respectivo 72	72
Figura 29 - Comparativo das Curvas de Escoamento e o seu respectivo ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley dos resultados obtidos pela formulação de grafite a 7,5 lb/bbl para as amostras não envelhecidas e envelhecidas.....	74
Figura 30 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 1 lb/bbl para as amostras não envelhecidas e envelhecidas.....	76
Figura 31 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 7,5 lb/bbl para as amostras não envelhecidas e envelhecidas.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais resultados da literatura quanto a utilização de nanopartículas em fluidos de perfuração.	30
Tabela 2 – Designação de cada Amostra preparada a partir da concentração de grafite utilizada e processo de envelhecimento térmico.	53
Tabela 3 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.	60
Tabela 4 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.	61
Tabela 5 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.	62
Tabela 6 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.	63
Tabela 7 - Parâmetros obtidos pelo Ajuste da Curva de Escoamento pelo modelo de Herschel-Bulkley para cada amostra testada.	66
Tabela 8 – Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.	69
Tabela 9 - Tensão (τ_l) e Deformação (γ_l) limite de linearidade correspondentes à mudança de inclinação da curva para cada amostra testada.	71
Tabela 10 - Parâmetros obtidos pelo Ajuste da Curva de Escoamento pelo modelo de Herschel-Bulkley.	72
Tabela 11 - Parâmetros obtidos pelo Ajuste da Curva de Escoamento pelo modelo de Herschel-Bulkley.	75
Tabela 12 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.	76
Tabela 13 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.	77

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Romanas

G'	Módulo de Armazenamento	[Pa]
G''	Módulo de dissipação	[Pa]
T_f	Temperatura de teste	[°C]

Letras Gregas

τ	Tensão de cisalhamento	[Pa]
τ_o	Tensão Limite de Escoamento	[Pa]
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação	[s ⁻¹]
η	Viscosidade Aparente	[Pa·s]
μ	Viscosidade Dinâmica	[Pa·s]
μ_p	Viscosidade Plástica	[Pa·s]
ω	Velocidade Angular	[rad/s]
δ	Ângulo de Fase	[°]

LISTA DE ABREVIATURAS

CERNN	Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos
TCC 1	Trabalho de Conclusão de Curso 1
TCC 2	Trabalho de Conclusão de Curso 2
HPHT	High Pressure High Temperature
TLE	Tensão Limite de Escoamento

SUMÁRIO

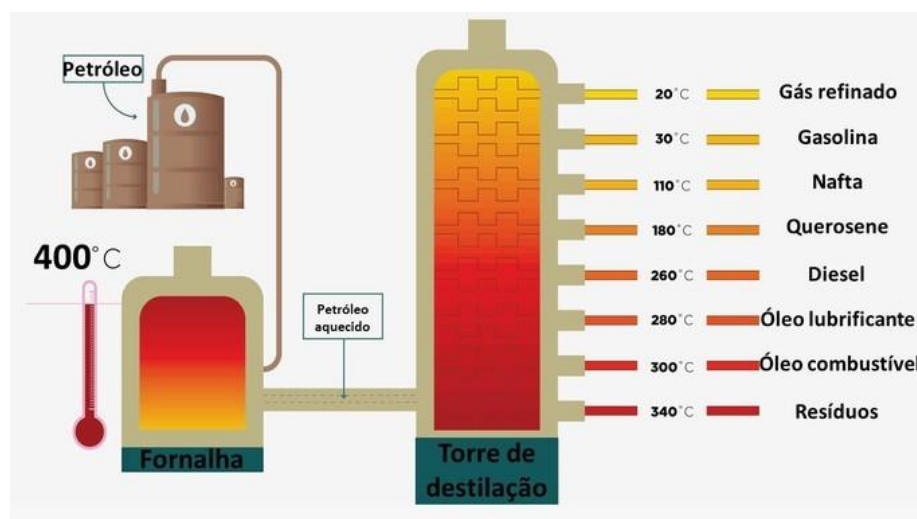
1	INTRODUÇÃO	11
1.1	CONTEXTO E MOTIVAÇÃO	11
1.2	CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	13
1.3	OBJETIVO	15
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	UNIDADE DE PERFURAÇÃO – MECANISMOS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	17
2.2	FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	19
2.2.1	Funções dos Fluidos de Perfuração	21
2.2.2	Efeitos da Temperatura nos Fluidos de Perfuração	23
2.3	NANOMATERIAIS	25
2.3.1	Nanoestruturas de Carbono.....	31
2.4	METODOLOGIAS DE FORMULAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	33
2.5	REOMETRIA	37
2.5.1	Curva de Escoamento	38
2.5.2	Varreduras Oscilatórias de Amplitude de Tensões	41
2.6	SÍNTESE DO CAPÍTULO 2	43
2.7	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	44
3	MATERIAS E MÉTODOS.....	46
3.1	MATERIAL.....	46
3.1.1	Fluido de Perfuração.....	46
3.1.2	Nanografite.....	47
3.2	EQUIPAMENTOS	48
3.2.1	Estufa Rotativa	48
3.2.2	Reômetro	49
3.2.3	Geometria	49
3.2.4	Agitador Magnético	50
3.3	MÉTODOS	51
3.3.1	Procedimento de Formulação do Grafite no Fluido de Perfuração	51
3.3.2	Procedimentos de Preparação das Amostras para os Testes Experimentais	54
3.3.3	Testes Experimentais	55
4	RESULTADOS.....	59
4.1	AValiação da Estabilidade das Suspensões de Nanopartículas no Fluido de Perfuração	59
4.2	EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE NANOGRAFITE NOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO	65
4.2.1	Curvas de Escoamento.....	65
4.2.2	Varreduras Oscilatórias de Amplitudes de Tensão	67
4.2.3	Rampas de Tensão	69
4.3	ENVELHECIMENTO TÉRMICO	71
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	79
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

Atualmente em função do esgotamento das reservas subterrâneas convencionais de petróleo e gás outros reservatórios localizados em ambientes mais complexos, com condições de temperatura e pressão adversas, vêm se tornando foco das empresas petrolíferas, devido a enorme demanda pelos seus produtos derivados refinados (gasolina automotiva, óleo diesel, óleos lubrificantes, óleo combustível). A Figura 1 apresenta os principais derivados comerciais obtidos pelo refinamento do petróleo através do processo de destilação fracionada (processo de separação das frações do petróleo em função de seus respectivos pontos de ebulição).

Figura 1- Produtos obtidos pelo processo de Destilação Fracionada do Petróleo.



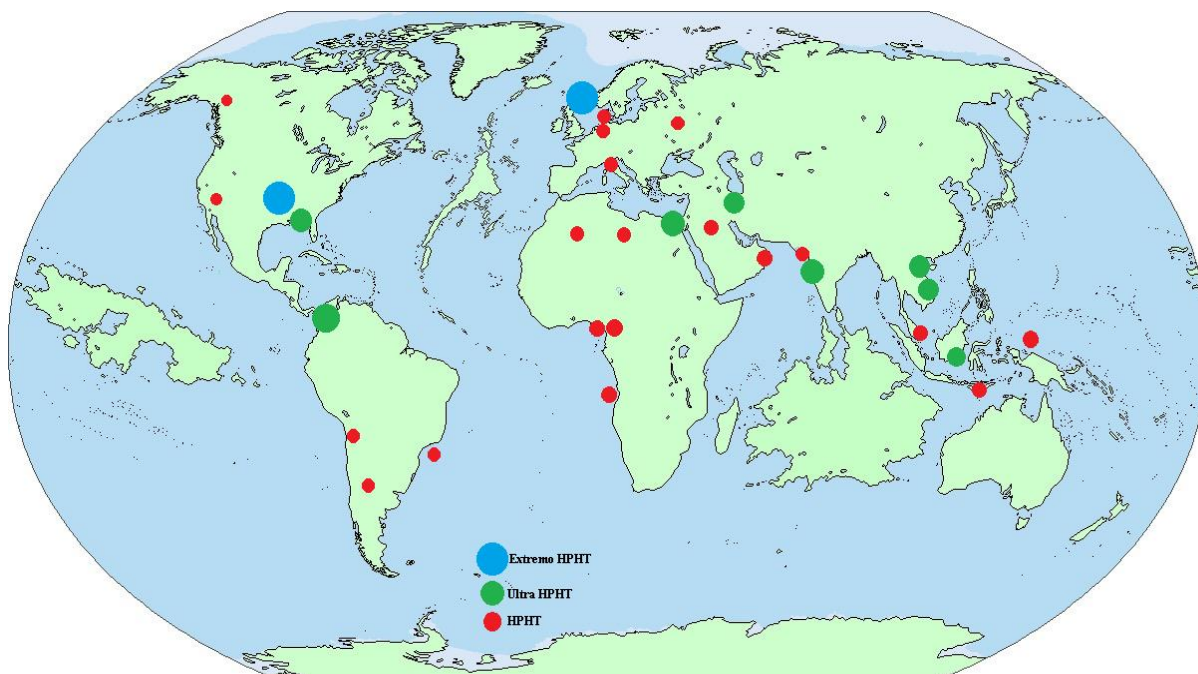
Fonte: Adaptado de Carolina Bastia (2015)

Nos processos de extração e produção do petróleo uma das práticas mais comuns é o processo conhecido como produção *offshore*, no qual as plataformas em alto mar são fixadas através de tubos de aço de construção naval ou ancoradas com cabos de aço. A partir das diferentes plataformas, são instaladas até o fundo do mar a coluna de perfuração, durante as etapas de perfuração, e os oleodutos responsáveis pelo transporte de petróleo do fundo do poço até a plataforma, durante as etapas de extração (Baesso Filho, 2010; Santos, 2014). A constante busca por novos reservatórios de hidrocarbonetos levou à exploração em regiões de águas ultraprofundas, localizadas em profundidades de 5.000 a 7.000 metros abaixo do nível do mar (Andrade, 2017). Nesses ambientes, a temperatura e a pressão assumem níveis muito elevados,

chegando facilmente à valores na ordem de 200 °C e 70 MPa (Adamson et al., 1998), tais poços são classificados como poços HPHT (*High Pressure, High Temperature*).

De acordo com a definição do HSE (*Health and Safety Executive*), para o poço de perfuração ser considerado em condições HPHT é necessário que a temperatura de fundo seja superior a 150 °C com gradiente de pressão de poros superior a 0,06 bar/m ou o equivalente a uma pressão de trabalho de bombeio para controle da pressão hidrostática da formação superior a 690 bar (Shadravan e Amani, 2012). No mundo em 2012, aproximadamente 1,5% dos mais de 100.000 poços de petróleo foram classificados como HPHT (Smithson, 2016). Conforme apresenta a Figura 2, os principais poços HPHT estão localizados no Golfo do México e Califórnia (Estados Unidos), Mar do Norte, Tailândia, Indonésia, Canadá, leste da Europa e em regiões da Ásia e da África. No território brasileiro, segundo dados da companhia petroleira nacional (Petrobras) existem zonas de alta temperatura nas regiões dos atuais e futuros poços de exploração de petróleo do pré-sal, localizadas nas bacias do Espírito Santo, Campos e Santos (Shadravan e Amani, 2012).

Figura 2 - Localização de poços HPHT no mundo.



Fonte: Adaptado de Shadravan e Amani (2012).

1.2 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

Os poços HPHT possuem diferentes especificidades, requerendo maior planejamento no desenvolvimento e instalação das operações de perfuração e extração de petróleo. Devido às diferentes condições de alta temperatura e pressão vários são os desafios tecnológicos para os fluidos de perfuração utilizados nas operações. Um dos principais problemas associados aos gradientes térmicos ao longo da coluna de perfuração são as degradações dos fluidos de perfuração e a variação das propriedades reológicas (como a viscosidade) ao longo do escoamento através da coluna (Caenn et al., 2017). Tais fatores são exemplos de como as condições extremas dos poços HPHT podem afetar as funções do fluido de perfuração, prejudicando a eficiência da perfuração, diminuindo as taxas de penetração e a viscosidade, além de desencadear uma série de outros problemas graves associados à sua degradação e a falha dos sistemas de bombeio que podem acarretar no abandono do poço (Telesforo, 2017).

Algumas propriedades reológicas, como a viscosidade e a tensão limite de escoamento do material, também são afetadas pela temperatura de operação. Segundo Hiller (1963) suspensões de bentonita (sódica e cálcica) apresentaram comportamento distinto em função da pressão e da temperatura. Enquanto a suspensão de bentonita sódica diminuía a viscosidade plástica e a TLE em função do aumento da temperatura (devido ao enfraquecimento das forças de ligação interpartículas e quebra do invólucro de hidratação da bentonita), as suspensões de bentonita cálcica apresentavam comportamento contrário, tensão limite de escoamento e viscosidade plástica aumentaram em função do acréscimo da temperatura.

As condições extremas de temperatura e pressão exigem materiais que possam resistir a tais condições sem perder em termos de tempo de vida útil do fluido nos vários ciclos térmicos que sofrem durante o escoamento pela coluna de perfuração. O desafio tecnológico enfrentado pela indústria de petróleo é projetar fluidos de perfuração adequados às operações em ambientes HPHT, visto que a operação hidráulica do sistema de circulação e perfuração depende da representação e modelagem precisa das propriedades reológicas do fluido de perfuração (Zhou et al., 2015). Uma possível solução utilizada pela indústria petrolífera para as condições de operação citadas é a preparação de emulsões estáveis de compostos nanométricos em base água ou óleo. Diferentes testes reológicos realizados com esses materiais apresentaram melhorias significativas em termos de propriedades reológicas como controle da viscosidade, tensão limite de escoamento e características reológicas dos fluidos como redução das tensões de pico (Jyothirmayee Aravind et al. 2011; Murshed et al. 2008; Aladag et al. 2012; Lei et al. 2008; Chen et al. 2011; Liu et al. 2005), além de apresentarem aumentos significativos em termos de

estabilidade térmica dessas propriedades (Venkata Sastry et al. 2008; Xie e Chen 2009; Ding et al. 2006; Hwang et al. 2006; Özerinç et al. 2010; Kalinina et al. 2011). Assim, é possível observar que a utilização de nanofluidos como solução para os problemas associados as condições HPHT tem sido recentemente assunto de interesse de muitos cientistas em todo o mundo (Sadeghinezhad et al., 2016).

Nanofluidos são fluidos que possuem suspensões de nanopartículas em meio líquido disperso (Rafati et al., 2017). De modo geral, as nanopartículas dispersas apresentam propriedades físico-químicas melhoradas devido as suas dimensões e maiores relações de volume e superfície de contato, tornando esses materiais mais aptos a atenderem determinadas propriedades específicas e exigências das normas ambientais (Vryzas, 2017). Em estudo recente Nwaoji et al. (2012) observaram que a aplicação de nanopartículas de hidróxido de ferro e carbonato de cálcio na formulação de fluidos de perfuração diminuíram as pressões de fraturamento nas formações do poço, tanto para formações permeáveis quanto impermeáveis, reduzindo dessa forma o número de revestimentos executados durante a perfuração.

Dentre os diferentes tipos de nanomateriais, os nanocompostos de carbono são os que vêm ganhando mais destaque na indústria devido suas propriedades físico-químicas. Dentre os nanocompostos, destacam-se os grafites, grafenos e óxido de grafenos (Zarbin e Oliveira, 2013). No entanto, ainda existem inúmeras dificuldades na suspensão desses materiais nos fluidos de perfuração. A análise e interpretação do limite de escoamento dinâmico, estático e o limite de viscoelasticidade linear desses compostos obtidos apresentam possibilidades promissoras de pesquisa com relação as propriedades resultantes da formulação desses nanomateriais sob diferentes concentrações. Dentre os efeitos da formulação desses materiais em fluidos de perfuração, destaca-se o maior controle quanto as degradações térmicas dos fluidos, permitindo melhores dimensionamentos dos equipamentos industriais das operações de perfuração de poços de petróleo.

1.3 OBJETIVO

No presente trabalho são estudados os efeitos da variação das concentrações de nanopartículas de grafite na estabilidade térmica, bem como as propriedades reológicas do fluido de perfuração olefínico utilizado, com o intuito de verificar se existe diminuição da degradação térmica do fluido quando submetido a ciclos térmicos semelhantes às condições de temperatura encontradas nos poços HPHT. Para a realização da preparação do nanocomposto de carbono será utilizado o grafite puro esfoliado de granulometria específica para formulação em fluidos de perfuração. Os ensaios reológicos foram conduzidos nas dependências do *Multilab LabReo*-CERNN/UTFPR, no reômetro rotacional DHR-3 (*TA Instruments*, EUA), com controle de temperatura por condução (placas Peltier). Foram realizados testes de curva de escoamento, varredura oscilatória de amplitude de tensão e teste de rampa de cisalhamento ascendente. Dessa forma, as principais propriedades avaliadas nos testes são: limite de escoamento dinâmico (obtido através da tensão limite extrapolada pelo ajuste da curva de escoamento do material), limite de escoamento estático (obtido através da tensão e deformação correspondentes à mudança de inclinação da curva de deformação por tensão) e o limite de viscoelasticidade linear (obtido através da tensão e deformação limite associadas a continuidade dos módulos de armazenamento e dissipação). Além desses parâmetros, os módulos de armazenamento e dissipação avaliados sob o regime viscoelástico linear para as diferentes concentrações de grafite e condições de teste (amostra envelhecida e amostra não envelhecida termicamente) foram utilizados de forma comparativa entre os resultados obtidos.

O objetivo do estudo é definir uma metodologia para realização da formulação do fluido de perfuração com nanopartículas de grafite, avaliar os efeitos de diferentes concentrações do nanomaterial nas propriedades reológicas do fluido sob condições de temperatura ambiente (de 25° C) e verificar como a formulação do nanografite pode influenciar em termos de estabilidade térmica, através do processo de envelhecimento térmico das amostras.

Ao final do Capítulo 2 são traçados os objetivos específicos do trabalho.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho é dividido em cinco capítulos. No primeiro capítulo é contextualizado o tema no qual o trabalho está inserido, apresentando as principais motivações, bem como o objetivo principal.

O segundo capítulo se remete à fundamentação teórica e revisão bibliográfica dos principais conceitos e pontos de trabalhos já publicados que possuem relação com o tema, definindo-se os objetivos específicos do trabalho.

No terceiro capítulo a metodologia para o desenvolvimento dos experimentos é apresentada, definindo os materiais, métodos e os equipamentos utilizados.

No quarto capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos através da metodologia desenvolvida e suas análises, com o intuito de verificar se a premissa sugerida pelo trabalho é válida e/ou viável, além de comparar os resultados com os outros testes experimentais presentes na literatura sobre o assunto.

O quinto capítulo apresenta as considerações finais do trabalho, mostrando os tópicos mais importantes abordados no estudo, explicitando a importância e viabilidade da proposta e apresentando sugestões para trabalhos futuros a serem desenvolvidos dentro da temática abordada.

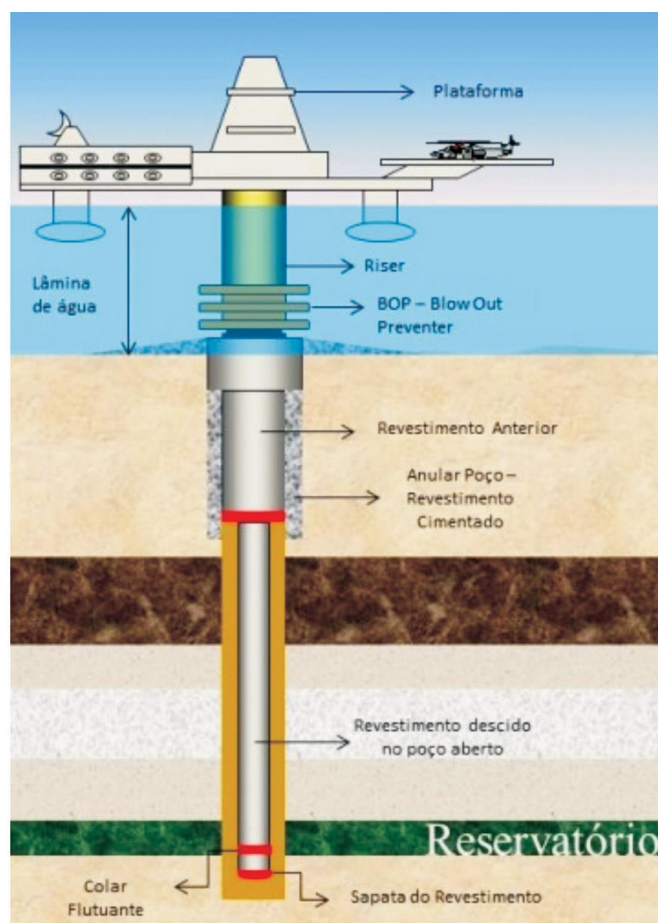
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos teóricos, experimentais e operacionais da perfuração para o entendimento da pesquisa realizada. Primeiramente, buscando contextualizar o cenário operacional no qual o trabalho está inserido apresenta-se um breve resumo sobre a unidade/sistema de perfuração, assim como os principais tipos de fluidos de perfuração utilizados na indústria e suas principais características e funções de interesse industrial. Em seguida é apresentado os efeitos da temperatura nas propriedades reológicas do fluido, como a viscosidade e tensão limite de escoamento, e como a preparação de emulsões estáveis de compostos nanométricos pode trazer vantagens à indústria petrolífera quanto a uma maior estabilidade de suas propriedades quando o fluido é sujeito a processos de degradação térmica. No seguimento do capítulo, é apresentado a definição e o tipo de nanocomposto utilizado nas formulações do presente trabalho, caracterizando as principais metodologias utilizadas para a realização da incorporação do nanomaterial em fluidos de perfuração. Por fim, o capítulo é finalizado apresentando os respectivos modelos utilizados para descrever o comportamento dos materiais na curva de escoamento para estimativa do limite de escoamento dinâmico, além disso é realizado uma revisão dos principais testes reológicos para determinação do limite de viscoelasticidade linear de fluidos complexos e caracterização do limite de escoamento estático.

2.1 UNIDADE DE PERFURAÇÃO – MECANISMOS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

A perfuração do poço de petróleo é realizada através de sonda ou plataforma, conforme ilustrado na Figura 3. Uma plataforma de perfuração *offshore* é uma estrutura fixa (para fins de perfuração e exploração de petróleo e gás) sob posições localizadas acima do fundo do mar usando uma fundação de estaca ou outros métodos que produzem pressão de suporte (Medeiros, 2009). Os principais sistemas utilizados na sonda de perfuração são sistemas de sustentação de cargas, de geração e transmissão de energia, de movimentação de carga, de rotação e circulação (bombas de circulação), de segurança de poço e monitoramento, o sistema de subsuperfície (coluna de perfuração em si) e a broca (Baesso Filho, 2010; Santos, 2014). No processo de perfuração do tipo rotativo é realizada a perfuração das rochas das formações através da ação de rotação e peso aplicado por uma broca na extremidade da coluna.

Figura 3 - Representação esquemática de plataforma de prospecção offshore.



Fonte: Adaptado de Petrobras (2013).

De modo geral, a coluna de perfuração é constituída basicamente de comandos (tubos de paredes espessas) e tubos de perfuração (tubos de paredes finas). Em sondas convencionais, a rotação da coluna de perfuração é realizada a partir de mesa rotativa localizada na plataforma (Alonso, 2010). Os fragmentos de rocha obtidos pela perfuração são removidos continuamente pelo sistema de circulação, no qual o fluido de perfuração é bombeado da superfície da coluna até a broca, retornando à superfície pela região anular formada pelas paredes do poço e a coluna carregando os fragmentos de perfuração. Chegando à superfície da plataforma, o fluido é encaminhado até a peneira vibratória para realização da separação dos resíduos sólidos perfurados (cascalhos) do fluido de perfuração. Após a separação, o fluido antes de retornar seu bombeio ao fundo do poço é encaminhado até os tanques de circulação onde é resfriado e os aditivos específicos são adicionados caso seja necessário (Chakrabarti, 2005). Durante o escoamento pelas tubulações dos poços de perfuração, o fluido parte de temperaturas ambientes (na superfície das plataformas) e conforme é bombeado até o fundo do mar vai reduzindo sua temperatura até o valor de aproximadamente 4 °C (Venkatesan et al., 2003). Mais adiante ao

seu escoamento, dentro do poço de perfuração o reservatório encontra-se em temperaturas dentro da faixa de 70 a 150 °C (Singh et al., 2000; Andrade et al., 2015), fazendo com que o fluido de perfuração sofra grandes variações em suas propriedades reológicas, como variações na viscosidade e tensão limite de escoamento (Caenn et al., 2017).

Além das enormes variações de temperatura que o fluido está sujeito, durante a perfuração, as vazões e pressões de bombeio variam conforme a profundidade e a geometria do poço. Para alcançar as grandes vazões requeridas na fase inicial da perfuração, as bombas são associadas em paralelo, e conforme o prosseguimento da perfuração quando maiores pressões de bombeio são exigidas, o arranjo do sistema de bombeamento da unidade de circulação é alterado novamente (Baesso, 2010). Dessa forma, é possível observar que durante as diferentes etapas de perfuração e complementação de poço de petróleo, o escoamento do fluido de perfuração pela coluna é assunto de grande importância industrial. Nessas etapas, o fluido está sujeito não apenas a degradações térmicas, como também é bombeado por diferentes regiões da coluna de perfuração, assim, sua falha significa a inoperação de todo o poço de perfuração (Gauto, 2011).

2.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Conforme a norma API (American Petroleum Institute) fluidos de perfuração são um tipo de fluido circulante utilizado para tornar viável a perfuração de poços de petróleo (Institute Petroleum Institute, 2006). De modo geral, são misturas complexas de sólidos, líquidos e gases que podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão (Mitchell, 2006). Com relação às suas características reológicas, os fluidos de perfuração podem ser classificados como materiais tixotrópicos elastoviscoplasticos, ou seja, quando se encontram em repouso se reestruturam com o tempo formando uma estrutura tridimensional, chamada de estado “gel”, devido às interações interpartículas presentes no material. Quando submetidos à baixas deformações os fluidos de perfuração apresentam um comportamento viscoelástico e em condições de tensão maiores que um valor crítico apresentam um comportamento predominantemente viscoso, devido principalmente ao rompimento da estrutura gel e reorientação das partículas dispersas. A ocorrência de tal tensão crítica é um fenômeno diretamente ligado a tensão limite de escoamento do material (Bui et al. 2012; Fernandes et al. 2016).

Conforme Darley e Gray (2013) a classificação dos fluidos de perfuração é realizada de acordo com a composição do constituinte principal da sua fase contínua ou dispersante. Dessa

forma, os fluidos de perfuração podem ser à base de água, à base de ar ou gás (pneumáticos) e à base de óleos naturais ou sintéticos (Chilingarian e Vorabutr, 1983; Caenn et al., 2014). Os fluidos à base de água (WBF) consistem basicamente de água ou água salgada, bentonita e/ou polímeros e são caracterizados conforme a natureza de sua fase contínua ou dispersante (podendo ser de água doce, salgada, salmoura natural ou salmoura preparada) e a partir dos aditivos químicos utilizados em sua formulação (Shiroma, 2012). Um fluido de perfuração à base de água contém argila, geralmente bentonita para proporcionar maior viscosidade que garante o carreamento de cascalho até superfície, além de garantir as características tixotrópicas desejadas ao material (Deshpande et al., 2010). Os fluidos à base de água possuem desempenhos satisfatórios para processos de perfuração em condições menos exigentes de temperatura e pressão como em poços convencionais do tipo verticais para operações em profundidades médias, em função do ponto de fulgor da base utilizada e da baixa estabilidade dos mesmos quanto a degradações térmicas (Caenn et al., 2017).

Já os fluidos à base de óleo (OBM) são geralmente provenientes de hidrocarbonetos de base do petróleo como diesel, querosene ou n-parafinas e constituídos por emulsões água/óleo que possuem como fase contínua ou dispersante o óleo (Ravi, 2011; Caenn et al., 2017). Os hidrocarbonetos utilizados na formulação dos fluidos de perfuração base óleo são aplicados por possuírem elevado grau de inibição das rochas ativas, baixa taxa de corrosão e propriedades reológicas controladas acima de 170 °C, além de proporcionarem baixa solubilidade de sais inorgânicos (Melton et al., 2004). Os fluidos à base de óleo são mais utilizados para perfurações em maiores profundidades ou em etapas de perfuração direcional ou horizontal, nas quais são requisitadas maiores pressões no sistema de circulação de perfuração (Campbell, 1998). Os OBMs utilizados atualmente necessitam de controle mais minucioso da poluição do que os fluidos base água, devido sua baixa degradabilidade (Melton et al., 2004), além disso sua formulação é normalmente mais cara quando comparada com a formulação de fluidos base água. A utilização dos fluidos à base óleo é normalmente limitada a condições em que as formações são fortemente afetadas pelos fluidos base água (Pires, 2009) ou em processos de perfuração em cenários de alta temperatura e alta pressão, visto que a maioria dos fluidos OBM possuem propriedades mais estáveis a temperaturas de até 230 °C (Adamson, 1998).

Além dos fluidos de perfuração base água e base óleo, vários fluidos de base sintética também são preparados usando compostos altamente refinados e fabricados seguindo especificações de propriedades mais exigentes do que os óleos tradicionais à base de petróleo (Chilingarian e Vorabutr, 1983). Os fluidos de perfuração sintéticos são conhecidos como SBM (Synthetic-Based-Mud) (ASME, 2005) e foram desenvolvidos com o intuito de suprir as

limitações dos WBF e atender as novas exigências ambientais aplicadas aos OBF a partir de 2001 com a publicação das Diretrizes de Limite de Efluentes (publicada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos). Utilizando como base contínua substâncias químicas sintéticas, os SBMs oferecem menor toxicidade, entretanto, possuem custo de formulação elevado (Bennett, 1984). Os fluidos à base óleo possuem como base o óleo diesel que é constituído por compostos aromáticos tóxicos (Alexander, 1944). Dessa forma, a indústria petrolífera desenvolveu novos fluidos para a formulação, denominados de “óleos sintéticos” (SBM). As bases do SBMs são produzidas utilizando alcenos (como parafinas e olefinas) e ésteres como óleos base. Dessa forma, os fluidos sintéticos acabam sendo mais biodegradáveis e dispersivos na água do mar quando comparados com os óleos minerais usualmente utilizados na formulação de OBFs. Em meios sob condições de temperatura ambiente, os SBM apresentam viscosidade maior que os fluidos base óleo, sofrendo menores modificações em suas propriedades com o aumento da temperatura (Growcock et al., 1994).

Além do aspecto ambiental apresentado (Pires, 2009) os fluidos sintéticos apresentam vantagens com relação as suas taxas efetivas de penetração, grau de lubricidade em poços direcionais e horizontais, densidade de circulação e aspectos tixotrópicos (Chipalavela, 2013). No Brasil os fluidos base de parafina são os mais utilizados nas operações de perfuração, no entanto, por renovações das diretrizes ambientais tais fluidos estão sendo substituídos gradativamente pela utilização de fluidos a base de olefinas por apresentarem maiores biodegradabilidade (Ibama, 2013; Vianna et al., 2015). Dessa forma, devido suas melhores respostas quanto as variações térmicas e por se enquadrarem nas novas diretrizes ambientais brasileiras, nesse estudo será utilizado fluido de perfuração olefínico para avaliar as novas respostas reológicas obtidas pela formulação de diferentes concentrações de nanopartículas de grafite. As amostras obtidas dos nanofluidos serão caracterizadas em temperatura ambiente (de 25° C) e avaliadas em termos de variações da sua estabilidade térmica, definida no presente estudo como a estabilidade das propriedades do fluido quando sujeito à processos de degradação térmica, como por exemplo processos de envelhecimento térmico das amostras.

2.2.1 Funções dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração possuem funções básicas e majoritárias na perfuração de poços de petróleo. É de extrema importância que o fluido mantenha suas propriedades, tanto sob condições normais de temperatura e pressão, como também, durante todo o processo de perfuração no qual é exposto a diferentes gradientes de pressões e temperaturas (Hughes, 1995).

Historicamente o propósito inicial dos fluidos de perfuração era servir de veículo de remoção dos cascalhos gerados durante a perfuração do poço carreando-os até a superfície, realizando o papel de limpeza do fundo do poço e exercendo pressão hidrostática sobre as formações para evitar influxos indesejáveis (kick). Suas características e propriedades variavam exclusivamente de acordo com as condições nas quais eram submetidos (Rogers, 1963). No entanto, com o passar do tempo diferentes aplicações foram atribuídas aos fluidos, de maneira a garantir que a perfuração seja cada vez mais rápida e segura. Segundo Darley e Gray (2013) os fluidos de perfuração vêm se tornando cada vez mais indispensáveis durante as atividades de perfuração, visto que desempenham uma série de funções essenciais que são dependentes diretamente das suas propriedades físicas, químicas e reológicas, ou seja, são funções da massa específica, viscosidade, tixotropia, tensão limite de escoamento, pH, condutividade térmica, reatividade, tamanho de partículas dispersas, entre outros parâmetros de composição.

Conforme Caenn et al. (2014), Mitchell e Miska (2011), Barros (2005) para o bom desempenho na perfuração é desejável que o fluido apresente certo conjunto de características, dentre as quais se destacam:

- Ser estável quimicamente;
- Estabilizar as paredes do poço de forma mecânica e química (fluido inibidor), impossibilitando a reatividade de formações argilosas;
- Ser inerte em relação a danos às rochas das formações e apresentar baixo grau de corrosão e de abrasão em relação à coluna de perfuração e demais equipamentos do sistema de circulação;
- Estabelecer controle da pressão, exercendo pressão hidrostática sobre as formações de modo a evitar o influxo de fluidos indesejáveis para o poço (kick);
- Limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados pela broca e transportá-los até a superfície facilitando sua separação;
- Manter os sólidos em suspensão quando estiver em repouso, aumentando sua viscosidade e suspendendo os fragmentos de rocha, impedindo-os de retornarem ao fundo do poço. E, durante seu reinício de escoamento, o fluido deve se tornar menos viscoso até atingir um estado de maior fluidez, minimizando problemas de torque e arrasto, garantindo a segurança operacional;
- Resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca;

- Aceitar qualquer tratamento físico e químico;
- Apresentar custo compatível com a operação;

Além das características apresentadas é essencial que os fluidos de perfuração possuam uma fração de partículas com granulometria maior ou próxima as dimensões dos poros das rochas expostas para que seja possível realizar a obstrução das mesmas de forma rápida, de forma que somente a fase líquida do fluido, chamado de filtrado, invada a rocha (Caenn et al., 2017).

A seleção do fluido de perfuração é uma das etapas mais importante para garantir o melhor desempenho na construção dos poços de petróleo, visto a enorme quantidade de funções que os mesmos desempenham (Darley e Gray, 2013). Em poços com condições de operação HPHT, o processo de dimensionamento e o projeto dos fluidos de perfuração a serem utilizados é ainda mais desafiador devido as condições elevadas de temperatura e pressão que exigem materiais que possam resistir a tais parâmetros sem sofrer grandes degradações durante seu escoamento pela coluna de perfuração e sem agredir o meio ambiente (Mitchell, 2006).

Assim, a partir das características e propriedades essenciais ao fluido levantadas, é possível destacar três fatores determinantes para a seleção do tipo de fluido a ser utilizado nas operações de perfuração: impacto ambiental, ou seja, o respeito as normas ambientais do país quanto ao seu uso e descarte, desempenho técnico quanto suas funções operacionais majoritárias e o custo associado à sua produção.

2.2.2 Efeitos da Temperatura nos Fluidos de Perfuração

As propriedades reológicas dos fluidos de perfuração, como a viscosidade, sofrem variações sob diferentes condições de temperatura. De modo geral, o arranjo microestrutural do fluido e sua tensão limite de escoamento são afetados em função da temperatura que o material se encontra. De acordo com Alderman et al. (1988) a viscosidade diminui com a elevação da temperatura, existindo também um valor determinado de temperatura crítica (T_c) no qual os efeitos da temperatura na tensão limite de escoamento (TLE) são aumentados. Dessa forma, para valores superiores a essa temperatura, o autor descreve a possibilidade de modificações nas duplas camadas elétricas das plaquetas de argila do fluido ocasionando mudanças nos parâmetros dielétricos dos componentes químicos e, assim, levando a mudanças na TLE. Em condições HPHT, as mudanças na viscosidade do fluido de perfuração são ainda mais severas. O aumento da temperatura intensifica a atividade iônica dos eletrólitos presentes no fluido, além

de alterar a solubilidade dos sais solúveis presentes, modificando o equilíbrio entre as forças interpartículas do tipo atrativa e repulsiva, alterando o grau de dispersão e floculação (Caenn et al., 2014; Caenn e Chillingar, 1996).

Em fluidos de perfuração base óleo foi observado a dependência da viscosidade em função da temperatura. De acordo com Hiller (1963) em elevadas temperaturas o fluido de perfuração a base óleo apresenta comportamento que se assemelha ao de fluidos newtonianos. Com o aumento da temperatura, a viscosidade plástica do fluido diminui, devido a maior sensibilidade da fase dispersa (emulsão óleo-água) com as variações de temperatura. O fenômeno pode ser explicado pela relação entre os diferentes patamares de temperatura impostos e as reações químicas, como quebras de ligações químicas, que o fluido está sujeito, que ocasionam, por exemplo, a liberação de íons (como cátions) e alterações nas camadas elétricas e nas propriedades dielétricas do material (Gokdemir et al., 2017; Telesforo, 2017; Rejeki, 2005; Hiller, 1963). Em estudos conduzidos por Combs e Whitmire (1960) foi investigado o efeito combinado de temperatura e pressão em fluidos de perfuração à base de óleo diesel adicionados de argilas organofílicas. Os autores observaram que a mudança na viscosidade da fase contínua do fluido de perfuração (emulsão óleo-água) é o principal fator que influencia na variação da viscosidade do fluido com a pressão e a temperatura, devido a diminuição do grau de emulsificação do composto a partir de determinadas temperaturas. Dessa forma, foi possível concluir que em condições HPHT, o comportamento do fluido de perfuração pode ser representado pela variabilidade de sua fase dispersa com as variações de temperatura e pressão. Geng et al. (2019) avaliaram os principais efeitos químicos que contribuem em alterações nos fluidos de perfuração base olefina sob condições de elevadas temperaturas, através de uma simulação das condições encontradas nos poços de perfuração em testes de envelhecimento térmico. Conforme os autores, as reações químicas que ocorrem nos surfactantes é o principal fator responsável pelas alterações no fluido de perfuração após processos de envelhecimento. Zhuang et al. (2019) também realizaram testes com fluidos de perfuração a base olefina, com diferentes tipos de surfactantes e sob diferentes condições de temperatura de envelhecimento, concluindo assim que o envelhecimento térmico é um fenômeno que induz a dessorção de substâncias que foram absorvidas (ou adsorvidas) por um sólido e que causa a decomposição do surfactante orgânico, caracterizando a degradação térmica que os fluidos estão sujeitos durante seus ciclos de bombeamento na coluna de perfuração. Por fim, Zhuang et al. (2019) relataram que a estabilidade térmica das propriedades

dos fluidos é influenciada majoritariamente pelo comprimento e número de cadeias dos surfactantes orgânicos.

Buscando-se diminuir os impactos da temperatura na estrutura físico-química e propriedades reológicas dos fluidos de perfuração, diferentes aditivos termorresistentes são formulados. Aditivos lubrificantes auxiliam no controle da temperatura do fluido através da redução do atrito e desgaste, dentre os quais podem-se citar os aditivos sintéticos, lubrificantes sólidos, agentes anti-corrosivos (que atuam removendo o oxigênio controlando a corrosão do fluido e seu aumento de temperatura), copolímeros acrílico aniônicos (Kania e Yunus, 2015). Além dos materiais citados, buscando melhorar a condutividade térmica dos fluidos de perfuração, estuda-se a possibilidade da utilização de nanomateriais de carbono (Sadeghinezhad et al., 2016).

Nos últimos anos inúmeros estudos foram conduzidos sobre a utilização de nanocompostos à base de carbono na formulação de nanofluidos. A análise e interpretação dos parâmetros viscoelásticos dos compostos obtidos através dessa formulação apresenta possibilidades promissoras de pesquisa quanto as suas propriedades resultantes em função da temperatura imposta. Compreender as características reológicas (como tensão limite de escoamento e viscosidade) obtidas pela formulação desses materiais em fluidos de perfuração e seus efeitos quanto a resistência térmica do fluido possibilita um melhor dimensionamento de equipamentos industriais, como tubulações e bombas utilizadas nas colunas de perfuração. Além disso, formular um fluido que possui menor degradação térmica reduz os gastos associados à aditivos utilizados com o intuito de restaurar as propriedades do fluido (Chang et al. 1998; Neil et al., 2018; Rasheed et al., 2016).

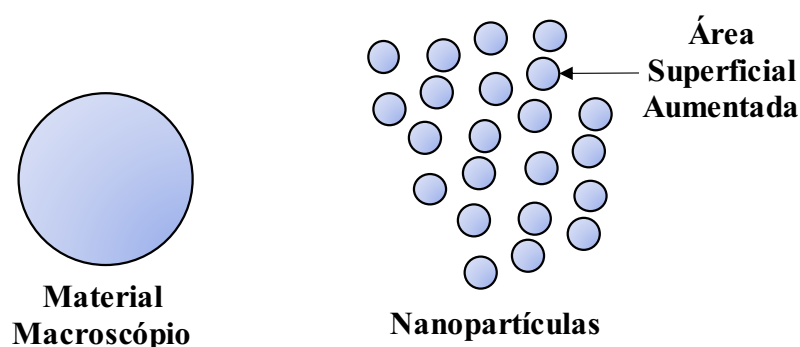
2.3 NANOMATERIAIS

A Comissão Europeia (EC) define nanomateriais como materiais que possuem, no mínimo, uma dimensão externa medindo entre 1-100 nm, podendo ser de origem natural, accidental ou projetada/manufaturada. Os nanomateriais podem ocorrer naturalmente, ser criados como subprodutos de reações de combustão ou produzidos propositalmente através da engenharia de materiais para desempenhar função especializada (EC, 2010a). O início da nanotecnologia revolucionou os setores de ciência e engenharia devido à enorme gama de possibilidades (Abdo e Haneef, 2013). Devido à grande versatilidade desses materiais, o uso de

nanomateriais engloba vários campos, desde áreas de saúde e cosméticos até em campos como na indústria petrolífera (Matias, 2016).

Em função do tamanho nanométrico, conforme representado pela Figura 4, os nanomateriais apresentam características de grande interesse industrial, dentre os quais destaca-se a sua maior relação entre a área superficial total e o volume das nanopartículas quando comparado com macros e/ou micromateriais. Essa característica proporciona aos nanomateriais maior potencial de interação superficial interpartículas possibilitando a formação de diferentes compostos, como suspensões de nanopartículas em meios fluidos dispersos conhecidos por nanofluidos (El-Diasty e Ragab, 2013).

Figura 4 - Representação do aumento da área superficial total com a utilização de nanopartículas.



Fonte: Adaptado de El-Diasty e Ragab (2013).

Nanofluidos são definidos como fluidos que apresentam em sua composição suspensões de nanopartículas em meio líquido disperso que possuem ao menos uma de suas dimensões menor que 100 nm (El-Diasty e Ragab, 2013). Na indústria petrolífera, nanopartículas em fluidos de perfuração podem desempenhar papel importante na solução de problemas comuns durante a perfuração: instabilidades do poço, problemas de perda de circulação, alto torque e arrasto nas brocas. Além disso, as nanopartículas podem atuar melhorando o desempenho do fluido de perfuração e auxiliando na solução dos principais problemas associados as condições HPHT (Abdo & Haneef, 2012).

Estudos recentes utilizando nanopartículas em formulações de fluidos de perfuração apresentaram avanços significativos quanto a estabilidade térmica das propriedades do fluido sob variações da temperatura. Agarwal et al. (2011) e Ghosn et al. (2017) realizaram formulações em fluidos de perfuração à base óleo utilizando nanopartículas de sílica, que

devido à enorme energia livre de adsorção podem se ligar nas interfaces óleo-água das emulsões constituintes do fluido possibilitando melhora significativa na estabilidade térmica das propriedades do fluido, permitindo que os mesmos suportem maiores temperaturas sem perder em termos de propriedades físico-químicas. Outro fator associado ao aumento dessa estabilidade térmica de fluidos com formulação de nanopartículas metálicas é devido as maiores condutividades térmicas que as mesmas apresentam, possibilitando uma dissipação de calor com maior eficiência devido aos movimentos brownianos das partículas quando dispersas no fluido de perfuração. Dessa forma, o fluido acaba sendo menos afetado pelo aumento da temperatura durante os ciclos térmicos que está sujeito no escoamento pela coluna de perfuração, mantendo sua forma líquida e diminuindo sua degradação. Diferentes pesquisas utilizando formulações de nanopartículas apresentaram melhores resultados quanto à condutividade térmica do nanofluido quando comparados com o fluido de base, resultando em uma melhor estabilidade térmica das propriedades dos fluidos (Aybar et al., 2015; Liu et al., 2005; Ding et al., 2006).

Com relação à utilização de nanocompostos de carbono, Smith et al. (2017) relataram aumentos nas condutividades térmicas dos nanofluidos em comparação ao fluido base na ordem de 12 a 80%, utilizando dispersões de nanotubos de carbono na formulação de diferentes fluidos de perfuração. Estudos com foco na condutividade térmica do material realizados por Hassani et al. (2016) em fluido de perfuração base água apresentaram melhoras nos valores de condutividade em escalas de até 12% utilizando nanopartículas de carbono. Assim, é possível observar que a formulação de nanopartículas de carbono em fluidos de perfuração aumenta a condutividade térmica do fluido, fator que contribui em um aumento da estabilidade das características dos fluidos quando sujeitos à processos de variações de temperatura ou degradações térmicas bruscas como em condições HPHT (Liu et al., 2005; Ding et al., 2006; Fazelabdolabadi, 2015; Halali et al., 2016).

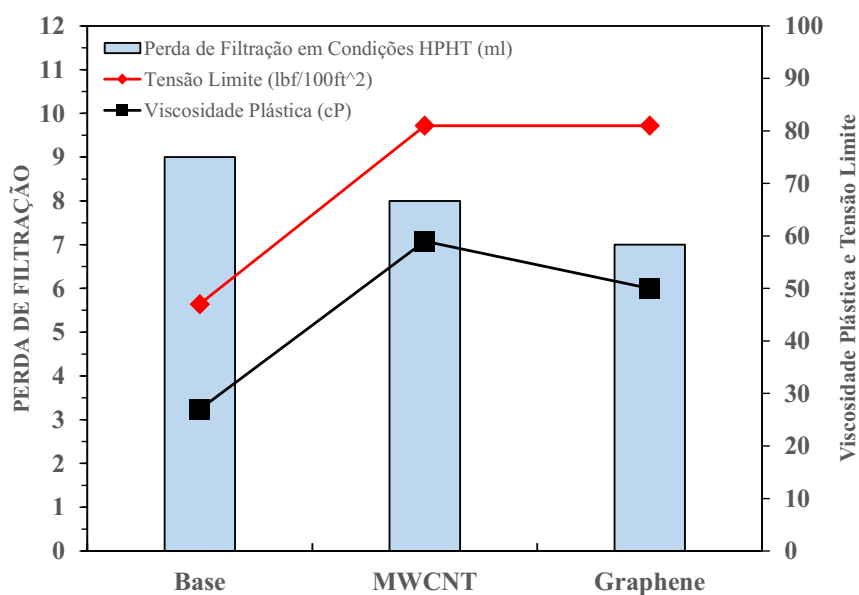
Em formulações utilizando fluidos à base água e nanomateriais comerciais foi observado mudanças significativas no comportamento da curva de escoamento do fluido e na viscosidade do material (Amanullah et al., 2011). Testes reológicos em emulsões invertidas de fluidos de perfuração utilizando nanopartículas de argila e sílica foram realizados a fim de observar o comportamento do composto sob condições de operação HPHT. Conforme resultados apresentados por Agarwal et al. (2011), as nanopartículas utilizadas tanto individualmente quanto em misturas estabilizaram as características dos fluidos de perfuração. Os resultados apresentados mostraram que as propriedades reológicas das emulsões são diretamente

dependentes de parâmetros como a molhabilidade das nanopartículas (ou seja, seu grau de hidrofobicidade). Com relação as análises da tensão limite de escoamento estática (conhecida na indústria petrolífera como força gel), os resultados mostraram que nanopartículas de sílica dispersas em água e de argila dispersas na fase de óleo possuem efeitos significativos na propriedade avaliada. Outros testes utilizando nanopartículas de sílica como aditivo de fluidos de perfuração demonstraram redução na tensão limite de escoamento em função do aumento da concentração [%] em peso do nanomaterial (Sharma et al., 2012). Em contrapartida, Srivatsa et al. (2012) apresentaram resultados que mostraram que a adição de sílica aumenta a viscosidade do fluido de perfuração em comparação com o fluido base, evidenciando a existência de uma fração crítica do nanomaterial adicionado (Taraghikhah et al., 2015). Em estudos realizados por Taha e Lee (2015) utilizando suspensões de grafeno contendo ligações com grupos funcionais em fluidos de perfuração a base de água, foi constatado que o nanofluido obtido apresentou menor fator de atrito com a broca, reduzindo o torque durante a perfuração na faixa de 70 a 80% em relação a utilização do fluido base. Quando testado em campo, em processo de perfuração em poço com temperatura de 176 °C, a utilização do nanofluido formulado aumentou em 125% a taxa de perfuração, proporcionando reduções na perda de fluido para a formação e perdas de circulação (devido as características das formações rochosas). Além disso, o nanofluido também proporcionou aumento no tempo de vida útil da broca e apresentou melhor estabilidade térmica em suas propriedades.

Kosynkin et al. (2011) utilizaram óxido de grafeno como aditivo de filtração em fluidos a base água. Os resultados mostraram que o óxido de grafeno em pó pode fornecer melhores resultados de filtração que a utilização de suspensões padrão de argilas e polímeros. Com relação aos valores de viscosidade plástica obtidos pela síntese de nanopartículas de carbono (no caso grafite) em fluidos de perfuração base água, foi observado que com tamanhos de partículas na faixa de 40 nm a viscosidade do fluido de perfuração aumenta e conforme a temperatura e a taxa de cisalhamento aumentam, a viscosidade diminui (Nasser et al., 2013). Utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas (conhecidos por MWCNT) em fluidos de perfuração foi observado que em baixas concentrações a variação de temperatura não proporcionou diferenças significativas na viscosidade e tensão limite do material quando em comparação com o fluido base (Ismail et al., 2014). Em outros testes reológicos sob condições HPHT utilizando fluidos de perfuração base água adicionados de nanopartículas de carbono (do tipo MWCNT e óxido de grafeno) foi observado que o aumento da temperatura promoveu acréscimo na viscosidade plástica e na tensão limite de escoamento do fluido, além de promover

diminuição na perda de filtração por degradação térmica, conforme apresentado na Figura 5 (Madkour et al., 2016).

Figura 5 - Propriedades reológicas e perda de filtração HPHT para a amostra de base, amostra com MWCNT e amostra com NPs de grafeno.



Fonte: Adaptado de Madkour et al. (2016).

Halali et al. (2016) utilizaram nanotubos de carbono em fluidos de perfuração em temperaturas entre 120 a 200 °C e observaram que a viscosidade do fluido é aumentada sob baixas taxas de cisalhamento. Taha et al. (2015) utilizaram nanopartículas de grafeno em fluidos base água e da mesma forma suas constatações indicaram aumentos na viscosidade plástica dos fluidos de perfuração. De modo geral, as nanopartículas dispersas em fluidos de perfuração apresentam resultados mais expressivos em temperaturas elevadas, resultando em melhores estabilidades térmicas. A Tabela 1 apresenta uma síntese dos principais resultados da literatura. Com base no que é apresentado na literatura, o efeito da temperatura na viscosidade e tensão limite de escoamento de fluidos de perfuração à base água mostram que o aumento na concentração de nanopartículas melhora as propriedades térmicas, tornando os nanofluidos mais resistentes a trocas térmica do que os fluidos base (Goshtasp, 2015).

Tabela 1 – Principais resultados da literatura quanto a utilização de nanopartículas em fluidos de perfuração.

Trabalhos da Literatura	Nanomaterial Utilizado	Fluido de Perfuração	Resultado Observado
Agarwal et al. (2011) Ghosn et al. (2017)	Nanopartículas de Sílica	Base Óleo	Aumento da Estabilidade Térmica dos propriedades físico-químicas avaliadas.
Sharma et al. (2012)			Redução da Tensão limite do fluido de perfuração em função do aumento da concentração em peso das nanopartículas formuladas.
Srivatsa et al. (2012)		Base Óleo e Base Água	Aumento da Viscosidade dos Fluidos com a adição de sílica até uma fração crítica do nanomaterial.
Amanullah et al. (2011)	Diferentes Nanomateriais Comerciais	Base Água	Mudança no comportamento da Curva de Escoamento e Viscosidade em função da concentração.
Smith et al. (2017)	Nanotubos de Carbono	Base Óleo e Base Água	Aumento na condutividade térmica dos nanofluidos em comparação aos fluidos base.
Hassani et al. (2016)	Diferentes Nanopartículas de Carbono	Base Água	
Taha e Lee (2015)	Nanopartículas de Grafeno	Base Água	Redução do Fator de atrito do fluido com a broca, reduzindo o torque de perfuração. Aumento da Viscosidade plástica do fluido.
Kosynkin et al. (2011)	Óxido de Grafeno	Base Água	Aumento no fator de filtração do fluido
Nasser et al. (2013)	Nanopartículas de Grafite	Base Água	Aumento da Viscosidade do Fluido em função do aumento da concentração de nanopartículas

Fonte: Autor.

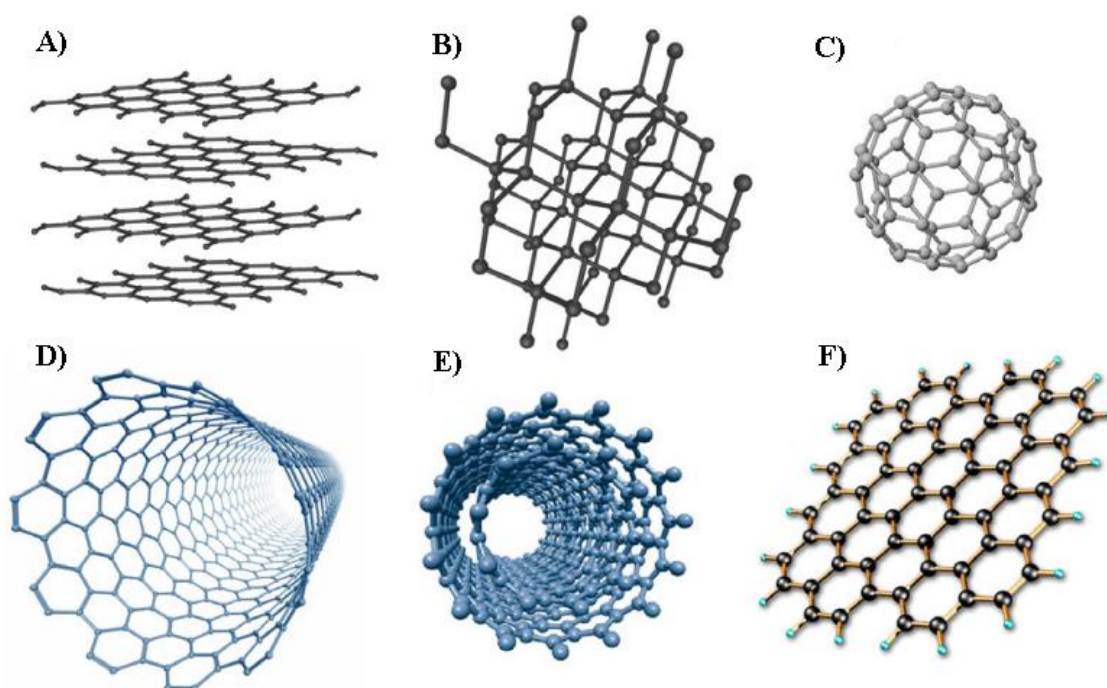
Assim, é possível concluir que as propriedades reológicas (como viscosidade e tensão limite de escoamento) e as propriedades térmicas e mecânicas (como condutividade e fator de atrito) dos fluidos de perfuração a base água e a base óleo são modificadas com a adição de nanopartículas. No geral, nanopartículas de carbono têm demonstrado serem modificadores reológicos mais eficazes em condições HPHT, tornando os fluidos de perfuração mais estáveis a degradações térmicas (Farbod et al., 2015; Liu et al. ,2005, Ding et al., 2006). Além das vantagens técnicas associados à utilização de nanopartículas em fluidos de perfuração existem também benefícios econômicos (Abdo & Haneef, 2012). Economicamente a utilização de nanopartículas pode trazer benefícios em três aspectos. O primeiro é com relação ao uso dessas partículas ao invés dos aditivos caros usualmente utilizados, reduzindo o custo de formulação dos fluidos de perfuração (Nabhani & Emami, 2012). Além disso, através da utilização de nanofluidos como fluidos de perfuração é possível obter ganhos referentes a estabilidade térmica de suas propriedades, possibilitando à sua utilização em ambientes HPHT (Abdo &

Haneef, 2013). E, por fim, ao reduzir a degradação dos fluidos, consequentemente, o tempo não produtivo é encurtado (Abdo & Haneef, 2012).

2.3.1 Nanoestruturas de Carbono

As nanoestruturas de carbono (CNS) são atualmente utilizadas em diferentes setores industriais em função dos diversos arranjos estruturais que garantem diferentes propriedades físico-químicas aos materiais (Dresselhaus et al., 1995). A Figura 6 apresenta as principais estruturas alótropas do carbono conhecidas, dentre as quais destacam-se os grafites, diamantes, fulerenos, nanotubos de carbono (CNTs) e o grafeno (Dresselhaus et al., 2001).

Figura 6 - Estrutura dos diferentes alótropos do carbono: a) Grafite; b) Diamante; c) Fulereno; d) Nanotubo de carbono; e) Nanotubo de carbono com paredes múltiplas; f) Grafeno.



Fonte: Adaptado de Aldo J. G. Zarbin, 2013

O grafite (Figura 6.a) é o principal exemplo de nanomaterial com estrutura lamelar, no qual cada átomo de carbono (com hibridização sp^2) está ligado a três outros átomos constituindo folhas bidimensionais com aparência de “colmeia”, cujo empilhamento de várias dessas folhas através de forças de atração de Van der Waals (estabelecidas através dos elétrons livres dos orbitais p de cada átomo) confere a estrutura tridimensional do grafite (Dresselhaus

et al., 1995). O grafeno (Figura 6.f) é constituído por uma folha planar desse arranjo bidimensional (2D) de átomos de carbono compactados, possuindo uma estrutura hexagonal com espessura de apenas um átomo (Novoselov et al., 2004; Geim e Novoselov, 2007). A estrutura do grafeno é a principal responsável pelas diferentes propriedades, como elevada condutividade térmica e elétrica, impermeabilidades a gases e extensa área superficial. Em 2004 o grafeno foi sintetizado através de técnica de clivagem de uma única camada atômica de uma amostra de grafite utilizando pedaços de fita adesiva, desencadeando inúmeras pesquisas acerca de sua sintetização e aplicabilidade (Bon et al., 2009; Zarbin e Oliveira, 2013).

Inúmeros métodos de síntese do grafeno foram desenvolvidos, baseados em conceitos de microesfoliação mecânica, no qual o cristal de grafite é esfoliado mecanicamente e suas camadas retiradas por meio de fita adesiva que segue para um processo de tratamento químico ou térmico para retirada dos resíduos orgânicos da fita, como resinas (Soldano, 2010). Outra técnica muito utilizada na indústria é a microesfoliação química, que utiliza reagentes químicos para enfraquecer as forças de Van der Waals entre as camadas bidimensionais do grafite, rompendo parcialmente a rede (Jesus, 2012). Já a deposição química a vapor é uma técnica utilizada industrialmente em larga escala para obtenção do grafeno com grande área superficial, utilizando escoamento de gases à base de carbono sobre substratos sólidos em condições ideais de temperatura e pressão, permitindo, assim, o crescimento de filmes de grafeno através da deposição química na fase de vapor (CVD) (Lammert, 2009). Diferente do grafeno, que não pode ser disperso em água ou em solventes orgânicos e é quase insolúvel (Eigler, S. & Hirsch A., 2014), o óxido de grafeno (GO) possui grupos funcionais de oxigênio, como grupos de hidroxila e carboxila que proporcionam ao GO maior solubilidade em água, facilitando a formulação do nanomaterial em fluidos e outros materiais (Obatal et al., 2015). O óxido de grafeno é sintetizado predominantemente via oxidação química do grafite natural, a partir da intercalação e esfoliação das camadas de grafite com moléculas de ácido sulfúrico e nítrico (Hummers, W. S. & Offeman, R. E., 1958). De modo geral, o óxido de grafeno possui duas características que o destacam quando comparado com o grafeno puro:

- (i) Pode ser sintetizado a partir de grafites baratos como matéria-prima, utilizando métodos e reagentes químicos com alto rendimento;
- (ii) Possui característica hidrofílica, podendo constituir coloides aquosos estáveis que facilitam a estruturação em estruturas macroscópicas (Ray, 2015).

Por ser o nanocomposto extremamente versátil, o grafeno e seus derivados (como o óxido de grafeno) podem substituir diferentes materiais em várias aplicações, servindo também como

aditivos nas formulações de fluidos nas atividades de exploração e perfuração de petróleo (Taha e Lee, 2015). No entanto, devido à complexidade instrumental e exigência de materiais corrosivos e agressivos que exigem licença para sua utilização (como ácido clorídrico, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio usados tanto para síntese do grafeno, quanto do seu derivado o óxido de grafeno), e também por se tratar do início da caracterização de fluidos de perfuração formulados com nanopartículas, no presente trabalho será utilizado nanocompostos de grafite adquiridos comercialmente. As principais vantagens em se utilizar o grafite envolvem a facilidade de aquisição, não necessidade de técnicas e processos químicos complexos para sua síntese, além de ser o substituto ao grafeno mais acessível economicamente, capaz de atender aos mesmos propósitos do material.

Estudos utilizando o grafite apresentaram resultados que mostraram sua capacidade em prevenir e controlar perdas de fluidos de perfuração em poços, além de reduzir as forças de fricção e o desgaste durante a perfuração (Rostami e Ebrahimabadi, 2017). Os resultados mostraram que nanopartículas de grafite possuem papel significativo na redução da perda de fluidos, visto que bloqueiam rachaduras e fraturas das formações em função de seu pequeno tamanho. Em pesquisas acerca da utilização de várias nanopartículas de carbono, como o grafite, Hoelscher et al. (2013) descobriram que o uso desses materiais aumenta a TLE, melhorando a eficiência do fluido na perfuração. Outras pesquisas também apresentaram aumento na tensão limite de escoamento e da viscosidade plástica do fluido com a adição de grafite (Murshed et al., 2008). Foi relatado através da utilização de dispositivo medidor de lubrificidade que os resultados obtidos pela medição do coeficiente de fricção do nanofluido apresenta redução de 58% com a adição de nanopartículas de grafite. A redução do coeficiente de fricção em poços inclinados que possuem pontos de contato do tubo de perfuração com as paredes do poço auxilia e evita o aumento da abrasão entre as paredes do poço e o tubo (Rostami e Ebrahimabadi, 2017). Assim, observa-se que as nanopartículas de grafite são eficazes em termos de melhorias das propriedades do fluido de perfuração.

2.4 METODOLOGIAS DE FORMULAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

O processo de formulação e suspensão de nanopartículas em fluidos de perfuração é altamente complicado e composto por diferentes etapas que envolvem o controle de parâmetros como temperatura, tempo e velocidade de agitação das amostras. Diferentes estudos relatam diversas metodologias e equipamentos que podem ser utilizados para dispersar nanopartículas

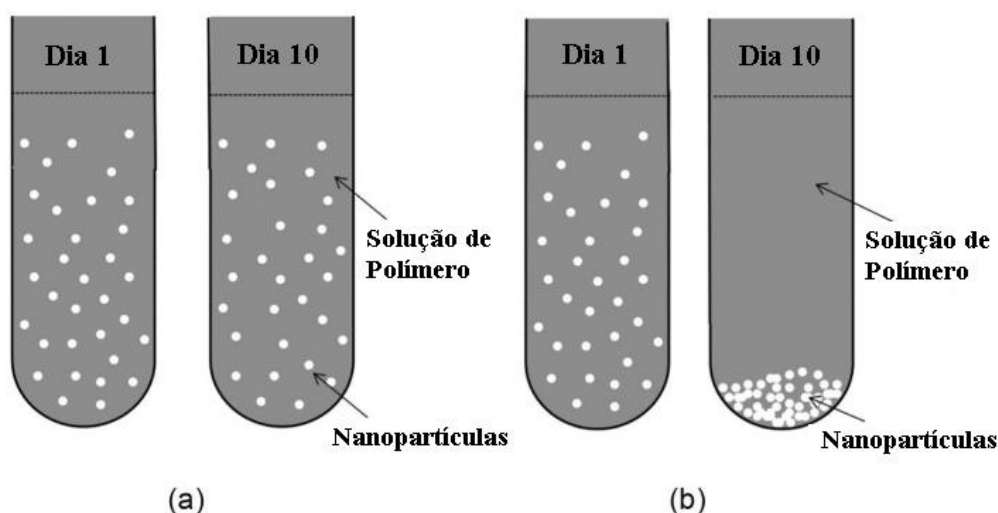
sólidas (Chawhan S.S. et al., 2020; Almoshin A.M et al., 2018; Wen et al., 2009; Rishi K. et al., 2019), dentre os quais destaca-se procedimentos utilizando banhos ultrassônicos, micro-cavitadores, agitadores magnéticos, misturadores de alto cisalhamento e homogeneizadores. William et al. (2014) investigaram a preparação de fluidos de perfuração à base de água adicionadas de nanopartículas de CuO e ZnO (com dimensões de 50 nm) em fluido com base de solução aquosa de goma xantana a uma relação de 0,4% em peso. Os nanofluidos foram preparados usando nanopartículas sob diferentes concentrações (0,1, 0,3 e 0,5% em peso). Para a realização da formulação das mesmas, o fluido e nanocompostos foram colocados em um tanque de ultrassom por intervalo de tempo de 1 hora. Os autores observaram que o nanofluido obtido pela síntese apresentava propriedades térmicas e elétricas melhoradas em cerca de 35% em comparação com o fluido WBM padrão. Ho et al. (2016) realizaram investigações experimentais a fim de examinar o efeito da fluido de perfuração hidrogenado à base de óleo quando disperso com nanofolhas de grafeno. Para a formulação, as nanofolhas de grafeno foram suspensas via dispersão de cavitação hidrodinâmica e banho ultrassônico por 3 horas cada. Em outras pesquisas, Ho et al. (2014) investigaram a incorporação de nanopartículas de grafite em diferentes concentrações (até 1% em peso) como aditivos de fluido de perfuração. Para a realização da dispersão dos nanocompostos no fluido, foi utilizado um banho ultrassônico por 3 horas. É possível observar que em grande maioria das metodologias de incorporação de nanopartículas em fluido de perfuração é realizado a suspensão das mesmas com o auxílio de um banho ultrassônico sob agitação em um intervalo de tempo definido através de teste de incorporação dos nanocompostos nas amostras base. No entanto, em experimentos conduzidos por Rasoul R. et al. (2017) nanopartículas de grafite são formuladas em fluido à base de água-glicol sob diferentes concentrações (1,2,3,4,5 lb/bbl) com o auxílio de um homogeneizador mecânico. A metodologia proposta pelos autores apresentou resultados interessantes em termos da suspensão das nanopartículas. De um modo geral, o procedimento de incorporação definido se baseia na adição gradual das nanopartículas de grafite no fluido de perfuração sob agitação constante durante um intervalo de tempo de 2 horas até a incorporação dos nanocompostos. É destacado pelos autores que o grafite deve ser adicionado suavemente para não ocorrer coagulação nas amostras e que o agitador deve estar em uma velocidade que não forme bolhas de ar durante o cisalhamento. Os resultados apresentados mostram que a tensão limite de escoamento do fluido de perfuração aumenta em função do aumento da concentração do nanomaterial, corroborando com os demais resultados apresentados pela literatura.

No entanto, outro ponto que deve ser considerado durante os processos de incorporação de nanopartículas em fluidos é a sua tendência em formar aglomerados não estáveis. Mesmo com a aplicação de diferentes etapas de cisalhamento com controle de tempo e intensidade de agitação, as nanopartículas tendem a se aglomerar devido à forte atratividade das forças de van der Waals presentes (Wen et al., 2009). A dispersão de nanopartículas em soluções aquosas pode ser classificada em diferentes estágios. O primeiro estágio envolve o processo de suspensão das nanopartículas através da quebra dos aglomerados pelo cisalhamento imposto na amostra e a etapa final depende da formação e estabilidade de aglomerados menores (X. Y. Zhou et al., 2006; Y. Sun et al., 2020). De modo geral, a estabilidade das nanopartículas pode ser compreendida através do movimento browniano das mesmas quando dispersas no fluido, na qual a estabilidade da suspensão depende da relação entre as forças de atração e repulsão entre as nanopartículas. Para as partículas se encontrarem em um estado estável, a força de repulsão deve ser maior do que a força atrativa, caso contrário as mesmas se aglomeraram formando agregados instáveis de grandes proporções, que podem se fragmentar e sedimentar ao longo do tempo, alterando as propriedades obtidas durante a incorporação dos nanocompostos (X. Y. Zhou et al., 2006). As forças repulsivas entre as nanopartículas suspensas no fluido de perfuração podem ser calculadas posteriormente por meio do potencial zeta, no qual valores mais elevados indicam fortes forças repulsivas que resultam em melhores estabilidades dos conjuntos de nanopartículas formado (X. Y. Zhou et al., 2006; Y. Sun et al., 2020).

Existem vários métodos disponíveis para se verificar a estabilidade das nanopartículas, alguns deles incluem: a observação visual (para verificação da ocorrência de sedimentação de particulados), análise do tamanho dos aglomerados de nanopartículas obtidos através da formulação aplicada e análise do potencial zeta das partículas dispersas. A Figura 7 representa um diagrama esquemático do comportamento das nanopartículas em um sistema químico/polímero e reservatório de água salina. Conforme relatado por R. Saha et al. (2018) através das observações visuais dos nanofluidos obtidos é possível observar os fenômenos de sedimentação para as amostras não estáveis. O estudo apresenta que para um fluido a base de goma xantana (as nanopartículas de sílica formam aglomerados estáveis por um intervalo de 10 dias. No entanto, para o mesmo sistema, um comportamento de sedimentação severo foi observado dentro de 24 horas quando a solução de polímero foi substituída por água salina do reservatório. No entanto, para o mesmo sistema, um comportamento de sedimentação severo

foi observado dentro de 24 horas quando a solução de polímero foi substituída por água salina do reservatório.

Figura 7 - Diagrama esquemático que ilustra o comportamento das nanopartículas dependentes do tempo em uma solução de polímero: (a) suspensão e (b) sedimentação.



Fonte: Adaptado de R. Saha, 2018.

Dessa forma, é possível concluir que a metodologia de observação visual pode ser aplicada como um indicativo de não efetividade da incorporação das nanopartículas quando suspensas em fluidos, apresentando resultados visuais imediatos quando os nanocompostos não formaram aglomerados estáveis. No entanto, para determinação da estabilidade de amostras que não apresentaram uma sedimentação evidente quando avaliadas dentro do aspecto visual, as análises de distribuição de tamanho das partículas e seus valores de potencial zeta apresentam formas mais confiáveis para verificar a estabilidade do sistema nanopartícula / nanofluido por meio de uma análise comparativa de seus valores obtidos ao longo do tempo (X. Y. Zhou et al., 2006; Y. Sun et al., 2020).

No presente trabalho, para a realização da formulação das nanopartículas de grafite será utilizado a metodologia apresentada por Rasoul R. et al. (2017), através da utilização de um agitador magnético com controle de velocidade e temperatura. Os nanofluidos serão preparados sob diferentes concentrações de nanopartículas de grafite e adicionados seguindo as orientações propostas pelos autores. Para a avaliação da estabilidade das suspensões de nanopartículas de grafite no fluido de perfuração, será realizado um controle visual das amostras para verificação da ocorrência de fenômenos de sedimentação e uma avaliação dos limites de viscoelástica linear

ao longo dos dias após a formulação. Além desses parâmetros, os módulos de armazenamento e dissipação sob o regime viscoelástico linear a cada dia após a formulação serão utilizados de forma comparativa entre os resultados obtidos para verificação das características das amostras ao longo dos dias, buscando verificar se houve variações que podem estar associadas a instabilidade dos aglomerados de nanopartículas formados durante a suspensão do material no fluido de perfuração base. A metodologia de preparação das amostras para suspensão do grafite é apresentada no capítulo 3 do trabalho.

2.5 REOMETRIA

A base do estudo da reologia dos materiais é a relação entre a tensão de cisalhamento aplicada e a deformação aparente observada como resposta. Quando se trata de sólido ideal, ou hookeano, observa-se o comportamento elástico característico de deformação, definido pelo seu módulo de elasticidade (Callister, 2002). Para esses materiais, a energia de deformação é recuperada integralmente quando é cessado o sistema de forças anteriormente aplicado. Por outro lado, fluidos newtonianos apresentam comportamento idealmente viscoso. A taxa de deformação resultante é diretamente proporcional à tensão de cisalhamento aplicada. No entanto, a maioria dos materiais de aplicação na indústria possuem características complexas e intermediárias entre os comportamentos elásticos e viscosos a partir de uma faixa de tensão de cisalhamento imposta (Schramm, 1998).

Existem ainda materiais que também possuem dependência da tensão de cisalhamento com o tempo para taxa de deformação constante aplicada, ou seja, comportamento reológico dependente do tempo, e são classificados como reopéticos ou tixotrópicos. O fluido de perfuração quando submetido a condições estáticas, apresenta formação de uma estrutura tridimensional suportada por ligações iônicas (denominado “gel”), responsável pela elevação da viscosidade. O nível de estruturação da rede tridimensional de interação interpartículas presente na estrutura do material é função do tempo. Quanto maior o tempo sob condições estáticas mais ligações iônicas são restabelecidas. No entanto, a estrutura é regida por ligações atrativas fracas, ou seja, podem ser facilmente rompidas a partir de um estado de tensões crítico. Dessa forma, a partir do processo de reinício de escoamento, a estrutura estacionária microscópica do material é rompida e o fluido passa a escoar em regime permanente a valores constantes de tensão de cisalhamento, devido à reorientação e/ou alinhamento das partículas na direção do escoamento. Tal fenômeno define a transição entre o comportamento elástico,

viscoelástico e o comportamento viscoso, caracterizando uma tensão limite de escoamento estática do material (Bonn et al., 2017).

Existe ampla variedade de experimentos reológicos, sendo que cada um é útil para analisar determinada característica reológica. Vários métodos são empregados a fim de se obter a tensão limite de escoamento (estática e dinâmica) e o limite de viscoelasticidade linear do material. Os testes mais comuns para caracterização dessas tensões e deformações críticas associadas ao escoamento para os fluidos de perfuração são:

- (i) Análise da curva de escoamento (tensão limite de escoamento dinâmica);
- (ii) Teste oscilatório de varredura de tensão (limite de viscoelasticidade linear);
- (iii) Teste de rampa de tensão (tensão limite de escoamento estática);

2.5.1 Curva de Escoamento

A curva que representa a relação entre a taxa de cisalhamento e tensão cisalhante é conhecida como curva de escoamento. Tal curva pode ser obtida através de testes com aplicação de uma taxa de cisalhamento e a medição da resposta cisalhante permanente no estado de tensões do material, ou através da aplicação de uma tensão e a medição da taxa de deformação obtida em regime permanente de escoamento. A razão entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) em equilíbrio é definida como a viscosidade aparente (η) do material que caracteriza a resistência do fluido ao escoamento, definindo de modo simplificado o comportamento reológico dos materiais (Coussot e Gaulard, 2005). A curva de escoamento é obtida através do ajuste matemático dos valores de tensão e taxa de cisalhamento em regime permanente adquiridos através de ensaios experimentais (Bonn et al. 2017; Dinkgreve et al., 2016).

De acordo com o comportamento da viscosidade aparente em relação as taxas de cisalhamento aplicadas (Morrison, 2001; Bonn et al., 2017), os fluidos podem ser classificados como:

- 1) Fluidos newtonianos: apresentam valores de viscosidade constantes em função da taxa de deformação. A tensão de cisalhamento (τ) é proporcional a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), definindo a constante de proporcionalidade conhecida como viscosidade dinâmica (μ). Para os fluidos newtonianos a equação constitutiva que

descreve a curva de escoamento é representada pela Equação (1), conhecida por lei da viscosidade de Newton;

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (1)$$

- 2) Pseudoplásticos: Fluidos não newtonianos em que a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de deformação. O modelo de Lei de Potência (*Power-Law*) pode ser aplicado para descrever seu comportamento. Também conhecido como modelo de Ostwald-de Waele, é definido por:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

No qual k e n são denominados, respectivamente, de índice de consistência do material e índice de comportamento. O índice de consistência indica o grau de resistência do fluido ao escoamento e o índice de lei de potência é uma grandeza adimensional que indica fisicamente o grau de afastamento do fluido ao modelo newtoniano padrão. Quanto mais próximo o valor de “n” a um, mais próximo do comportamento newtoniano o material apresenta, com “k” representando dessa forma a resistência absoluta ao escoamento, ou seja, a viscosidade absoluta do material. Assim, é possível a partir do modelo da lei de potência, definir a faixa de valores de “n” que categorizam o tipo de escoamento e, por consequente, o tipo de comportamento que o material apresenta. Para valores do índice de comportamento dentro da faixa de $0 < n < 1$, o material apresenta o comportamento de diminuição da viscosidade em função do cisalhamento (Morrison, 2001);

- 3) Dilatantes: Fluidos não newtonianos em que a viscosidade aumenta com o acréscimo da taxa de deformação. São também definidos através do modelo matemático de Lei de Potência (Equação 2) para faixa de $n > 1$, caracterizando o aumento da viscosidade do fluido com o aumento da taxa de cisalhamento (Morrison, 2001);
- 4) Viscopelásticos: Fluidos não newtonianos puramente viscosos são bem representados pela relação constitutiva newtoniana generalizada. Os materiais com comportamentos plásticos foram estudados pela primeira vez por Bingham (1922). Tais materiais se diferenciam dos fluidos newtonianos, pois exigem a superação de uma tensão limite de escoamento (τ_0) para iniciar o escoamento. A equação constitutiva de Bingham é apresentada pela Equação (3), onde μ_p é conhecida por viscosidade plástica:

$$\tau = \mu_p \dot{\gamma} + \tau_0 \quad (3)$$

A viscosidade plástica é a constante que define o atrito entre as partículas dispersas e/ou entre as próprias moléculas de líquido disperso, servindo como componente de resistência ao escoamento, assim como a viscosidade dinâmica absoluta para fluidos newtonianos. A resistência total ao cisalhamento de um plástico ideal pode ser expressa em termos da viscosidade aparente, a uma taxa especificada de cisalhamento. O limite de escoamento do material corresponde a um parâmetro do modelo que define a somatória das forças de interações entre as partículas dispersas, ou entre face-face, dependendo do arranjo intermolecular que o material apresenta (Morrison, 2001; Coussot e Gaulard, 2005; Bonn et al., 2017).

Fluidos não newtonianos que possuem o comportamento em escoamento semelhante aos fluidos descrito pelo modelo de Ostwald-de Waele, no entanto necessitam de uma tensão crítica para iniciar seu escoamento podem ser descritos através da equação constitutiva de Herschel-Bulkley, representada pela Equação 4:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n + \tau_o \quad (4)$$

Onde a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) são relacionadas a partir dos parâmetros de escoamento k , conhecido como coeficiente de consistência, n o índice de escoamento e τ_o a tensão limite de escoamento do material. O equacionamento descreve o escoamento do material para tensões acima da tensão limite (Nguyen e Boger 1992; Bonn et al. 2017);

Durante as etapas de perfuração e completção do poço de petróleo, a tensão de cisalhamento aplicada ao fluido é função do gradiente de pressão aplicado na coluna de perfuração e da geometria da tubulação (área transversal), dessa forma para maiores valores da tensão limite de escoamento do material, maiores são as pressões requeridas para se atingir esse valor crítico de tensão cisalhante para iniciar o escoamento através da coluna. A importância da tensão limite de escoamento (TLE) está diretamente relacionada às operações de reinício de escoamento existentes nos processos de perfuração e exploração de poços de perfuração, caracterizando uma TLE estática associadas a tensão mínima necessária para iniciar o escoamento do material previamente em repouso. Ressalta-se que todos os modelos apresentados descrevem o comportamento do fluido independente do tempo, ou seja, em regime permanente. Por esse motivo, para os materiais com tensão limite de escoamento o equacionamento matemático que descreve o comportamento na curva de escoamento apresenta

valores de uma tensão limite de escoamento dinâmica, ou seja a tensão mínima necessária para manter o escoamento do material (Bonn et al., 2017).

Diferentes pesquisas experimentais realizaram o estudo aprofundado da TLE estática e sua relação com a transição entre os comportamentos elásticos e viscosos utilizando diferentes metodologias e protocolos de testes experimentais (Liu et al., 2018; Dinkgreve et al., 2016; Fernandes et al., 2017). Segundo Bonn et al. (2017) materiais com tensão limite de escoamento possuem arranjo microestrutural que possibilita a ocorrência de uma elasticidade macroscópica até o ponto de quebra da estrutura e início de uma deformação viscosa que caracteriza o escoamento. Fernandes et al. (2017) concluíram que a transição sólido-fluido de materiais que possuem TLE apresenta dois limites de transição de comportamento. O primeiro é relacionado ao ponto de transição entre os estados elástico e plástico do material, que estão relacionados a região de transição da viscoelasticidade linear para uma zona de irreversibilidades de deformações. Já o segundo limite está associado a valores de maiores deformações ou tensões, correspondendo ao ponto de escoamento no qual a resposta viscosa do material se sobrepõe ao comportamento elastoplástico, possibilitando que o material escoe como um fluido viscoso e caracterizando seu limite de escoamento estático.

Para se estimar o limite de viscoelasticidade linear e limite de escoamento estático, outras metodologias experimentais (como testes oscilatórios e de rampa de tensão) devem ser realizadas além dos testes de curva de escoamento (Fernandes et al., 2017). No presente trabalho, a tensão limite de escoamento dinâmica e o aspecto das curvas de escoamento obtidas para as amostras testadas serão utilizados de forma comparativa para definir os efeitos da adição de nanopartículas de grafite sob diferentes concentrações nas características de escoamento do material. A estimativa da tensão limite de escoamento dinâmica será determinada a partir da metodologia de extrapolação da curva de escoamento para baixas taxas de deformação (Dinkgreve et al., 2016). Estimar a tensão de escoamento dinâmica de um material a partir desse procedimento é um método bastante utilizado na literatura (Nguyen e Boger, 1992; Bonn et al., 2017).

2.5.2 Varreduras Oscilatórias de Amplitude de Tensões

Para determinação do limite de viscoelasticidade linear diferentes testes reológicos como patamares de taxas de deformação (Nagase et al., 1986), patamares de tensões de cisalhamento (Fernandes et al., 2017) e testes oscilatórios (Tarcha et al., 2015; Fernandes et al., 2017) são

aplicados. O limite de viscoelasticidade é obtido através da tensão e deformação limite associadas a continuidade dos módulos de armazenamento e dissipação, caracterizando o ponto no qual as respostas de tensão de cisalhamento e de deformação de cisalhamento deixam de ser lineares em um teste oscilatório de amplitude de tensão (Fernandes et al., 2017).

Os experimentos oscilatórios de varredura de tensão baseiam-se na análise da resposta elástica e viscosa de um fluido sob aplicação de uma tensão de cisalhamento. Nesses testes, a amostra é submetida a uma amplitude de tensão de cisalhamento (τ_a) e frequência angular (ω), no qual a amplitude de tensão imposta é variada de valores pequenos até um valor de cisalhamento suficientemente grande para o início do escoamento, com o intuito de medir a resposta de deformação do material através de sua amplitude de deformação (γ_a), e ângulo de fase (δ) (Fernandes et al., 2017). Durante a execução dos testes oscilatórios são definidas três regiões de amplitude de tensão que caracterizam a transição sólido-fluido de materiais que possuem TLE:

1. O regime linear de pequenas amplitudes de cisalhamento denominado por SAOS (*Small Amplitude Oscillatory Shear*), no qual as propriedades do material são independentes da amplitude da tensão aplicada. Esse regime de teste é relacionado ao ponto de transição entre os estados elástico e plástico do material, caracterizando sua região de viscoelasticidade linear;
2. A região de amplitudes médias de cisalhamento denominada por MAOS (*Medium Amplitude Oscillatory Shear*), na qual algumas não linearidades são observadas. Nesse regime de teste inicia-se a zona de irreversibilidades de deformações e o material inicia seu escoamento;
3. A região de maiores amplitudes de cisalhamento denominada por LAOS (*Large Amplitude Oscillatory Shear*), na qual as não linearidades são mais evidentes nas medições e o comportamento predominantemente viscoso do material é observado.

Os testes oscilatórios são capazes de fornecer diretamente as informações necessárias sobre como o comportamento viscoelástico linear do material varia com o tempo. Dessa forma, são determinados partindo de equacionamentos matemáticos (Equações 5.1 e 5.2) os valores do módulo de armazenamento (G') e o módulo de dissipação (G'') para cada amplitude de tensão aplicada. O módulo de armazenamento representa o grau de comportamento elástico do material, isto é, a energia reversivelmente armazenada por forças restauradoras. Já o módulo de dissipação representa a parcela de comportamento viscoso do fluido, ou seja, a resposta de

deformação fora de fase com a tensão de cisalhamento aplicada (Morrison, 2001). Outro parâmetro medido pelo experimento oscilatório é o ângulo de fase (δ), que quantifica o comportamento sólido ou fluido do material. Valores mais próximos de 0° indicam comportamento elástico predominante e conforme o valor do ângulo vai crescendo, se aproxima do comportamento predominantemente viscoso (Hyun et al., 2011).

$$G' = \frac{\tau_a}{\gamma_a} \cos \delta \quad (5.1)$$

$$G'' = \frac{\tau_a}{\gamma_a} \sin \delta \quad (5.1)$$

Por meio dos testes reológicos de SAOS é possível determinar a região de viscoelasticidade linear do fluido, a partir da ocorrência da região na qual os módulos dinâmicos são constantes em relação a amplitude de tensão de cisalhamento ou deformação aplicada. Além disso, através da análise da evolução dos módulos dinâmicos é possível estimar a tensão crítica do material, ou seja, o valor de amplitude de tensão sob o qual o módulo de dissipação G'' se eleva até cruzar com os valores correspondentes ao módulo de armazenamento G' do material (Chang et al., 1998). O ponto de intersecção entre as duas curvas dos módulos em função da deformação do material representa o ponto no qual o fluido está transitando entre o comportamento predominantemente elástico para o comportamento viscoso, a faixa de amplitude de tensão correspondente à tal ocorrência pode ser considerada como um indicativo da faixa de tensão limite de escoamento estática (Fernandes et al., 2017).

2.6 SÍNTESE DO CAPÍTULO 2

No início do capítulo 2 foram apresentados os principais conceitos acerca do processo de perfuração de poços, assim como os principais fluidos de perfuração utilizados pela indústria petrolífera e suas respectivas características, definindo-se o tipo de fluido de perfuração que será avaliado no presente estudo. Foram apresentados os principais efeitos de variações de temperatura nas propriedades reológicas dos fluidos, como viscosidade, tensão limite de escoamento, e como tais efeitos impactam nos processos de perfuração podendo trazer enormes riscos financeiros e ambientais.

Uma revisão bibliográfica sobre a utilização de nanomateriais na formulação de fluidos de perfuração buscando melhorar a estabilidade térmica das propriedades do material é apresentada, levantando os principais trabalhos e resultados experimentais obtidos através da síntese dos nanofluidos, com foco na utilização de nanoestruturas de carbono, no qual destacam-se: grafites, grafeno e óxido de grafeno. Na sequência do estudo são apresentadas as principais características dos nanomateriais de carbono e seus processos de obtenção, finalizando com a definição do nanocomposto que será utilizado na formulação do fluido de perfuração definido anteriormente no capítulo. São apresentadas as principais metodologias utilizadas para realização da suspensão de nanopartículas em fluidos de perfuração, definindo-se o procedimento que será utilizado no presente trabalho e os indicativos de controle da estabilidade das suspensões que serão aplicados.

Por fim, são mostrados os principais conceitos base de reometria utilizados para o desenvolvimento da pesquisa, focando nos dois principais métodos para determinação das características dos fluidos e as metodologias utilizadas para obtenção dos parâmetros reológicos definidos como foco do estudo: tensão limite de escoamento dinâmica, limite de viscoelasticidade linear e tensão limite de escoamento estática.

2.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo do estudo é definir uma metodologia de formulação de nanopartículas de grafite em fluido de perfuração e avaliar os efeitos de diferentes concentrações do nanomaterial na estabilidade térmica das propriedades reológicas do fluido de perfuração olefinico utilizado.

Os nanofluidos obtidos foram caracterizados sob condições de temperatura ambiente (de 25° C) e em seguida sujeitos a ciclos térmicos semelhantes às condições de temperatura encontradas nos poços HPHT, através do processo de envelhecimento térmico das amostras. O intuito dos testes de envelhecimento é verificar se existe diminuição da degradação térmica do fluido quando formulado com nanopartículas de grafite, caracterizando um indicativo de aumento da estabilidade térmica. Foi acompanhado o comportamento nos testes reológicos do fluido base e comparado com os resultados obtidos pelo nanofluido sob diferentes concentrações de grafite, buscando avaliar o efeito do tratamento térmico em cada amostra. As amostras foram identificadas e diferenciadas pela concentração de nanopartículas de grafite utilizadas em sua formulação e se passaram pelo processo de envelhecimento térmico em estufa rotativa. Os testes reológicos realizados foram: curva de escoamento, varredura oscilatória de

amplitude de tensão e teste de rampa de cisalhamento ascendente. Todos os testes foram realizadas para as quatro concentrações do nanomaterial obtido. Dessa forma, as principais propriedades que foram utilizadas como comparativo entre as diferentes amostras obtidas são: limite de escoamento dinâmico e estático, e o limite de viscoelasticidade linear.

Com base nisso, definem-se os objetivos específicos do trabalho:

- i. Apresentar as curvas de escoamento para o fluido base e para as amostras formuladas com nanopartículas de grafite (sem e com envelhecimento térmico);
- ii. Estimar o limite de escoamento dinâmico das amostras através da tensão limite extrapolada pelo ajuste da curva de escoamento do material;
- iii. Apresentar os resultados dos testes de rampa de tensão para o fluido base e para as amostras formuladas com nanopartículas de grafite (sem e com envelhecimento térmico);
- iv. Determinar o limite de escoamento estático das amostras, obtido através da tensão e deformação correspondentes à mudança de inclinação da curva de deformação por tensão;
- v. Apresentar os resultados dos testes oscilatórios de varredura de tensão para o fluido base e para as amostras formuladas com nanopartículas de grafite (sem e com envelhecimento térmico);
- vi. Determinar o limite de viscoelasticidade linear das amostras, obtido através da tensão e deformação limite associadas a continuidade dos módulos de armazenamento e dissipação;
- vii. Realizar o comparativo entre as curvas dos testes realizados para cada amostra e os parâmetros determinados em cada teste com o intuito de caracterizar as amostras sob condições de temperatura ambiente (25° C);
- viii. Avaliar os efeitos da degradação por envelhecimento térmico em cada fluido através da análise comparativa entre os resultados obtidos para as amostras com e sem envelhecimento térmico.

3 MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e equipamentos utilizados para a caracterização do fluido de perfuração base olefina, assim como as metodologias experimentais empregadas para se alcançar os objetivos propostos do trabalho.

3.1 MATERIAL

3.1.1 Fluido de Perfuração

O material utilizado no presente trabalho é um fluido de perfuração base olefina disponibilizado pela empresa Petrobras. O fluido é uma emulsão inversa com 60% de olefina interna (como fase contínua) e 40% de salmoura de cloreto de sódio (como fase interna). A composição do fluido é apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Composição química do Fluido de Perfuração Olefínico.

Composição	Concentração	
Olefina Interna	60	mL / 100 mL
Emulsificante primário	30,4	g / 100 g
Emulsificante secundário	13,3	g / 100 g
Cal	21,7	g / 100 g
Solução Saturada de NaCl	40	mL / 100 mL
Ecotrol	4,3	g / 100 g
Argila Organofílica	21,7	g / 100 g
Modificador Reológico (HRP)	8,6	g / 100 g
Baritina	12,5	ppg



Fonte: Autor.

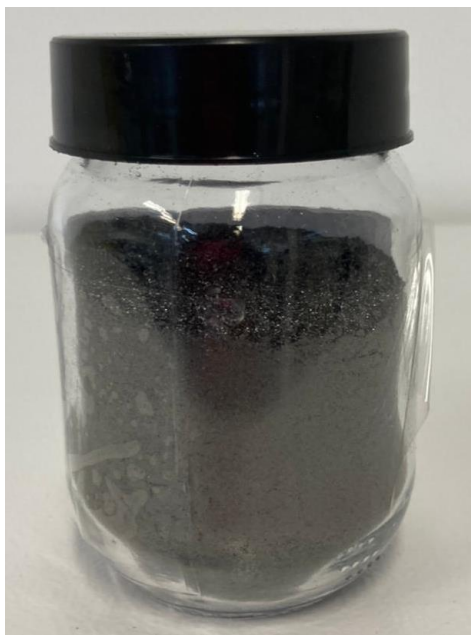
A fase interna é constituída por gotículas de salmoura envoltas por filme interfacial semipermeável que as possibilitam atuarem como partículas sólidas, auxiliando na redução da perda de fluido pela obstrução dos poros nas formações geológicas (Caenn et al., 2017). Os emulsificantes utilizados (tanto o primário, quanto o secundário) são responsáveis pela formação e estabilização da emulsão primária e secundária, suas composições são misturas de ácidos e/ou ésteres graxos com derivados amínicos. O hidróxido de cálcio (cal) é aplicado buscando-se obter uma emulsão mais estável, atuando na ativação do emulsificante primário (Araceli, 2019). O Ecotrol é um aditivo primário utilizado para garantir o controle de filtração,

enquanto a argila organofílica atua como o modificador reológico do tipo viscosificante (aumentando a viscosidade do fluido) e a baritina como agente controlador da massa específica do fluido de perfuração (Caenn et al., 2017).

3.1.2 Nanografite

Para a realização das formulações de nanopartículas de grafite no fluido de perfuração é utilizado um grafite comercial em pó com teor de 99% de carbono. O grafite em pó utilizado possui dimensões de partículas variando na faixa de 50-150 nm de diâmetro. A Figura 9 apresenta o nanografite em pó utilizado para preparação das suspensões de nanopartículas no fluido.

Figura 9 - Grafite em Pó utilizado para Preparação das Amostras.



Fonte: Autor.

O grafite nesta forma possui alto grau de cristalinidade, o que equivale a uma densidade real próxima da teórica, alta condutividade térmica e elétrica. O procedimento para suspensão das nanopartículas de grafite é apresentado na subseção referente às metodologias para os testes experimentais.

3.2 EQUIPAMENTOS

Os dados apresentados foram obtidos de maneira experimental, com o auxílio dos equipamentos existentes no Multilab LabReo-CERNN/UTFPR.

3.2.1 Estufa Rotativa

Testes de envelhecimento térmico possuem como finalidade simular as condições de temperatura e pressão encontrados no fundo do poço de perfuração, avaliando de forma direta a estabilidade térmica das propriedades dos fluidos de perfuração através de uma análise comparativa do fluido não envelhecido com o fluido que passou por processo de degradação térmica (Nascimento et al., 2013). Além disso, é verificado através do envelhecimento térmico o tempo necessário para ocorrência das principais reações químicas nos fluidos de perfuração, determinando o tempo mínimo para que o equilíbrio das reações seja atingido sob as temperaturas avaliadas.

Os testes de envelhecimento térmico foram realizados na estufa rotativa Roller Oven Fann® (Figura 10a), com capacidade para operar em temperaturas de até 200 °C. O aquecimento da estufa é realizado através de um forno isolado que possui quatro rolos para rotação de até nove células de aço inoxidável de 500 mL (Figura 10b).

Figura 10 – A) Estufa Rotativa; B) Célula de envelhecimento de aço inoxidável.



Fonte: Autor.

As células de envelhecimento atuam como um vaso de pressão, permitindo que as amostras possam ser submetidas a temperaturas mais elevadas que o ponto de ebulição da água em suas composições sem a ocorrência de mudança de fase. O fluido de perfuração é inserido dentro de uma das células de envelhecimento que é fechada hermeticamente e colocada no

forno sob agitação (rolamento) e temperatura de 150 °C por 16 horas (Palaoro et al.,2020). Após o envelhecimento a célula é retirada do forno e resfriada por 24 horas sob condições ambiente. O fluido é retirado da célula e armazenado em recipiente de vidro para posterior realização dos testes no reômetro.

3.2.2 Reômetro

Para a realização dos testes reológicos foi utilizado o reômetro rotacional TA DHR-3 (TA Instruments, EUA), que possui controle de tensão de cisalhamento, como apresentado pela Figura 11.

Figura 11 – Especificações Técnicas do Reômetro TA DHR-3 utilizado nos testes reológicos.

Parâmetro	Valor	Unidade
Torque Mínimo Oscilatório	10	n N .m
Torque Mínimo Rotatório	20	n N .m
Torque Máximo	150	m N .m
Resolução de Torque	0,1	n N .m
Frequência Mínima	1 E-07	Hz
Frequência Máxima	100	Hz
Velocidade Angular Mínima	0	rad/s
Velocidade Angular Máxima	300	rad/s
Sensibilidade da Força Normal	1	mN



Fonte: Autor.

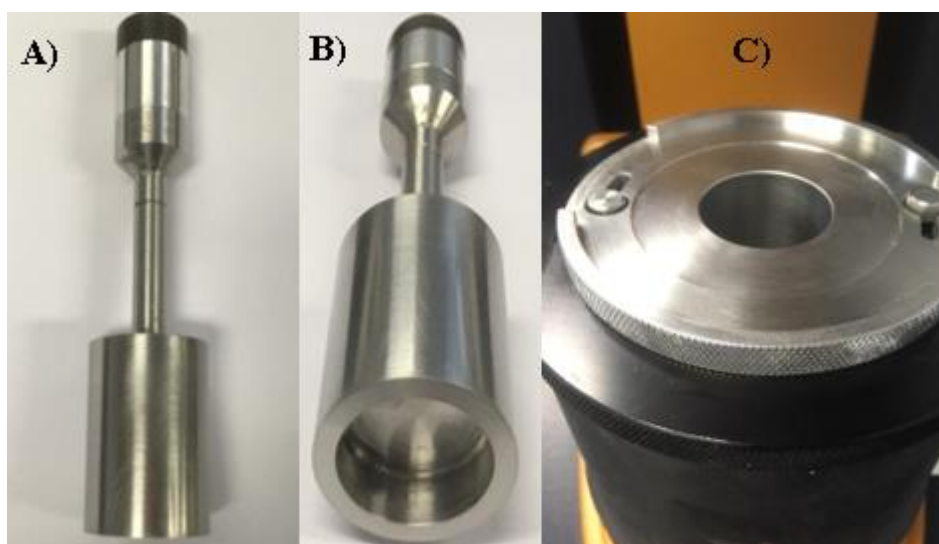
O controle de temperatura do experimento é realizado com o auxílio de sistema cilindro concêntrico Peltier acoplado no reômetro. A temperatura de 25°C foi mantida constante pela utilização de sistema de banho termostático.

3.2.3 Geometria

Para a realização dos testes experimentais no reômetro é utilizada a geometria de cilindros coaxiais, conforme a Figura 12. O cilindro externo ou rotor (Figura 12.A e 12.B) possui raio externo de 14 mm e o cilindro interno ou copo (Figura 12.C) possui raio interno de 15 mm,

dessa forma, o *gap* de teste (espaçamento obtido pela diferença entre o raio externo e interno) é de 1mm. Ambas as geometrias possuem comprimento de 42 mm.

Figura 12 – A) Geometria cilíndrica superior vista de lado; B) Região Vazada da geometria cilíndrica superior; C) Copo cilíndrico inferior.



Fonte: Autor.

3.2.4 Agitador Magnético

Para a incorporação das nanopartículas de grafite no fluido de perfuração será utilizado o agitador magnético com placa de aquecimento IKA® C-MAG HS, conforme apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Especificações Técnicas do Agitador Magnético com Placa de Aquecimento.

Parâmetro	Valor	Unidade
Material	Placa Cerâmica	//
Velocidade Angular Mínima	100	rpm
Velocidade Angular Máxima	1500	rpm
Temperatura Mínima	25	°C
Temperatura Máxima	500	°C
Potência de Aquecimento	1000	W



Fonte: Autor.

As amostras serão preparadas a temperatura ambiente de 25°C. A velocidade de agitação do equipamento é controlada através da rotação de um imã acoplado ao motor elétrico. A força magnética do imã localizado abaixo da superfície da amostra funciona como força motriz que gira a barra magnética colocada dentro da amostra, proporcionando a sua agitação. As barras magnéticas utilizadas são conhecidas como “peixinho ou pulga”, sendo constituídas por uma liga metálica de Ferro (Fe), Alumínio (Al), Níquel (Ni) e Cobalto (Co).

3.3 MÉTODOS

Nesta seção são detalhados os métodos experimentais utilizados para formulação do grafite no fluido de perfuração e preparação das amostras para os testes experimentais. O método empregado para realização dos testes propostos pelo presente estudo se baseia na pesquisa quantitativa exploratória, caracterizado pela análise objetiva dos dados experimentais e dos métodos aplicados para o equacionamento da problemática.

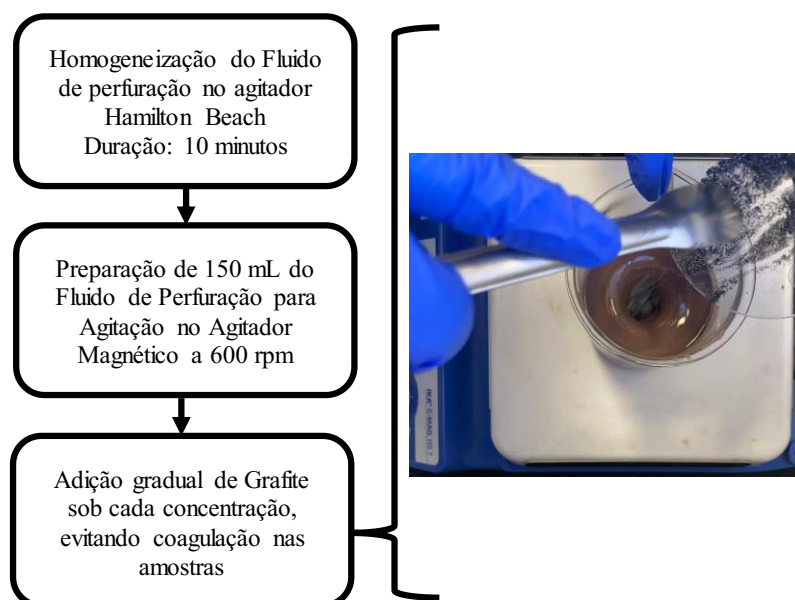
3.3.1 Procedimento de Formulação do Grafite no Fluido de Perfuração

Conforme definido anteriormente nos capítulos, para a realização da suspensão das nanopartículas de grafite no fluido de perfuração olefinico base utilizado será aplicada a metodologia apresentada por Rasoul R. et al. (2017). No entanto, conforme abordado, durante o processo de suspensão das nanopartículas as mesmas tendem a se aglomerar devido à sua forte atratividade proporcionada pelas forças de Van der Waals, constituindo aglomerados instáveis que não incorporam no fluido de perfuração (Wen et al., 2009). Um dos procedimentos utilizados para verificação da ocorrência desse fenômeno é através de observações visuais dos nanofluidos obtidos, buscando-se observar fenômenos de sedimentação das nanopartículas de grafite para as amostras não estáveis (R. Saha et al., 2018). Dessa forma, é importante realizar testes preliminares de formulação das nanopartículas, avaliando parâmetros de controle como: tempo, temperatura, e velocidade de agitação.

Para a definição do tempo de agitação, a velocidade de rotação do agitador magnético utilizado foi padronizada em aproximadamente 600 rpm, de tal forma que não é observado a formação de bolhas de ar durante o cisalhamento. Antes de cada etapa da formulação, a amostra base de fluido de perfuração é homogeneizada por 10 minutos no agitador mecânico Hamilton Beach. A quantidade de fluido a ser utilizado por formulação foi definida a partir das limitações

de torque efetivo proporcionado pelo conjunto imã e barra magnética que garante o cisalhamento de toda a amostra. Dessa forma, o volume de fluido utilizado para cada amostra de nanofluido formulada é de 150 mL, o correspondente a 158,25 g de fluido de perfuração (a partir de valores da massa específica do fluido). O procedimento de adição de grafite no fluido de perfuração durante processo de cisalhamento no agitador magnético é apresentado na Figura 14. Para definição do procedimento de preparação foi utilizada a maior concentração de nanopartículas (de 7,5 lb/bbl) prevista pelo presente trabalho.

Figura 14 - Procedimento para Adição do Grafite.



Fonte: Autor.

Foram avaliados seis tempos de formulação (0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 horas), com intervalos de 30 minutos entre cada. Observações visuais das amostras foram realizadas ao fim de cada tempo, buscando-se verificar se houve a suspensão total ou parcial das nanopartículas de grafite adicionadas. Com isso, é verificado que o tempo mínimo para a suspensão do nanomaterial no fluido de perfuração base utilizado é de 2 horas. No entanto, após 24 horas a amostra com esse tempo de agitação apresentou início de sedimentação da parte inferior do frasco de reservatório, enquanto as duas outras com os tempos de 2,5 e 3 horas não apresentaram tal fenômeno para o mesmo intervalo de tempo transcorrido após a formulação. Dessa forma, é definido 3 horas como tempo de agitação para suspensão das nanopartículas de grafite.

A partir disso, conforme a metodologia definida, foram preparadas amostras sob diferentes concentrações de grafite, conforme apresentado na Tabela 2. Para nomeação e diferenciação das amostras preparadas é utilizado o código “B04” para a amostra de fluido de perfuração base (sem formulação com o nanomaterial) e os sufixos “G” acrescidos do número correspondente à concentração de nanopartículas de grafite utilizadas para a formulação da amostra (definidos como 1, 3, 5 e 7,5 lb/bbl). As amostras preparadas que posteriormente passaram pelo processo de envelhecimento térmico serão diferenciadas com o acréscimo do sufixo “E”.

Tabela 2 – Designação de cada Amostra preparada a partir da concentração de grafite utilizada e processo de envelhecimento térmico.

Amostra	Massa de Grafite (g)	Concentração de Grafite em Massa (%)	Amostra Passou por Envelhecimento Térmico ?
B04	//	//	Não
B04E	//	//	Sim
B04G1	0,43	0,270%	Não
B04G1E	0,43	0,270%	Sim
B04G3	1,28	0,811%	Não
B04G5	2,14	1,352%	Não
B04G7,5	3,21	2,028%	Não
B04G7,5E	3,21	2,028%	Sim

Fonte: Autor

Após a preparação do nanofluido com concentração de grafite de 7,5 lb/bbl, testes para formulação de amostras com maiores concentrações foram realizados. No entanto, para concentrações de nanopartículas maiores que 7,5 lb/bbl é observado a ocorrência de magnetismo do grafite, o qual as partículas de grafite se prendem a barra magnética utilizada para agitação, conforme apresenta a Figura 15, impossibilitando o controle da concentração final de nanopartículas suspensas no fluido de perfuração. Por esse motivo, em função das limitações quanto à aplicação de outras metodologias de suspensão de nanopartículas em fluidos (utilizando micro-cavitadores ou banhos ultrassônicos), define-se para a presente metodologia como concentração limite de formulação o valor de 7,5 lb/bbl.

Figura 15 - Ocorrência de Magnetismo do Grafite durante Formulação das amostras com concentração de: A) 10 lb/bbl e B) 20 lb/bbl.

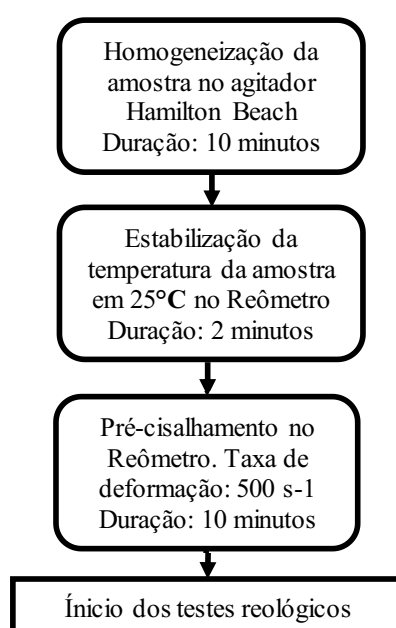


Fonte: Autor.

3.3.2 Procedimentos de Preparação das Amostras para os Testes Experimentais

Para a realização dos testes reológicos é realizado em todas as amostras a etapa de homogeneização no misturador industrial Hamilton Beach HMD200, para garantir a ressuspensão de partículas sólidas que podem ter precipitado durante o armazenamento, garantindo a homogeneidade do material. Após o processo, as amostras são estabilizadas na temperatura de 25°C e, por fim, pré-cisalhadas a taxa de cisalhamento constante antes de cada teste reológicos realizado. A Figura 16 ilustra o procedimento de preparação das amostras aplicado no estudo (Protocolo 1).

Figura 16 - Fluxograma da metodologia de preparação das amostras antes dos testes realizados (Protocolo 1).



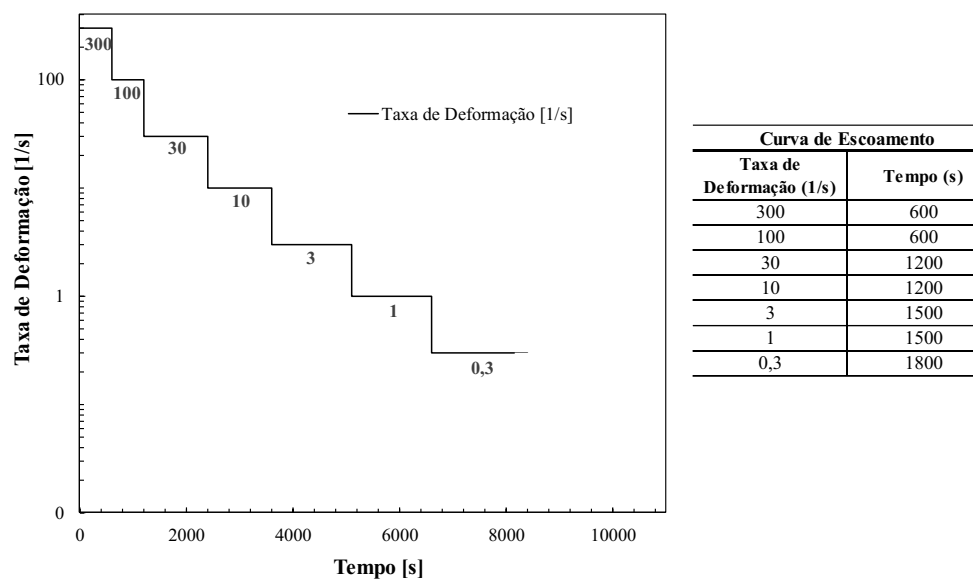
Fonte: Autor.

Durante a homogeneização no agitador mecânico é essencial controlar a temperatura de agitação em valores abaixo de 60 °C e evitar a formação de bolhas de ar no material, buscando alcançar a completa homogeneização sem desestabilizar a emulsão com o aumento de temperatura causado pelo cisalhamento (Almeida e Silva, 2010; Ghosn, 2017). O tempo de agitação no misturador é padronizado em 10 minutos, conforme ilustrado em pesquisas anteriores para se evitar a separação de fase durante a realização dos testes (Palaoro, 2020). Outro parâmetro de grande importância que influencia diretamente no comportamento dos fluidos de perfuração é o histórico de cisalhamento (Coussot et al., 2004; Fernandes et al., 2017; Whittle e Dickinson, 1998). Dessa forma, para a preparação das amostras antes da realização dos testes experimentais é aplicado um pré-cisalhamento a uma taxa constante por 10 minutos.

3.3.3 Testes Experimentais

Com o objetivo de conhecer o comportamento do fluido de perfuração e sua dependência da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, inicialmente foram realizados testes de patamares de taxa de deformação. A Figura 17 apresenta os patamares utilizados para obtenção das curvas de escoamento.

Figura 17 - Testes de patamar de deformação e seus respectivos tempos de aplicação.

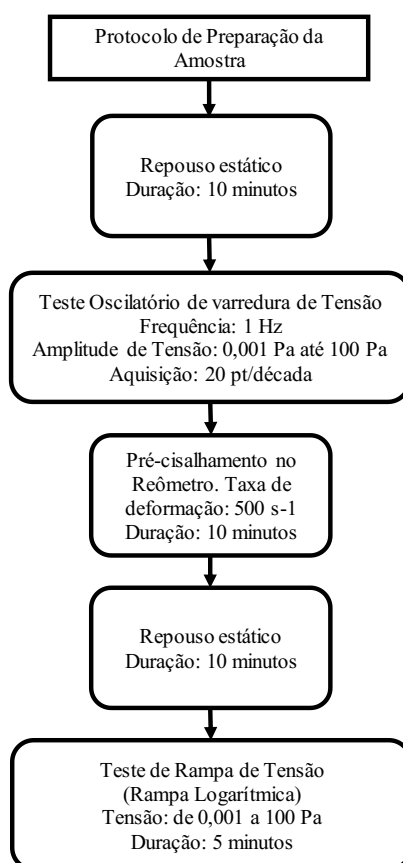


Fonte: Autor.

Antes do início do teste de patamar de deformação é aplicado o Protocolo 1 (Figura 16) de preparação do fluido de perfuração. As taxas de deformação são impostas de forma

decrecente, de maneira que nas maiores taxas o material se desestruture permitindo que o regime permanente seja atingido com maior facilidade nas menores taxas de deformação (Da Cruz et al., 2002). No presente trabalho, as tensões em regime permanente para cada patamar de deformação são definidas a partir de uma variação percentual dos últimos 30 pontos subsequentes menor que 2%. Assim, a TLE dinâmica é determinada através da tensão limite extrapolada pela curva de escoamento do material, a partir do ajuste conforme a equação de Herschel-Bulkley (Equação 4). Para a realização dos testes oscilatórios e rampa logarítmica de tensão, é aplicada a metodologia experimental apresentada na Figura 18 (Protocolo 2). Nesse procedimento, como o intuito é avaliar o limite de viscoelasticidade linear (através do teste oscilatório) e estimar a TLE estática do material (através do teste de rampa de tensão), após o pré-cisalhamento é aplicado um repouso estático de 10 minutos antes dos testes, com o intuito de permitir a reestruturação do material sob um intervalo de tempo pré-definido para ser possível realizar as análises comparativas entre cada amostra testada (Palaoro et al., 2020).

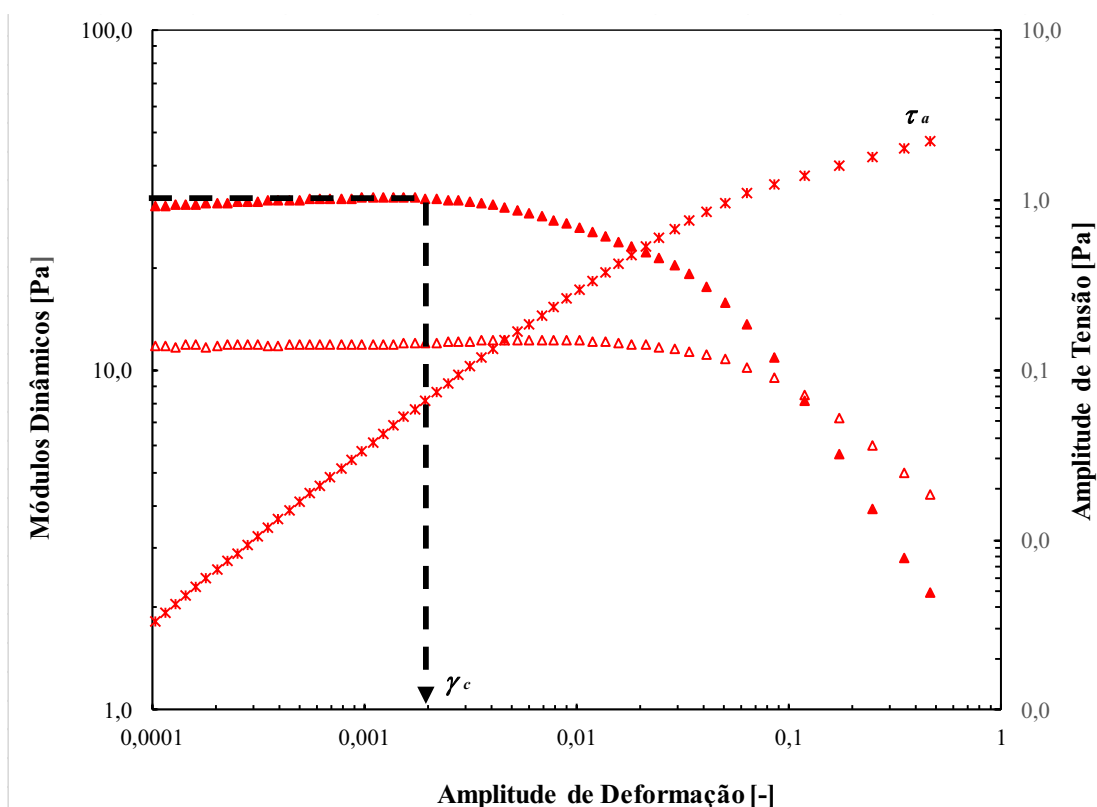
Figura 18 - Fluxograma da metodologia aplicada para a realização dos testes oscilatórios de Varredura de Tensão e no Tempo (Protocolo2).



Fonte: Autor.

Para estimar a região de viscoelasticidade linear do fluido a partir dos resultados obtidos pelos testes oscilatórios de varredura de tensão é avaliada a região na qual os módulos dinâmicos são constantes em relação a amplitude de tensão de cisalhamento aplicada em regime de SAOS. No presente trabalho, o critério definido para verificar o limite da região linear dos módulos dinâmicos é uma variação percentual entre os 10 pontos subsequentes maior que 2 %. A partir desse limite, é determinada a deformação crítica (γ_c) e amplitude de tensão (τ_a) que corresponde ao limite de viscoelasticidade do material (Fernandes et al., 2017). O procedimento utilizado para determinação do limite de viscoelasticidade linear é apresentado na Figura 19.

Figura 19 - Procedimento utilizado para determinação da Deformação Crítica correspondente ao Limite de Viscoelasticidade Linear do material em Testes Oscilatórios de Varredura de Tensão.

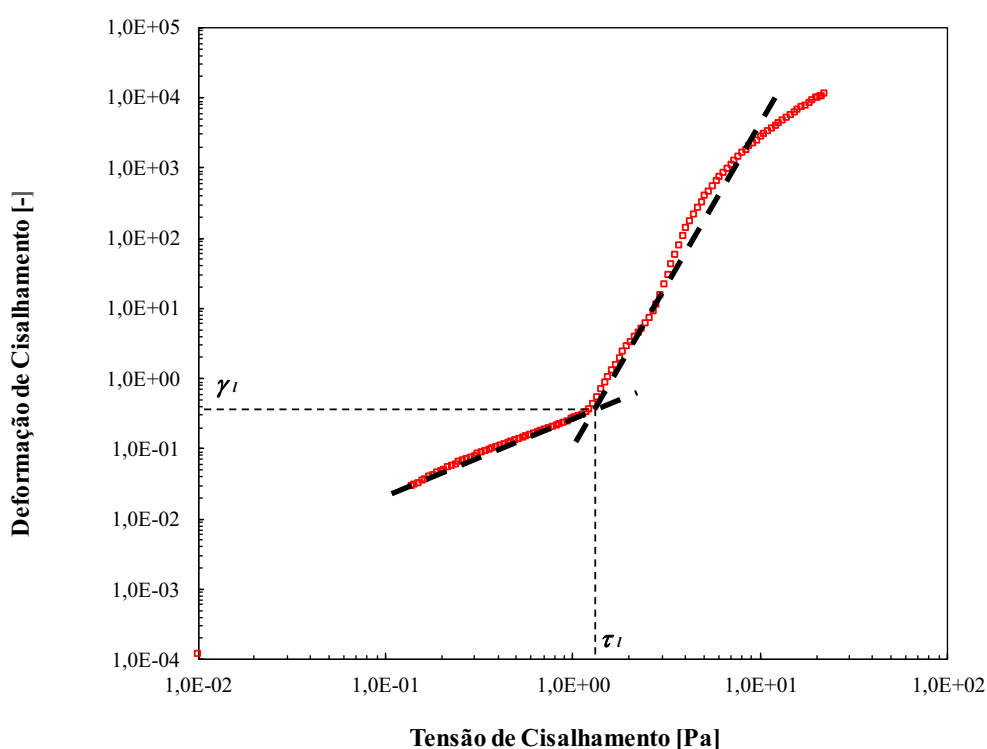


Fonte: Autor.

Os módulos de armazenamento e dissipação avaliados sob o regime viscoelástico linear também serão utilizados de forma comparativa entre os resultados obtidos para as diferentes concentrações de nanopartículas de grafite e condições de teste (amostra envelhecida e amostra não envelhecida termicamente).

Para a determinação da TLE estática, testes de rampa logarítmica de tensão são aplicados. A partir da curva de deformação por tensão, são avaliadas as tendências de inclinações obtidas e estimado o limite de linearidade entre as tensões aplicadas e a resposta na deformação do material, utilizando a interceptação de duas linhas de leis de potência ajustadas abaixo e acima da região especificada. A tensão (τ_l) e deformação (γ_l) limite de linearidade correspondentes à mudança de inclinação da curva apresentam uma estimativa dos valores de TLE estática do material. O procedimento utilizado para determinação dos limites de linearidade é apresentado pela linha tracejada na Figura 20.

Figura 20 - Procedimento utilizado para determinação da Deformação e Tensão Limite Estática para o Teste de Rampa Logarítmica de Tensão.



Fonte: Autor.

Para as análises comparativas dos resultados obtidos com os nanofluidos formulados com os resultados do fluido de perfuração base, os testes experimentais foram realizados após 24 horas da formulação. A análise da estabilidade das suspensões de nanopartículas no fluido de perfuração é realizada através do acompanhamento semanal (dia 1, dia 3 e dia 10). A avaliação é feita realizando um controle visual das amostras, verificando a ocorrência de fenômenos de sedimentação e também é realizado o teste oscilatório de varredura de tensão, conforme parte do protocolo 2, apresentando na Figura 18, observando possíveis alterações nos módulos dinâmicos.

4 RESULTADOS

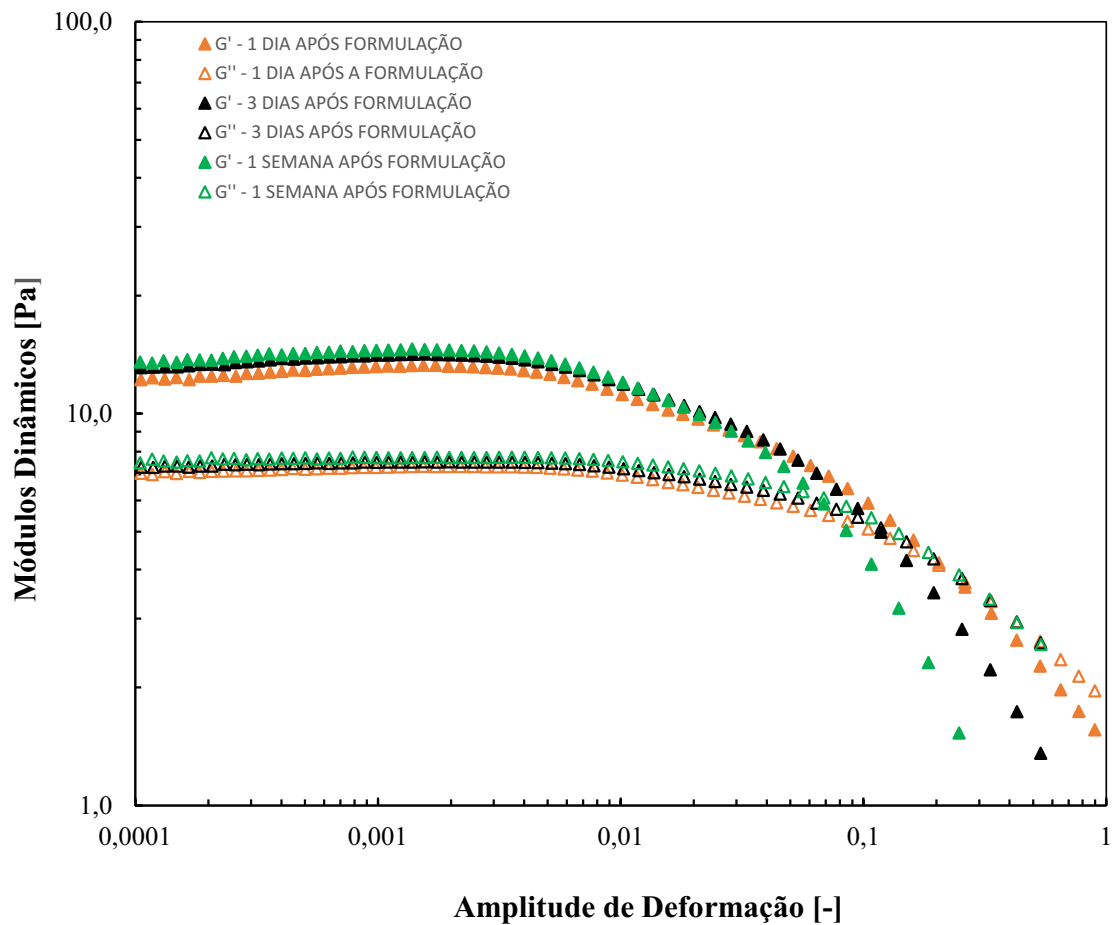
No presente capítulo são apresentados e analisados os principais resultados experimentais obtidos a partir dos testes realizados no TCC. Os protocolos de testes descritos na seção 3 foram aplicados nas amostras de fluido de perfuração olefínico sob diferentes concentrações de nanopartículas de grafite. Todos os testes foram realizados em triplicatas e os resultados obtidos são apresentados e discutidos na sequência do capítulo.

4.1 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS SUSPENSÕES DE NANOPARTÍCULAS NO FLUIDO DE PERFURAÇÃO

Como relatado na seção 2.4 do presente trabalho, a estabilidade das suspensões de nanopartículas quando formuladas no fluido de perfuração também devem ser consideradas nas análises. De modo geral, a estabilidade da suspensão depende do equilíbrio entre as forças de atração e repulsão existentes entre as nanopartículas em suspensão que garanta uma força de repulsão levemente superior, diminuindo as chances das partículas se aglomerarem e formarem agregados instáveis de grandes proporções que podem se fragmentar e sedimentar ao longo do tempo, alterando as propriedades obtidas do nanofluido (X. Y. Zhou et al., 2006). A análise da estabilidade das suspensões de nanopartículas no fluido de perfuração foi realizada através do acompanhamento semanal, em intervalos definidos no dia 1, dia 3 e no dia 7 após a formulação das amostras, realizando testes oscilatórios de varredura de tensão e verificando possíveis alterações no comportamento dos módulos dinâmicos. As Figuras 21 a 24 apresentam os resultados dos testes oscilatórios para as amostras formuladas com 1,3,5 e 7,5 lb/bbl de concentração de nanografite. Os resultados obtidos pelas análises das curvas são apresentados nas Tabelas 3 a 6.

O objetivo do acompanhamento da estabilidade das suspensões de nanopartículas é não só verificar para quais amostras a metodologia de formulação proposta formou aglomerados estáveis, como também definir um intervalo de tempo para o qual todas as amostras apresentaram resultados estáveis. É importante definir esse intervalo de tempo de estabilidade após a formulação para se realizar a análise comparativa entre os resultados obtidos para cada concentração de nanopartícula.

Figura 21 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 1 lb/bbl ao longo de 1 semana.



Fonte: Autor.

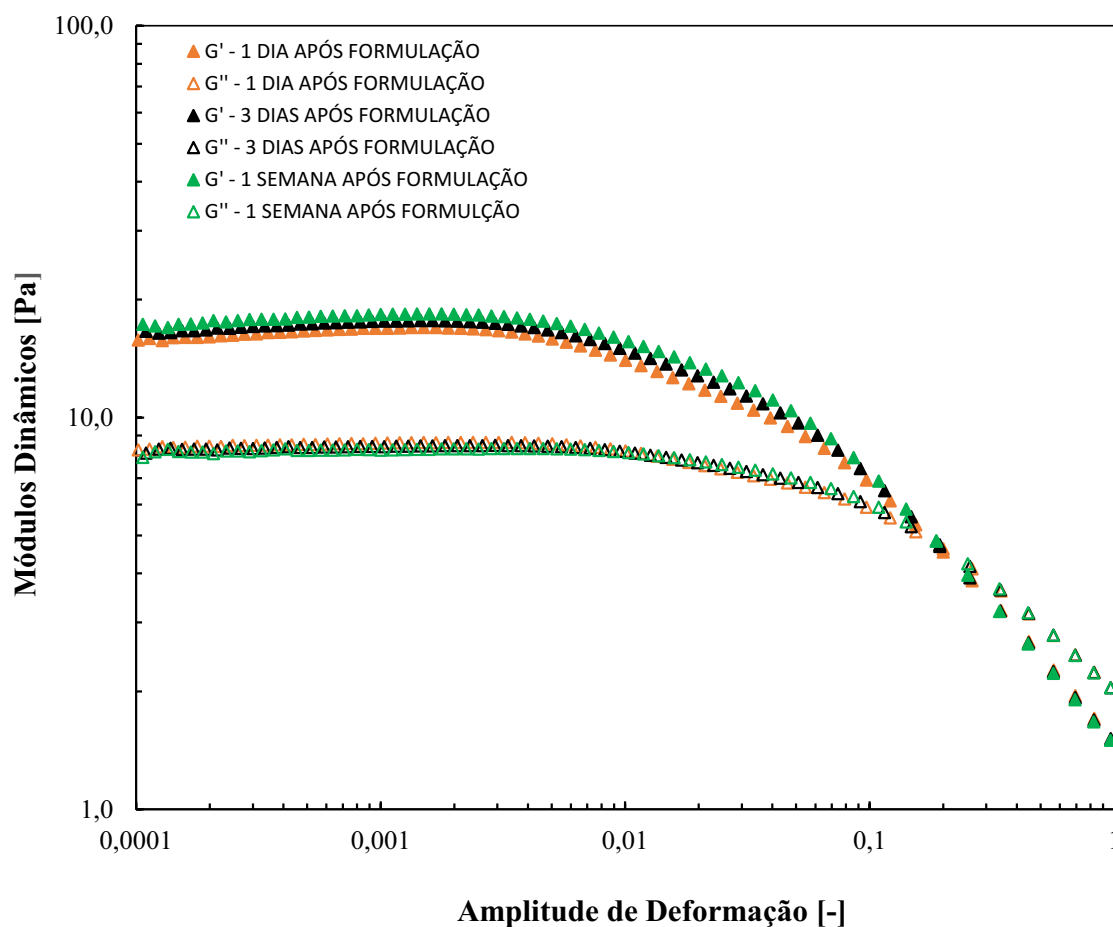
Os parâmetros obtidos pela definição do limite linear dos módulos dinâmicos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.

Amostra B04G1				
Tempo	Módulo de Armazenamento - G' (Pa)	Módulo de Dissipação - G'' (Pa)	Deformação Crítica (-)	Amplitude de Tensão de Cruzamento - τ_{cc} (Pa)
1 Dia	13,187	7,303	0,002187	1,185
3 Dias	13,973	7,488	0,001753	0,999
1 Semana	14,400	7,711	0,001965	0,620

Fonte: Autor.

Figura 22 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 3 lb/bbl ao longo de 1 semana.



Fonte: Autor.

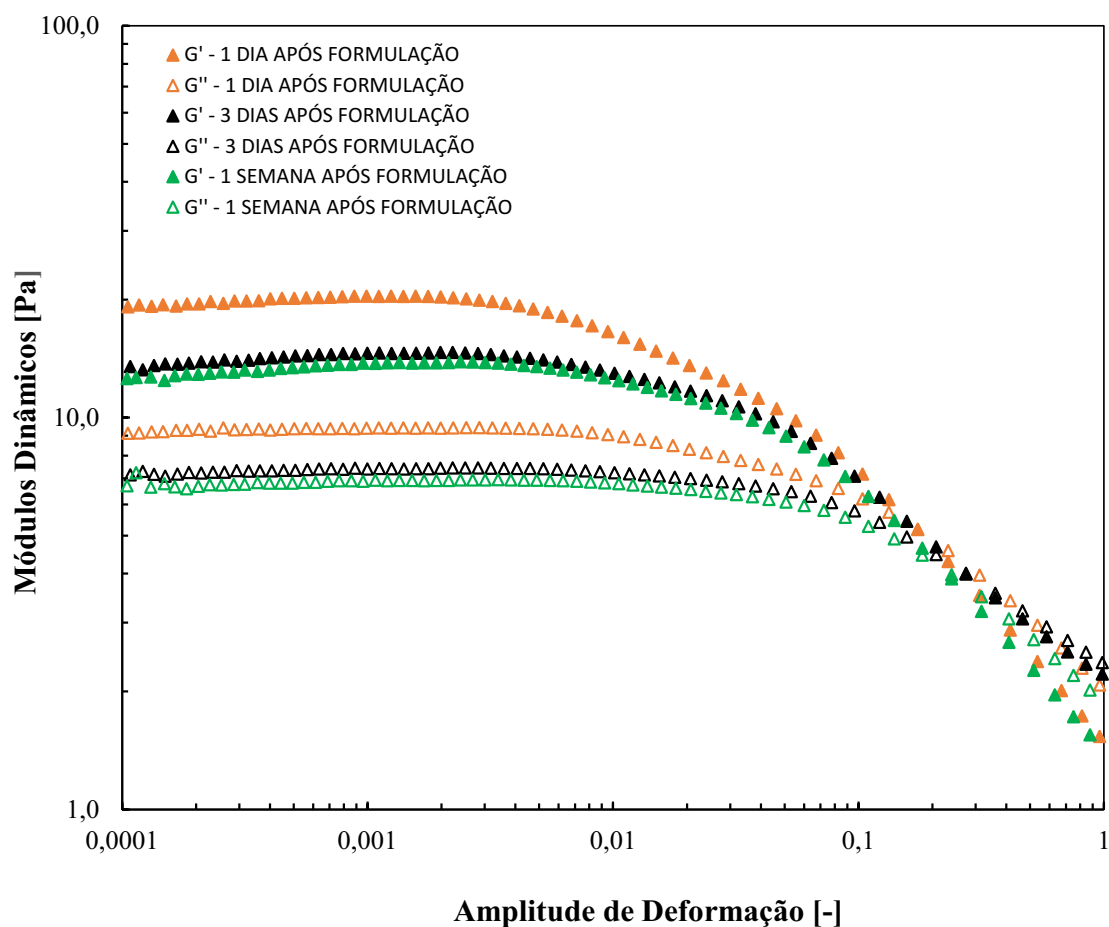
Os parâmetros obtidos pela definição do limite linear dos módulos dinâmicos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.

Amostra B04G3				
Tempo	Módulo de Armazenamento - G' (Pa)	Módulo de Dissipação - G'' (Pa)	Deformação Crítica (-)	Amplitude de Tensão de Cruzamento - τ_{cc} (Pa)
1 Dia	16,886	8,607	0,002125	1,291
3 Dias	17,554	8,439	0,002314	1,287
1 Semana	18,255	8,279	0,002239	1,283

Fonte: Autor.

Figura 23 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 5 lb/bbl ao longo de 1 semana.



Fonte: Autor.

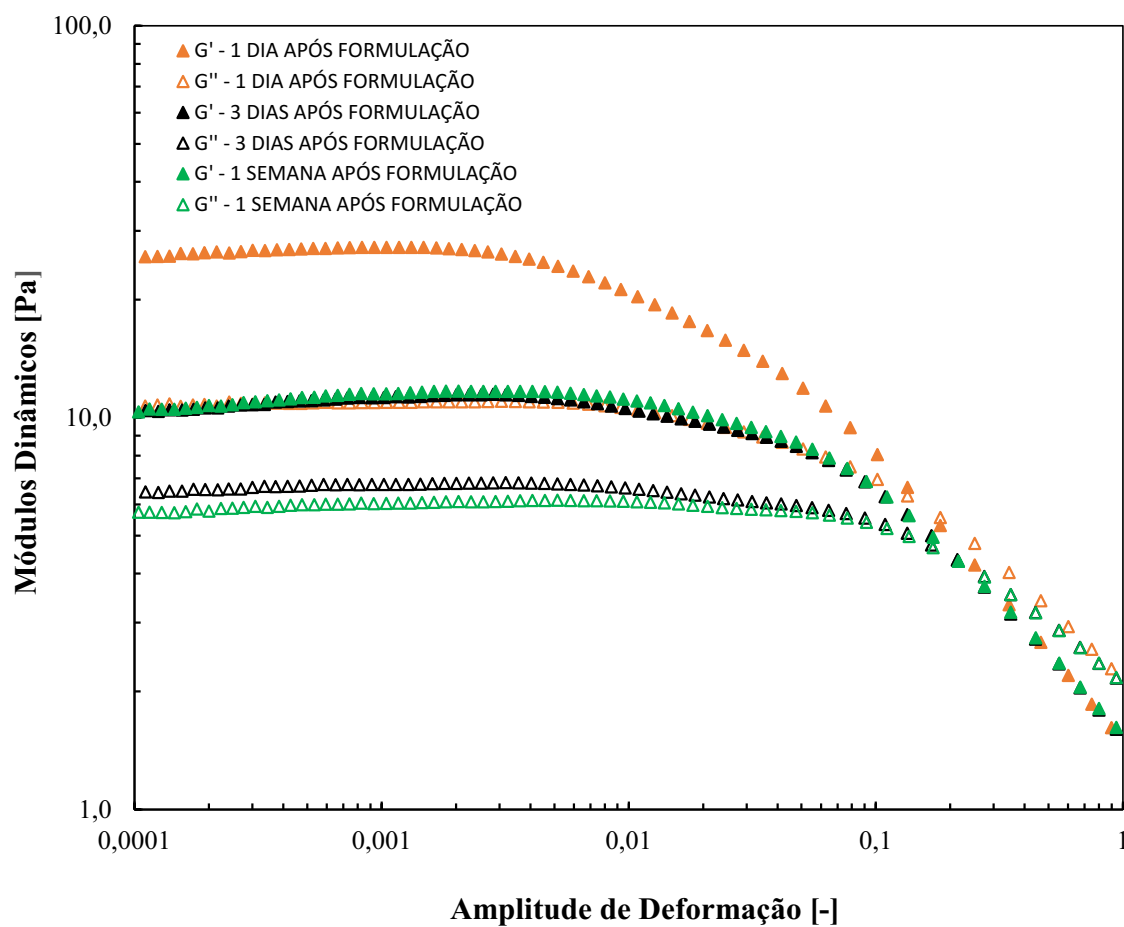
Os parâmetros obtidos pela definição do limite linear dos módulos dinâmicos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.

Amostra B04G5				
Tempo	Módulo de Armazenamento - G' (Pa)	Módulo de Dissipação - G'' (Pa)	Deformação Crítica (-)	Amplitude de Tensão de Cruzamento - τ_{cc} (Pa)
1 Dia	20,371	9,400	0,002234	1,265
3 Dias	14,591	7,413	0,002500	1,470
1 Semana	13,791	6,913	0,003017	1,330

Fonte: Autor.

Figura 24 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 7,5 lb/bbl ao longo de 1 semana.



Fonte: Autor.

Os parâmetros obtidos pela definição do limite linear dos módulos dinâmicos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.

Amostra B04G7,5				
Tempo	Módulo de Armazenamento - G' (Pa)	Módulo de Dissipação - G'' (Pa)	Deformação Crítica (-)	Amplitude de Tensão de Cruzamento - τ_{cc} (Pa)
1 Dia	27,137	10,942	0,001872	1,307
3 Dias	11,393	6,790	0,003177	1,311
1 Semana	11,666	6,111	0,004575	1,314

Fonte: Autor.

A partir da análise comparativa dos módulos dinâmicos ao longo de 1 semana é possível afirmar que apenas as amostras de 1 e 3 lb/bbl apresentaram estabilidade de suas propriedades para esse intervalo de tempo total avaliado. Para essas duas amostras, tanto o módulo de armazenamento quanto o módulo de dissipação apresentaram poucas variações ao longo do tempo, indicando que as propriedades elásticas e viscosas do material e o seu padrão de comportamento viscoelástico não mudaram ao longo do tempo. Além disso, o limite de viscoelasticidade linear e a amplitude de tensão de cruzamento também não apresentaram mudanças significativas, indicando que as deformações correspondentes as transições entre comportamentos elásticos, plásticos e viscosos também não se alteraram. Tais fatos indicam que a suspensão de nanocompostos de grafite para concentrações de até 3 lb/bbl constituiu aglomerados estáveis de nanopartículas que não se degradaram ao longo do tempo, mostrando que a formulação de grafite utilizando a metodologia proposta foi eficiente para baixas concentrações de nanografite.

O mesmo resultado não foi observado para as amostras de 5 e 7,5 lb/bbl. A partir da análise dos resultados, observa-se uma redução de 32% do módulo de armazenamento e de 26% do módulo de dissipação para a amostra de 5 lb/bbl. Além disso, a deformação crítica do material também apresentou mudanças ao longo de 1 semana, indicando um deslocamento das curvas para maiores valores de deformação e, conseqüentemente, um aumento do limite de viscoelasticidade linear. Para a amostra de 7,5 lb/bbl ambos os módulos dinâmicos apresentaram uma redução de 60% e a deformação crítica e amplitude de tensão de cruzamento também sofreram variações ao longo dos dias após a formulação das nanopartículas. No entanto, é possível observar que ambas as amostras estabilizaram suas propriedades avaliadas ao longo do tempo após um intervalo de 3 dias, apresentando a partir desse período uma maior estabilidade de suas características elásticas e viscosas e do seu padrão de comportamento sólido-líquido. A diminuição dos módulos dinâmicos ao longo do tempo apresentado pelas amostras de maiores concentrações pode estar associada à quebra dos aglomerados instáveis, proporcionando aglomerados suspensos de menores proporções (X. Y. Zhou et al., 2006; Y. Sun et al., 2020). Vale ressaltar que todos os testes foram realizados em triplicatas, assim, os resultados apresentados para cada intervalo de tempo apresentam o valor médio dos parâmetros avaliados nos testes. Para realizar a análise comparativa entre os resultados obtidos de todas as concentrações de nanofluidos formulados, foi fixado um intervalo de tempo de 24 horas após a formulação para se realizar os testes experimentais das amostras. Esse intervalo de tempo foi definido porque os resultados após 1 dia da formulação para as amostras de maior concentração

indicaram uma certa estabilidade entre suas repetibilidades realizadas no dia, além disso, o objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito da formulação das nanopartículas utilizando a metodologia proposta. Dessa forma, para caracterizar o efeito da suspensão de nanografite nas concentrações de 5 e 7,5 lb/bbl nas amostras de fluido de perfuração, estuda-se o comportamento do nanofluido obtido após 1 dia de sua formulação, visto que entre o dia 1 e o dia 3 o comportamento das curvas dessas amostras muda.

4.2 EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE NANOGRAFITE NOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO

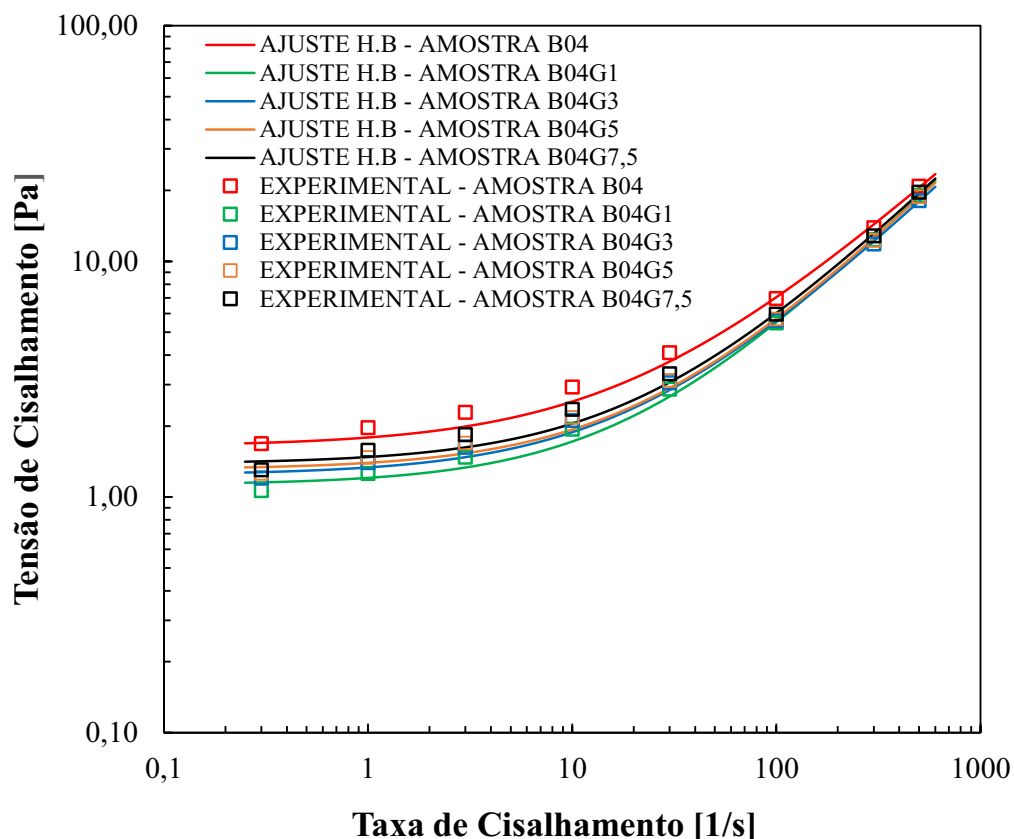
Os protocolos de testes descritos na seção 3 foram aplicados nas amostras de fluido de perfuração olefínico sob diferentes concentrações de nanopartículas de grafite. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos na presente seção.

4.2.1 Curvas de Escoamento

As curvas de escoamentos do fluido de perfuração base e dos fluidos formulados com diferentes concentrações de nanografite são apresentadas na Figura 25. O modelo de Herschel-Bulkey (Equação 4) foi utilizado para o ajuste das curvas de escoamento. Analisando a Figura 25 é possível observar que a adição do nanomaterial em baixas concentrações, inicialmente, desloca o comportamento da curva de escoamento para menores valores de tensão de cisalhamento, indicando redução da viscosidade do material. O fenômeno pode ser explicado devido ao aumento do fator de lubricidade a fricção que a formulação do nanofluido apresenta, possibilitando o melhor deslizamento entre as camadas do fluido (Murshed et al., 2008). Rasoul R. et al. (2017) relataram através da utilização de dispositivos medidores de lubricidade que o fator de lubricidade a fricção apresenta aumentos para os fluidos de perfuração adicionados de nanopartículas de grafite.

No entanto, é observado que aumentando-se a concentração de grafite, o comportamento da curva de escoamento volta a crescer para maiores valores de tensão de cisalhamento. Tal fenômeno também foi descrito por Hoelscher et al. (2013) em pesquisas acerca da utilização de várias nanopartículas de carbono.

Figura 25 – Curvas de Escoamento e o seu respectivo ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley para cada amostra testada.



Fonte: Autor.

Os parâmetros do ajuste da curva de escoamento conforme modelo de Herschel-Bulkley são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos pelo Ajuste da Curva de Escoamento pelo modelo de Herschel-Bulkley para cada amostra testada.

Ajuste Herschel Bulkley				
Amostra	Tensão Limite de Escoamento Dinâmica - τ_0 (Pa)	Coefficiente de Consistência - k	Índice de Escoamento - n	R²
B04	1,64	0,15	0,78	0,9960
B04G1	1,13	0,08	0,87	0,9990
B04G3	1,24	0,09	0,83	0,9984
B04G5	1,31	0,09	0,85	0,9984
B04G7,5	1,38	0,10	0,84	0,9979

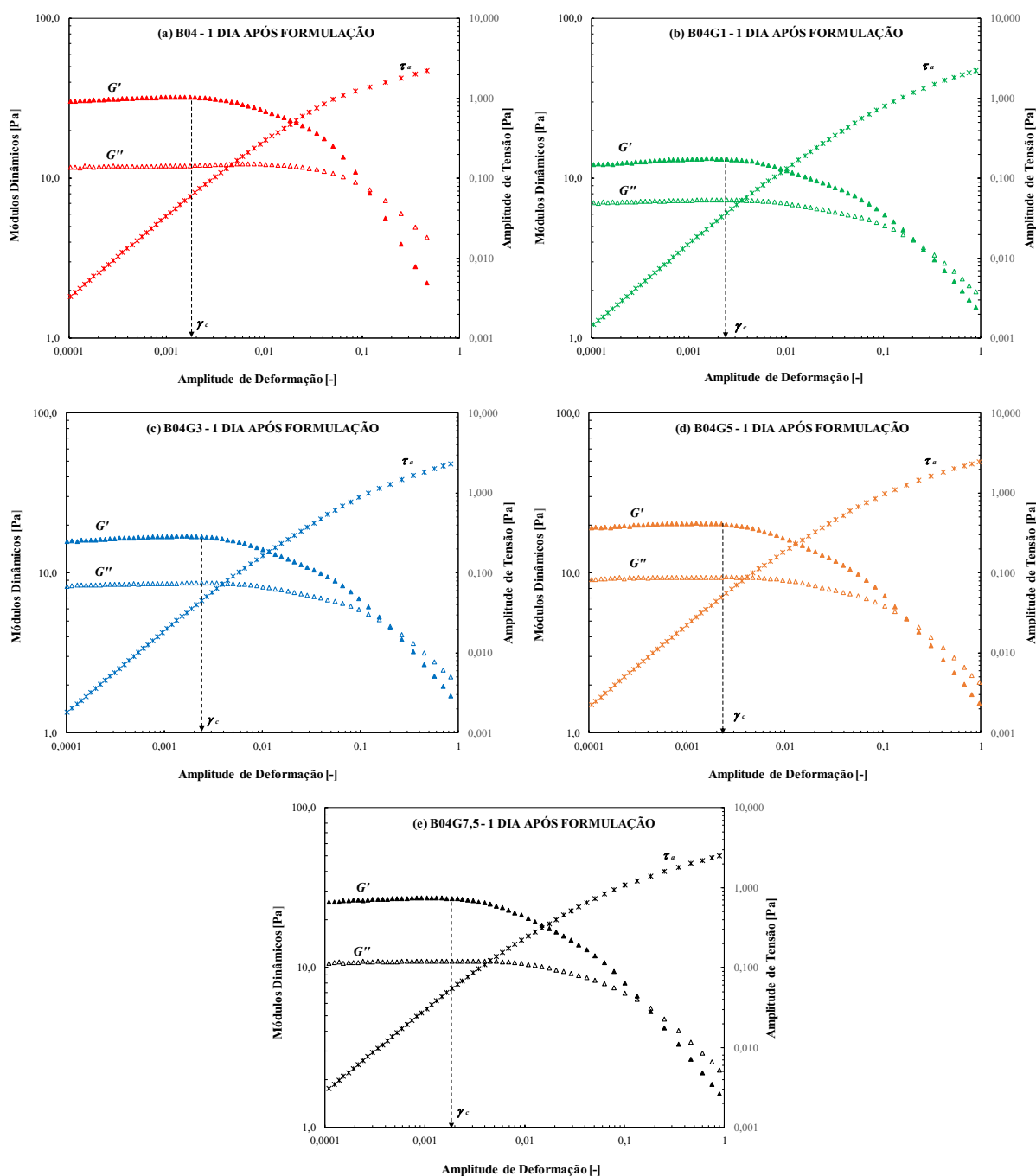
Fonte: Autor

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 7 observa-se que a adição de nanografite reduziu o coeficiente de consistência indicando menor resistência do fluido ao escoamento. Outro ponto a ser destacado, é que conforme aumenta-se a concentração de nanopartículas de grafite, poucas variações no coeficiente de consistência e índice de escoamento são observadas, indicando equilíbrio do comportamento de escoamento do fluido em função da concentração de nanografite. Tal aspecto não é observado com relação a viscosidade e tensão limite de escoamento dinâmica do material. Conforme aumenta-se a concentração do nanomaterial, eleva-se a tensão limite de escoamento dinâmica do fluido de perfuração até valores mais próximos de seu valor original. O resultado pode ser um indicativo que em termos de redução da resistência do fluido ao escoamento, menores concentrações de nanografite são mais eficientes que maiores concentrações, em função do aumento da TLE dinâmica e viscosidade proporcionada pelo aumento da concentração do nanografite. Os resultados são corroborados por Rasoul R. et al. (2017) que também observaram que o aumento das concentrações de nanopartículas de grafite aumenta a TLE dinâmica do fluido base.

4.2.2 Varreduras Oscilatórias de Amplitudes de Tensão

Com o intuito de observar o efeito da adição de nanografite nos módulos dinâmicos do fluido de perfuração, foram realizados os testes oscilatórios para as amostras formuladas. Os resultados são apresentados na Figura 26. A figura apresenta os módulos dinâmicos (G' e G'') no eixo y e a amplitude de tensão no eixo x auxiliar em função da amplitude de deformação. Ao analisar as curvas, observa-se que houve alterações no módulo de armazenamento e de dissipação do material em função da concentração de nanopartículas de grafite. Observa-se que quanto maior a concentração de grafite, maiores os valores dos módulos dinâmicos do material. Quando comparados, o módulo de armazenamento dobrou o seu valor entre as concentrações de 1 lb/bbl para a de 7,5 lb/bbl, enquanto o módulo de dissipação apresentou uma taxa de aumento menos acentuada. A predominância do comportamento elástico sobre o comportamento viscoso à medida que a concentração de nanopartículas aumenta é o indicativo do aumento na resistência do gel do material, isto é, acréscimo das forças restauradoras provenientes das interações interpartículas presentes no material (Morrison, 2001). A região de transição viscoelástica linear para não linear é chamada, no presente estudo, como deformação crítica (γ_c). A partir da análise dos gráficos, observa-se também poucas variações na deformação crítica dos fluidos sob diferentes concentrações de nanografite.

Figura 26 – Testes Oscilatórios de varredura de tensão. As Figuras (a) a (e) apresentam G' , G'' , e a amplitude de deformação em função da amplitude de tensão de cada experimento. A Figura (a) apresenta o resultado obtido para o fluido base. Figuras (b) a (e) mostram os resultados para os fluidos formulados sob diferentes concentrações de nanografite.



Fonte: Autor.

A partir da aplicação da metodologia definida para verificar o limite da região linear dos módulos dinâmicos, os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.

Amostra	Módulo de Armazenamento - G' (Pa)	Módulo de Dissipação - G'' (Pa)	Deformação Crítica (-)	Amplitude de Tensão de Cruzamento - τ_{cc} (Pa)
B04	31,044	11,827	0,001952	1,405
B04G1	13,187	7,303	0,002187	1,185
B04G3	16,886	8,607	0,002125	1,291
B04G5	20,371	9,400	0,002234	1,265
B04G7,5	27,137	10,942	0,001872	1,307

Fonte: Autor.

Observa-se que a adição de nanografite no fluido de perfuração impacta em pequenas variações da deformação crítica do material, não alterando o limite de viscoelasticidade linear. Os valores de amplitude de tensão de cruzamento também não apresentaram grandes mudanças em função da adição de nanografite. As mudanças no módulo de armazenamento do material representam um aumento no comportamento elástico dos nanofluidos obtidos, devido ao aumento das interações interpartículas entre a microestrutura do fluido e as nanopartículas em suspensão em função do aumento da concentração das mesmas (Morrison, 2001).

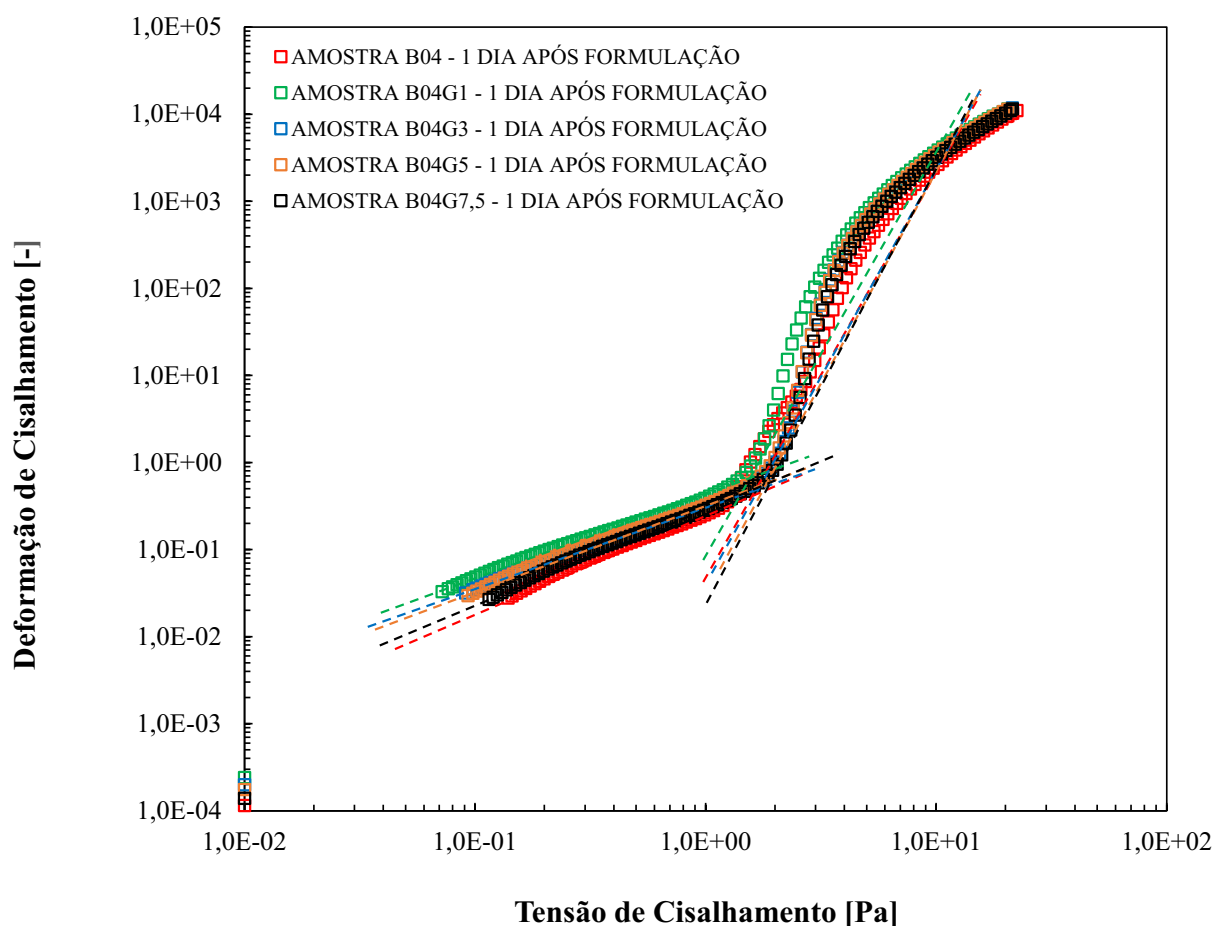
Por definição, os valores dos módulos dinâmicos são determinados apropriadamente no regime SAOS (Hyun et al. 2011), dessa forma, para uma análise mais precisa da possível faixa de valores da TLE estática do material, testes com rampas de tensão são realizados.

4.2.3 Rampas de Tensão

Para uma análise mais assertiva quanto a transição sólido-líquido do material, testes de rampas de tensão de cisalhamento unidirecional foram realizados. Nesse tipo de protocolo, quando sujeito a tensões abaixo do valor da sua tensão limite de escoamento, o material apresenta comportamento viscoelástico predominante com baixos valores de deformação. No entanto, a partir de determinada faixa de tensão aplicada observa-se que os valores de deformação do material começam a aumentar a uma maior taxa. O ponto correspondente à essa mudança de inclinação da curva deformação por tensão pode ser entendido como a TLE estática do material (Venkaesan et al. 2003). Os resultados dos testes de rampa de tensão para as diferentes concentrações de nanografite são apresentados na Figura 27. Conforme pode-se

observar ocorre o mesmo padrão de comportamento avaliado nas curvas de escoamento. A formulação com menor concentração de nanografite deslocou a curva de deformação para menores tensões de cisalhamento e conforme aumenta-se a concentração do nanocomposto, a curva de deformação é novamente deslocada para maiores valores de tensão. Tal fato indica um aumento na TLE estática do material em função do aumento da concentração de nanopartículas de grafite.

Figura 27 – Resultados dos Testes de Rampa Logarítmica para cada amostra testada.



Fonte: Autor.

A partir das estimativas dos limites de linearidade entre as tensões aplicadas e a resposta na deformação do material para as amostras avaliadas, são definidas as tensões e deformações limite correspondentes à mudança de inclinação da curva. Os resultados obtidos pela análise das curvas são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Tensão (τ_l) e Deformação (γ_l) limite de linearidade correspondentes à mudança de inclinação da curva para cada amostra testada.

Amostra	Deformação Limite (-)	Tensão Limite (Pa)
B04	0,4229	1,3034
B04G1	0,5616	1,3085
B04G3	0,5273	1,5189
B04G5	0,5821	1,5892
B04G7,5	0,5839	1,7004

Fonte: Autor

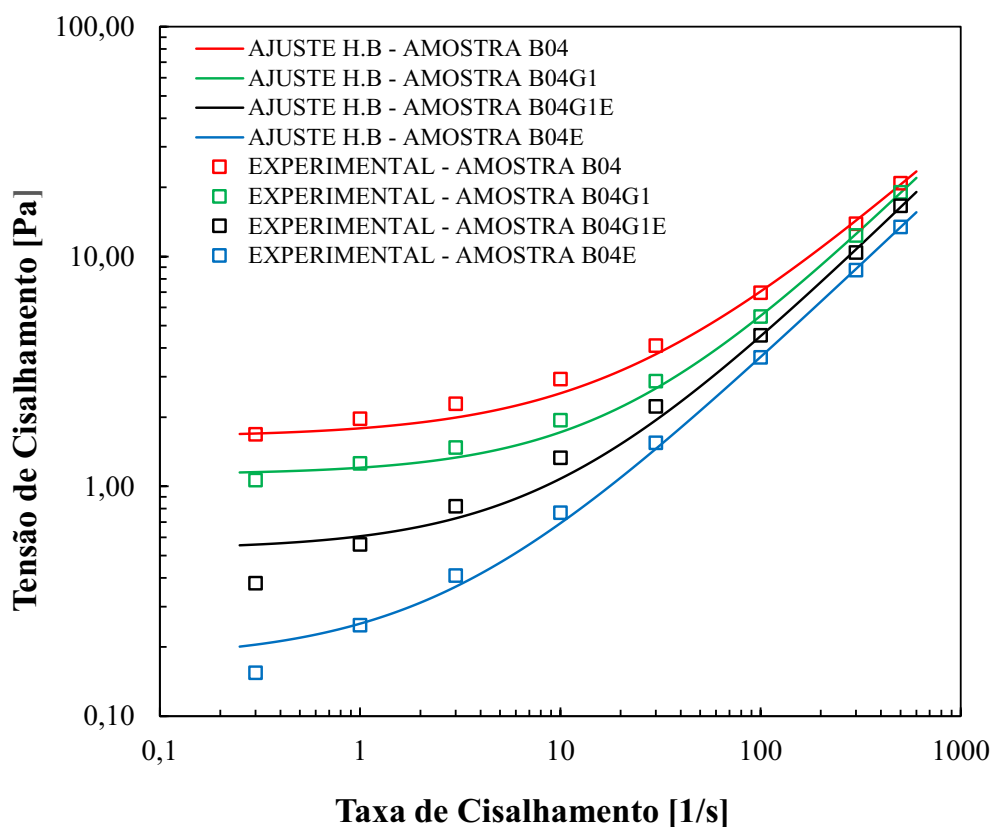
Observa-se que a formulação de nanografite a uma concentração de 1 lb/bbl não apresentou mudanças significativas em sua TLE estática quando comparada com o valor medido para o fluido base, indicando que a formulação de nanografite para essa concentração alterou apenas a deformação limite do material, tornando-o mais dúctil. Além disso, conforme aumenta-se a concentração de nanografite observa-se um aumento total de 30% entre os valores de TLE estáticas das amostras de 1 para a amostra de 7,5 lb/bbl, enquanto as deformações limite de todas as amostras com nanografite assumem uma faixa de valores sem muitas variações em função da concentração de nanografite. Tal fato indica que o aumento da concentração de nanopartículas de grafite aumenta a relação tensão por deformação, elevando também o módulo elástico do fluido de perfuração para condições estáticas de teste.

4.3 ENVELHECIMENTO TÉRMICO

Testes de envelhecimento térmico foram realizados com as amostras de concentração de 1 e 7,5 lb/bbl com o intuito de verificar se existe alguma diminuição da degradação térmica do fluido quando formulado com nanopartículas de grafite. O objetivo das análises é realizar um comparativo entre os resultados das amostras formuladas com o grafite antes e após o teste de envelhecimento térmico, para verificar se a adição do nanografite aumentou a estabilidade térmica do material.

Os resultados das curvas de escoamento são apresentados na Figura 28 para as amostras de 1 lb/bbl e fluido de perfuração base.

Figura 28 – Comparativo das Curvas de Escoamento e o seu respectivo ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley dos resultados obtidos pela formulação de grafite a 1 lb/bbl para as amostras não envelhecidas e envelhecidas.



Fonte: Autor.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste conforme modelo de Herschel-Bulkley são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros obtidos pelo Ajuste da Curva de Escoamento pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Ajuste Herschel Bulkley				
Amostra	Tensão Limite de Escoamento Dinâmica - τ_0 (Pa)	Coefficiente de Consistência - k	Índice de Escoamento - n	R²
B04	1,64	0,15	0,78	0,9960
B04E	0,18	0,08	0,83	0,9998
B04G1	1,13	0,08	0,87	0,9990
B04G1E	0,53	0,08	0,86	0,9983

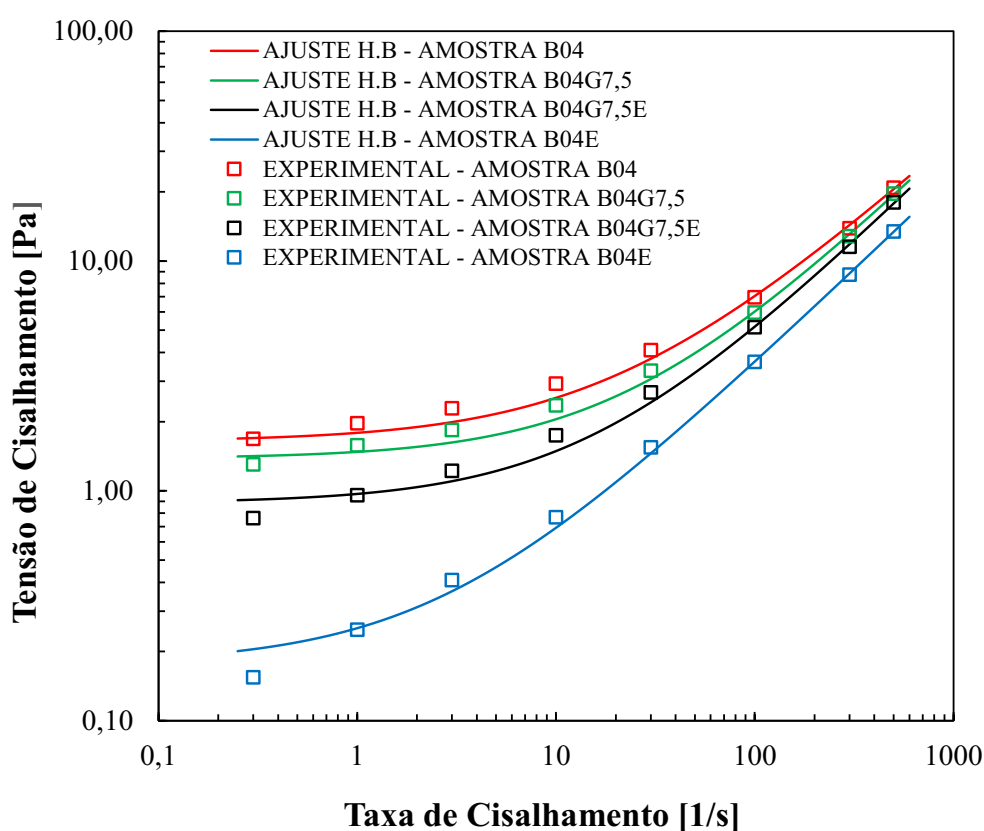
Fonte: Autor.

A partir da análise do padrão de comportamento das curvas de escoamento é observado que a adição de grafite reduziu o impacto da degradação térmica nas amostras de fluido de perfuração, corroborando com os resultados apresentados na literatura (Aybar et al., 2015; Liu et al., 2005; Abdo & Haneef, 2012; Fazelabdolabadi, 2015). Observa-se que com o envelhecimento térmico a tensão limite de escoamento reduziu em dez vezes seu valor para o fluido base sem grafite (amostras B04 e B04E). Isso pode ser explicado pela quebra das cadeias poliméricas ocasionadas pelo aumento da temperatura (Caenn et al., 2017). A quebra das ligações química promove a redução da cadeia polimérica e do volume hidrodinâmico (espaço ocupado por uma molécula em solução), impactando em uma redução da viscosidade e na tensão limite de escoamento (Briscoe et al., 1994). Além disso, observa-se que o índice de consistência (k) do fluido sem grafite reduziu pela metade enquanto o índice de escoamento (n) aumentou em 6% a partir do processo de envelhecimento, indicando uma menor resistência do fluido ao escoamento e um comportamento de curva mais próximo de fluido newtoniano. Como é possível observar, o fluido de perfuração olefínico quando sujeito a processos de degradação térmica apresenta grande variação em seu padrão de curva de escoamento e TLE dinâmica. Com o aumento da temperatura, reações químicas como quebras de ligações químicas ocasionam a liberação de íons (como cátions) e alterações nas camadas elétricas e nas propriedades dielétricas do material, modificando a viscosidade e tensão limite do fluido (Gokdemir et al., 2017; Telesforo, 2017; Rejeki, 2005; Hiller, 1963).

Observa-se a partir da Tabela 10 que enquanto os resultados do fluido de perfuração envelhecido sem grafite (B04E) apresentaram grandes mudanças quando comparados com os resultados do fluido base sem grafite (B04), o fluido de perfuração envelhecido adicionado de nanopartículas de grafite a 1 lb/bbl (B04G1E) não apresentou grandes variações em seu padrão de escoamento definido pelo coeficiente de consistência e índice de escoamento, reduzindo apenas sua tensão limite de escoamento em duas vezes do valor obtido após sua formulação com nanografite (B04G1). Comparado com a redução da tensão limite de escoamento do fluido base quando envelhecido, a formulação de grafite a 1 lb/bbl diminuiu o fator de redução das TLE dinâmica em oito vezes, indicando uma melhora na estabilidade térmica no nanofluido. Os resultados observados são corroborados por alguns autores como Aybar et al., 2015; Liu et al., 2005; Ding et al., 2006; Fazelabdolabadi, 2015 e Halali et al., 2016, que constataram que a incorporação de nanopartículas de carbono proporciona ao fluido de perfuração uma maior estabilidade térmica de suas propriedades.

Os resultados obtidos para amostra com concentração de 7,5 lb/bbl indicaram a mesma tendência da amostra com concentração de nanografite de 1 lb/bbl, apenas apresentando mudanças na magnitude dos valores obtidos em função do aumento da concentração de nanopartículas de grafite. Os resultados das curvas de escoamento e dos testes oscilatórios de varredura de tensão para amostra envelhecida e não envelhecida com 7,5 lb/bbl de nanografite e a amostra base são apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Comparativo das Curvas de Escoamento e o seu respectivo ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley dos resultados obtidos pela formulação de grafite a 7,5 lb/bbl para as amostras não envelhecidas e envelhecidas.



Fonte: Autor.

Avaliando-se o padrão de comportamento das curvas de escoamento é observado que a adição de nanografite a 7,5 lb/bbl reduziu ainda mais o impacto da degradação térmica nas amostras de fluido de perfuração, indicando uma maior aproximação entre as curvas de escoamento da amostra de nanofluido envelhecida (B04G7,5E) com a amostra não envelhecida (B04G7,5). Os parâmetros obtidos pelo ajuste conforme modelo de Herschel-Bulkley são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros obtidos pelo Ajuste da Curva de Escoamento pelo modelo de Herschel-Bulkley.

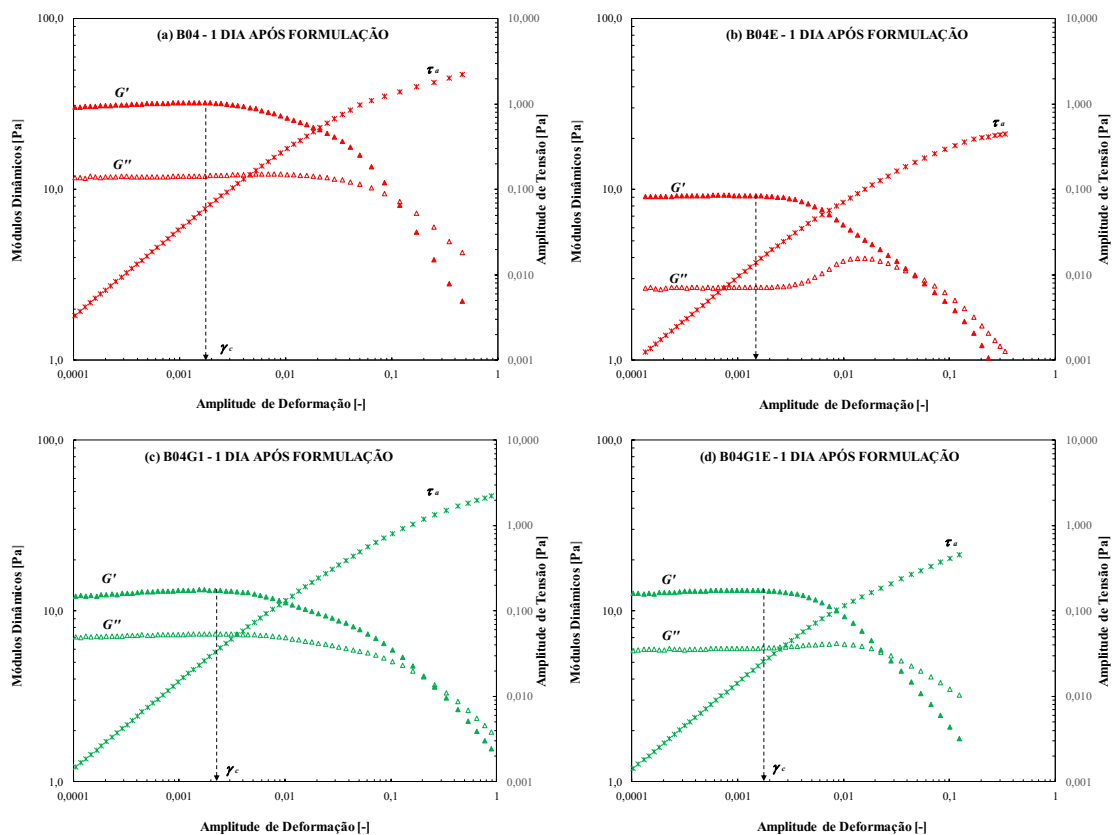
Ajuste Herschel Bulkley				
Amostra	Tensão Limite de Escoamento Dinâmica τ_0 (Pa)	Coefficiente de Consistência - k	Índice de Escoamento - n	R²
B04	1,64	0,15	0,78	0,9960
B04E	0,18	0,08	0,83	0,9998
B04G7,5	1,38	0,10	0,84	0,9979
B04G7,5E	0,88	0,09	0,85	0,9987

Fonte: Autor.

A partir dos resultados dos ajustes da Tabela 11, observa-se que, da mesma forma que amostra de 1 lb/bbl, o fluido de perfuração envelhecido adicionado de nanopartículas de grafite a 7,5 lb/bbl (B04G7,5E) não apresentou variações em seu padrão de escoamento definido pelo coeficiente de consistência e índice de escoamento, indicando que o comportamento em regime permanente do fluido envelhecido em escoamento assemelha-se ao padrão de comportamento do fluido não envelhecido adicionado de nanopartículas de grafite. Através da análise dos valores de TLE dinâmica obtidos pelo ajuste, observa-se que a amostra de fluido de perfuração formulada a uma concentração de 7,5 lb/bbl de nanografite envelhecida termicamente apresentou uma redução de apenas 1,5 vezes em seu valor de TLE dinâmica da amostra não envelhecida. Os resultados de curva de escoamento para as duas concentrações avaliadas indicam um aumento na estabilidade térmica das propriedades do fluido de perfuração em função do aumento da concentração de nanografite.

A grande diferença entre o comportamento do fluido de perfuração envelhecido (B04E) comparado com o fluido não envelhecido (B04) é mais exemplificada quantitativamente a partir dos valores dos módulos dinâmicos. A Figura 30 apresenta os resultados dos testes oscilatórios de varredura de tensão dos fluidos de perfuração base envelhecidos (B04E) e não envelhecidos (B04) comparados com os resultados obtidos para os fluidos adicionados de nanopartículas de grafite a 1 lb/bbl envelhecido (B04G1E) e não envelhecido (B04G1). Os parâmetros obtidos pela definição do limite linear dos módulos dinâmicos para essa concentração são apresentados na Tabela 12. Enquanto na Figura 31 são comparados os resultados para as amostras envelhecidas e não envelhecidas do fluido base e do nanofluido a uma concentração de 7,5 lb/bbl. A Tabela 13 apresenta os resultados quantitativos obtidos através dos parâmetros avaliados.

Figura 30 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 1 lb/bbl para as amostras não envelhecidas e envelhecidas.



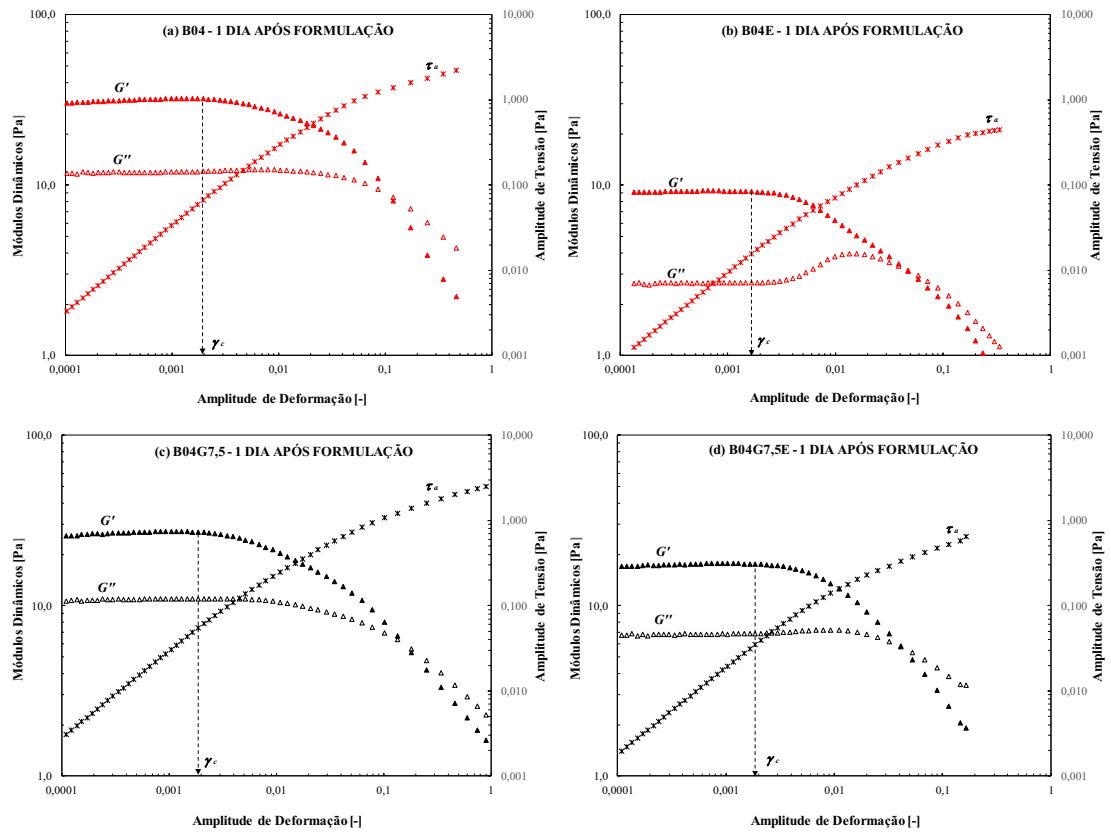
Fonte: Autor.

Tabela 12 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.

Amostra	Módulo de Armazenamento - G' (Pa)	Módulo de Dissipação - G'' (Pa)	Deformação Crítica (-)	Amplitude de Tensão de Cruzamento - τ_{cc} (Pa)
B04	31,044	11,827	0,001952	1,405
B04E	9,186	2,661	0,001660	0,208
B04G1	13,187	7,303	0,002187	1,185
B04G1E	13,175	6,018	0,001753	0,186

Fonte: Autor

Figura 31 - Testes Oscilatórios de varredura de tensão obtidos pela formulação de grafite a 7,5 lb/bbl para as amostras não envelhecidas e envelhecidas.



Fonte: Autor.

Tabela 13 - Parâmetros obtidos pelos Testes Oscilatórios de varredura de tensão.

Amostra	Módulo de Armazenamento - G' (Pa)	Módulo de Dissipação - G'' (Pa)	Deformação Crítica (-)	Amplitude de Tensão de Cruzamento - τ_{cc} (Pa)
B04	31,044	11,827	0,001952	1,405
B04E	9,186	2,661	0,001660	0,208
B04G7,5	27,137	10,942	0,001872	1,307
B04G7,5E	17,633	6,817	0,001867	0,331

Fonte: Autor.

Conforme apresenta a Figura 30 e 31 é possível notar a ocorrência de um decaimento monotônico de G' e G'' em função do processo de envelhecimento térmico para as amostras sem grafite. O fluido de perfuração envelhecido (B04E) apresenta uma redução de 70% de seu módulo de armazenamento apresentado pelo fluido não envelhecido (B04), ou seja, parte da sua parcela correspondente ao comportamento elástico do material é perdida. O efeito da temperatura nas propriedades do fluido olefínico sem grafite está associado a mudanças nas atividades iônicas dos eletrólitos presentes no fluido, alterando a solubilidade de sais solúveis presentes e modificando o equilíbrio entre as forças interpartículas associadas ao comportamento elástico do material (Caenn et al., 2014; Caenn e Chillingar, 1996). Os resultados obtidos indicam a grande influência do histórico térmico do fluido em suas características elásticas e viscosas, evidenciando a importância do seu estudo e controle.

Os resultados obtidos para o fluido adicionado de grafite a 1 lb/bbl indicam uma maior estabilidade dos módulos dinâmicos após o processo de envelhecimento térmico. A partir da análise dos resultados da Tabela 12, é possível observar que o limite de viscoelasticidade linear permanece dentro da mesma faixa de valores para as 4 amostras avaliadas, alterando apenas os valores dos módulos dinâmicos sob a região viscoelástica. Além disso, observa-se poucas variações do módulo de armazenamento para essas amostras formuladas a uma concentração de nanografite de 1 lb/bbl, indicando que a degradação térmica característica do processo de envelhecimento térmico não alterou a resposta elástica do fluido de perfuração formulado com nanopartícula.

A partir da análise das curvas de G' e G'' em função do processo de envelhecimento térmico, observa-se poucas variações dos módulos dinâmicos entre as amostras envelhecidas (B04G7,5E) e não envelhecidas (B04G7,5) para os fluidos formulados com nanopartículas de grafite a uma concentração de 7,5 lb/bbl. A partir dos resultados da Tabela 13, é possível observar que os limites de viscoelasticidade linear para as amostras de 7,5 lb/bbl também não sofreram variações em função do processo de envelhecimento térmico. Dessa forma, pode-se concluir que as duas concentrações de nanografite contribuíram em uma redução da degradação térmica das propriedades avaliadas, apresentando pequenas variações dos parâmetros avaliados entre as amostras envelhecidas e não envelhecidas. Tal constatação, é um indicativo da ocorrência de uma maior estabilidade térmica das propriedades de nanofluidos formulados com nanopartículas de grafite quando comparados com o fluido base.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo foi realizada uma revisão bibliográfica sobre a reologia de fluidos de perfuração em condições HPHT e formulação com o uso de nanomateriais de carbono com o intuito de melhorar a estabilidade térmica dos fluidos.

A partir da revisão na literatura é observado a influência dos efeitos da temperatura nas características mecânicas dos fluidos de perfuração, como a viscosidade e tensão limite de escoamento, e como diferentes pesquisas sobre a síntese de nanomateriais nos fluidos vêm ganhando espaço na indústria, devido às propriedades físico-químicas melhoradas. Dessa forma, o presente trabalho propôs uma metodologia de suspensão de nanopartículas de grafite em fluido de perfuração. Através da formulação dos nanofluidos é possível avaliar os efeitos de diferentes concentrações de nanografite na estabilidade térmica das propriedades reológicas do fluido de perfuração olefínico utilizado, quando o mesmo é sujeito a ciclos térmicos semelhantes às condições de temperatura encontradas nos poços HPHT. Para se realizar isso, testes de envelhecimento térmico com as amostras de nanopartículas e do fluido base foram realizados e os resultados avaliados de forma comparativa com os resultados dos testes dessas amostras sob condições de temperatura ambiente (25° C).

As principais conclusões do trabalho são:

- i. A adição de nanografite em baixas concentrações desloca o comportamento da curva de escoamento para menores valores de tensão, indicando uma redução da viscosidade do material;
- ii. Conforme a concentração de nanografite aumenta ocorre um acréscimo na tensão limite de escoamento estática e dinâmica;
- iii. A adição de nanopartículas de grafite diminui os efeitos da degradação térmica no fluido, caracterizando um indicativo de aumento da estabilidade térmica de suas propriedades;
- iv. A amostra de nanofluido formulada a uma concentração de 1lb/bbl apresentou resultados mais satisfatórios quando comparada com a amostra de 7,5 lbb/bbl, diminuindo a degradação térmica e formando aglomerados estáveis;
- v. A metodologia experimental apresentada para incorporação de nanografite em fluido de perfuração à base olefina se demonstrou eficiente para concentrações de até 3 lb/bbl, possibilitando estimar qualitativamente os efeitos da adição de nanopartículas nas características mecânicas dos fluidos de perfuração.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após as análises realizadas no presente trabalho sugere-se para trabalhos futuros:

- a) Testar diferentes equipamentos, como banhos ultrassônicos para a incorporação das nanopartículas, verificando se o mesmo é mais eficaz para incorporar concentrações superiores a 7,5 lb/bbl de nanografite e se proporcionam maior estabilidade para as amostras formuladas;
- b) Realizar ensaios no XRD (difração de raio X), MEV (microscópio de varredura eletrônica), TG (termogravimetria), DTA (Análise térmica diferencial) e DSC (calorimetria exploratória diferencial), para verificação do que ocorre com a adição do nanocomposto ao fluido de perfuração, bem como as possíveis alterações da estrutura do fluido de perfuração;
- c) Realizar ensaios reométricos com diferentes temperaturas e pressões nos nanofluidos formulados para verificar como os efeitos combinados da temperatura e da pressão alterariam o comportamento estrutural do fluido de perfuração.

REFERÊNCIAS

- Abdo J, Haneef MD. Nano-enhanced drilling fluids: Pioneering approach to overcome uncompromising drilling problems, *Applied J. Energy Resour. Technol. Trans, ASME*, 2012;
- Abdo J, Haneef MD. Clay nanoparticles modified drilling fluids for drilling of deep hydrocarbon wells, *Applied. Clay Sci*, 2013;
- Adamson K. High Pressure, High Temperature Well Construction, *Applied Schlumberger Oilfield Review*, 1998;
- Agarwal S, Tran P, Soong Y, Martello D, And Gupta R.K. Flow behavior of nanoparticle stabilized drilling fluids and effect of high temperature aging, *Applied In AADE National Technical Conference and Exhibition, Texas, USA*, 2011;
- Aiyejina A, chakrabarti DP, Pilgrim A, Sastry MKS. Wax formation in oil pipelines: A critical review, *Applied Int. J. Multiph. Flow*, 2011;
- A.k. Rasheed; M. Khalid; W. Rashmi; T.C.S.M. Gupta; A. Chan. Graphene based nanofluids and nanolubricants – Review of recent developments, *Applied Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016;
- Alderman, et al. High-Temperature, High-Pressure Rheology of Water-Based Muds, *Applied SPE - Society of Petroleum Engineers*, 1988;
- Aldo j. G. Zarbin; Marcela M. Oliveira. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? *Applied Quim. Nova*, Vol. 36, No. 10, 1533-1539, 2013;
- Almeida Rdf De, Silva Wgfal Da. Avaliação de fluidos de perfuração de base aquosa contendo poliglicóis modificados. Trabalho de conclusão de curso de graduação em Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010;

- Alonso, Sistemas de Produção Offshore. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: PUC, 2010;
- Aladag B, Halelfadl S, Donera N, Maré T, Duret S, Estellé P. Experimental investigations of the viscosity of nanofluids at low temperatures, *Applied Energy*, Elsevier, 2012;
- Alexander, W. Oil base drilling fluids often boost production, *Applied Oil Weekly*, 1944;
- Almoshin, A.M.; Alsharaeh, E.; Fathima, A.; Bataweel, M. A novel polymer nanocomposite graphene-based gel for high temperature water shutoff applications. SPE Kingdom of Saudi Arabia annual technical symposium and exhibition. Soc. Pet. Eng. 2018;
- Amanullah M, Al-Arfai Mk, Al-Abdullatif Z. Preliminary test results of nano-based drilling fluids for oil and gas field application. Applied In: SPE/IADC Drilling Conference. Society of Petroleum Engineers, 2011;
- Andrade Dev, Marcelino Neto Ma, Negrão Cor. The importance of supersaturation on determining the solid-liquid equilibrium temperature of waxy oils. *Fuel* 206:516-523, 2017;
- Araceli Er. Developing novel high performance to drilling muds for applications in high pressure and high temperature oil wells, *Applied Durham University*, 2019;
- Aybar H.S., Sharifpur M., Azizian M.R., Mehrabi M., Meyer J.P. A review of thermal conductivity models for nanofluids, *Applied Heat Transfer Engineering*, 2015;
- A. Aftab, A.R. Ismail, Z.H. Ibupoto, H. Akeiber, M.G.K. Malghani. Nanoparticles based drilling muds a solution to drill elevated temperature wells: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017;
- Baesso filho, F.G., Plataformas de Petróleo Onshore e Offshore: Um Descritivo Estrutural, *Applied Rio de Janeiro: Faculdade Estácio de Sá*, 2010;

- Barros, Alessandro Oliveira De. Estabelecimento de correlações estrutura propriedades de acetais para fluidos de perfuração. F. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007;
- Bekkour K, Leyama M, Benchabane A, Scrivener O. Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study, *Applied J Rheol* (NY), 2005;
- Bennett, R. New drilling fluid technology mineral oil mud, *Applied Journal Petroleum Technology*, 1984;
- Bonn D, Denn Mm, Berthier L, Divoux T, Manneville S. Yield stress materials in soft condensed matter, *Applied Journal: Reviews of Modern Physics*, 2017;
- Briscoe B, Luckham P, Ren S. The Properties of Drilling Muds at High Pressures and High Temperatures, *Applied Philosophical Transactions*, 1994;
- Bui, B., Saasen, A., Maxey, J. et al. Viscoelastic Properties of Drilling Fluids. *Ann Trans Nordic Rheol Soc*, 2012;
- Caenn R, Darley HCH, Gray GR. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Elsevier-Cambridge, United States, 2017;
- Caenn R, Darley H.C.H, Gray G.R. Fluidos de Perfuração e completção: composição e propriedades. Tradução da 6ª edição. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014;
- Caenn R, Darley H.C.H, Gray G.R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, *Applied Seventh Edi*. Elsevier, Cambridge, United States, 2011;
- Caenn R, Chillingar G. V. Drilling fluids: state of the art, *Applied Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1996;
- Callister, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. John Wiley & Sons, Inc., 2002;

- Campbell, J. A. Na E&P industry perspective on acceptability criteria for the Marine discharge os cuttings drilled with syntehetic based drilling, Applied International conference on health, safety and environment in oil and gas exploration and production, Caracas, 1998;
- Combs, G. D.; Whitmire, L. D. Capillary Viscometer Simulates Bottom-Hole Conditions, Applied Oil Gas J., v. 108, p. 108–113, 1960;
- Coussot, P.; Gaulard, F. Gravity flow instability of viscoplastic material: The ketchup drip, Applied Physical Review E, v. 72, p. 1–5, 2005;
- Coussot, P., Bertrand, F., and Herzhaft, B. Rheological Behavior of Drilling Muds, Characterization Using MRI Visualization. Oil Gas Sci Technol 59 (1): 23–29, 2004;
- Chakrabarti, S.K., Handbook of Offshore Engineering: Offshore Structure Analysis, Inc. Volume 1. Plainfield, Illinois, USA, 2005;
- Chang C, Boger D.V., Dzuy Nguyen Q. The Yielding of Waxy Crude Oils, Applied Ind Eng Chem Res 37:1551–1559, 1998;
- Chawhan, S.S.; Barai, D.P.; Bhanvase, B.A. Sonochemical preparation of rGO-SnO₂ nanocomposite and its nanofluids: Characterization, thermal conductivity, rheological and convective heat transfer investigation. Mater. Today Commun. 2020;
- Chen L, Xie H, Yu W, Li Y. Rheological behaviors of nanofluids containing multi-walled carbon nanotube, Applied Journal of Dispersion Science and Technology, 2011;
- Chilingarian, G. V. Vorabutr, P. Drilling and drilling fluids - Updated Textbook Edition. Elsevier Amsterdam – Oxford; New York., 1983;
- Chipalavela, A. F. Análise e Discussão das Operações de Perfuração e Completação em Poços Petrolíferos. Dissertação: Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2013;

- Darley, H.C.H. & Gray, G.R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Seventh Edition, 2013;
- Da Cruz F, Chevoir F, Bonn D, Coussot P. Viscosity bifurcation in granular materials, foams, and emulsions, *Applied Phys Rev E - Stat Physics, Plasmas, Fluids, RelatInterdiscip*, 2002;
- De Oliveira Mck, Teixeira A, Vieira Lc, De Carvalho Rm, De Carvalho Abm, Do Couto Bc. Flow assurance study for waxy crude oils, *Applied Energy & Fuels*, 2012;
- Deshpande AP, Krishnan JM, Kumar PBS. Rheology of Complex Fluids, *Applied Springer New York Dordrecht Heidelberg London*, 2010;
- Dinkgreve M, Paredes J, Denn Mm, Bonn D. On different ways of measuring “the” yield stress, *Applied J Nonnewton Fluid Mech*, 2016;
- Ding Y., Alias H., Wen D., Williams R.A. Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids), *Applied Int. J. Heat Mass Trans.*, 2006;
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G.; Eklund, P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press: San Diego, 1995;
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, Ph. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure Properties and Applications, *Applied Springer-Verlag, Berlin*, 2001;
- EC. (2008a) Commission staff working document. Accompanying document to the communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee: regulatory aspects of nanomaterials. Summary of legislation in relation to health, safety and environment aspects of nanomaterials, regulatory research needs and related measures. COM (2008) 366 final. Brussels, Belgium: European Commission
- EC. (2010a) Draft commission recommendation on the definition of the term “nanomaterial” European Commission. Brussels, Belgium

- EC. (2010c) Public consultation on the SCENIHR preconsultation opinion on the Scientific Basis for a Definition of the Term “Nanomaterial”.
- El-Diasty, A.I., & Ragab, A.M.S. Applications of Nanotechnology in the Oil & Gas Industry: Latest Trends Worldwide & Future Challenges in Egypt, Applied North Africa Technical Conference and Exhibition, 2013;
- Eigler, S. & Hirsch, A. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide – Challenges for Synthetic Chemists, *Applied Angew Chem Int Ed.* 53, 2–21, 2014;
- Farbod M., Ahangarpour A., Etemad S.G. Stability and thermal conductivity of water-based carbon nanotube nanofluids, *Applied Particuology*, 2015;
- Fazelabdolabadi B, Khodadadi Aa, Sedaghatzadeh M. Thermal and rheological properties improvement of drilling fluids using functionalized carbon nanotubes, *Applied Nanosci*, 2015;
- Fernandes, R. R., Andrade, D.E.V, Franco, A. T. et al. Correlation between the Gel-Liquid Transition Stress and the Storage Modulus of an Oil-Based Drilling Fluid. *J Non-Newton Fluid Mech* 231: 6–10, 2016;
- Fernandes RR, Andrade De V., Franco A.T., Negrão Cor. The yielding and the linearto-nonlinear viscoelastic transition of an elastoviscoplastic material, *Applied J Rheol*, 2017;
- Fox, R.W., Mcdonald, A.T. And Pritchard, P.J. “Introdução à Mecânica dos Fluidos”, LTC, 6a ed., 2006;
- Gauto, M. A. Petróleo S. A. Exploração, produção, refino e derivados. *Ciência Moderna*, 1 ed, 2011;
- Geng T, Qiu Z, Zhao C, Zhang L, Zhao X. Rheological study on the invert emulsion fluids with organoclay at high aged temperatures. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*, 2019;
- Geim, A.K., Novoselov, K.S. The rise of graphene, *Applied National Mater*, 2007;

- Gokdemir, M. G.; Erkeköl, S.; Dogan, H. A. Investigation of high pressure effect on drilling fluid rheology. ASME 2017 36th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, p. 1–10, 2017.
- Ghosn, R., Mihelic, F., Hocheplid, J.F. And Dalmazzone, D. Silica Nanoparticles for the Stabilization of W/O Emulsions at HTHP Conditions for Unconventional Reserves Drilling Operations, Applied Oil & Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies nouvelles, 2017;
- Growcock, F. B.; Andrews, S. L.; Frederick, T. P. Physicochemical properties of synthetic drilling fluids, Applied IADC/SPE Drilling Conference, 1994;
- Goshtasp Cheraghian. Application of Nano-Particles of Clay to Improve Drilling Fluid, Applied In: Islamic Azad University, Omidieh, Iran, 2015;
- Halali MA, Ghotbi C, Tahmasbi K, Ghazanfari MH. The Role of Carbon Nanotubes in Improving Thermal Stability of Polymeric Fluids: Experimental and Modeling, Applied Ind. Eng. Chem. Res. 2016;
- Halliburton Inc., Aditivos para fluidos de perfuração. Disponível em: <www.Halliburton.com>, acessado em 31 de março de 2021;
- Hassani SS, Amrollahi A, Rashidi A, Soleymani M, Rayatdoost S. The effect of nanoparticles on the heat transfer properties of drilling fluids, Applied Journal Pet. Sci. Eng, 2016;
- Hiller, K. H. Rheological Measurements on Clay Suspensions and Drilling Fluids at High Temperatures and Pressures. Journal of Petroleum Technology, v. 15, n. 07, p. 779–788, 1963;
- Hoelscher KP et al. Application of nanotechnology in drilling fluids. in SPE international oilfield nanotechnology conference and exhibition, Applied Society of Petroleum Engineers, 2013;

- Ho, C.Y.; Yusup, S.; Soon, C.V. Study on the effect of nanoparticle loadings in base fluids for improvement of drilling fluid properties. *J. Adv. Chem. Eng.* 2014;
- Ho, C.Y.; Yusup, S.; Soon, C.V.; Arpin, M.T. Rheological behavior of graphene nano-sheets in hydrogenated oil-based drilling fluid. *Procedia Eng.* 2016;
- Hughes, Baker. *Drilling Engineering Workbook*. Houston, 1995;
- Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide, *Applied J Am Chem Soc.*, 1958;
- Hwang YJ, Ahn YC, Shin HS, Lee CG, Kim GT, Park HS, Lee JK. Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of nanofluids, *Applied Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2006;
- Hyun K., Wilhelm M., Klein CO., Soo K., Gun J., Jonkg S., Ewoldt RH., Mckinley GH. A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS), *Applied Prog Polym Sci*, 2011;
- Ibama. Parecer Técnico 237, Novos requisitos para bases orgânicas utilizadas na formulação de fluidos de perfuração não aquosos, 2013;
- Institute, A. P. API Spec 13D. Recommended Practice on the Rheology and Hydraulicsof Oil-well Drilling Fluids. (F. Edition, Ed.), 2006;
- Ismail AR, Rashid NM, Jaafar MZ, Sulaiman WRW, Buang NA. Effect of Nanomaterial on the Rheology of Drilling Fluids, *Applied Journal Sci.* 2014;
- Jesus, K.A; Freire, E.; Guimarães, M.J.O.C.; Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas, *Applied Revista de Química Industrial – Metrologia Química*, 737, p.14-19, 2012;
- Jyothirmayee Aravind SS, Baskar P, Baby TT, Sabareesh RK, Das S, Ramaprabhu S. Investigation of structural stability, dispersion, viscosity, and conductive heat transfer properties of functionalized carbon nanotube based nanofluids, *Applied Journal of Physical Chemistry*, 2011;

- Kalinina I, Worsley K, Lugo C, Mandal S, Bekyarova E, Haddon RC. Synthesis, dispersion, and viscosity of poly (ethylene glycol)-functionalized water-soluble single-walled carbon nanotubes, *Applied Journal Chemistry of Materials* 2011;
- Kania, D., Yunus, R., Omar, R., Abdul Rashid, S., & Mohamad Jan, B. A review of biolubricants in drilling fluids: Recent research, performance, and applications, *Applied Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015;
- Kosynkin, D.V., Ceriotti, G., Wilson, K.C., Lomeda, J.R., Scorsone, J.T., Patel, A.D., Friedheim, J.E. And Tour, J.M. Graphene oxide as a high-performance fluid-loss-control additive in water-based drilling fluids, *Applied ACS materials & interfaces*, 2011;
- Lei Y, Xiong C, Guo H, Yao J, Dong L, Su X. Controlled viscoelastic carbon nanotube fluids, *Applied Journal American Chemistry Society*, 2008;
- Liu H, Lu Y, Zhang J. A comprehensive investigation of the viscoelasticity and timedependent yielding transition of waxy crude oils, *Applied Journal Rheology (N Y)*, 2018;
- Liu J, Oiu Z, Huang W. Novel latex particles and aluminum complexes as potential shale stabilizers in water-based drilling fluids, *Applied The Scientific World Journal*, 2015;
- Liu G.Q., Wang F., Luo SHJ., Xu D.Y., Guo R.B. Enhanced methane hydrate formation with SDS-coated Fe₃O₄ nanoparticles as promoters, *Applied In Journal of Molecular Liquids*, 2017;
- Liu MS., Lin M.C.C., Huang I.T., Wang C.C. Enhancement of thermal conductivity with carbon nanotube for nanofluids, *Applied Int. Comm. Heat Mass Trans.*, 2005;
- Madkour TM, Fadl S, Dardir MM, Mekewi MA. High performance nature of biodegradable 726 polymeric nanocomposites for oil-well drilling fluids, *Applied Egypt. J. Pet.* 2016;
- Matias, I. A. S.; Nanofluidos para aplicações energéticas. Trabalho Final de Mestrado (Engenharia Química e Biológica). Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa -

Portugal, 2016;

Medeiros, A.R., Ancoragem e Fundação Offshore. Mestrado, Análise e Projetos de Estruturas Offshore I. Rio de Janeiro: Curso de Mestrado do Programa de Engenharia mCivil, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2009.

Melton, H.R., Smith, J.P., Mairs, H.L., Bernier, R.F., Garland, E., Glickman, A.H., Campbell, J.A. Environmental Aspects of The Use and Disposal of Non-Aqueous Drilling Fluids Associated with Offshore Oil & Gas Operations. SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, 2004;

Mewis J, Wagner NJ. Thixotropy, Applied Adv Colloid Interface, 2009;

Mitchell, R. F. Petroleum Engineering HandBook. v. II, 2006;

Mitchell, R. F.; Miska, S. Z. Fundamentals of Drilling Engineering. SPE Textbook Series, Society of Petroleum Engineers (Reprint), 2011;

Morrison FA. Understanding Rheology. Oxford University Press, Inc., New York, 2001;

Murshed SMS, Leong KC, Yang C. Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids, Applied International Journal of Thermal Sciences, 2008;

Nabhani & Emami. The Potential impact of nanomaterials in Oil Drilling Industry, 2012;

Nagase, Y.; Okada, K. Heterogeneous Behavior after Yielding of Solid Suspensions. Journal Rheology, v. 30, n. 6, 1986;

Nascimento, R. C. A. DE M. et al. Degradação térmica de fluidos de perfuração argilosos aditivados com polímeros e lubrificante, Applied Revista Materia, v. 18, n. 2, 2013;

Nasser J, Jesil A, Mohiuddin T, Rugeshi M, Devi G, Mohataram S. Experimental Investigation of Drilling Fluid Performance as Nanoparticles, Applied World J. Nano Sci. Eng. 2013;

- Neil N.; Hertanto A.; Maohong F. Graphene: A review of applications in the petroleum industry, *Applied Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018;
- Nguyen QD, Boger D. V. Measuring the Flow Properties of Yield Stress Fluids, *Applied Annual Review of Fluid Mechanics*, 1992;
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V. Electric field effect in atomically thin carbon layers, *Applied Science*, 2004;
- Nwaoji CO. Wellbore strengthening-nano-particle drilling fluid experimental design using hydraulic fracture apparatus. Thesis University of Calgary, Calgary, 2012;
- Obatal, S. et al. Graphene Oxide: A Fertile Nanosheet for Various Applications, *Applied J Phys Soc Japan*, 2015;
- Özering S, Kakac S, Yazicioglu AG. Enhanced thermal conductivity of nanofluids: a state-of-the-art review, *Applied J. Engin. Thermophys.* 2010;
- Palaoro, Gêssica de Mello. Avaliação dos Efeitos de Alta Pressão e Temperatura na Reologia de Fluidos de Perfuração à Base Olefina. 2020. 163 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020;
- Pires, P. J. M. Utilização de cascalho de perfuração de poços de petróleo para a produção de cerâmica vermelha. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009;
- Rafati, R.; Smith, S.R.; Sharifi Haddad, A.; Novara, R.; Hamidi, H. Effect of nanoparticles on the modifications of drilling fluids properties: A review of recent advances, *Applied Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017;
- Rasoul Rostami; Arash Ebrahimabadi; Mohammad Bakhshandeh. Using Graphite Nanoparticles for Optimum Design of Water-Based Drilling Fluid (Case Study: Azadegan Oil Field), *Applied EurAsian Journal of BioSciences*, 2017;

- Ravi, A. Experimental assessment of water-based drilling fluids in High Pressure and High Temperature conditions, Applied Thesis: Texas A&M University, 2011;
- Ray, S. C. Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials, Applied Elsevier, 2015;
- R. Saha, R. Uppaluri, and P. Tiwari, Silica nanoparticle assisted polymer flooding of heavy crude oil: Emulsification, rheology, and wettability alteration characteristics, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 57, pp. 6364–6376, 2018;
- Rogers, W. F. Composition and properties of oil well drilling fluids. Domestic Production Dept - Technical Service Gulf Oil Corporation - Gulf Publishing Comapny, Houston, Texas., 1963;
- Rishi, K.; Narayanan, V.; Beaucage, G.; McGlasson, A.; Kuppa, V.; Ilavsky, J. A thermal model to describenkinetic dispersion in rubber nanocomposites: The effect of mixing time on dispersion. Polymer 2019;
- R. Rostami; A. Ebrahimabadi. Using graphite nanoparticles for optimum design of water-based drilling fluid (Case study: Azadegan oil field), 2017;
- Sadeghinezhad, E.; Mehrali, M.; Saidur, R.; Mehrali, M.; Latibari, S. T.; Akhiani, A. R.; Metselaar, H. S. C. A Comprehensive Review on Graphene Nanofluids: Recent Research, Development and Applications, Applied Energy Conversion and Management, v. 111, p. 466 – 487, 2016;
- Santos, T. G. Estudo e realização de projeto de perfuração até a completação com estimulação por faturamento hidráulico em poços de petróleo. Trabalho de Conclusão de Curso: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014;
- Santos, J.M., Descontaminação de Sólidos de Perfuração via aquecimento por Microondas. Uberlândia: UFU, 2014;

Schramm G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. 2nd Edition, 1998;

Shadravan, A.; Amani, M. HPHT 101: What Every Engineer or Geoscientist Should Know about High Pressure High Temperature Wells, Applied SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition, Kuwait City, Kuwait, 2012;

Shiroma, P. H. Estudo do Comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: Influência da concentração de NaCl. Dissertação: Universidade de São Paulo - USP. Escola Politécnica, 2012;

Sharma A.K., Tiwari A.K., Dixit A.R. Rheological behaviour of nanofluids: A review, In Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016;

Singh P, Venkatesan R, Fogler Hs, Nagarajan N. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. AIChE, 2000;

Smithson, T. HPHT Wells, Applied Schlumberger, 2016;

Smith S.R., Rafati R., Sharifi Haddad A., Cooper A., Hamidi H. Application of Aluminium Oxide Nanoparticles to Enhance Rheological and Filtration Properties of Water Based Muds at HPHT Conditions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Applied Journal Colloids and Surfaces 2017;

Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. Carbon, 48, p.2127-2150, 2010;

Srivatsa JT, Ziaia MB. An experimental investigation on use of nanoparticles as fluid loss additives in a surfactant - Polymer based drilling fluid, Applied In International Petroleum Technology Conference. International Petroleum Technology Conference; 2012;

Taha NM, Lee S. Nano Graphene Application Improving Drilling Fluids Performance, Applied Int. Pet. Technol. Conf, 2015;

- Taraghikhah S, Kalhor Mohammadi M, Tahmasbi Nowtaraki K. Multifunctional Nanoadditive in Water Based Drilling Fluid for Improving Shale Stability, Applied Int. Pet. Technol.Conf, 2015;
- Tarcha, B. A., Forte, B. P. P., Soares, E. J., Thompson, R. L. Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils. Rheologica Acta, 2015;
- Telesforo, H. A. S. Rheological Behavior of an OBM sample of the GOM under XHPHT Conditions, Applied Thesis: Texas A&M University, 2017;
- The European Commission Tries to Define Nanomaterials. (2011). Department of Applied Environmental Science, Stockholm University, SE-10691 Stockholm, Sweden, 2010;
- Thomas, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Editora Interciência PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2001;
- Thomas, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2^a edition. Rio de Janeiro: Editora Interciência. Petrobras. 2004;
- Venkata Sastry NN, Bhunia A, Sundararajan T, Das SK. Predicting the effective thermal conductivity of carbon nanotube based nanofluids, Applied Nanotechnology, 2008;
- Venkatesan R, Östlund JA, Chawla H, Wattana P, Nydén M, Fogler HS. The effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils, Applied Energy & Fuels, 2003;
- Vianna, A. M. et al. PVT de bases e fluidos olefinicos em condições de poço, Applied VI Encontro Nacional de Hidráulica de Poços de Petróleo e Gás, 2015;
- Vryzas, Z.; Kelessidis, V. C. Nano-Based Drilling Fluids: A Review, Applied Energies, 2017;
- X. Y. Zhou, W. H. Li, and L. He, Dispersion stability of nanoparticles and its evaluation methods, MatererProtect, vol. 39, pp. 51–54, 2006;

- Xie H, Wang J, Xi T, Liu Y. Thermal conductivity of suspensions containing nanosized SiC particles, *Applied International Journal of Thermophysics*, 2002;
- Wen, D.; Lin, G.; Vafaei, S.; Zhang, K. Review of nanofluids for heat transfer applications. *Particuology* 2009;
- William, J.K.; Ponmani, S.; Samuel, R.; Nagarajan, R.; Sangwai, J.S. Effect of CuO and ZnO nanofluids in xanthan gum on thermal, electrical and high-pressure rheology of water-based drilling fluids. *J. Petrol.Sci. Eng.* 2014;
- Whittle, M., and Dickinson, E. Large Deformation Rheological Behaviour of a Model Particle Gel. *J Chem Soc Far Trans*, 1998;
- Y. Sun, D. Yang, L. Shi, H. Wu, Y. Cao, Y. He, et al., Properties of nano-fluids and their applications in enhanced oil recovery: A comprehensive review, *Energy and Fuels*, vol. 34, pp. 1202–1218, 2020;
- Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis *Quim. Nova*, v. 36, n.10, p. 1533-1539, 2013;
- Zhou, H. B. et al. A novel prediction model for Rheological properties of drilling fluids at HTHP conditions and its evaluation, *Applied SOCAR Proceedings*, n. 2, p. 13–23, 2015;
- Zhuang G, Jiang W, Zhang Z. Organic Modifiers of Organo-Montmorillonite in Oil System under High Temperatures: Desorption or Degradation? *Ind Eng Chem Res*, 2019.