



Monitoramento Tecnológico de Aditivos Poliméricos aplicados em Fluidos de Perfuração na Indústria de Petróleo

Carlos Eduardo Casarin da Fonseca Hermes
Diego Goyannes de Araújo
Ricardo Bianck Menezes

Projeto Final de Curso

Orientador:

Prof. Estevão Freire, D.Sc.

Abril de 2011

MONITORAMENTO TECNOLÓGICO DE ADITIVOS POLÍMERICOS APLICADOS EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Carlos Eduardo Casarin da Fonseca Hermes

Diego Goyannes de Araújo

Ricardo Bianck Menezes

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Daniel Guedes Nunes, Engenheiro Químico

Felipe dos Santos Ai, Engenheiro Químico

Flávia Chaves Alves, D. Sc.

Orientado por:

Estevão Freire, D. Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Abril de 2011

Hermes, Carlos Eduardo Casarin da Fonseca; Araújo, Diego Goyannes de; Menezes, Ricardo Bianck.

Monitoramento Tecnológico de Aditivos Poliméricos aplicados em Fluidos de Perfuração na Indústria de Petróleo/ Carlos Eduardo Casarin da Fonseca Hermes, Diego Goyannes de Araújo e Ricardo Bianck Menezes. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2011.

x, 79 p; il.

(Projeto final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientador: Prof. Estevão Freire, D.Sc.

1. Polímeros. 2. Fluido de Perfuração. 3. Monitoramento Tecnológico. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ / EQ). 5. Estevão Freire. I. Monitoramento Tecnológico de Aditivos Poliméricos aplicados em Fluidos de Perfuração na Indústria de Petróleo.

“As dificuldades são o aço estrutural que entra na construção do caráter.”

Carlos Drummond de Andrade

AGRADECIMENTOS

Aos nossos familiares, pela paciência ao longo dessa jornada acadêmica e pelo apoio integral nos momentos mais complicados.

As namoradas, por terem que suportar tanto de nós e ainda assim motivarem com palavras de incentivo e carinho.

Aos amigos, por entenderem os nossos momentos de ausências e darem sempre um suporte emocional necessário.

Ao nosso professor e orientador Estevão Freire, pela disponibilidade e sábias orientações.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

MONITORAMENTO TECNOLÓGICO DE ADITIVOS POLÍMERICOS APLICADOS EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Carlos Eduardo Casarin da Fonseca Hermes

Diego Goyannes de Araújo

Ricardo Bianck Menezes

Orientador: Prof. Estevão Freire, D.Sc.

Os polímeros estão presentes em diversos setores da economia. Na construção civil, na indústria automobilística e até na indústria alimentícia, por exemplo, é fácil notar a presença destas substâncias essenciais, que proporcionaram nas últimas décadas avanços tecnológicos destacáveis. Não muito conhecido pela sociedade, porém de grande importância para seu desenvolvimento, a aplicação dos polímeros na indústria petrolífera é importante em suas atividades, como por exemplo, a perfuração de poços. Nesse caso, os fluidos de perfuração são responsáveis por cerca de 10% do custo total de uma operação de perfuração. Esses fluidos possuem composições e características diferentes entre si que devem ser levadas em conta na escolha do fluido a ser utilizado, uma vez que as condições operacionais variam em cada poço. Os aditivos, inclusive os polímeros, conferem ao fluido, diversas funções importantes para o sucesso da operação, tais como, o aumento de densidade. Desta forma, o projeto tem como objetivo a realização de um estudo mercadológico e uma prospecção tecnológica de três polímeros específicos, carboximetilcelulose (CMC), goma guar e goma xantana que são usados na indústria de petróleo. Foram realizadas análises em artigos e patentes das últimas décadas, visando a obtenção de informações sobre a tendência da aplicação desses polímeros como aditivos em fluidos. Pelas análises, observou-se que esse setor ainda está pouco desenvolvido, porém os investimentos em P&D em fluidos de perfuração tendem a crescer devido aos desafios operacionais e ambientais iminentes.

ÍNDICE GERAL

I.	Introdução	1
II.	Fundamentos Teóricos	5
II.1.	Fluidos de Perfuração	5
II.1.1.	Definição	5
II.1.2.	Classificação	7
II.1.3.	Funções	11
II.1.4.	Características e Propriedades	14
II.1.5.	Aditivos de Fluidos.....	18
II.2.	Monitoramento Tecnológico.....	20
III.	Polímeros	23
III.1.	Aplicação na Indústria Petrolífera.....	24
III.2.	Polímeros Avaliados	26
III.2.1.	Carboximetilcelulose (CMC)	26
III.2.2.	Goma guar	30
III.2.3.	Goma xantana	31
IV.	Metodologia.....	34
V.	Resultados e Discussão	36
V.1.	Carboximetilcelulose (CMC).....	36
V.1.1.	Patentes.....	36
V.1.2.	Artigos técnico-científicos.....	42
V.2.	Goma guar.....	47
V.2.1.	Patentes.....	47
V.2.2.	Artigos técnico-científicos.....	54
V.3.	Goma xantana	58
V.3.1.	Patentes.....	58
V.3.2.	Artigos técnico-científicos.....	65
VI.	Conclusão	70
VII.	Sugestões para trabalhos futuros	73
VIII.	Referências Bibliográficas	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Produção brasileira anual de petróleo (em barris de petróleo) de 2000 até 2010. Fonte: ANP.....	3
Figura 2- Fluido de perfuração retornando a superfície. Fonte: Planetseed.....	6
Figura 3- Velocidade de retorno e de queda dos detritos do poço. Fonte: Ana Catarina – PRH-13	6
Figura 4- Composição típica de um fluido base água. Fonte: TOURINHO <i>et al.</i>	8
Figura 5- Subdivisão dos Fluidos a Base de Água. Fonte: TOURINHO <i>et al.</i>	9
Figura 6 - Composição típica de um fluido base óleo. Fonte: TOURINHO <i>et al.</i>	9
Figura 7- Carreamento de Cascalho à Superfície. Fonte: SCHAFFEL	11
Figura 8- Fluidos de perfuração sob alta pressão. Fonte: SCHAFFEL	13
Figura 9- Amostras de Cascalho com Informações das Formações Perfuradas. Fonte: SCHAFFEL.....	14
Figura 10 - Fórmula estrutural simplificada da cadeia de celulose contendo unidades repetidas de anidroglicose, cada uma com três grupos hidroxilas capazes de substituição. Fonte: DARLEY E GRAY	27
Figura 11 - Estrutura molecular da CMC, que representa a unidade de repetição com grau de substituição igual a um. Fonte: DARLEY E GRAY ...	28
Figura 12 - Estrutura molecular da goma guar que representa a unidade de repetição, sendo n de 400 a 600. Fonte: DARLEY E GRAY.....	30
Figura 13 - Estrutura molecular da goma xantana. Fonte: DARLEY E GRAY....	32
Figura 14- Distribuição de patentes concedidas por ano para a CMC. Fonte: elaboração própria	37
Figura 15- Distribuição de patentes concedidas por país para a CMC. Fonte: elaboração própria	38
Figura 16- Distribuição de patentes concedidas por tipo de instituição para a CMC. Fonte: elaboração própria.....	38
Figura 17- Distribuição de patentes concedidas por estados americanos para a CMC. Fonte: elaboração própria.....	39
Figura 18- Distribuição de patentes concedidas por empresa para a CMC. Fonte: elaboração própria	40

Figura 19- Distribuição das patentes concedidas por categoria para a CMC. Fonte:	
elaboração própria	41
Figura 20- Distribuição de artigos publicados por ano para a CMC. Fonte:	
elaboração própria	43
Figura 21- Distribuição de artigos publicados por país para a CMC. Fonte:	
elaboração própria	44
Figura 22- Distribuição de artigos publicados por setor para a CMC. Fonte:	
elaboração própria	46
Figura 23- Distribuição de patentes concedidas por ano para a goma guar. Fonte:	
elaboração própria	48
Figura 24- Distribuição de patentes concedidas por país para a goma guar. Fonte:	
elaboração própria	49
Figura 25- Distribuição de patentes concedidas por tipo de instituição para a goma guar. Fonte: elaboração própria	50
Figura 26- Distribuição de patentes concedidas por estados americanos para a goma guar. Fonte: elaboração própria	51
Figura 27- Distribuição de patentes concedidas por empresa para a goma guar. Fonte: elaboração própria	52
Figura 28- Distribuição de patentes concedidas por categoria para a goma guar. Fonte: elaboração própria	53
Figura 29- Distribuição de artigos publicados por ano para a goma guar. Fonte: elaboração própria	55
Figura 30- Distribuição de artigos publicados por país para a goma guar. Fonte: elaboração própria	56
Figura 31- Distribuição de artigos publicados por setor para a goma guar. Fonte: elaboração própria	57
Figura 32- Distribuição de patentes concedidas por ano para a goma xantana. Fonte: elaboração própria	59
Figura 33- Distribuição de patentes concedidas por país para a goma xantana. Fonte: elaboração própria	60
Figura 34- Distribuição de patentes concedidas por tipo de instituição para a goma xantana. Fonte: elaboração própria.....	61

Figura 35- Distribuição de patentes concedidas por estado americano para a goma xantana. Fonte: elaboração própria.....	61
Figura 36- Distribuição de patentes concedidas por empresa para a goma xantana. Fonte: elaboração própria	62
Figura 37- Distribuição de patentes concedidas por categoria para a goma xantana. Fonte: elaboração própria.....	64
Figura 38- Distribuição de artigos publicados por ano para a goma xantana. Fonte: elaboração própria	66
Figura 39- Distribuição de artigos publicados por país para a goma xantana. Fonte: elaboração própria	67
Figura 40- Distribuição de artigos publicados por setor para a goma xantana. Fonte: elaboração própria	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 – Exemplos de Aditivos usados nas Operações de Perfuração	20
Tabela III.1 – Funções X Aplicações da carboximetilcelulose	29
Tabela V.1 – Estratégia de busca de patentes para a CMC	36
Tabela V.2 – Empresas com uma patente concedida para a CMC.....	40
Tabela V.3 – Classificação das patentes da CMC na análise Micro	41
Tabela V.4 – Países com um artigo publicado para a CMC.....	44
Tabela V.5 – Instituições com mais de três artigos publicados para a CMC.....	45
Tabela V.6 – Periódicos com mais de quatro artigos publicados para a CMC	46
Tabela V.7 – Estratégia de busca de patentes para a goma guar.....	47
Tabela V.8 – Empresas com uma patente concedida para a goma guar	52
Tabela V.9 – Classificação das patentes da goma guar na análise Micro	53
Tabela V.10 – Instituições com mais de um artigo publicado para a goma guar ...	56
Tabela V.11 – Periódicos com mais de um artigo publicado para a goma guar.....	57
Tabela V.12 – Estratégia de busca de patentes para a goma xantana.....	58
Tabela V.13 – Empresas com uma patente concedida para a goma xantana	63
Tabela V.14 – Classificação das patentes da goma xantana na análise Micro	63
Tabela V.15 – Países com um artigo publicado para a goma xantana	67
Tabela V.16 – Instituições com mais de um artigo publicado para a goma xantana	68
Tabela V.17 – Periódicos com mais de um artigo publicado para a goma xantana	68

I. Introdução

A perfuração de poços em busca de petróleo começou a partir do século XIX, quando a industrialização aumentou a necessidade de produtos derivados do petróleo (WWW.PLANETSEED.COM).

Os primeiros registros de perfuração de poços são do século III a.C. Na China, desenvolveu-se uma técnica onde a perfuração era feita com uma ferramenta na ponta de um cabo e envolvia a queda de uma pesada ferramenta metálica de perfuração seguido da remoção da rocha pulverizada com um recipiente tubular. Os chineses foram os primeiros a utilizar fluidos no processo de perfuração. No caso, o fluido era água que servia para amolecer a rocha, facilitando a penetração, e ajudava na remoção dos pedaços de rocha pulverizada, conhecidos como cortes. Vale ressaltar a importância desta remoção, uma vez que a broca ficava desobstruída no prosseguimento da escavação (WWW.PLANETSEED.COM).

O princípio de utilização da circulação de fluido para remoção de detritos na perfuração se estabeleceu em 1833, quando o engenheiro francês chamado Flauville observava uma operação de perfuração com a ferramenta na ponta de um cabo, na qual o aparato de perfuração encontrou água. Ele notou que o jato de água era muito eficaz na elevação dos cortes para fora do poço. Flauville executou uma montagem onde a água seria bombeada para baixo, no interior de uma haste de perfuração, e transportaria os cortes quando voltasse à superfície, no espaço intermediário entre a haste e a parede do poço. Esse procedimento se mantém como padrão até os dias de hoje. Entretanto, cada vez mais a perfuração giratória vem substituindo a perfuração com a ferramenta na ponta de um cabo. Nesta outra técnica, a broca é instalada na extremidade de uma tubulação giratória. O processo se assemelha àquele utilizado com furadeira manual elétrica. Ao perfurar uma madeira, por exemplo, os cortes são removidos para fora do orifício através de ranhuras em espiral ao longo do eixo. Esse processo funciona em furos rasos, porém não em um poço profundo. No caso em questão, os cortes são transportados para a superfície juntamente com a circulação de lama (WWW.PLANETSEED.COM).

Os fluidos de perfuração, utilizados na indústria a princípio, eram denominados lama de perfuração. Essa nomenclatura, que ainda é utilizada por muitos especialistas da área, surgiu em 1900, quando trabalhadores do Texas perfuravam um poço de petróleo e

conduziam um rebanho de gado através de uma depressão cheia de água. A lama formada, composta de água e argila, era bombeada para dentro do poço e tinha grande importância durante a operação de perfuração. Hoje em dia, os fluidos de perfuração não são constituídos apenas de água e argila, mas também de aditivos com diversas características e que atendem necessidades específicas sob várias condições operacionais. As funções desempenhadas pelos fluidos de perfuração são vitais para os poços profundos atuais. Os custos envolvidos com esses fluidos representam 10% do custo total de uma campanha de perfuração, reforçando sua suma importância (WWW.PLANETSEED.COM).

À medida que os poços se tornam mais profundos, os fluidos de perfuração aumentam cada vez mais sua importância, servindo a diversos propósitos e resolvendo os mais variados problemas (WWW.PLANETSEED.COM).

Ultimamente, tem-se noticiado bastante sobre as explorações de petróleo, principalmente por causa da descoberta de petróleo na camada do pré-sal. Acredita-se que esta camada, formada há 150 milhões de anos, possui grandes reservatórios de óleo leve de melhor qualidade, além de potencial produtora de petróleo mais fino (VEJA ABRIL, 2009).

Além disso, a produção de petróleo da Petrobras em 2010 bateu recorde, chegando a 2.004.172 barris diários, o que representa um aumento de 1,7% em relação ao ano anterior. A produção cresce a cada ano, conforme a Figura 1. Considerados os campos do Brasil e do exterior, a produção total de petróleo e gás natural da Petrobras também foi recorde no ano passado, atingindo a média diária de 2.583.458 de barris de óleo equivalente por dia. O número indica um aumento de 2,3 % sobre os valores de 2009 (FOLHA ONLINE, 2010).

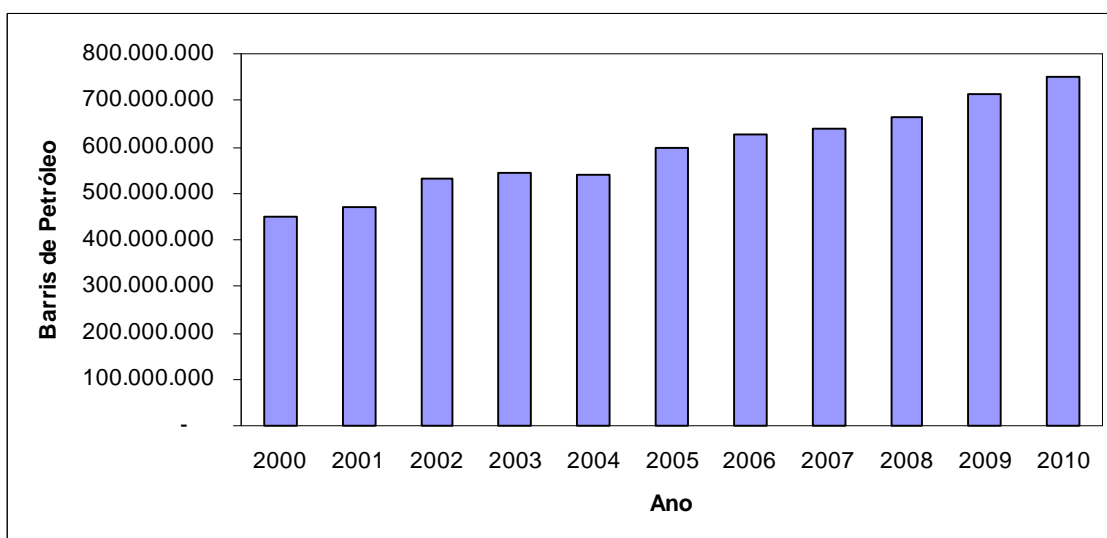


Figura 1- Produção brasileira anual de petróleo (em barris de petróleo) de 2000 até 2010. Fonte: ANP

O grande desafio encontra-se no desenvolvimento da tecnologia necessária para a extração desse petróleo. Nesta tecnologia, encontra-se o desenvolvimento de fluidos de perfuração. Atualmente, o principal foco na formulação dos fluidos de perfuração é atender as condições cada vez mais exigentes de altas temperaturas e pressões encontradas em alguns poços profundos e poços estendidos e horizontais, evitando danos ao meio ambiente.

A utilização de fluidos é essencial para o sucesso da operação de perfuração de um poço petrolífero, entretanto os cortes e seus respectivos fluidos impregnados devem ser descartados. O grau de impacto no meio ambiente depende do tipo de lama utilizada e das condições ambientais presentes. Por exemplo, em alto-mar, lamas à base de água geralmente causam danos menores em comparação às lamas à base de petróleo.

Os fluidos sintéticos são menos tóxicos e em geral mais biodegradáveis. Assim, apresentam maior compatibilidade com o meio ambiente e melhor desempenho. Para a formulação desses fluidos, muitos aditivos, principalmente polímeros, são utilizados, desempenhando diversas funções. Portanto, faz-se necessário um monitoramento tecnológico dos aditivos poliméricos usados em fluidos de perfuração de poços de petróleo, para compreender e dar um melhor suporte aos investimentos para este setor da cadeia de produção de petróleo e gás.

Durante as pesquisas que antecederam o atual projeto, observou-se que os polímeros mais citados na literatura para utilização em fluidos eram a

carboximetilcelulose (CMC), a goma guar e a goma xantana. Além disso, as gomas são biopolímeros e, portanto, ambientalmente corretas. Com a importância crescente das questões ambientais, é inevitável a tendência dos estudos e investimentos ao desenvolvimento de fluidos com aditivos poliméricos que não causam danos ao meio ambiente.

O objetivo geral deste trabalho é realizar um mapeamento e acompanhamento das tecnologias que envolvem os fluidos de perfuração, mais especificamente goma xantana, carboximetilcelulose e goma guar, por serem os materiais poliméricos mais utilizados em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Objetivos específicos:

- Identificar as empresas detentoras de tecnologia relacionada à fluidos de perfuração;
- Mapear as tecnologias envolvidas em fluidos de perfuração: Identificar as principais empresas, países e universidades que realizam pesquisa e inovação na área de fluido de perfuração.

No capítulo II serão apresentados os fundamentos teóricos para explicação do assunto do projeto. Nesse capítulo foi definido fluidos de perfuração e discorreu-se sobre suas classificações, funções, características, propriedades e aditivos.

O capítulo III aborda os conceitos de polímeros e suas aplicações na indústria petrolífera. Além disso, a descrição dos três polímeros utilizados no projeto é abordada nesse capítulo.

No capítulo IV, será apresentada a metodologia adotada na busca de patentes e artigos nos respectivos bancos de dados.

No capítulo V serão apresentados os resultados do monitoramento tecnológico para a carboximetilcelulose, goma guar e goma xantana respectivamente, através de análises de patentes concedidas e artigos publicados.

A conclusão do projeto será abordada no capítulo VI, que conterá todas as interpretações dos autores em relação aos resultados obtidos na análise.

II. Fundamentos Teóricos

II.1. Fluidos de Perfuração

II.1.1. Definição

Tudo que escoar denomina-se fluido, independente de sua utilização e propriedades. De acordo com o API, *American Petroleum Institute* (2010), fluido de perfuração é um fluido circulante usado para tornar viável uma operação de perfuração.

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e por vezes gases (THOMAS *et al*, 2001), usualmente constituídos de duas fases: uma dispersante e outra dispersa, cuja complexidade depende da natureza dos produtos dispersos, requisitos e funções necessárias. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes. Do ponto de vista físico, os fluidos de perfuração assumem comportamentos de fluidos não-newtonianos, ou seja, a relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação não é constante (MACHADO, 2002).

A natureza das duas fases, assim como os componentes básicos e as suas quantidades não só definem o tipo de fluido, mas também as suas características e propriedades.

Os fluidos de perfuração utilizados em uma operação são recirculados em um ciclo contínuo. O fluido é extraído de um tanque de armazenamento através de uma bomba e transportado por uma tubulação central até o interior do poço, onde é expelido, sob pressão, através de pequenos orifícios da broca de perfuração, retornando a superfície por um espaço anular formado entre a coluna de perfuração e as paredes do poço (WWW.PLANETSEED.COM). A Figura 2 ilustra um fluido de perfuração retornando à superfície durante a operação de perfuração.



Figura 2- Fluido de perfuração retornando a superfície. Fonte: Planetseed

Como pode ser visto na Figura 3, é importante que o detrito circule com o fluido a uma velocidade de retorno (V_r) maior do que a velocidade de sedimentação ou de queda (V_q) das partículas trituradas, para que estas cheguem à superfície e garantam a boa limpeza do poço.

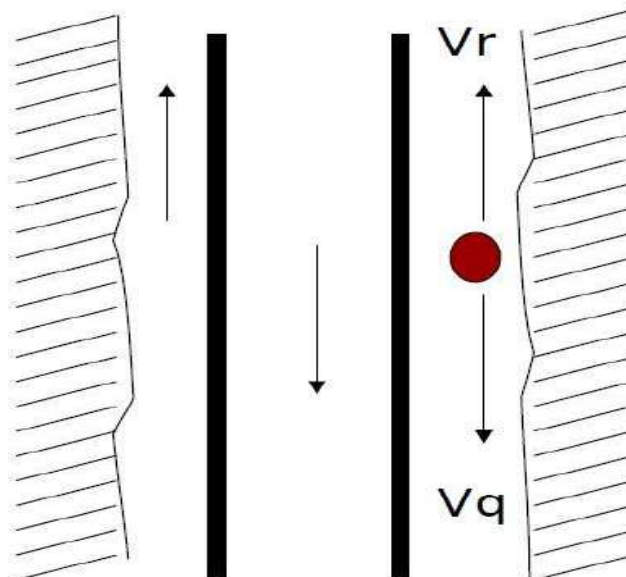


Figura 3- Velocidade de retorno e de queda dos detritos do poço. Fonte: Ana Catarina – PRH-13

O fluido de perfuração é de extrema importância para garantir que a operação seja rápida e segura, portanto sua composição e suas propriedades devem ser levadas em conta na hora da escolha do fluido a ser utilizado.

Segundo Darley e Gray (1988), alguns aspectos adicionais devem ser levados em conta:

- não ferir o pessoal da perfuração nem danificar o meio ambiente;
- não resultar em métodos caros de completação de poço perfurado;
- não interferir na produtividade do fluido contido na formação;
- não corroer ou causar desgaste excessivo no equipamento de perfuração.

II.1.2. Classificação

A classificação do fluido de perfuração é feita com base na sua composição. O principal critério se baseia no constituinte majoritário da fase contínua ou dispersante. Neste critério, os fluidos são classificados em fluidos à base de ar, fluidos à base de água e fluidos à base de óleo (THOMAS *et al*, 2001)

- Fluidos à base de ar

Perfuração a ar ou gás é um termo genérico aplicado quando o ar ou o gás, como todo ou parte, é usado como fluido circulante na perfuração rotativa.

Algumas situações recomendam a utilização destes fluidos de baixa densidade, tais como zonas com perdas de circulação severas e formações produtoras com pressão muito baixa ou muito susceptíveis a danos. Também em formações muito duras, em regiões que apresentam escassez de água ou até mesmo regiões glaciais com camadas grossas de gelo (THOMAS *et al*, 2001).

A perfuração com ar puro utiliza somente ar comprimido ou nitrogênio como fluido, tendo aplicação limitada a formações que não produzam elevadas quantidades de água, nem contenham hidrocarbonetos. Quando o objetivo é aumentar a taxa de penetração, geralmente em formações duras, fissuradas ou estáveis, esta técnica pode ser utilizada (THOMAS *et al*, 2001).

- Fluidos à base de água

Na definição de um fluido a base de água, os principais fatores que devem ser levados em conta são a natureza da água e os aditivos químicos empregados no preparo do fluido. As propriedades físicas e químicas do fluido são sensivelmente modificadas pela proporção entre os componentes básicos e suas interações. Conseqüentemente, a composição é o principal fator a considerar no controle das suas propriedades.

A Figura 4 representa a composição típica de fluidos a base de água.

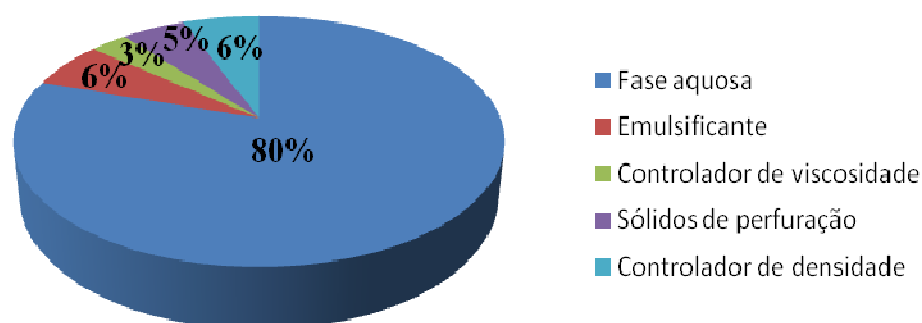


Figura 4- Composição típica de um fluido base água. Fonte: TOURINHO *et al.*

A água tem como principal função prover o meio de dispersão para os materiais coloidais. As argilas e os polímeros, principais constituintes dos materiais coloidais, controlam a viscosidade, limite de escoamento, forças géis e filtrado em valores adequados para conferir ao fluido uma boa taxa de remoção dos sólidos perfurados e capacidade de estabilização das paredes do poço. Os fatores a serem considerados na seleção da água de preparo envolvem disponibilidade, custo de transporte e de tratamento, tipos de formações geológicas a serem perfuradas, produtos químicos que compõem o fluido e equipamentos e técnicas a serem usadas na avaliação das formações.

Uma das particularidades dos fluidos a base de água é a sua subdivisão observada na Figura 5, que consiste em fluidos não-inibidos (leve tratamento químico do fluido), inibidos (fluidos que passam por tratamentos físicos e químicos) e fluidos com baixo teor de sólido e fluidos emulsionados em óleo (GUIMARÃES E ROSSI, 2008).



Figura 5- Subdivisão dos Fluidos a Base de Água. Fonte: TOURINHO *et al.*

Principais características de fluidos a base de água:

- baixo custo inicial;
- alta taxa de penetração;
- compatível com legislações ambientais rigorosas.

- Fluidos à base de óleo

São considerados fluidos de perfuração a base de óleo aqueles onde a fase dispersante ou contínua é composta por hidrocarbonetos líquidos, constituindo uma fase oleosa. Gotículas de água ou de solução aquosa constituem a fase descontínua desses fluidos. Alguns sólidos coloidais, de natureza inorgânica e/ou orgânica, eventualmente, podem compor a fase dispersa. A composição típica de fluidos dos compostos nos fluidos de perfuração à base de óleo encontra-se na Figura 6.

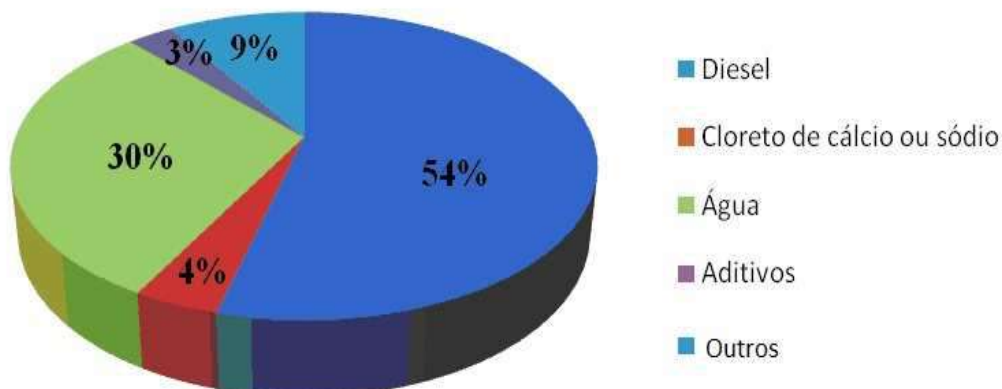


Figura 6 - Composição típica de um fluido base óleo. Fonte: TOURINHO *et al.*

Por apresentarem um custo inicial elevado e alto grau de poluição, os fluidos à base de óleo são utilizados com menor frequência do que os fluidos à base de água. As principais características dos fluidos à base óleo são (THOMAS *et al*, 2001):

- Grau de inibição elevado em relação às rochas ativas;
- Baixíssima taxa de corrosão;
- Propriedades controláveis acima de 3500F, até 5000F;
- Grau de lubricidade elevado;
- Amplo intervalo de variação de densidade: de 0,89 a 2,4;
- Baixíssima solubilidade de sais inorgânicos.

Segundo Thomas (2001), devido a estas características, os fluidos à base de óleo têm conferido excelentes resultados na perfuração dos seguintes poços:

- Poços HPHT (alta pressão e alta temperatura);
- Formações de folhelhos argilosos e plásticos;
- Formações salinas de halita, silvita, carnalita, etc.;
- Formações de arenitos produtores danificáveis por fluidos à base de água;
- Poços direcionais ou delgados ou de longo afastamento;
- Formações com baixa pressão de poros ou de fratura.

Algumas desvantagens dos fluidos à base de óleo em relação aos fluidos à base de água são (THOMAS *et al*, 2001):

- Dificuldade na detecção de gás no poço devido sua solubilidade na fase contínua;
- Menores taxas de penetração;
- Maior grau de poluição;
- Menor número de perfis que podem ser executados; dificuldade no combate à perda de circulação;
- Maior custo inicial.

II.1.3. Funções

Os fluidos usados nas operações de perfuração são selecionados com precisão para atender as condições requeridas de cada poço, já que estes desempenham diversas funções importantes, como por exemplo:

- Carreamento de cascalho à superfície

Ao retornar à superfície através do espaço anular formado, o fluido carrega o cascalho produzido pela broca durante a trituração. Essa remoção reduz a taxa de penetração nas formações, já que o fluido de perfuração vai “limpando” o poço, ou seja, vai removendo os detritos já triturados, evitando que estes sejam retriturados pela broca, evitando-se perda de tempo (SCHAFFEL, 2002). A Figura 7 ilustra o processo descrito acima.



Figura 7- Carreamento de Cascalho à Superfície. Fonte: SCHAFFEL

- Estabilidade mecânica do poço (proteção e suporte das paredes do poço)

Outra função de extrema importância do fluido é o fornecimento da pressão hidrostática adequada para evitar o colapso do poço e prevenir a entrada de fluidos de perfuração dentro do poço. A condição ideal é quando a pressão hidrostática do fluido é igual à pressão dos fluidos de formação (aqueles contidos nos poros das formações),

situação chamada de balanceada (*balanced*), ou seja, quando se forma um equilíbrio estável. Porém essa condição é extremamente perigosa, já que se encontra no limite da condição de possibilidade de *kick* (quando a formação expulsa fluido de perfuração do poço, ou seja, influxo de fluidos indesejáveis), desmoronamento e estreitamento do furo. Esses problemas podem ocorrer quando o poço encontra-se subbalanceado (*underbalanced*), quando a pressão hidrostática é menor do que a pressão de formação dos fluidos. Esse fato, somado a permeabilidade suficiente, pode causar fluxo de fluido de formação para o interior do poço, que, se não for devidamente controlado, pode se transformar em um *blowout*, ou seja, a pressão do gás dentro do poço aumenta e empurra repentinamente o óleo para fora, podendo provocar explosão (SCHAFFEL, 2002).

Outra condição indesejável é quando a pressão hidrostática do fluido é muito maior do que a pressão dos fluidos de formação, uma vez que podem ocorrer fraturamento da formação e fugas de fluido com perda de circulação.

A situação normal de estabilização do furo é quando o poço está sobrebalanceado (*overbalanced*), a pressão hidrostática é um pouco maior do que a pressão de formação, que é quando uma parcela de fluido (filtrado) invade os poros de formação e forma o reboco (*mud cake*). Nesse processo, as partículas sólidas de lama se fixam nas paredes do poço, formando uma fina camada de baixa permeabilidade, que além de estabilizar as formações, reduz perda de fluido através da absorção de fluido de perfuração pelas formações. A bentonita, um argilo-mineral viscosificante, é um aditivo frequentemente utilizado na lama para melhorar essa formação de reboco nas paredes do poço (SCHAFFEL, 2002).

- Resfriamento e Lubrificação da Broca

Ao exercer força e rotação durante a perfuração, a broca sofre aumento elevado de temperatura e excesso de fricção com a parede do poço, exigindo um resfriamento e lubrificação que são proporcionados pelo fluido de perfuração. É importante que o fluido chegue ao poço com pressão suficiente para garantir boa limpeza e evitar o encramento. Através da Figura 8 é possível observar a pressão de saída do fluido pelos orifícios da broca.



Figura 8- Fluidos de perfuração sob alta pressão. Fonte: SCHAFFEL

- Trazer à superfície informações a respeito das formações perfuradas

O fluido de perfuração, ao chegar à superfície, ajuda na coleta e interpretação de informações disponíveis a partir de amostras de cascalho, testemunho de sondagem e perfis elétricos, ou seja, o fluido, juntamente com os detritos vindos do poço, traz informações sobre a formação perfurada, como mostra a Figura 9. Com isso, é possível que os responsáveis pela perfuração analisem a lama que retorna para avaliar o quanto de água, óleo ou gás está entrando no poço.



Figura 9- Amostras de Cascalho com Informações das Formações Perfuradas. Fonte: SCHAFFEL

- Manutenção do cascalho em suspensão (quando sem circulação)

Quando os fluidos estão sem circular, eles são responsáveis pela sustentação estática dos detritos de perfuração. Isso é possível, pois o fluido gelifica ao entrar em repouso, mantendo os detritos na suspensão. Ao iniciar o bombeamento, o gel se quebra e flui normalmente à superfície, carregando os detritos. Essa propriedade dos fluidos é chamada de Tixotropia, no qual há uma mudança da viscosidade do fluido, quando este sofre uma variação da taxa de cisalhamento (SCHAFFEL, 2002).

II.1.4. Características e Propriedades

De acordo com Thomas *et al.* (2001) os fluidos de perfuração devem ser especificados de forma a garantir uma perfuração rápida e segura. Com isso, é de extrema importância que o fluido apresente as características:

- Ser estável quimicamente;
- Estabilizar as paredes do poço, mecânica e quimicamente;
- Facilitar a separação dos cascalhos na superfície;

- Manter os sólidos em suspensão quando estiver em repouso;
- Ser inerte em relação a danos às rochas produtoras;
- Aceitar qualquer tratamento, físico e químico;
- Ter facilidade ao bombeamento;
- Apresentar baixo grau de corrosão e de abrasão em relação à coluna de perfuração e demais equipamentos do sistema de circulação;
- Facilitar as interpretações geológicas do material retirado do poço; e
- Apresentar custo compatível com a operação.

As propriedades de controle dos fluidos podem ser físicas ou químicas. As propriedades físicas são mais genéricas e são medidas em qualquer tipo de fluido, enquanto que as químicas são mais específicas e são determinadas para distinguir certos tipos de fluidos (THOMAS, 2001).

A densidade, os parâmetros reológicos, as forças géis (inicial e final), os parâmetros de filtração e o teor de sólidos são as propriedades físicas mais importantes podendo ser medidas nos laboratórios. Existem outras propriedades físicas de menor importância, tais como a resistividade elétrica, o índice de lubrificantes e a estabilidade elétrica.

O pH, os teores de cloreto e de bentonita e a alcalinidade são as propriedades químicas de maior importância e determinadas com grande frequência nos laboratórios. Existem outras propriedades químicas de menor relevância tais como o excesso de cal (determinada nos fluidos tratados por cal hidratada), o teor de cálcio e de magnésio, a concentração de H₂S e a concentração de potássio (testada nos fluidos inibidos por gesso) (THOMAS, 2001).

- Densidade

Os limites de variação dos fluidos para perfurar uma determinada fase são definidos pela pressão de poros (pressão atuante no fluido que se encontra no espaço poroso da rocha - limite mínimo) e pela pressão de fratura (pressão para o qual a rocha se rompe - limite máximo) das formações expostas (THOMAS, 2001).

Quando se deseja aumentar a densidade de um certo fluido adiciona-se geralmente a baritina, BaSO₄, que tem densidade de 4,25 g/cm³ enquanto a densidade

dos sólidos perfurados é em torno de $2,60 \text{ g/cm}^3$. Para reduzir a densidade dos fluidos à base de água, dilui-se com água ou óleo diesel, de densidades aproximadamente $1,0 \text{ g/cm}^3$ e $0,8 \text{ g/cm}^3$ respectivamente.

- Parâmetros reológicos

Etimologicamente, o termo reologia vem do grego “rheos” (fluxo, corrente) e “logos” (ciência), ou seja, a reologia pode ser definida como o estudo do fluxo de um determinado material (BRETAS E D’ÁVILA, 2000). Os parâmetros reológicos definem o comportamento do fluxo do material. Esses parâmetros estão intimamente relacionados com as condições operacionais do sistema em que se encontram, por isso, devido aos grandes desafios encontrados na perfuração de poços, há a necessidade de se desenvolver fluidos com propriedades adequadas e capazes de atender todas as exigências da perfuração. Assim, é fácil perceber a importância do estudo desses parâmetros em relação aos fluidos de perfuração, visto que esses fluidos trabalham com altas taxas de cisalhamento em condições severas de pressão e temperatura.

- Forças géis

Alguns fluidos de perfuração são tixotrópicos, isto é, adquirem um estado semi-rígido quando estão em repouso e voltam a adquirir um estado de fluidez quando estão novamente em movimento. A força gel é um parâmetro também de natureza reológica indicando um grau de gelificação devido à interação elétrica entre partículas dispersas. A força gel inicial mede a resistência inicial para colocar o fluido em fluxo. A força gel final mede a resistência do fluido para reiniciar o fluxo quando este fica em um certo tempo de repouso. A diferença entre elas indica o grau de tixotropia do fluido (THOMAS, 2001).

- Parâmetros de filtração

A capacidade do fluido de perfuração em formar uma camada de partículas sólidas úmidas, denominadas de reboco, sobre as rochas permeáveis expostas pela broca é de fundamental importância para o sucesso da perfuração e da completação do poço.

Para formar o reboco, deve haver o influxo da fase líquida do fluido do poço para a formação. Este processo é conhecido como filtração. É essencial que o fluido tenha uma fração razoável de partículas com dimensões ligeiramente menores que as dimensões dos poros das rochas expostas. Quando existem partículas sólidas com dimensões adequadas, a obstrução dos poros é rápida e somente a fase líquida do fluido, o filtrado, invade a rocha (THOMAS, 2001). O filtrado e a espessura do reboco são dois parâmetros medidos rotineiramente para definir o comportamento do fluido quanto à filtração (THOMAS, 2001).

- Teor de sólidos

O teor de sólidos, cujo valor deve ser mantido em valores mínimos possíveis, é uma propriedade que deve ser controlada com rigor porque o seu aumento implica aumento de várias outras propriedades, tais como densidade, viscosidade e forças géis, além de aumentar a probabilidade de ocorrência de problemas como desgaste dos equipamentos de circulação, fratura das formações devido à elevação das pressões de bombeio ou hidrostática, prisão da coluna e redução da taxa de penetração (THOMAS, 2001).

- pH

O pH dos fluidos de perfuração é medido através de papéis indicadores ou de potenciômetros, e é geralmente mantido no intervalo alcalino, isto é, de 7 a 10. O objetivo principal é reduzir a taxa de corrosão dos equipamentos e evitar a dispersão das formações argilosas (THOMAS, 2001).

- Alcalinidade

O pH determina apenas uma alcalinidade ou acidez relativa à concentração de H^+ , empregando-se métodos comparativos. A determinação das alcalinidades por métodos diretos de titulação volumétrica de neutralização considera as espécies carbonatos e bicarbonatos dissolvidos no fluido, além dos íons hidroxilas dissolvidos e não dissolvidos. Nos testes de rotina são registrados os seguintes tipos de alcalinidades:

alcalinidade parcial do filtrado, alcalinidade da lama e alcalinidade total do filtrado (THOMAS, 2001).

- Teor de cloretos ou salinidade

O teste de salinidade de um fluido é também uma análise volumétrica de precipitação feita por titulação dos íons cloretos. Esta salinidade é expressa em mg/L de cloretos, mg/L de NaCl equivalente ou ppm de NaCl equivalente (THOMAS, 2001).

- Teor de bentonita ou de sólidos ativos

O teste de azul de metileno ou MBT é uma análise volumétrica por adsorção que serve como indicador da quantidade de sólidos ativos ou bentoníticos no fluido de perfuração. Ele mede a capacidade de troca de cátion (CTC) das argilas e sólidos ativos presentes (THOMAS, 2001).

II.1.5. Aditivos de Fluidos

O fluido de perfuração é uma espécie de coquetel composto por aditivos químicos que possuem funções específicas no desempenho global. Segundo Guimarães *et al* (2007), os aditivos mais comuns utilizados nos fluidos de perfuração correspondem aos polímeros, surfactantes, sais e bentonitas. Além destes, ainda podem ser usados aditivos como a baritina, os fosfatos, os taninos, os carbonatos, os paraformaldeídos e outros. As principais funções que os aditivos proporcionam são:

- Adensantes;
- Viscosificantes;
- Agentes Floculantes;
- Dispersantes;
- Defloculantes;
- Controladores da “perda de fluido”;
- Emulsionantes;
- Utilizado como Salmouras;
- Biocidas;

- Lubrificantes;
- Inibidores de Corrosão;
- Liberadores de Coluna;
- Controladores de pH.

Os sais atuam reduzindo o escoamento hidráulico, principalmente por causa da viscosidade de seus filtrados e por estimular o escoamento da água da formação argilosa para o fluido de perfuração. Desse modo, eles inibem as formações ativas. Este escoamento inverso diminui a hidratação da formação e as pressões de poros da formação em volta do poço, o que proporciona um aumento da tensão efetiva. Os sais mais comuns utilizados em fluidos de perfuração a base de água são os sais de cloretos: cloreto de sódio (NaCl); cloreto de potássio (KCl) e cloreto de cálcio (CaCl₂).

Na indústria de petróleo, os polímeros, assim como os sais, são de grande utilidade, principalmente no ramo da perfuração. Como os polímeros são o foco do presente trabalho, serão abordados no capítulo III.

As bentonitas são definidas por Pereira *et al.*,(2000) como agregados em pacotes laminares como um baralho de cartas que ao entrarem em contato com a água vão se separando, causando um efeito chamado de dispersão. Nos fluidos de perfuração as argilas podem associar-se de diferentes maneiras, influenciando diretamente na qualidade e na eficiência dos fluidos. Os quatro efeitos possíveis causados pelas diferentes associações das argilas são a agregação (argila seca), dispersão (estado pretendido pelo fluido, inverso da agregação), floculação (abrupto aumento da viscosidade, alta gelificação) e defloculação (inverso da floculação). A atuação dessas argilas no campo petrolífero se dá pela alta retenção de água, conferindo ao fluido boas propriedades viscosificantes, formadoras de gel e controladoras de filtração (GUIMARÃES *et al*, 2007).

Outros aditivos usados nas operações de perfuração e suas funções são listados na Tabela II.1. Os polímeros não aparecem na tabela, já que estes serão analisados detalhadamente no próximo capítulo.

Tabela II.1 – Exemplos de Aditivos usados nas Operações de Perfuração

Aditivos	Características
Lignossulfatos Taninos Lignitos Fosfatos	<ul style="list-style-type: none">• Dispersante• Inibidor Físico
Baritina (sulfato de bário) Hematita	<ul style="list-style-type: none">• Adensante – Pode controlar a densidade do fluido de perfuração.
Soda cáustica Potassa Cáustica Cal hidratada	<ul style="list-style-type: none">• Alcalinizantes, Controladores de pH, floculante
Surfactantes: sabões e ácidos graxos	<ul style="list-style-type: none">• Emulsificar a água, Reduzir a tensão superficial
Carbonato e bicarbonato de sódio	<ul style="list-style-type: none">• Removedores de Cálcio e de Magnésio
Paraformaldeído Organoclorados Cal Soda Cáustica	<ul style="list-style-type: none">• Bactericida

II.2. Monitoramento Tecnológico

A prospecção tecnológica é um instrumento capaz de mapear o futuro, através do desenvolvimento científico e tecnológico e conhecer as possibilidades e oportunidades de investimentos em P&D em áreas que podem ser importantes para o desenvolvimento econômico e social do país (JANNUZZI *et al.*, 2004).

O monitoramento tecnológico permite identificar as principais empresas e universidades que desenvolvem pesquisas em aditivos de fluidos de perfuração provenientes da indústria de polímeros. Além disso, é possível identificar os países que estão investindo nessa área.

O termo prospecção tecnológica é a incorporação de informação ao processo de gestão tecnológica, buscando prever possíveis estados futuros da tecnologia ou condições que afetam sua contribuição para as metas estabelecidas. Outra definição é o fato de se realizar tentativas sistemáticas para observar, a longo prazo, o futuro da ciência, da tecnologia, da economia e da sociedade, com o objetivo de identificar as tecnologias emergentes que, provavelmente, produzirão maiores benefícios econômicos e sociais para uma nação (MAYERHOFF, 2008).

De uma maneira geral, os principais objetivos e potenciais benefícios dos exercícios de prospecção são: entender as forças que orientam o futuro; antecipar e entender o percurso das mudanças; orientar o processo de tomada de decisão em ciência, tecnologia e inovação; subsidiar decisões relativas ao estabelecimento de prioridades em P&D, gestão de risco das inovações tecnológicas, melhoria da competitividade tecnológica de produtos e processos; organizar sistemas de inovação que correspondem aos interesses da sociedade; identificar as oportunidades e necessidades mais relevantes para a pesquisa no futuro e promover canais e linguagens comuns para a circulação de informação e conhecimento estratégico para a inovação (MENDES, 2008).

Uma das formas de se realizar estudos de monitoramento tecnológico é por meio de buscas em base de dados de patentes e de artigos científicos.

No processo de inteligência competitiva, duas etapas essenciais consistem na prospecção e no monitoramento informacional. Através da prospecção informacional é possível estabelecer um mapa inicial de fontes de informação e conhecimento essenciais a uma maior competitividade de um determinado setor. Em um vasto número de informações, selecionam-se aquelas com potencial relevância.

Quando se trata de inovação tecnológica, é inerente cuidar de sua proteção. O sistema de patentes tem a função de proteger a exploração de uma inovação pelo seu criador / inventor. As patentes podem ser consideradas um amplo recurso de conhecimento de natureza científica e comercial; constituindo grandes fontes de informação de natureza tecnológica (MARTINS, 2008). Pode-se comprovar tal informação por Oliveira *et al.*, (2005) que afirma: “uma das formas de se medir o desenvolvimento de um país está diretamente ligada ao número de patentes concedidas aos seus nacionais em outro país, especialmente os desenvolvidos”.

Além de ser uma proteção legal à propriedade intelectual e um bem econômico, a patente é um uma fonte de informação tecnológica que pode ser utilizada para solucionar problemas técnicos e nas áreas de pesquisas acadêmicas (Oliveira *et al.*, 2005).

Existem dois tipos de patentes: as Patentes de Invenção, que são concedidas a um bem tecnológico, seja ele um produto ou um processo de produção, encarado no mercado como uma novidade em relação à transformação do estado da técnica em termos de qualidade e aplicação às atividades industriais; e as patentes de Modelo de

Utilidade, que são concedidas ao objeto de aplicação prática (ou à sua parte) que apresenta novo formato, disposição e que obtenha como resultado a melhoria funcional em seu uso ou fabricação. É importante ressaltar que o período de proteção para a Patente de Invenção é de 20 anos e para as patentes de Modelo de Utilidade, 15 anos. Ambos contando a partir da data do pedido de depósito.

Portanto, o processo de análise de patentes está intimamente relacionado com a tomada de decisão de uma empresa, estando associado a uma visão de mercado e nivelado com o planejamento estratégico desta organização. Tal processo parte do princípio básico de toda empresa: maximizar o lucro com ações internas ou externas à empresa; identificar e avaliar as oportunidades ou ameaças no mercado; orientar o planejamento pessoal, de recursos financeiros ou infra-estrutura; desenvolver planos administrativos, políticas ou estratégias, incluindo a análise de risco. (INT, 2003).

Segundo Mayerhoff (2008), ocorre uma reação em cadeia. O aumento do interesse por novas tecnologias aumentará a atividade de P&D. Esta última, por sua vez, acarretará no aumento do depósito de patentes. Assim, pode ser feita uma análise dos padrões de pedidos de patentes em determinado campo, onde os resultados são em sua maioria apresentados de forma quantificada. Porém, o uso dos resultados a partir do processo de análise de patentes é baseado numa avaliação qualitativa.

III. Polímeros

Os polímeros apresentam algumas propriedades importantes que possibilitam que eles sejam substitutos vantajosos de outros materiais como o metal e a cerâmica.

A exigência crescente por materiais de melhor desempenho, mais resistentes a temperaturas elevadas e grande poder de isolamento, por exemplo, fez com que os materiais poliméricos ganhassem espaço na corrida tecnológica.

As principais propriedades dos polímeros são:

- peso reduzido: são mais leves que os vidros, metais e cerâmica, por exemplo;
- elevada processabilidade: facilmente moldáveis, ou seja, são facilmente convertidos em diversos formatos;
- ajuste de aditivos: adquirem facilmente diversas características na presença de aditivos, como por exemplo, uso de fibras para aumento de resistência mecânica;
- alta resistência: tanto em relação à corrosão quanto em relação ao impacto. Porém são menos resistentes à abrasão e ao contato com solventes;
- baixa temperatura de processamento: requerem menos consumo de energia para conformação, causando menor custo de produção e conseqüentemente, menor valor agregado ao produto final;
- baixa condutividade elétrica e térmica: são indicados em aplicações onde se requeira isolamento elétrico ou térmico. Isso ocorre pelo fato de não apresentarem elétrons livres, responsáveis pela condução de calor e eletricidade;
- porosidade: a difusão de gases é maior em polímeros. A principal consequência deste fato é a limitação dos polímeros como material de embalagem, principalmente no caso da cerveja. Essa permeabilidade, contudo, pode ser muito interessante, como no caso de membranas poliméricas para remoção de sal da água do mar;
- reciclagem: somente plásticos consumidos em massa, como o PE (polietileno) e o PET (politereftalato de etileno), apresentam bom potencial econômico para reciclagem. Outro problema adicional é pelo fato de plástico reciclado é encarado como material de segunda classe, ao contrário do que ocorre com aço ou mesmo o alumínio.

Essas propriedades justificam a fabricação de polímeros em grande escala e suas aplicações em diversos setores da economia (KROSCWITZ; 1985 E SALVADOR; 2000).

III.1. Aplicação na Indústria Petrolífera

Os polímeros são de grande utilidade na indústria de petróleo, principalmente nos processos de perfuração, completação, estimulação do poço e produção de petróleo, funcionando como espessantes, redutores de perda de filtrado, inibidores de inchamento de argilas, como dispersantes etc.

No processo de perfuração, polímeros aniônicos, dependendo da concentração, podem formar estruturas tridimensionais com as partículas de argilas. Com o crescimento dessas partículas, sua sedimentação poderá ocorrer pela força gravitacional. Esse fenômeno é denominado floculação e destina-se a reduzir a quantidade de sólidos da perfuração no fluido. A floculação pode ser função primária de alguns polímeros, como no caso das poliacrilamidas com até 30% de grau de hidrólise ou função secundária, como o polímero VAMA (resina de vinil carboximetil modificada), que age de forma seletiva, inibindo o inchamento de argilas (SPINELLI, 2005).

Na etapa de completação do poço, os polímeros são misturados ao cimento, com o objetivo de controlar a perda de filtrado para a formação. Além disso, os polímeros são usados no preparo de colchões espaçadores, tornando o fluido aquoso mais viscoso. Os polímeros mais comumente empregados são os hidrossolúveis: HEC (hidroxietilcelulose), CMC (carboximetilcelulose), goma guar e goma xantana. A produção de areia das formações pouco consolidadas pode ser um problema grave durante a completação, pois a areia preenche o poço, reduz a produtividade, causa erosão nas paredes do poço e nas superfícies dos equipamentos e cria espaços vazios atrás da coluna de revestimento, o que pode causar colapso da formação e com isso, perder o poço. Essa produção de areia pode ser contida por polímeros orgânicos (SPINELLI, 2005).

Na etapa de estimulação, no preparo dos fluidos de acidificação, podem ser empregados polímeros hidrossolúveis como agentes viscosificantes, tais como goma xantana, poliacrilamida sulfonada e eventualmente CMC. Em operações de fraturamento hidráulico de formações produtoras são empregados polímeros naturais (ou modificados), solúveis em água, e reticuláveis em presença de espécies químicas

polifuncionais. Esta solução polimérica é usada para suspender os agentes de sustentação e aumentar a capacidade de carregamento de sólidos. Os principais polímeros empregados são a goma guar e seus derivados, principalmente a hidroxipropilguar (HPG), que apresenta grandes vantagens sobre o polímero natural, como maior viscosidade aparente, maior tolerância química e menor teor de resíduo insolúvel (SPINELLI, 2005).

No processo de produção do petróleo, a deposição de parafinas é um dos desafios mais comuns e importantes enfrentados por diversas companhias que exploram petróleo. Em decorrência dessa precipitação de parafinas pode ocorrer uma variedade de problemas na indústria de petróleo tais como redução de produção, incapacitação de poços, estreitamento das linhas de transporte e avarias mecânicas. Novamente, a aplicação de aditivos poliméricos é importante para inibir a formação desses depósitos. Nesse caso, os exemplos mais comuns são os copolímeros do tipo etilenoacetato de vinila (EVA) e os poliacrilatos de cadeia longa. No processo de produção, ainda pode ocorrer a formação de hidratos hidrocarbônicos gasosos, que bloqueiam oleodutos, levando a perdas de produção e implicação de altos custos para controle de sua formação ou para sua remoção. Os hidratos de gás natural (moléculas contendo de um a quatro átomos de carbono) são sólidos brancos cristalinos, com estrutura celular e são formados pela interação de vapor d'água e hidrocarbonetos gasosos na presença de água livre, sob condições de alta pressão e baixa temperatura. Atualmente, estão sendo usados métodos cinéticos de inibição ou anti-aglomerantes, que consistem na injeção de substâncias que inibem o crescimento do cristal, tanto pela prevenção da aglomeração dos núcleos como pela criação de muitos centros de cristalização, levando a uma suspensão de hidratos capaz de ser transportada através das tubulações. Tais inibidores são polímeros tensoativos como a PVP (polivinilpirrolidona) e os polímeros acrílicos (SPINELLI, 2005).

Estes polímeros comumente utilizados podem ser classificados de três maneiras: os polímeros naturais, os naturais modificados e os polímeros sintéticos.

Os polímeros naturais nos fluidos de perfuração são as chamadas gomas, os biopolímeros e aqueles a base de amido. O amido é um polímero cuja molécula estrutural apresenta um caráter ligeiramente aniônico, sendo, portanto considerado um polímero hidrofílico. Essa característica o torna capaz de absorver grande quantidade de água, o que lhe permite atuar como controlador da perda de fluido para a formação.

Outra característica importante desse polímero é o fato de possuir partículas grandes em sua cadeia, o que auxilia na minimização da penetração do fluido de perfuração na formação (SPINELLI, 2005).

Como já dito anteriormente, uma das fontes principais de matéria-prima para os polímeros é o petróleo. Este vem sofrendo aumento de preço e a sociedade vem tendo uma maior preocupação ambiental, fazendo com que ocorra o desenvolvimento de novos polímeros, chamados biopolímeros, que podem ser definidos como qualquer polímero (proteína, ácido nucléico, polissacarídeo) produzido por um organismo vivo (BORSCHIVER, 2008).

Os biopolímeros, geralmente são polissacarídeos produzidos a partir da fermentação bacteriana e que apresentam alto peso molecular.

Assim como o amido, sua molécula apresenta-se ligeiramente aniônica, o que lhe confere a capacidade de absorver grande quantidade de água, por isso os biopolímeros são usados no controle reológico e para melhorarem o processo de carregamento de cascalhos durante a perfuração. A goma xantana e a goma guar são exemplos de biopolímeros utilizados na perfuração.

Além dos biopolímeros, os polímeros modificados são bastante utilizados na indústria petrolífera. Um exemplo desse tipo é a CMC (carboximetilcelulose), cuja principal função é a de tornar o fluido mais viscoso, melhorando a capacidade de carregamento de cascalhos. Assim como os polímeros naturais, os polímeros modificados são agentes hidrofílicos capazes de absorver grande quantidade de água.

Neste trabalho o principal foco é o monitoramento de três polímeros específicos: carboximetilcelulose (CMC), goma guar e goma xantana, que foram selecionados devido a sua alta aplicação em fluidos de perfuração.

III.2. Polímeros Avaliados

III.2.1. Carboximetilcelulose (CMC)

Os polímeros orgânicos mais usados são as gomas semi-sintéticas produzidas através da modificação química da celulose. Dos derivados da celulose, a carboximetilcelulose sódica (geralmente abreviada por CMC) foi a primeira a ser utilizada em lamas de perfuração pela *Phillips Petroleum Company* por volta de 1944 num poço no extremo oeste do Estado de Oklahoma, EUA (DARLEY E GRAY, 1988)

Após a eterificação, purificação e secagem, a carboximetilcelulose sódica é obtida na forma de um pó não-tóxico, inodoro e incolor. Três níveis de pureza podem ser obtidos (WWW.CMCSANHUI.COM):

- Goma celulósica para setores regulados (grau alimentício, de higiene bucal e pessoal, produtos farmacêuticos), amostras 97% a 99,5%, dependendo da legislação local.
- CMC Semi-purificada, de 70% a 97%.
- Técnico (bruto) CMC, abaixo de 70%.

Os polímeros de celulose solúveis em água são feitos a partir da modificação química da celulose insolúvel, que fornece a espinha dorsal polimérica. Embora a cadeia básica não modificada de celulose seja composta de repetidas unidades de anidroglicose, cada um dos quais possui três grupamentos hidroxila capazes de substituição (Figura 10). A fibra de celulose consiste numa estrutura complexa de materiais amorfos e cristalinos. Conseqüentemente, na preparação dos derivados, uma cadeia simples de celulose, dependendo da estrutura, irá mostrar diferenças na eficiência da reação e as substituições não serão uniformes.

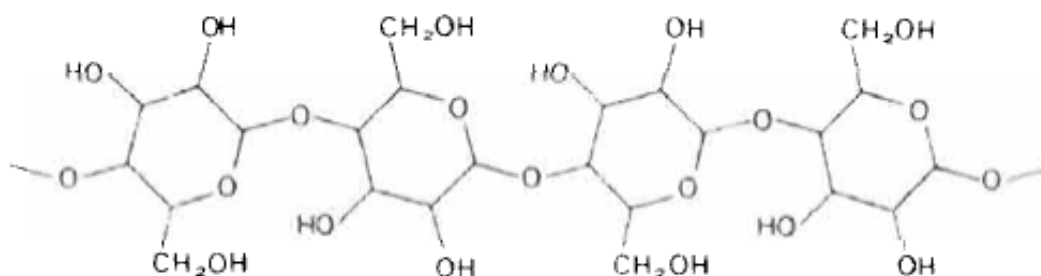


Figura 10 - Fórmula estrutural simplificada da cadeia de celulose contendo unidades repetidas de anidroglicose, cada uma com três grupos hidroxilas capazes de substituição. Fonte: DARLEY E GRAY

A Figura 11 mostra duas unidades de anidroglicose, ilustrando a formação da CMC através de uma reação com álcool primário (esquerda) e álcool secundário (direita). Essa regularidade de substituição é somente ilustrativa. Se uma determinada substituição de hidroxilas continuar ao longo da molécula de celulose, a CMC resultante apresentará um grau de substituição (GS) 1 (um). Entretanto, essa regularidade (nas substituições) não é esperada devido a heterogeneidade estrutural. GS, no entanto,

simplesmente significa que, em média, um certo grau de substituição ocorreu. O GS da CMC comercial varia entre 0,5 e 1,5. A solubilidade da CMC aumenta com o GS.

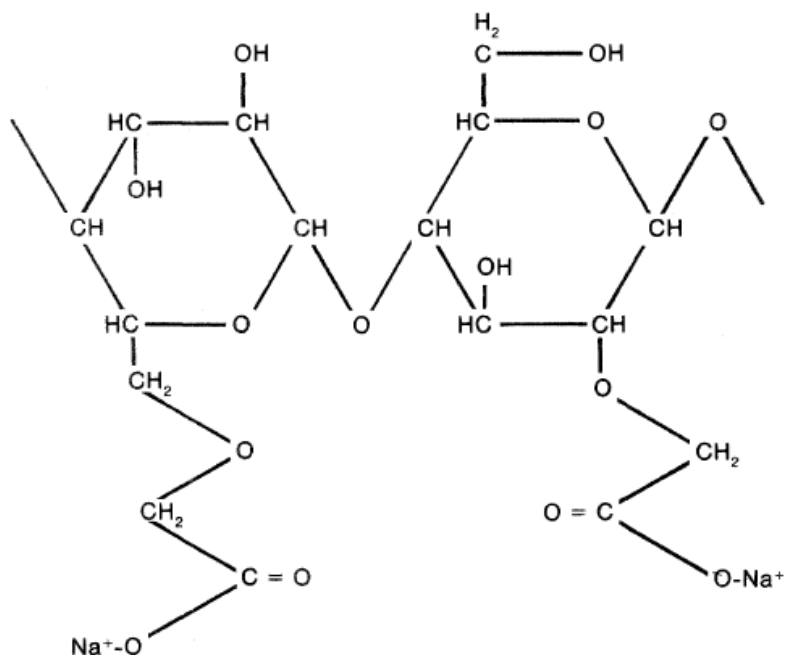


Figura 11 - Estrutura molecular da CMC, que representa a unidade de repetição com grau de substituição igual a um. Fonte: DARLEY E GRAY

O tamanho da cadeia de celulose ou grau de polimerização, GP, (número de unidades de anidroglicose na molécula) determina o peso molecular e a viscosidade da solução aquosa. Quanto maior o peso molecular, maior é a viscosidade da suspensão aquosa. Uma gama de produtos pode ser feito controlando o peso molecular da celulose e o grau de substituição (DARLEY E GRAY 1988).

A celulose quimicamente purificada é tratada com uma solução de soda cáustica para a formação de celulose alcalina. Durante esta etapa do processo, pode ocorrer uma redução do peso molecular. A seleção da fonte de celulose permite algum controle do grau de polimerização. Por exemplo, linter de algodão forma CMC de alta viscosidade, polpa de madeira dá origem a CMC de média viscosidade, e celulose alcalina origina CMC de baixa viscosidade (DARLEY E GRAY 1988).

A adição de ácido monocloroacético ou monocloroacetato de sódio para formar carboximetilcelulose de sódio é o próximo passo no processo. Cloreto de sódio é formado como um subproduto, e uma quantidade do monocloroacetato sódio é convertido em glicolato de sódio. Se houver excesso de hidróxido de sódio, este é neutralizado. As impurezas são removidas por uma lavagem com uma solução de álcool

e água antes do produto puro ser seco e moído. O produto técnico de qualidade superior pode conter cerca de 30% de cloreto de sódio.

Carboximetilcelulose de sódio é um polímero aniônico que é adsorvido em argilas. A filtração é reduzida em baixas concentrações de CMC, e especialmente por produtos de alto peso molecular (e alta viscosidade).

A eficácia da CMC na redução da filtração e aumento da viscosidade diminui com o aumento da concentração de sal. Algumas lamas contendo cálcio são diluídos por adição de pequenas quantidades de CMC. Como observado com o amido, CMC é coprecipitado junto com o cálcio e magnésio, elevando o pH.

As conhecidas limitações da CMC usual em soluções salinas levaram ao desenvolvimento de um "polímero polianiónico celulósico de alto peso molecular", PAC. Este produto turva as soluções salinas. Usado com fosfato de diamônio (DAP), o PAC fornece um polímero-eletrólito ambientalmente aceitável. O polímero, quando sozinho em uma solução, apresenta qualidades inibidoras excepcionais (xisto inibidor). Carboximetilcelulose de sódio é um aditivo versátil, disponível em vários tipos para diversas aplicações. A Tabela III.1 indica suas diferentes funções em cada aplicação distinta.

Aplicação	Funções					
	Estabilizante	Ligante	Formador de Filme	Retenção de Água	Colóide Protetora	Espessante
Fluidos de perfuração	x			x	x	x
Higiene bucal		x		x		x
Farmacêutica	x	x		x		x
Revestimento de papel	x	x	x	x		x
Cerâmica		x	x	x		x
Têxteis	x	x	x			x
Tintas	x	x	x			x
Adesivos		x	x			x
Flotação de minerais		x	x			x
Impressão de matéria têxtil		x			x	x
Repelente de mosquito		x			x	x
Gás natural					x	x
Alimentos	x	x	x	x	x	x

Tabela III.1 – Funções X Aplicações da carboximetilcelulose

III.2.2. Goma guar

A goma guar é um polímero natural proveniente do endosperma da semente da planta guar, cultivada no Texas. Para sua utilização, um pouco de processamento é necessário, assim como ocorre com o amido. A planta guar é utilizada para a fixação de nitrogênio atmosférico, contribuindo para o enriquecimento de solos.

A goma guar é um biopolímero de baixo valor agregado e de alto potencial para o uso industrial. Sua utilização está presente em diversas indústrias, como a petrolífera e alimentícia. Além disso, é um polímero bastante utilizado na fabricação de plásticos biodegradáveis. Por ela ser muito solúvel em água e dificilmente formar filme, é necessário que polímeros sintéticos ou agentes reticulantes sejam utilizados na confecção de filme de goma guar.

A Figura 12, mostra uma proposta para a unidade de repetição para a goma guar, que é um polissacarídeo não iônico. As ligações na cadeia principal são β -(1 \rightarrow 4) entre unidades de manose. A cadeia lateral composta por galactose é ligada por ligações α -(1 \rightarrow 6). Seu peso molecular é de cerca de 200.000. As ramificações estão ligadas à cadeia principal em cada unidade de repetição, que possuem nove hidroxilas reativas. Visando manter a estrutura básica e características melhoradas para aplicações específicas como o fraturamento hidráulico, poucas hidroxilas reagem na elaboração de derivados, como o oxido de etileno (DARLEY E GRAY, 1988).

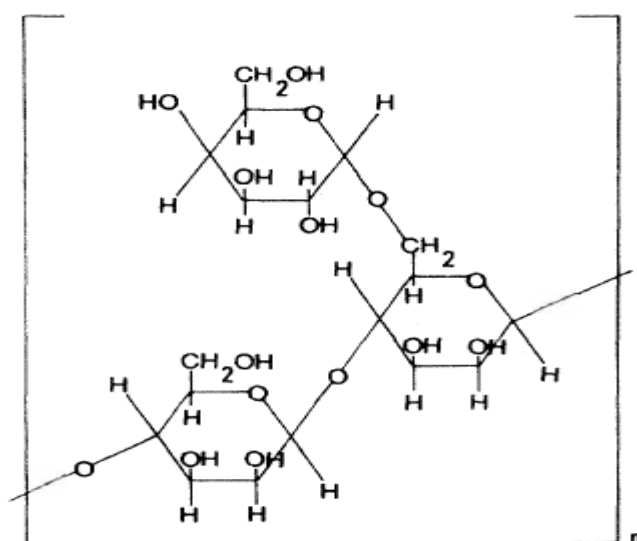


Figura 12 - Estrutura molecular da goma guar que representa a unidade de repetição, sendo n de 400 a 600. Fonte: DARLEY E GRAY

O processamento da goma guar é composto por várias fases de moagem e peneiramento para separar a casca, endosperma e gérmen da semente. Quando o endosperma é separado da casca e do gérmen, ele é finamente moído e empacotado como goma guar.

Segundo Darley e Gray (1988), na aplicação em fluidos de perfuração, a goma guar produz soluções viscosas em água doce ou salgada, em concentrações de 3-6 kg/m³. Logo, a goma guar é usada em fluidos de baixo teor de sólidos. Goma guar é usada para diminuir a taxa de filtração e melhorar a estabilidade do furo. Ela se degrada rapidamente em temperaturas acima de 65° C, o que limita sua aplicação aos poços rasos.

Como o amido, a goma guar é atacada por microorganismos a menos que esteja protegida por alta alcalinidade, salinidade, ou um biocida. As enzimas, normalmente presentes na goma ou introduzidos a partir do ambiente, quebram a goma, formando substâncias ácidas. Ao usar a goma guar em perfuração de poços, o desenvolvimento de ácidos é considerado como evidência de que a torta de filtro sobre a formação aquífera está sendo destruída. Ao adicionar azul de metileno, juntamente com a goma, o desaparecimento da cor azul mostra que as substâncias ácidas foram formadas. Infelizmente, em alguns casos, o gás produzido pela decomposição da goma confunde o teste padrão e, conseqüentemente, a água é, talvez erroneamente, declarada imprópria para consumo. A goma guar remove cascalhos de perfuração quando adicionados em baixas concentrações durante a perfuração com água. A concentração e atividade coloidal dos cascalhos devem ser baixas, portanto, o processo de floculação é ineficaz em perfurações rápidas de petróleo, tal como ocorre na Costa do Golfo (DARLEY E GRAY, 1988).

Durante a perfuração de poços rasos, pode ocorrer a perda de circulação de fluido, o que pode ser interrompido pela introdução de uma pasta de guar-borato hidratado, que gelifica na zona de perda (DARLEY E GRAY, 1988).

III.2.3. Goma xantana

A goma xantana é um biopolímero produzido por fermentação pela bactéria *Xanthomonas campestris* (SCIELO), apresentando uma estrutura primária composta de repetidas unidades pentassacarídicas (Figura 13). Dentre as gomas microbianas, a xantana ocupa lugar de destaque no mercado por apresentar propriedades reológicas

bastante distintas e incomuns, tais como alto grau de pseudoplasticidade e elevada viscosidade.

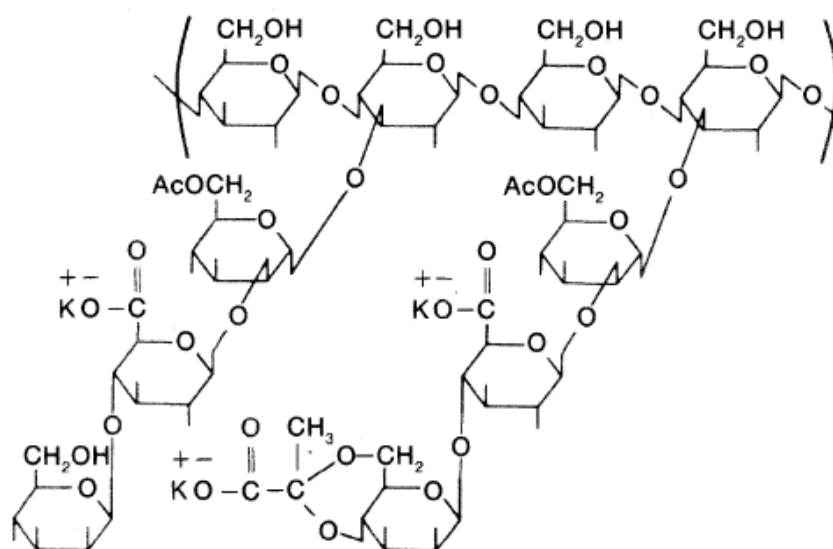


Figura 13 - Estrutura molecular da goma xantana. Fonte: DARLEY E GRAY

O processo de produção da goma consiste nas etapas de obtenção do pré-inóculo, inóculo, fermentação, pasteurização, remoção das células, precipitação, separação e secagem da goma. O crescimento dos microrganismos e a produção da goma xantana são influenciados por fatores tais como o tipo de reator, o modo de operação (batelada ou contínuo), composição do meio, e as condições da cultura (temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido).

As gomas xantana utilizadas no Brasil pelos diferentes segmentos industriais e, principalmente, na perfuração de poços, eram importadas até o final de 2008. No entanto, como o país é o maior produtor dos insumos básicos para produção de xantana (açúcar e álcool), era viável uma produção nacional. Após 2008, o Programa Nacional de Mobilização da Indústria Nacional de Petróleo e Gás Natural (Prominp) negociou essa tecnologia com a Policam-Campos Biotecnologia Ltda. para fornecer goma xantana 100% seca para a lubrificação de brocas e recuperação de petróleo em poços desativados. Vale destacar que a Policam-Campos Biotecnologia foi uma empresa pioneira, que construiu uma fábrica em Campos de Goytacazes. Na época, a demanda média anual pelo produto era de 500 toneladas (RITTERSHAUSSEN *et al*, 2006).

A fabricação nacional da goma xantana começou no final de 2008 e atualmente a produção nacional conta com 2.000 toneladas/ano de goma xantana, sendo 100% fabricada pela Policam Biotecnologia (WWW.EQ.UFRJ.BR).

O sucesso da xantana deve-se ao fato de ela conferir vantagens a um produto que, por ele mesmo, não daria certo: ela age como espessante, estabilizante, gelificante, agente de suspensão e floculação nas indústrias alimentícia, cosmética e petrolífera, dentre outras.

Na indústria petrolífera a goma xantana é o polímero mais utilizado em Recuperação Terciária de Petróleo, não tendo até o momento nenhum outro substituto em escala comercial que supere suas qualidades. A goma xantana tem sido usada junto com hidróxido de sódio e surfactantes na técnica conhecida como APS (álcali-polímero-surfactante). Ela também é bastante utilizada em fluidos de perfuração como espessante ou, mais precisamente, como um agente de suspensão. A capacidade de suspensão de soluções de polímeros é diretamente relacionada a sua baixa taxa de cisalhamento. A capacidade excepcional de suspensão da goma xantana em baixas concentrações favorece a sua utilização sempre que os custos de transporte são elevados. Embora a goma xantana não seja um agente de controle de filtração, ela é compatível com substâncias redutoras filtrantes, tais como bentonita e CMC.

Com isso observa-se que a goma xantana é um aditivo bastante utilizado nas indústrias farmacêutica, alimentícia e petrolífera, como estabilizante, espessante e emulsificante.

IV. Metodologia

Para o desenvolvimento do projeto, foi realizada a busca de patentes e artigos relacionados à aditivos poliméricos aplicados em fluidos de perfuração, visando obter o desenvolvimento do conhecimento na área em relação a três polímeros específicos: carboximetilcelulose (CMC), goma guar e goma xantana. O período utilizado para pesquisas foi de 1975 até 2011.

Para a busca de patentes, a base USPTO (*United States Patents and Trademarks Organization* – Escritório Norte-Americano de Marcas e Patentes) foi utilizada como fonte de informação (WWW.USPTO.GOV). Neste trabalho, foram analisadas somente as patentes já concedidas.

Neste projeto, o monitoramento tecnológico foi realizado em três níveis importantes: Macro, Meso e Micro.

No nível Macro, será feita uma análise, visando dar um panorama geral da aplicação dos polímeros escolhidos em fluidos de perfuração. Nessa análise, objetiva-se verificar a distribuição de patentes por ano, país e instituição depositante.

Uma vez que o país predominante foi o EUA na análise Macro, a análise Meso foi direcionada para a divisão por estados americanos. Além disso, as instituições também foram especificadas nesse nível.

Na análise Micro foi realizada uma busca minuciosa das instituições. Foi levada em conta a reivindicação das patentes como parâmetro de estudo, como por exemplo, uma nova formulação de fluido ou um novo método operacional usando o aditivo polimérico.

Já para a busca de artigos, o monitoramento tecnológico foi realizado pela base *Scifinder Scholar*, que emprega as bases de dados *CAPLUS* e *MEDLINE*. Essa base é um programa que inclui referências e resumos de periódicos, patentes, livros, relatórios técnicos, teses e dissertações. É importante ressaltar que este programa não é de livre acesso, sendo necessária uma licença, que se encontra disponível na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Para o monitoramento dos artigos técnico-científicos foram feitas as mesmas três análises citadas para o monitoramento das patentes.

Na análise Macro os artigos foram divididos em ano de publicação e países depositantes.

Já na análise Meso, houve a especificação das principais instituições que publicaram os artigos e dos principais periódicos utilizados para publicar os artigos.

Na análise Micro, os artigos foram separados de acordo com a área dentro da indústria petrolífera.

V. Resultados e Discussão

V.1. Carboximetilcelulose (CMC)

V.1.1. Patentes

V.1.1.1. Monitoramento de Patentes

Primeiramente, foi realizada uma busca com a palavra “*carboxymethylcellulose*” no campo “*All Fields*”, resultando em 42.777 patentes relacionadas. Devido ao elevado número, a pesquisa foi reduzida somente com a mesma palavra no “*Abstract*”, resultando em 278 patentes.

Durante a análise, foi observado que poucas patentes estavam relacionadas a fluidos de perfuração, por isso, a nova estratégia de busca foi a combinação das seguintes palavras chaves: “*carboxymethylcellulose*”, “*carboxymethyl cellulose*”, “*sodium carboxymethylcellulose*”, “*CMC*”, “*drilling mud*” e “*drilling fluid*” nos campos “*Title*”, “*Abstract*” e “*All Fields*”, conforme a Tabela V.1:

Tabela V.1 – Estratégia de busca de patentes para a CMC

Query (Consulta)	Nº de Patentes
<i>ABST/"drilling fluid" AND carboxymethylcellulose</i>	75
<i>ABST/carboxymethylcellulose AND "drilling fluid"</i>	4
<i>ABST/cmc AND "drilling fluid"</i>	4
<i>"Sodium Carboxymethylcellulose" AND "drilling fluid"</i>	27
<i>TTL/CMC AND "drilling mud"</i>	1
<i>ABST/"carboxymethyl cellulose" AND ABST/"drilling mud"</i>	2
<i>"carboxymethyl cellulose" AND ABST/"drilling mud"</i>	26
<i>ABST/"carboxymethyl cellulose" AND ABST/"drilling fluid"</i>	2

Como o número de patentes de cada busca foi reduzido, o universo de busca foi englobado em todas as consultas acima, resultando em 141 patentes. Ao total, retiradas as patentes duplicatas e as patentes irrelevantes, para o monitoramento tecnológico foram consideradas apenas 51 patentes. As patentes consideradas irrelevantes foram as que citavam o CMC apenas como exemplo de aditivos poliméricos.

V.1.1.2. Análise Macro

Com a análise Macro é possível ter um panorama geral da aplicação da CMC na indústria petrolífera, principalmente relacionado a fluido de perfuração. Os parâmetros utilizados foram ano, país e tipo de instituição depositante de patente.

A análise por ano, como mostra a Figura 14 destaca que o número de patentes concedidas vem sofrendo oscilações desde 1976. Pode-se observar um aumento da média de patentes concedidas a partir da década de 90.

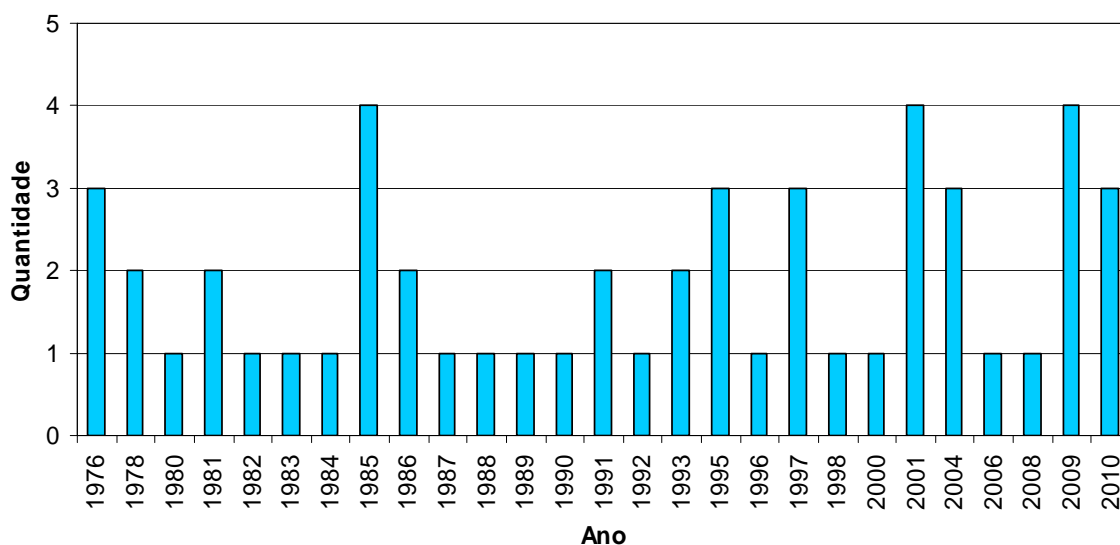


Figura 14- Distribuição de patentes concedidas por ano para a CMC. Fonte: elaboração própria

Foi realizada também uma análise de patentes por país depositante, tendo como resultado os EUA como principal país, possuindo 86% do total das patentes pesquisadas. O Japão, em segundo lugar, ficou apenas com 8% do total das patentes pesquisadas. Em seguida, Alemanha, África do Sul e Finlândia aparecem com 2% das patentes. Tal fato já era esperado, pois a pesquisa foi feita em um banco de dados americano, o que influenciou no resultado. Em outros bancos de dados, como por exemplo, o europeu Espacenet, é possível que tenham mais patentes depositadas por países europeus, uma vez que a Europa possui países desenvolvidos que investem bastante em P&D.

A Figura 15 mostra a divisão das patentes por todos os países encontrados na pesquisa.

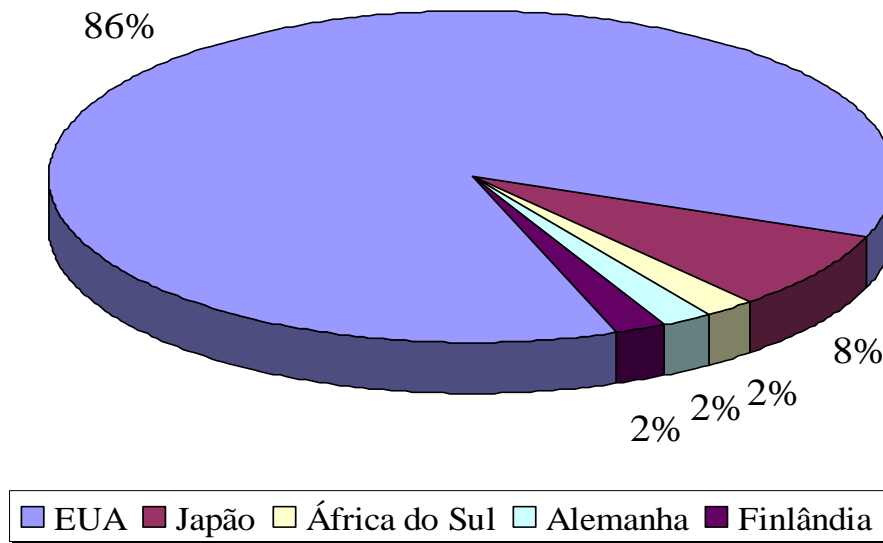


Figura 15- Distribuição de patentes concedidas por país para a CMC. Fonte: elaboração própria

O terceiro parâmetro utilizado na pesquisa foi o tipo de instituição depositante da patente. A divisão foi feita entre empresas, universidades/centro de pesquisa e pessoa física. A Figura 16 apresenta a distribuição por tipo de instituição. Nota-se que as empresas são predominantes, com 83% dos resultados, enquanto que as pessoas físicas foram responsáveis pelos 17% restantes.

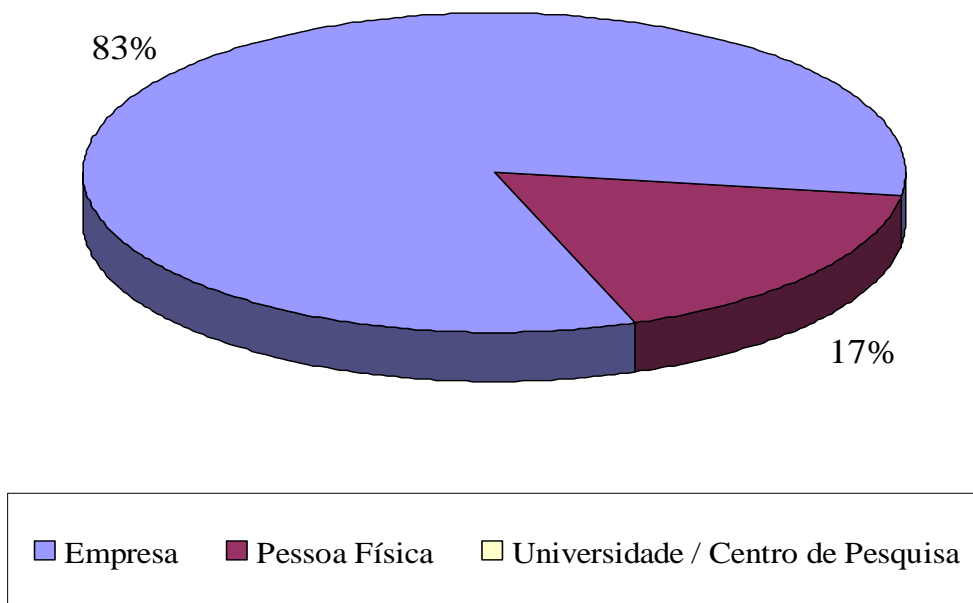


Figura 16- Distribuição de patentes concedidas por tipo de instituição para a CMC. Fonte: elaboração própria

V.1.1.3. Análise Meso

Como o número de patentes concedidas às instituições norte-americanas é muito elevado, uma análise por estado foi feita, para se ter uma ideia da disposição da tecnologia no país. Nesta análise é possível ter uma ideia dos investimentos que estão sendo feitos nas regiões dos EUA e se o crescimento está ocorrendo de forma uniforme.

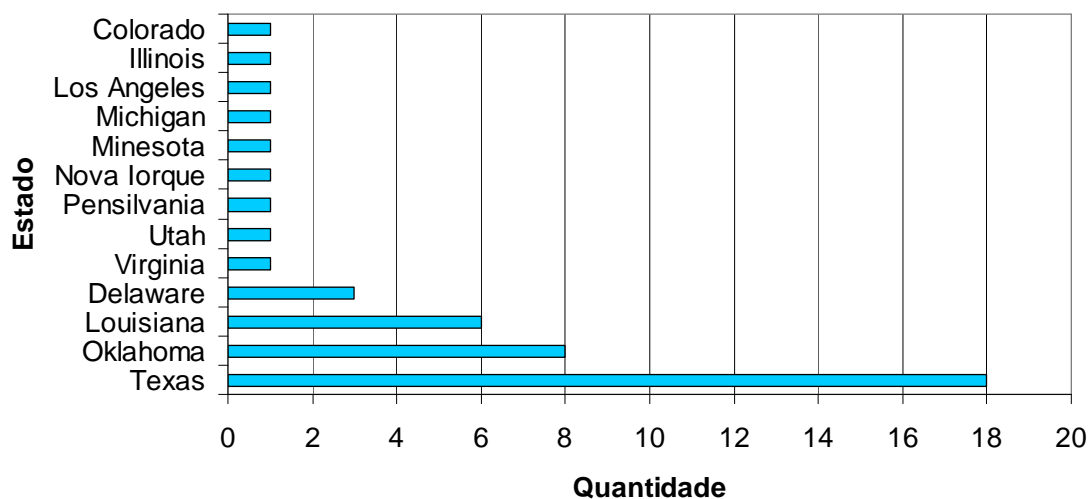


Figura 17- Distribuição de patentes concedidas por estados americanos para a CMC. Fonte: elaboração própria

Pela Figura 17, percebe-se que o Texas é o principal Estado depositante de patentes nessa área de perfuração, correspondendo a 41% do total, o que é explicado pelo fato de o Texas ser o maior produtor de petróleo e gás natural dos EUA, possuindo as maiores reservas destes recursos naturais. Em seguida, Oklahoma e Louisiana responsáveis por 18% e 14% respectivamente, resultado compatível com a forte economia apresentadas por esses estados. Delaware, com 6% do total, também aparece em destaque no gráfico. Os demais estados, que possuem uma patente cada, também constam no gráfico acima.

A análise Meso também foi feita em relação às empresas responsáveis pelas patentes. Como observado na Figura 18, a *Phillips Petroleum Company* e a *Schlumberger Technology Corporation* possuem cada uma 6 patentes na área. Elas estão situadas, respectivamente, em Oklahoma e Texas. Em seguida a *Hercules Incorporated* e a *Shell Oil Company* possuem 3 patentes cada e a *Halliburton Energy Services, Inc.* possui 2 patentes.

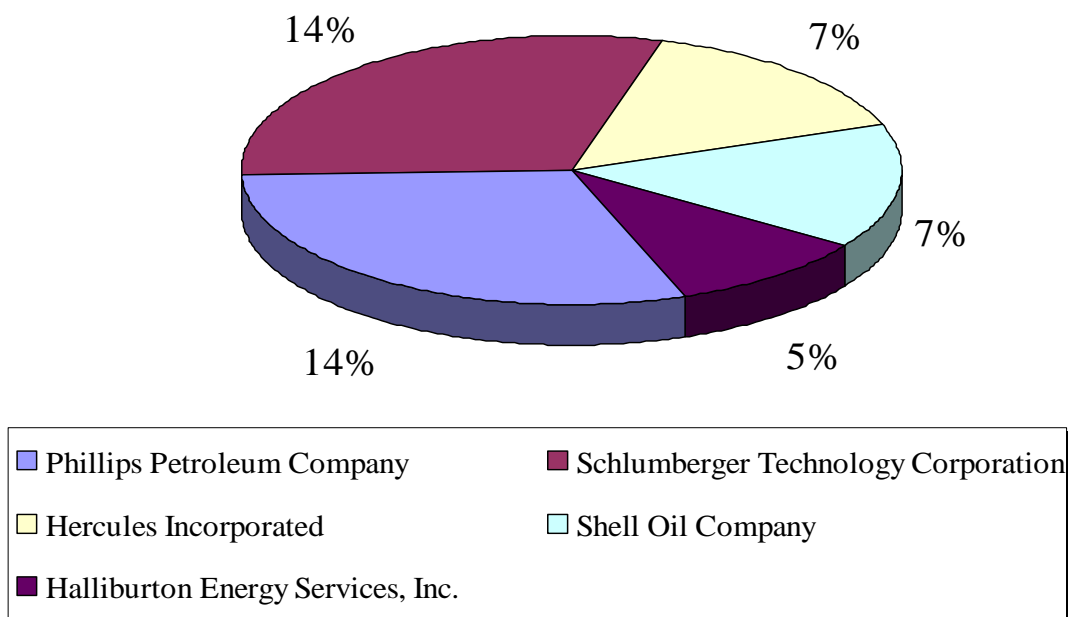


Figura 18- Distribuição de patentes concedidas por empresa para a CMC. Fonte: elaboração própria

As demais empresas, que possuem apenas uma patente relacionada a CMC aplicado em fluidos de perfuração, encontram-se listadas na Tabela V.2.

Tabela V.2 – Empresas com uma patente concedida para a CMC

<i>3M Innovative Properties Company</i>	<i>Hydra Fluids, Inc.</i>
<i>Alpine Mud Products Corporation</i>	<i>Masi Technologies, LLC</i>
<i>Amcol International Corporation</i>	<i>Mayco Wellchem, Inc.</i>
<i>Arco Chemical Company</i>	<i>Metsa Specialty Chemicals OY</i>
<i>Baker Hughes Incorporated</i>	<i>Mobil Oil Corporation</i>
<i>Chemical Services Limited</i>	<i>Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.</i>
<i>Clearwater International, LLC</i>	<i>Nitto Chemical Industry Co., Ltd.</i>
<i>Continental Oil Company</i>	<i>NL Industries, Inc.</i>
<i>Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.</i>	<i>Spectral, Inc.</i>
<i>Halabs, Incorporated</i>	<i>The Dow Chemical Company</i>
<i>Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien</i>	<i>Toho Kagaku Kogyo Co., Ltd.</i>
<i>Huntsman Petrochemical Corporation</i>	

V.1.1.4. Análise Micro

Nesta análise, as patentes que relacionam a CMC com fluidos de perfuração foram classificadas de acordo com o seu objetivo, isto é, a função principal, sendo agrupadas em 4 categorias distintas. As categorias foram classificadas conforme a Tabela V.3.

Tabela V.3 – Classificação das patentes da CMC na análise Micro

Categoria	Descrição
I	Nova Formulação
II	Variação do Método de Operação
III	Novo Processo de Fabricação do Aditivo
IV	Nova Formulação / Variação Método Operação

O resultado completo da análise encontra-se na Figura 19.

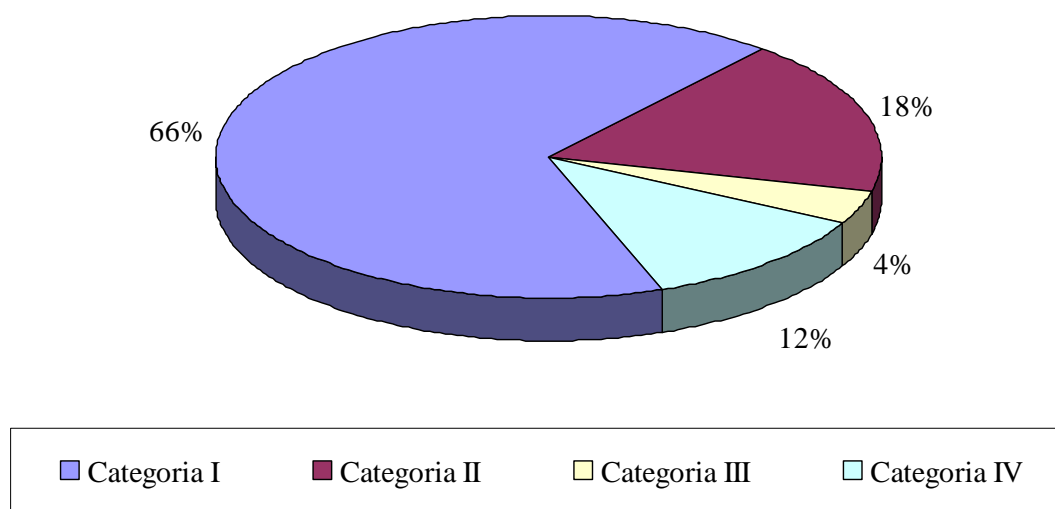


Figura 19- Distribuição das patentes concedidas por categoria para a CMC. Fonte: elaboração própria

A definição das categorias foi determinada de acordo com similaridade apresentada pelas patentes ao longo da pesquisa.

Na categoria I, foram reunidos todos os casos de patentes que resultavam em uma nova composição para determinado fluido de perfuração. Por exemplo, em uma patente depositada pela *Mobil Oil Corporation*, a CMC é combinado com polímero sintético

sulfonado com o objetivo do maior controle da filtração. Assim, surgiu um novo aditivo. Enquanto que em diversas outras patentes o polímero CMC é usado como um dos aditivos do novo fluido em questão por apresentar baixa toxicidade. Em ambos os casos, o que se origina é uma inédita formulação para um novo fluido de perfuração. Vale ressaltar que o polímero em estudo aparece desempenhando diversas funções nas patentes. Uma das mais frequentes é o controle de perda de fluido, além de agente viscosificante.

Na categoria II, foram consideradas todas as patentes que variavam algum parâmetro da operação. Em outras palavras, o método de perfuração, o método de limpeza e remoção de sólidos do fluido dentre outros. Assim como na categoria anterior, o polímero CMC foi utilizado com várias finalidades, como agente floculante e “polímero superabsorvente” de água.

Já na categoria III foram englobadas as patentes que desenvolveram uma nova rota tecnológica. O objetivo das patentes era a melhoria das propriedades do fluido de perfuração através da mudança das propriedades dos aditivos.

Na categoria IV foram reunidas as patentes que combinavam um novo fluido de perfuração com formulações inéditas com as patentes que tinham alterações em um dos métodos operacionais já citados anteriormente. Vale ressaltar que essa categoria foi incluída, pois suas patentes eram mais específicas do que as patentes das categorias anteriores.

Os resultados para essa análise podem ser considerados aceitáveis, pois a busca foi realizada em termos de “fluido de perfuração”, logo era de se esperar que a maioria das patentes estivessem relacionadas com novas formulações, como ocorreu em 67% dos casos. Já variações nos métodos de operação foram responsáveis por 18% das patentes.

V.1.2. Artigos técnico-científicos

V.1.2.1. Monitoramento de Artigos

Para monitoramento tecnológico através de artigos, a palavra chave utilizada no programa *SciFinder Scholar* foi “*carboxymethylcellulose in drilling fluid and drilling mud*”. A busca foi limitada para referências e resumos de periódicos, livros, relatórios técnicos, teses e dissertações, excetuando-se as patentes. Os resultados utilizados foram as 352 referências encontradas com os conceitos “*carboxymethylcellulose*” e “*drilling*

fluid” associados entre si e os conceitos “*carboxymethylcellulose*” e “*drilling mud*” também associados um com o outro. Com as duplicatas removidas, 431 referências foram encontradas. Devido ao elevado número, um refino por ano de publicação foi realizado para o período de 1975 até 2011, resultando em 276 referências.

V.1.2.2. Análise Macro

Com a análise Macro é possível ter um panorama geral da aplicação da CMC na indústria petrolífera, principalmente relacionado a fluido de perfuração. Os parâmetros utilizados foram país e ano.

A análise por ano apresentado na Figura 20 mostrou um comportamento diferente em relação ao obtido nas patentes. Os maiores números de artigos encontrados ocorreram entre 1975 e 1984, registrando maiores números em 1975, com 22 artigos e em 1977, com 19 artigos. A provável explicação para esse comportamento é pelo fato de a CMC ter sido o primeiro derivado da celulose usado em fluidos de perfuração (DARLEY E GRAY, 1988). Já no século XXI, o destaque é para o aumento de 2005 para 2009, variando de 2 para 13 artigos publicados relacionados ao assunto.

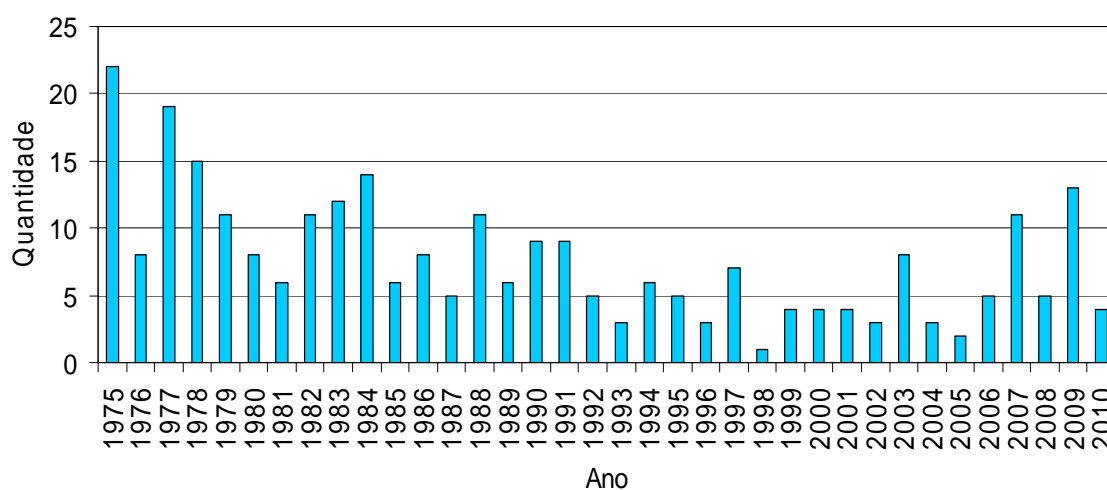


Figura 20- Distribuição de artigos publicados por ano para a CMC. Fonte: elaboração própria

Foi realizada também uma análise de patentes por país depositante. Desde 1975, a Rússia foi o país com maior número de artigos publicados relacionados à CMC aplicados em fluidos de perfuração. Ela foi responsável por 150 artigos, correspondendo a 54% dos encontrados na pesquisa. Em segundo lugar, a China aparece com 43 artigos publicados. Os EUA aparecem somente em terceiro, com 17 artigos. A Ucrânia também

teve um número significativo de artigos publicados, 14 resultados foram encontrados envolvendo instituições do país. O Brasil, publicou 6 artigos, ficando atrás de Índia e Polônia, com 9 e 7 artigos respectivamente. Em seguida, Turquia com 5, França com 4, Hungria e Republica Tcheca com 3 cada e Alemanha e Arábia Saudita com 2 cada completam a lista de países com mais de um artigo publicado, como pode ser visto na Figura 21.

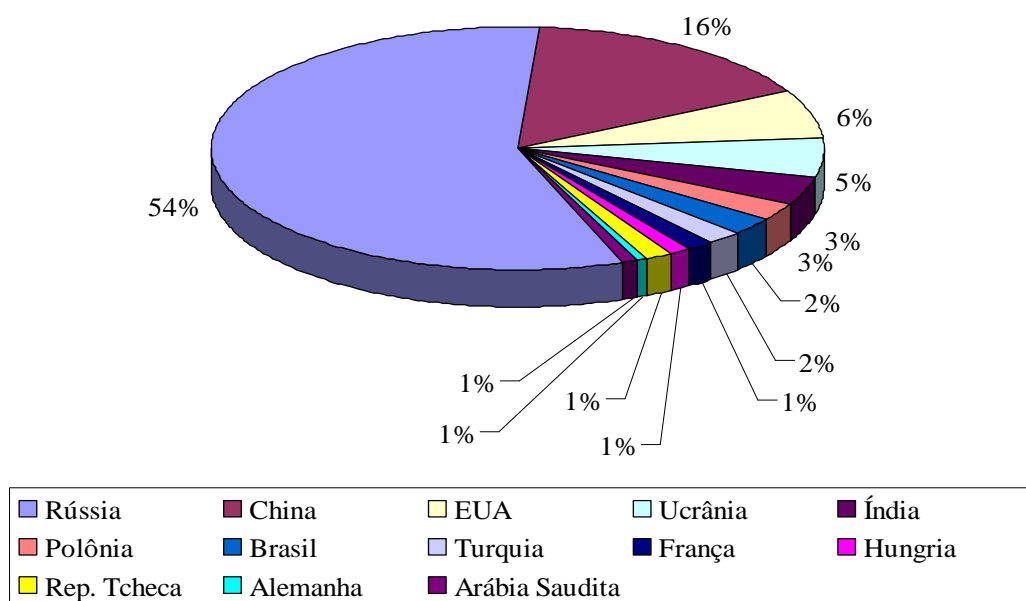


Figura 21- Distribuição de artigos publicados por país para a CMC. Fonte: elaboração própria

Os demais países encontrados na pesquisa, porém com apenas um artigo, encontram-se listados na Tabela V.4.

Tabela V.4 – Países com um artigo publicado para a CMC

Arzebaijão	Irã
Bielorrússia	Iugoslávia
Canadá	México
Cazaquistão	Nigéria
Coréia do Sul	Romênia
Espanha	

V.1.2.3. Análise Meso

Nesta análise, foram encontrados 276 artigos, dos quais 52 publicados pela Rússia, porém sem especificar a instituição, assim como 3 artigos publicados na Hungria. Para

dar continuidade no estudo, todos os 52 artigos foram considerados como publicados por universidades do país. Desse modo, de todos os resultados encontrados, 250 artigos foram publicados por universidades, enquanto apenas 26 foram publicados por empresas ou centros de pesquisas das empresas.

Por efeitos práticos, apenas as instituições com 3 ou mais artigos foram listadas na Tabela V.5.

Tabela V.5 – Instituições com mais de três artigos publicados para a CMC

Instituição	Artigos
Rússia (não especificado)	52
<i>Inst Kolloidn Khim Khim Vody, Ucrania</i>	14
<i>Zhongshan University</i>	8
<i>Mosk Inst Neftekhim Eskoi Gazov Prom im Gubkina</i>	7
<i>China University of Petroleum</i>	5
<i>Mosk Inst Neftekhim Gazov Prom</i>	5
<i>Azerb Inzh Stroit Inst, USSR 2</i>	4
<i>Azerb Nauchno Issled Proektn Inst Neft Prom</i>	4
<i>Middle East Technical University</i>	4
<i>Mosk Inst Neftekhim Gaz Prom</i>	4
<i>VNIIBT – Drilling Tools , Ltd.</i>	4
<i>Chengdu University of Technology</i>	3
Hungria (não especificado)	3
<i>Institut Francais du Petrole</i>	3
<i>Universidade Federal de Campina Grande</i>	3
<i>Ustav Geol Inzen</i>	3
<i>Vost Sib NII Geol Geofiz i Mineral Syr'ya</i>	3
<i>AGH-University of Science and Technology</i>	3

Além disso, foram analisados os principais periódicos utilizados como meio de publicação dos artigos. Como já era esperado, os periódicos com mais artigos publicados eram de origem russa, o *Neftyanoe Khozyaistvo* e o *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Neft i Gaz* com 23 e 20 artigos respectivamente. Novamente, por efeitos práticos, somente os periódicos com quatro ou mais artigos publicados foram listados na Tabela V.6.

Tabela V.6 – Periódicos com mais de quatro artigos publicados para a CMC

Periódico	Artigos
<i>Neftyanoe Khozyaistvo</i>	23
<i>Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Neft i Gaz</i>	20
<i>Azarbaycan Neft Tasarrufati</i>	16
<i>Gazovaya Promyshlennos</i>	11
<i>Neftyanaya i Gazovaya Promyshlennost</i>	10
<i>Dispersnye Sist. Buren.</i>	7
<i>Stroitel'stvo Neftnyanykh i Gazovykh Skvazhin na Sushe i na More</i>	7
<i>Trudy Volgogradskii Gosudarstvennyi Nauchno Issledovatel'skii i Proektnyi Institut Neftyanoi Promyshlennosti</i>	6
<i>Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects</i>	4
<i>Erdoel, Erdgas, Kohle</i>	4
<i>Nov. Modif. Askangelya Primen. Nar. Khoz.</i>	4
<i>Prace Vyzkumneho Ustavu Geologickeho Inzenyrstvi</i>	4

V.1.2.4. Análise Micro

Através da análise Micro, foi possível fazer uma análise mais minuciosa nos artigos encontrados e percebeu-se que, além de fluidos de perfuração, a CMC estava voltado para outros setores dentro da indústria petrolífera. Outras etapas de perfuração ligadas ao poço, como por exemplo, a sua limpeza, foram citadas em 24 resultados. O processamento de petróleo e de diesel foram citados em 7 artigos. A Figura 22 relaciona todos os setores encontrados durante a análise.

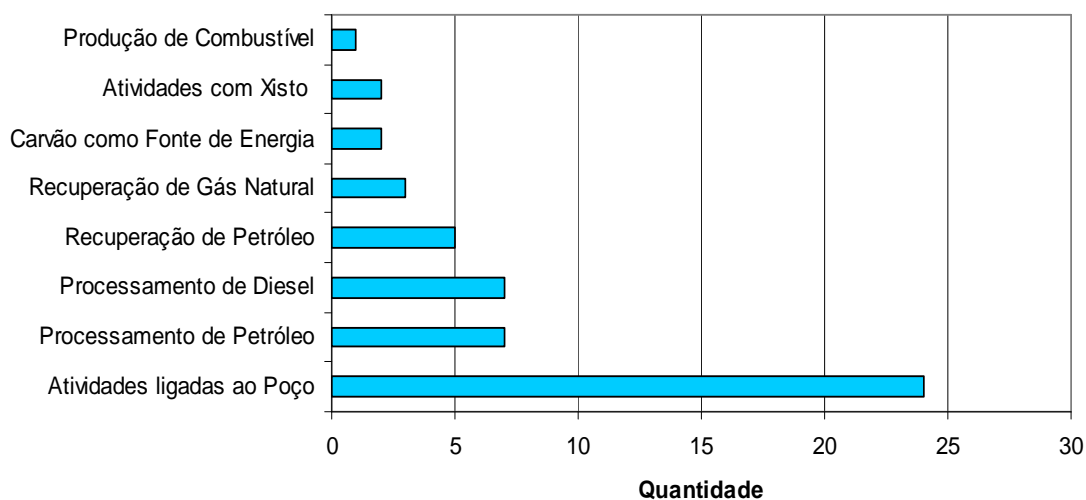


Figura 22- Distribuição de artigos publicados por setor para a CMC. Fonte: elaboração própria

V.2. Goma guar

V.2.1. Patentes

V.2.1.1. Monitoramento de Patentes

Primeiramente, foi realizada uma busca com a palavra “*guar gum*” no campo “*All Fields*”, resultando em 14.352 patentes relacionadas. Devido ao elevado número, a pesquisa foi reduzida somente com a mesma palavra no “*Abstract*”, resultando em 273 patentes.

Durante a análise, foi observado que poucas patentes estavam relacionadas a fluidos de perfuração, por isso, a nova estratégia de busca foi a combinação das seguintes palavras chaves: “*guar gum*”, “*drilling mud*” e “*drilling fluid*” nos campos “*Title*”, “*Abstract*” e “*All Fields*”, conforme a tabela V.7:

Tabela V.7 – Estratégia de busca de patentes para a goma guar

Query (Consulta)	Nº de Patentes
<i>TTL/"guar gum" AND "drilling fluid"</i>	4
<i>ABST/"guar gum" AND "drilling fluid"</i>	17
<i>"guar gum" AND ABST/"drilling fluid"</i>	52
<i>TTL/"guar gum" AND "drilling mud"</i>	1
<i>ABST/"guar gum" AND "drilling mud"</i>	12
<i>"guar gum" AND ABST/"drilling mud"</i>	15

Como o número de patentes de cada busca foi reduzido, o universo de busca foi englobado em todas as consultas acima, resultando em 101 patentes. Ao total, retiradas as patentes duplicatas e as patentes irrelevantes, para o monitoramento tecnológico foram consideradas apenas 54 patentes. As patentes consideradas irrelevantes foram as que citavam a Goma Guar apenas como exemplo de aditivos poliméricos.

V.2.1.2. Análise Macro

Os parâmetros utilizados foram ano, país e tipo de instituição depositante de patente.

A análise por ano, como mostra a Figura 23 destaca que o número de patentes concedidas vem sofrendo oscilações desde 1978. Pela análise gráfica, é importante notar

que desde 1996, com exceção de 2006 e 2007, pelo menos 2 patentes foram concedidas anualmente relacionando goma guar com fluido de perfuração, o que demonstra interesse pelo polímero para tal aplicação.

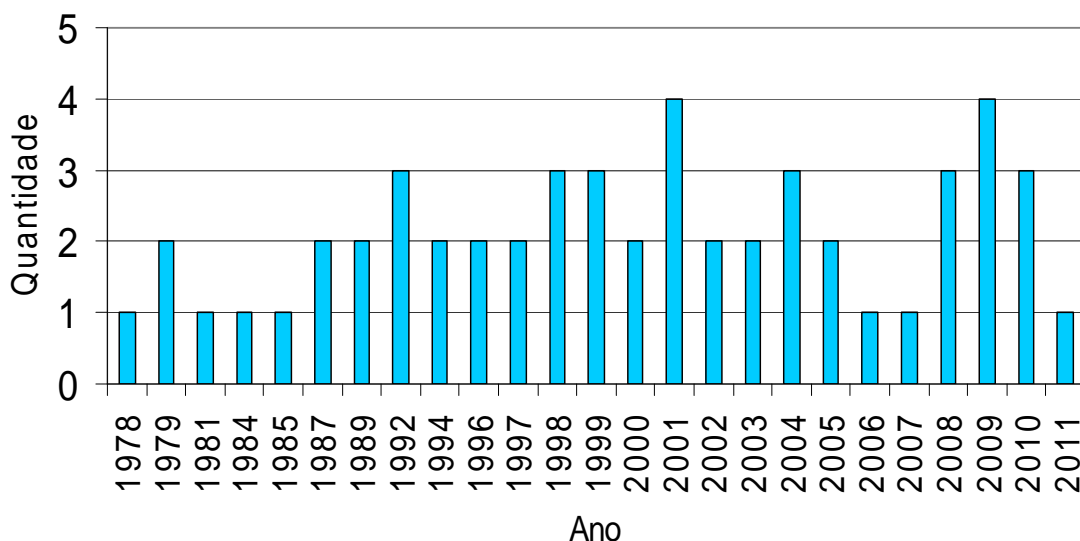


Figura 23- Distribuição de patentes concedidas por ano para a goma guar. Fonte: elaboração própria

Foi realizada também uma análise de patentes por país depositante, tendo como resultado os EUA como principal país, possuindo 48 patentes das 54 encontradas. França com 2 patentes, Alemanha, Canadá, Holanda, Inglaterra e Venezuela, com 1 patente cada, completam a lista dos países que possuem patentes nessa área. É importante ressaltar que 1 patente possuía 2 países de origem (EUA e Inglaterra), portanto essa patente foi considerada 2 vezes, uma para cada país.

A Figura 24 mostra a divisão das patentes por todos os países encontrados na pesquisa.

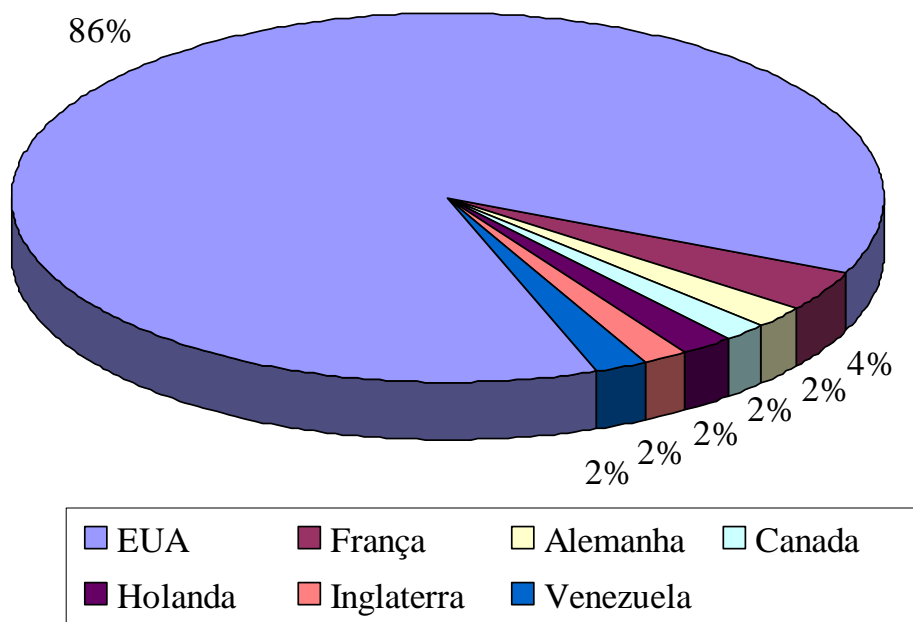


Figura 24- Distribuição de patentes concedidas por país para a goma guar. Fonte: elaboração própria

O terceiro parâmetro utilizado na pesquisa foi o tipo de instituição depositante de patente. A divisão foi feita entre empresas, universidades/centro de pesquisa e pessoa física. A Figura 25 apresenta a distribuição por tipo de instituição. Das 54 patentes utilizadas na pesquisa, 49 são concedidas a empresas, correspondendo a 89% do total, enquanto que 4 patentes ou 9% são concedidas a pessoas físicas. Já universidades/centro de pesquisas foi responsável por 2% do resultado, com 1 patente concedida ao Institut Francais Du Petrole, na França.

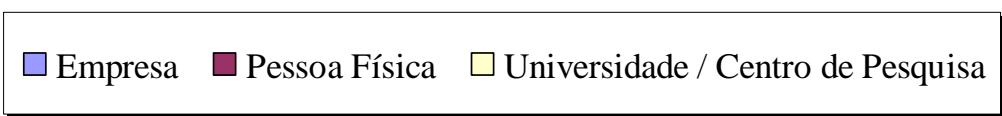
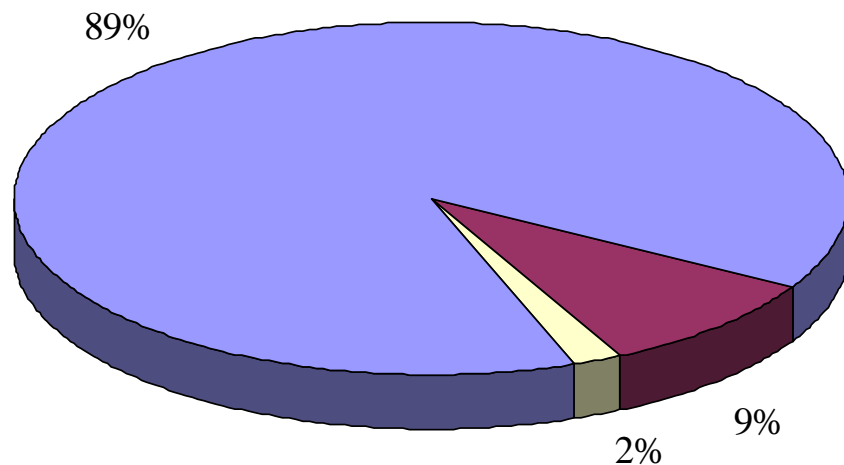


Figura 25- Distribuição de patentes concedidas por tipo de instituição para a goma guar. Fonte: elaboração própria

V.2.1.3. Análise Meso

Como o número de patentes concedidas aos EUA é muito elevado, uma análise por estado foi feita, para se ter uma idéia da disposição da tecnologia no país. Nesta análise é possível ter uma idéia dos investimentos que estão sendo feitos nas regiões dos EUA e se o crescimento está ocorrendo de forma uniforme.

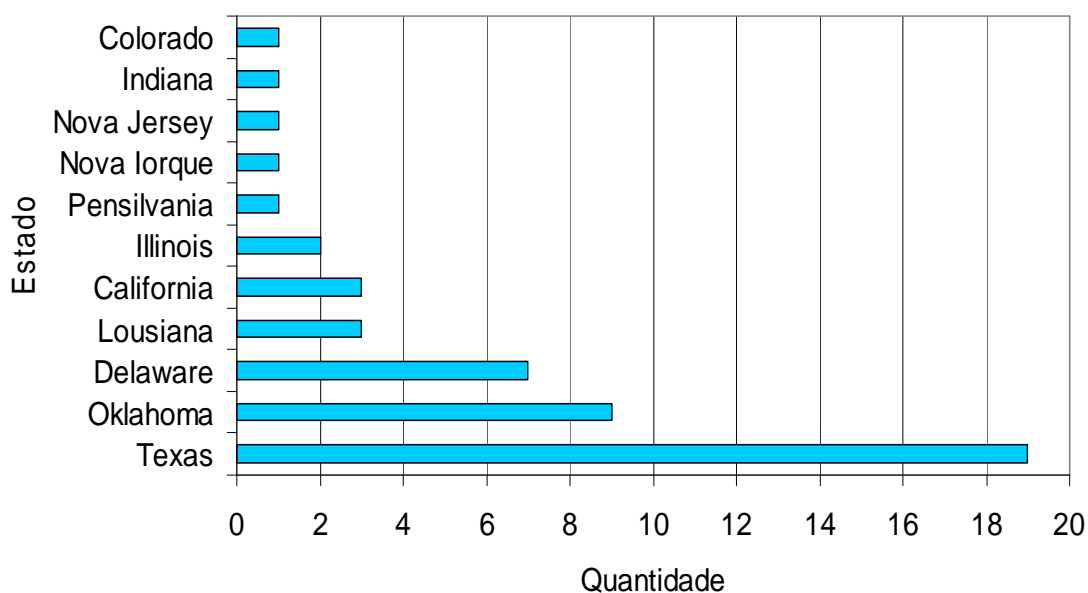


Figura 26- Distribuição de patentes concedidas por estados americanos para a goma guar. Fonte: elaboração própria

Pela Figura 26, novamente o Texas é o principal estado depositante de patentes nessa área de perfuração, correspondendo a 40% do total. Em seguida, Oklahoma e Delaware responsáveis por 19% e 15% respectivamente, resultado compatível com a forte economia apresentadas por esses estados. Louisiana e Califórnia com 6% cada, Illinois com 4% e Pensilvânia, Nova Iorque, Nova Jersey, Indiana e Colorado com 2% cada completam a lista de estados com patentes concedidas na área.

A análise Meso também foi feita em relação às empresas responsáveis pelas patentes. A Figura 27 mostra que a *Halliburton Energy Service, Inc.* localizada em Oklahoma, possui 7 patentes na área. A *Schlumberger Technology Corporation*, localizada no Texas possui 6 patentes, a *Hercules Incorporated* possui 4 patentes e a *Phillips Petroleum Company* possui 3 patentes. *Clearwater International, L.L.C.* e *Atlantic Richfield Company* possuem cada uma 2 patentes.

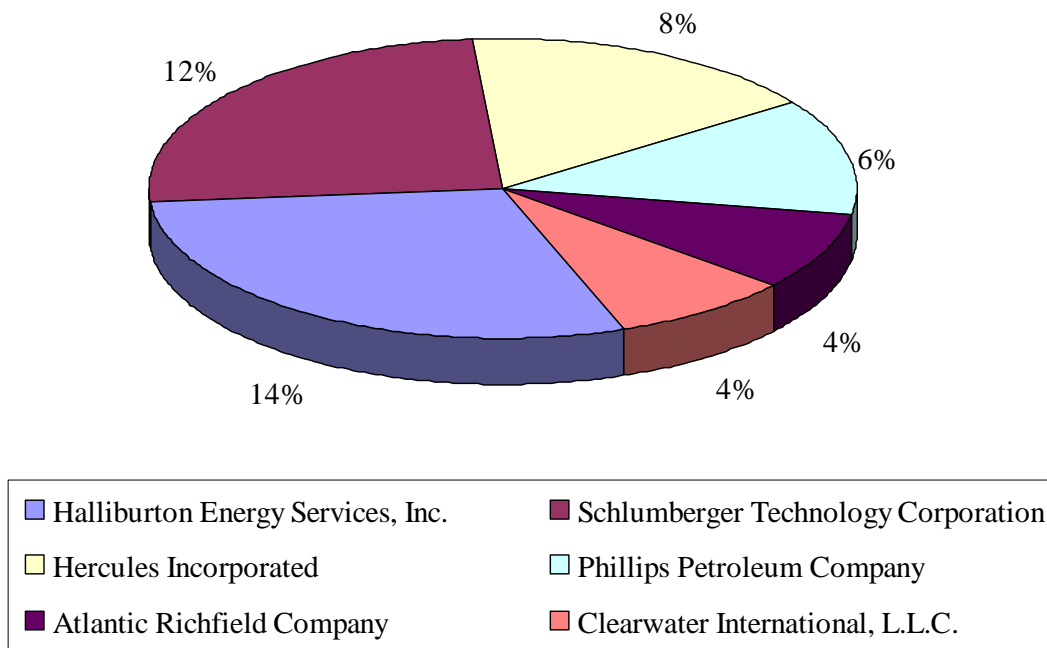


Figura 27- Distribuição de patentes concedidas por empresa para a goma guar. Fonte: elaboração própria

As demais empresas, que possuem apenas uma patente relacionada à goma guar aplicada em fluidos de perfuração, encontram-se listadas na Tabela V.8.

Tabela V.8 – Empresas com uma patente concedida para a goma guar

<i>Akzo Nobel NV</i>	<i>Intevep, S.A.</i>
<i>American Colloid Company</i>	<i>Merck & Co., Inc</i>
<i>Arco Chemical Company</i>	<i>Mud Engineering</i>
<i>Baker Hughes Incorporated</i>	<i>National Starch and Chemical Investment Holding Corporation</i>
<i>Bottom Line Industries, Inc.</i>	<i>Self Generating Foam Incorporated</i>
<i>BP Exploration Operating Company Limited / BP Corporation North America Inc.</i>	<i>Shell Oil Company</i>
<i>Brinadd Company</i>	<i>SKW Trostberg Aktiengesellschaft</i>
<i>CP Kelco U.S., Inc.</i>	<i>Spectral, Inc.</i>
<i>Donovan Brothers, Inc</i>	<i>Tetra Technologies Inc.</i>
<i>Dowell Schlumberger Incorporated</i>	<i>Union Oil Company of California</i>
<i>E. I. du Pont de Nemours and Company</i>	<i>Venture Innovations, Inc.</i>
<i>Grinding & Sizing Co., Inc.</i>	<i>W. R. Grace & Co.</i>
<i>Institut Francais Du Petrole</i>	

V.2.1.4. Análise Micro

Nesta análise, as patentes que relacionam goma guar com fluidos de perfuração foram classificadas de acordo com o seu objetivo, isto é, a função principal, sendo agrupadas em 5 categorias distintas. As categorias foram classificadas conforme a Tabela V.9.

Tabela V.9 – Classificação das patentes da goma guar na análise Micro

Categoria	Descrição
I	Nova Formulação
II	Variação do Método de Operação
III	Novo Processo de Fabricação do Aditivo
IV	Nova Formulação / Variação Método Operação
V	Variação do Método de Operação / Novo Processo de Fabricação do Aditivo

O resultado completo da análise encontra-se na Figura 28.

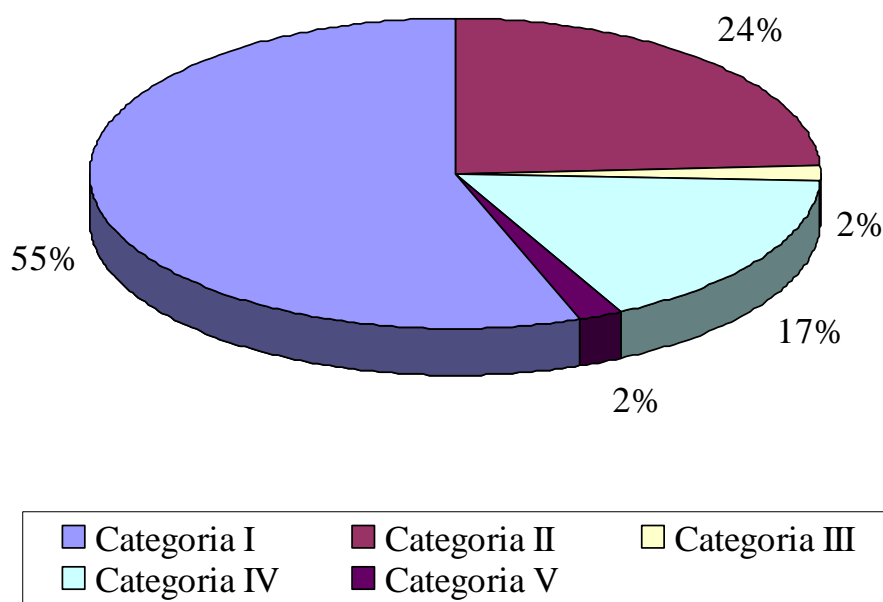


Figura 28- Distribuição de patentes concedidas por categoria para a goma guar. Fonte: elaboração própria

A definição das categorias foi determinada de acordo com similaridade apresentada pelas patentes ao longo da pesquisa.

A categoria I engloba as patentes que apresentaram como reivindicação uma nova formulação. Nesse grupo, foram consideradas todas as patentes que variavam algum aditivo do fluido ou até mesmo a quantidade de cada aditivo na síntese. Nem sempre a variação estava relacionada com a goma guar, mas em todas, elas estavam sendo utilizada.

A categoria II inclui todas as patentes que comentavam sobre inovações nos métodos de operação de perfuração, como por exemplo, recuperação de betume, redução de xisto reativo e a cimentação do poço.

A categoria III reúne as patentes que relatavam sobre uma nova rota de obtenção do fluido de perfuração, como por exemplo, a decomposição de determinados componentes utilizando enzimas.

As categorias IV e V se referem às patentes que estão em 2 das categorias acima. Vale ressaltar que essas categorias foram incluídas, pois essas patentes eram mais específicas do que as patentes das categorias anteriores.

Os resultados para essa análise podem ser considerados aceitáveis, pois a busca foi realizada em termos de “fluido de perfuração”, logo era de se esperar que a maioria das patentes estivessem relacionadas com novas formulações, como ocorreu em 55% dos casos. Já variações nos métodos de operação foram responsáveis por 24% das patentes.

V.2.2. Artigos técnico-científicos

V.2.2.1. Monitoramento de Artigos

Para monitoramento tecnológico através de artigos, a palavra chave utilizada no programa *SciFinder Scholar* foi “*guar gum in drilling fluid and drilling mud*”. A busca foi limitada para referências e resumos de periódicos, livros, relatórios técnicos, teses e dissertações, excetuando-se as patentes. Os resultados utilizados foram as 44 referências encontradas com os conceitos “*guar gum*” e “*drilling fluid*” associados entre si e os conceitos “*guar gum*” e “*drilling mud*” também associados um com o outro. Com as duplicatas removidas, 34 referências foram encontradas. Uma vez que o número de referências já é aceitável, o refino por ano não foi necessário.

V.2.2.2. Análise Macro

Com a análise Macro é possível ter um panorama geral da aplicação da goma guar na indústria petrolífera, principalmente relacionado a fluido de perfuração. Os parâmetros utilizados foram país e ano.

A análise de artigos publicados por ano mostrou um comportamento oscilatório desde 1974. No século atual, 2004 registrou o maior número de artigos, com 4 resultados. Apesar de desde 2002, pelo menos 1 artigo ter sido publicado, nota-se que poucos estudos estão sendo feito em relação a fluidos de perfuração utilizando goma guar. A Figura 29 mostra a evolução do número de artigos por ano.

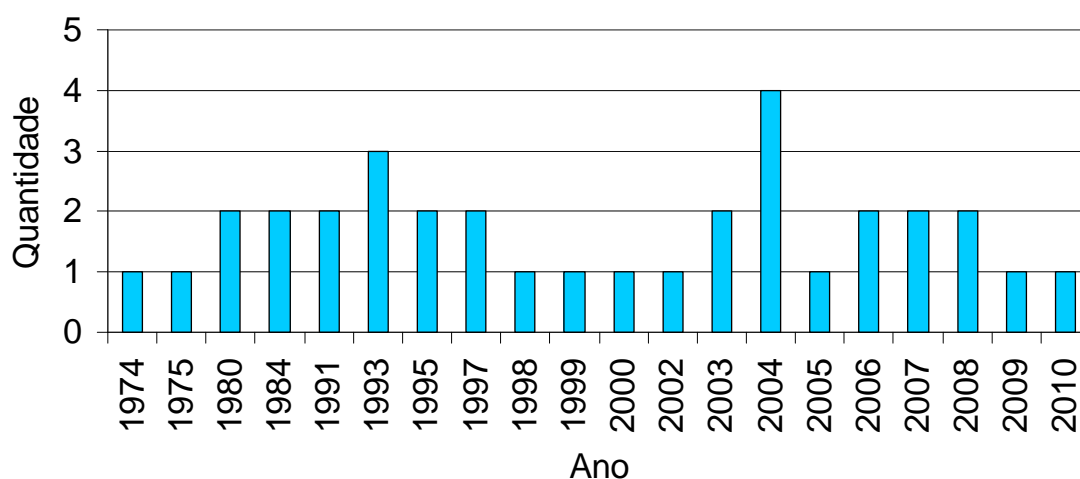


Figura 29- Distribuição de artigos publicados por ano para a goma guar. Fonte: elaboração própria

A análise Macro também foi realizada por país. Nesse caso, a China publicou 9 artigos, enquanto os EUA publicaram 8 artigos. Em seguida, curiosamente, a Polônia aparece com 7 artigos publicados. Para esse polímero, não foram encontrados registros para o Brasil. Índia com 3 artigos, Venezuela e Reino Unido com 2 artigos cada e México, Rússia e Holanda com 1 artigo cada, completam a lista de todos os países que publicaram artigo no período analisado. A Figura 30 mostra todos os países encontrados na pesquisa.

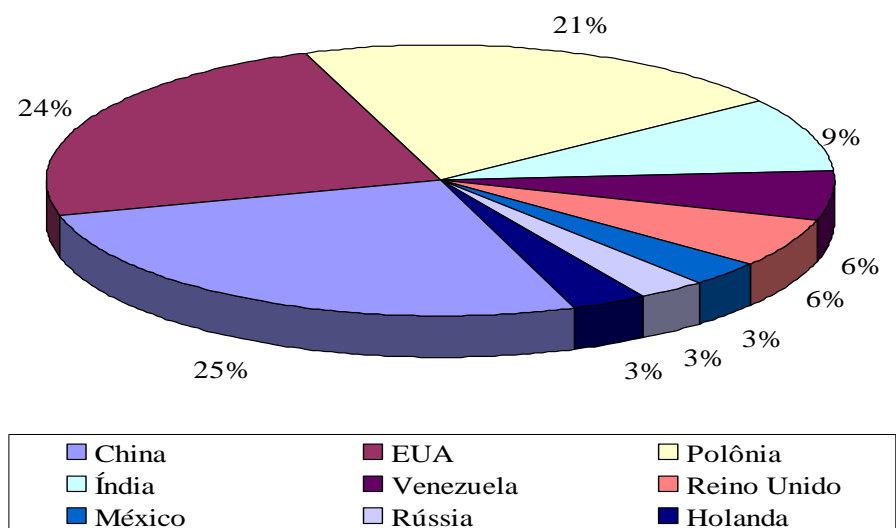


Figura 30- Distribuição de artigos publicados por país para a goma guar. Fonte: elaboração própria

V.2.2.3. Análise Meso

Na análise Meso, foi possível obter uma relação de todas as instituições que publicaram artigos no período analisado. Entre os 34 artigos encontrados na pesquisa, 12 foram publicados por empresas ou centros de pesquisa dentro das empresas, enquanto o restante foi publicado por universidades. A *AGH-University of Science and Technology* localizada na Polônia publicou 4 artigos desde 1974. Com exceção das instituições com apenas um artigo, todas as demais instituições foram listadas na Tabela V.10.

Tabela V.10 – Instituições com mais de um artigo publicado para a goma guar

Instituição	Artigos
<i>AGH-University of Science and Technology</i>	4
<i>PetroChina</i>	2
<i>Universidad Simon Bolívar</i>	2
<i>Yangtze University</i>	2
<i>Chengdu University of Technology</i>	2
<i>China University of Petroleum</i>	2
<i>Halliburton Serv</i>	2
<i>Instituto de Petroleo e Gas da Polonia</i>	2
<i>The National Vegetable Research Station</i>	2
<i>The University of Oklahoma</i>	2

Além das instituições, os principais periódicos utilizados para a publicação foram analisados. Os periódicos polônês *Technika Poszukiwan Geologicznych, Geosynoptyka i Geotermia* e o chinês *You tian huaxue* foram os que mais agregaram artigos publicados, com 3 cada. Por efeitos práticos, somente os periódicos com mais de um artigo publicado foram relacionados na Tabela V.11.

Tabela V.11 – Periódicos com mais de um artigo publicado para a goma guar

Periódico	Artigos
<i>Technika Poszukiwan Geologicznych, Geosynoptyka i Geotermia</i>	3
<i>You tian huaxue</i>	3
<i>Oil & Gas Journal</i>	2
<i>Proceedings of the Annual Southwestern Petroleum Short Course</i>	2
<i>Wiertnictwo, Nafta, Gaz</i>	2
<i>Changjiang Daxue Xuebao, Ziran Kexueban</i>	2

V.2.2.4. Análise Micro

Através da análise Micro, foi possível fazer uma análise mais minuciosa nos artigos encontrados e percebeu-se que, além de fluidos de perfuração, a goma guar estava voltada para outros setores dentro da indústria petrolífera. Atividades ligadas ao poço, como por exemplo, a estimulação do poço, foram citadas em 6 artigos. A recuperação de petróleo foi citada em 5 artigos. A Figura 31 relaciona todos os setores encontrados durante a análise dos artigos.

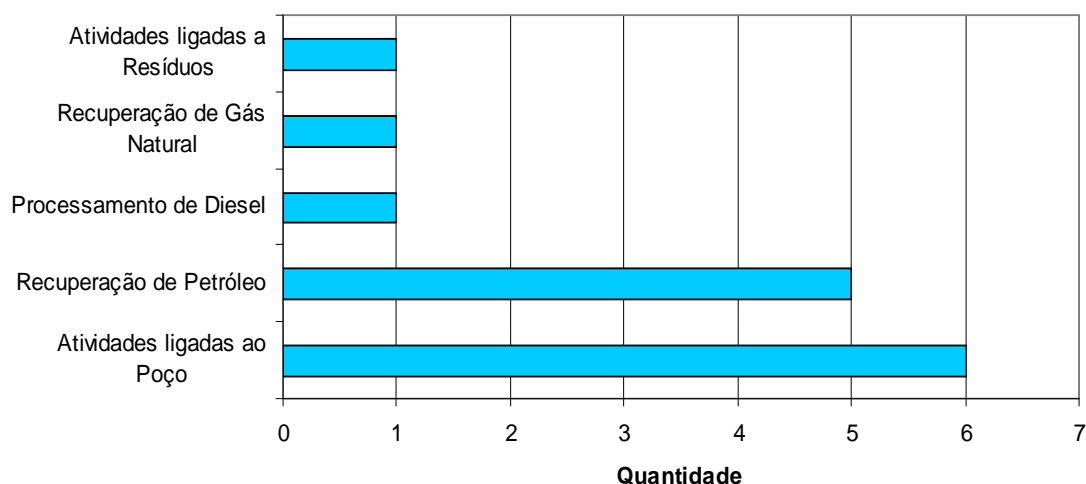


Figura 31- Distribuição de artigos publicados por setor para a goma guar. Fonte: elaboração própria

V.3. Goma xantana

V.3.1. Patentes

V.3.1.1. Monitoramento de Patentes

Primeiramente, foi realizada uma busca com a palavra “*xanthan gum*” no campo “*All Fields*”, resultando em 15.651 patentes relacionadas. Devido ao elevado número, a pesquisa foi reduzida somente com a mesma palavra no “*Abstract*”, resultando em 445 patentes.

Durante a análise, foi observado que poucas patentes estavam relacionadas a fluidos de perfuração, por isso, a nova estratégia de busca foi a combinação das seguintes palavras chaves: “*xanthan gum*”, “*drilling mud*” e “*drilling fluid*” nos campos “*Title*”, “*Abstract*” e “*All Fields*”, conforme a tabela V.12:

Tabela V.12 – Estratégia de busca de patentes para a goma xantana

Query (Consulta)	Nº de Patentes
<i>TTL/"xanthan gum" AND "drilling fluid"</i>	3
<i>ABST/"xanthan gum" AND "drilling fluid"</i>	15
<i>TTL/"xanthan gum" AND "drilling mud"</i>	1
<i>ABST/"xanthan gum" AND "drilling mud"</i>	11
<i>ABST/"drilling mud" AND "xanthan gum"</i>	23
<i>"xanthan gum" AND abst/"drilling fluid"</i>	97

Como o número de patentes de cada busca foi reduzido, o universo de busca foi englobado em todas as consultas acima, resultando em 150 patentes. Ao total, retiradas as patentes duplicatas e as patentes irrelevantes, para o monitoramento tecnológico foram consideradas apenas 67 patentes. As patentes consideradas irrelevantes foram as que citavam a Goma Xantana apenas como exemplo de aditivos poliméricos.

V.3.1.2. Análise Macro

Os parâmetros utilizados foram ano, país e tipo de instituição depositante de patente.

A análise por ano, como mostra a Figura 32 destaca que o número de patentes concedidas vem sofrendo oscilações desde 1976. Pela análise gráfica, é importante notar

que desde 1995, com exceção de 1996, 1997 e 2005, pelo menos 2 patentes foram concedidas anualmente relacionando goma xantana com fluido de perfuração, o que demonstra interesse pelo polímero para tal aplicação.

É importante notar, que em 2011, apesar de a pesquisa ter sido realizada em março, 1 patente concedida foi encontrada, deixando claro que os investimentos na área devem continuar para atender a futura demanda decorrente da descoberta da Petrobras.

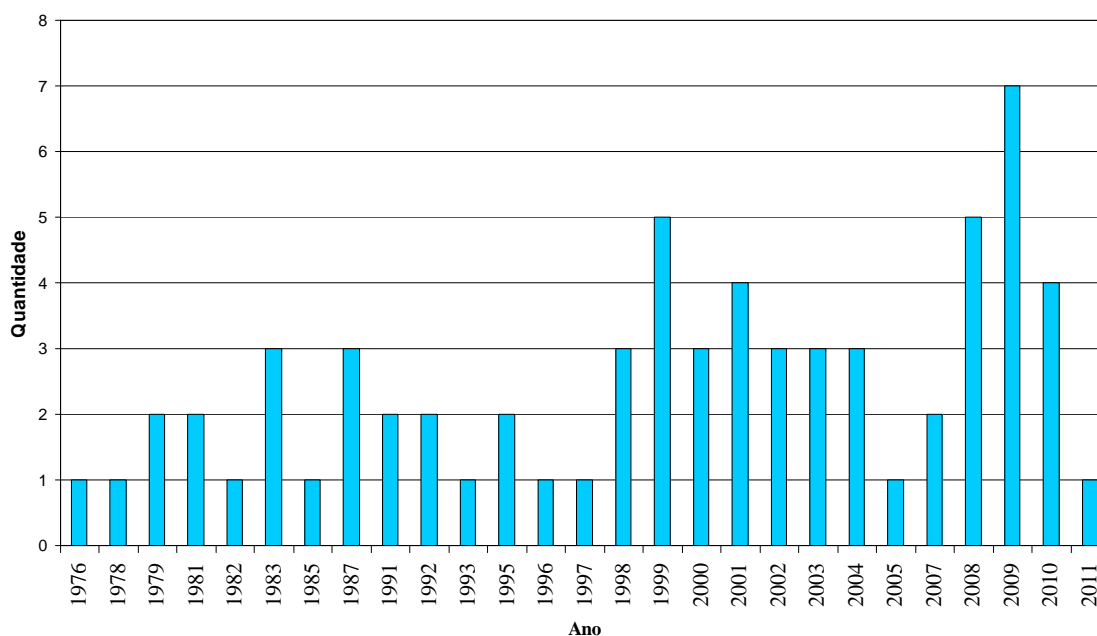


Figura 32- Distribuição de patentes concedidas por ano para a goma xantana. Fonte: elaboração própria

Foi realizada também uma análise de patentes por país depositante, tendo como resultado os EUA como principal país, correspondendo a 82% do total. Em seguida, Inglaterra e França com 7% e 5% respectivamente. África do Sul, Canadá, China, Finlândia, Holanda e Itália com 1% cada completam a lista de países com patentes concedidas. Assim como para goma guar, 1 patente possuía 2 países de origem (EUA e Inglaterra), portanto essa patente foi considerada 2 vezes, uma para cada país.

A Figura 33 mostra a divisão das patentes por todos os países encontrados na pesquisa.

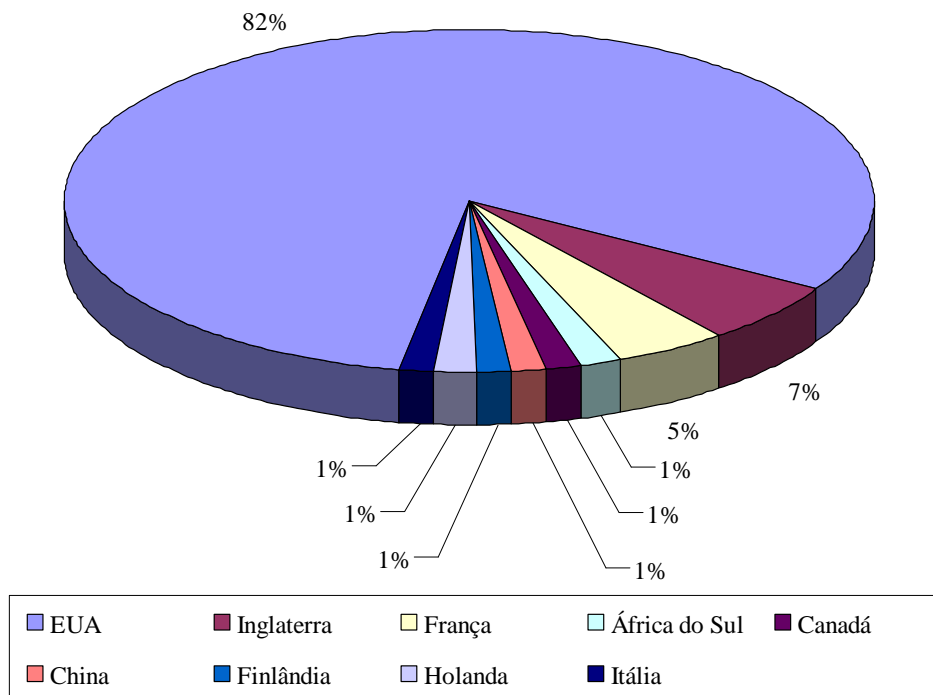


Figura 33- Distribuição de patentes concedidas por país para a goma xantana. Fonte: elaboração própria

O terceiro parâmetro utilizado na pesquisa foi o tipo de instituição depositante de patente. A divisão foi feita entre empresas, universidades/centro de pesquisa e pessoa física. A Figura 34 apresenta a distribuição por tipo de instituição. Das 67 patentes utilizadas na pesquisa, 61 são concedidas a empresas, correspondendo a 92% do total, enquanto que 7% são concedidas a pessoas físicas. Já universidades/centro de pesquisas foi responsável por 1% do resultado, com 1 patente concedida ao Institut Francais Du Petrole, na França.

O baixo número de patentes concedidas a universidades ou centros de pesquisas relacionados à goma xantana também sugere que tenha uma melhor integração entre as universidades com os centros de pesquisa ou empresas, já que na faculdade concentra-se um nível maior de conhecimento, que poderia ser aplicado em P&D na área.

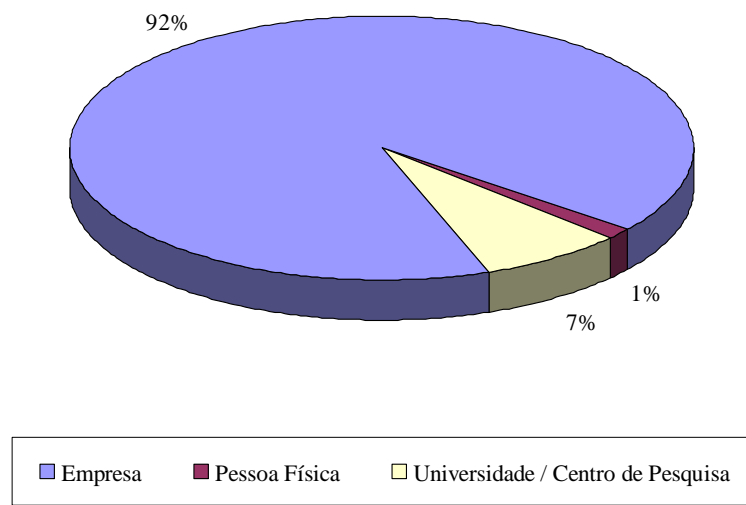


Figura 34- Distribuição de patentes concedidas por tipo de instituição para a goma xantana. Fonte: elaboração própria

V.3.1.3. Análise Meso

Como o número de patentes concedidas aos EUA é muito elevado, uma análise por estado foi feita, para se ter uma idéia da disposição da tecnologia no país. Nesta análise é possível ter uma idéia dos investimentos que estão sendo feitos nas regiões dos EUA e se o crescimento está ocorrendo de forma uniforme.

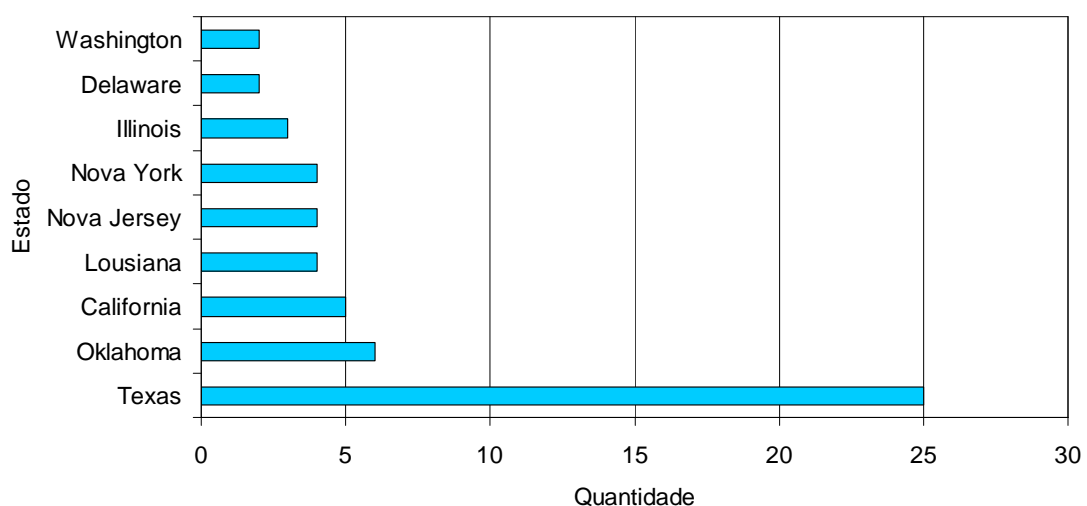


Figura 35- Distribuição de patentes concedidas por estado americano para a goma xantana. Fonte: elaboração própria

Pela observação da Figura 35, o Texas também é o principal estado depositante de patentes relacionadas a goma xantana com fluido de perfuração, correspondendo a 46% do total. Em seguida, Oklahoma e Califórnia responsáveis por 11% e 9% respectivamente, Louisiana, Nova Iorque, Nova Jersey com 7% cada, Illinois com 6% e Delaware e Washington com 4% cada completam a lista de estados com patentes concedidas na área.

A análise Meso também foi feita em relação às empresas responsáveis pelas patentes. Como pode ser observado na Figura 36, a *Schlumberger Technology Corporation*, localizada no Texas possui 9 patentes na área. A *Halliburton Energy Services, Inc.* possui 8 patentes e a *Merck & Co., Inc.* possui 3 patentes. *W. R. Grace & Co.*, *Union Oil Company of Califórnia*, *Secretary of Washington*, *Tetra Technologies, Inc.*, *Hercules Incorporated* e *Atlantic Richfield Company* possuem cada uma 2 patentes.

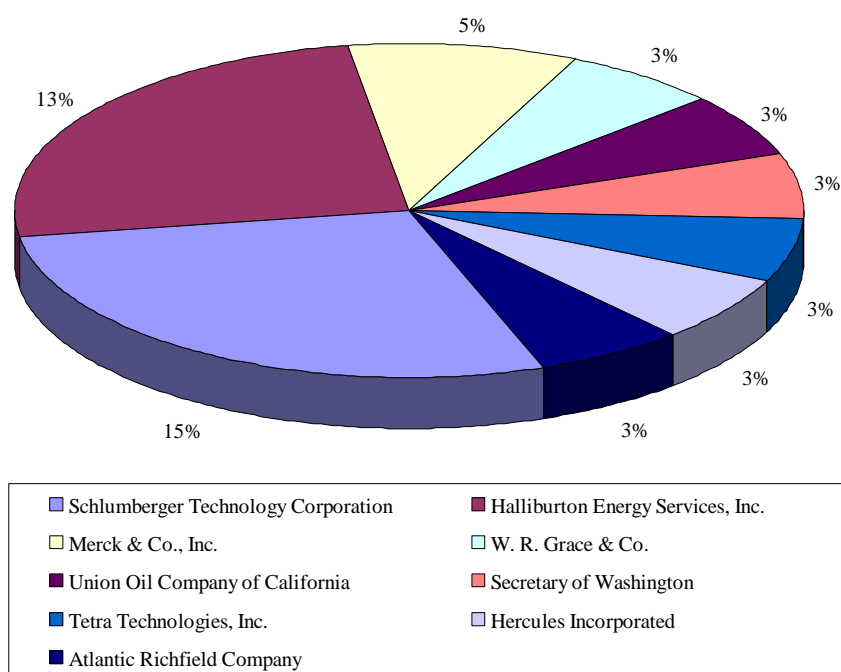


Figura 36- Distribuição de patentes concedidas por empresa para a goma xantana. Fonte: elaboração própria

As demais empresas, que possuem apenas uma patente relacionada a goma xantana aplicada em fluidos de perfuração, encontram-se listadas na Tabela V.13.

Tabela V.13 – Empresas com uma patente concedida para a goma xantana

<i>Venture Innovations, Inc.</i>	<i>Metsa Specialty Chemicals OY</i>
<i>Turbo-Chem International, Inc.</i>	<i>Masi Technologies, LLC</i>
<i>Texas United Chemical Company, LLC</i>	<i>lantic Richfield Company</i>
<i>Spectral, Inc.</i>	<i>Imperial Biotechnology Limited</i>
<i>Shell Oil Company</i>	<i>ENI S.p.A / Enitechnologie S.p.A</i>
<i>Self Generating Foam Incorporated</i>	<i>Eliokem S.A.S.</i>
<i>Rhone-Poulenc Inc.</i>	<i>Croda International PLC</i>
<i>Rhodia Chimie</i>	<i>CP Kelco U.S., Inc.</i>
<i>Phillips Petroleum Company</i>	<i>Clearwater International, LLC</i>
<i>Pfizer Inc.</i>	<i>Chengdu Cationic Chemistry Company, Inc.</i>
<i>Oscia, Inc</i>	<i>Chemical Services Limited</i>
<i>NL Industries, Inc.</i>	<i>BP Exploration Operating Company Limited</i>
<i>National Silicates Partnership</i>	<i>Baker Hughes Incorporated</i>
<i>Nalco Company</i>	<i>Akzo Nobel NV</i>
<i>Mud Engineering</i>	

V.3.1.4. Análise Micro

Nesta análise, as patentes que relacionam goma xantana com fluidos de perfuração foram classificadas de acordo com o seu objetivo, isto é, a função principal, sendo agrupadas em 5 categorias distintas. As categorias foram classificadas conforme a Tabela V.14.

Tabela V.14 – Classificação das patentes da goma xantana na análise Micro

Categoria	Descrição
I	Nova Formulação
II	Variação do Método de Operação
III	Novo Processo de Fabricação do Aditivo
IV	Método para Teste de Polímeros
V	Nova Formulação / Variação Método Operação

O resultado completo da análise encontra-se na Figura 37.

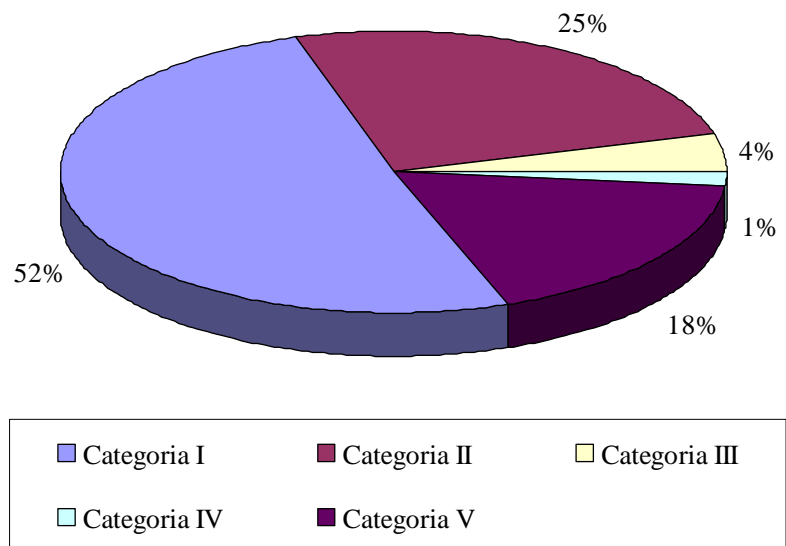


Figura 37- Distribuição de patentes concedidas por categoria para a goma xantana. Fonte: elaboração própria

A definição das categorias foi determinada de acordo com similaridade apresentada pelas patentes ao longo da pesquisa.

A categoria I engloba as patentes que apresentaram como reivindicação uma nova formulação. Nesse grupo, foram consideradas todas as patentes que variavam algum aditivo do fluido ou até mesmo a quantidade de cada aditivo na síntese. Nem sempre a variação estava relacionada com a goma xantana, mas em todas, elas estavam sendo utilizada.

A categoria II inclui todas as patentes que comentavam sobre inovações nos métodos de operação de perfuração, como por exemplo, método de diminuição de perda de fluido para a formação e limpeza de poço.

A categoria III reúne as patentes que relatavam sobre uma nova rota de obtenção do fluido de perfuração, como por exemplo, o processo de fermentação para obtenção da goma xantana.

A categoria IV englobou uma patente diferente, pois comentava sobre o teste de polímeros antes de iniciar a operação, portanto ela não se encaixava nas categorias anteriores.

A categoria V se refere às patentes que estão relacionadas com a categoria I e II simultaneamente. Vale ressaltar que essa categoria foi incluída, pois suas patentes eram mais específicas do que as patentes das categorias anteriores.

Com 52% dos resultados, “Nova Formulação” foi a categoria com maior resultados encontrados, o que já era esperado, uma vez que a pesquisa foi realizada em termos de “fluido de perfuração”. As variações nos métodos de operação foram responsáveis por 25% das patentes pesquisadas.

V.3.2. Artigos técnico-científicos

V.3.2.1. Monitoramento de Artigos

Para monitoramento tecnológico através de artigos, a palavra chave utilizada no programa *SciFinder Scholar* foi “*xanthan gum in drilling fluid and drilling mud*”. A busca foi limitada para referências e resumos de periódicos, livros, relatórios técnicos, teses e dissertações, excetuando-se as patentes. Os resultados utilizados foram as 96 referências encontradas com os conceitos “*xanthan gum*” e “*drilling fluid*” associados entre si e os conceitos “*xanthan gum*” e “*drilling mud*” também associados um com o outro. Com as duplicatas removidas, 86 referências foram encontradas. Uma vez que o número de referências foi aceitável para a análise, o refino por ano não foi necessário.

V.3.2.2. Análise Macro

Com a análise Macro é possível ter um panorama geral da aplicação da goma xantana na indústria petrolífera, principalmente relacionado a fluido de perfuração. Os parâmetros utilizados foram país e ano.

A análise de artigos publicados por ano apresentado na Figura 38 mostrou um comportamento semelhante em relação ao obtido nas patentes. Os últimos anos foram marcados por maiores números de artigos publicados. De 2006 para 2009, a variação foi de 1 para 11 artigos publicados. Já em 2010, não houve variação perceptível em relação ao ano anterior, registrando 10 artigos. É importante observar que em 2011, apesar da pesquisa ter sido feita em março, 1 artigo já foi encontrado, confirmando que estão investindo em P&D relacionando goma xantana aplicada em fluido de perfuração.

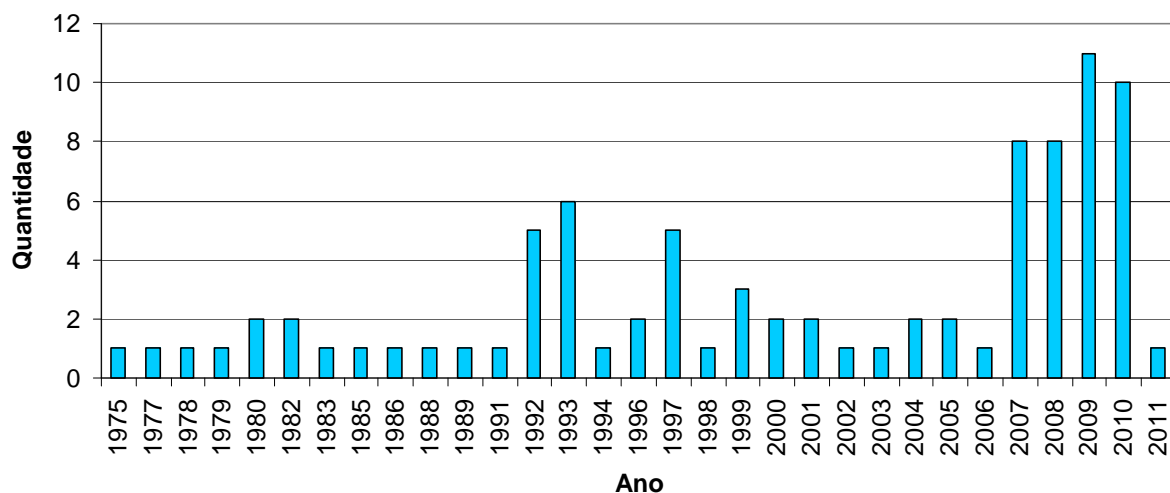


Figura 38- Distribuição de artigos publicados por ano para a goma xantana. Fonte: elaboração própria

No caso da goma xantana, os EUA se mantiveram como o principal país que investe no setor, com 21 artigos publicados. A China, que apresentava apenas 1 patente concedida no USPTO desde 1976, registrou 15 artigos publicados no mesmo período. Em seguida, o Brasil aparece com 8 artigos, mostrando que o país está desenvolvendo estudos nesse polímero para aplicá-los em fluidos de perfuração. A Figura 39 mostra todos os países encontrados na pesquisa com mais de um artigo publicado. É importante notar a presença de muitos países europeus nos resultados, o que não aconteceu no caso das patentes.

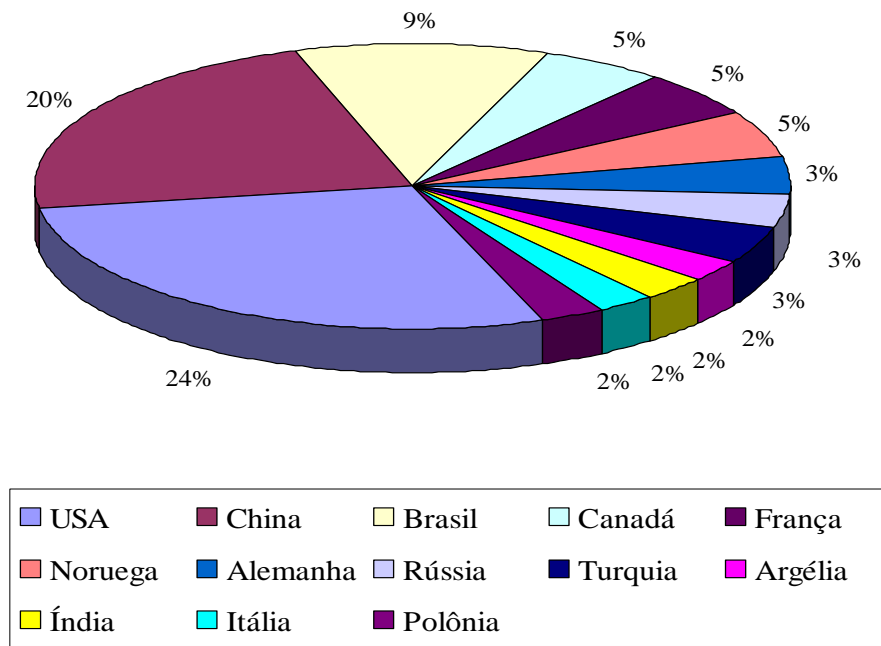


Figura 39- Distribuição de artigos publicados por país para a goma xantana. Fonte: elaboração própria

Os demais países encontrados na pesquisa, porém com apenas 1 artigo publicado, encontra-se na Tabela V.15.

Tabela V.15 – Países com um artigo publicado para a goma xantana

Arábia Saudita	Japão
Croácia	México
Holanda	República Tcheca
Hungria	Ucrânia
Inglaterra	Vietnã
Irã	

V.3.2.3. Análise Meso

Na análise Meso, foi possível obter uma relação de todas as instituições que publicaram artigos no período analisado. Dos artigos encontrados, 22 foram publicados por empresas/centros de tecnologia, enquanto 64 foram publicados por universidades. Nesse caso, o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras localizado no Brasil e o *Institut Francais du Petrole* publicaram 4 artigos cada. A Tabela V.16 lista todas as

instituições que publicaram mais de um artigo voltado para fluidos de perfuração associados a goma xantana desde 1975.

Tabela V.16 – Instituições com mais de um artigo publicado para a goma xantana

Instituição	Artigos
Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras	4
<i>Institut Francais du Petrole</i>	4
<i>China University of Petroleum</i>	3
<i>Middle East Technical University</i>	3
<i>University of Alberta</i>	3
<i>Xi'an Shiyou University</i>	3
<i>Colorado School of Mines</i>	2
<i>Inst Biol</i>	2
<i>RWE DEA A G Mineraloel Chemie</i>	2
<i>SINOPEC</i>	2
<i>Stimulation Research and Technology Team</i>	2
<i>Texas A & M University</i>	2
<i>The University of Oklahoma</i>	2
Universidade de Sao Paulo	2
UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro	2

Além das instituições, os principais periódicos utilizados para a publicação foram analisados. O periódico americano *Journal of Petroleum Science & Engineering* foi o que mais publicou artigos no período analisado, com 7 resultados. Por efeitos práticos, somente os periódicos com mais de um artigo publicado foram relacionados na Tabela V.17.

Tabela V.17 – Periódicos com mais de um artigo publicado para a goma xantana

Periódico	Artigos
<i>Journal of Petroleum Science & Engineering</i>	7
<i>Energy Sources</i>	4
<i>Shiyou Zuancai Gongyi</i>	4
<i>DGMK Tagungsbericht</i>	3
<i>Tianranqi Gongye</i>	3
<i>BHR Group Conference Series Publication</i>	2
<i>Energy & Fuels</i>	2
<i>Jingxi Yu Zhuanyong Huaxuepin</i>	2
<i>Oil & Gas Journal</i>	2
<i>Polymer Degradation and Stability</i>	2
<i>Revue de l'Institut Francais du Petrole</i>	2
<i>Rheologica Acta</i>	2
<i>SPE Drilling & Completion</i>	2

V.3.2.4. Análise Micro

Através da análise Micro, foi possível fazer uma análise mais minuciosa nos artigos encontrados e percebeu-se que, além de fluidos de perfuração, a goma xantana estava voltada para outros setores dentro da indústria petrolífera. Outras etapas de perfuração, como por exemplo, a completção do poço, foram citadas em 15 artigos. A recuperação de petróleo foi citada em 10 artigos, enquanto a recuperação de Gás Natural foi citada em 6 artigos. A Figura 40 relaciona todos os setores encontrados durante a análise dos artigos.

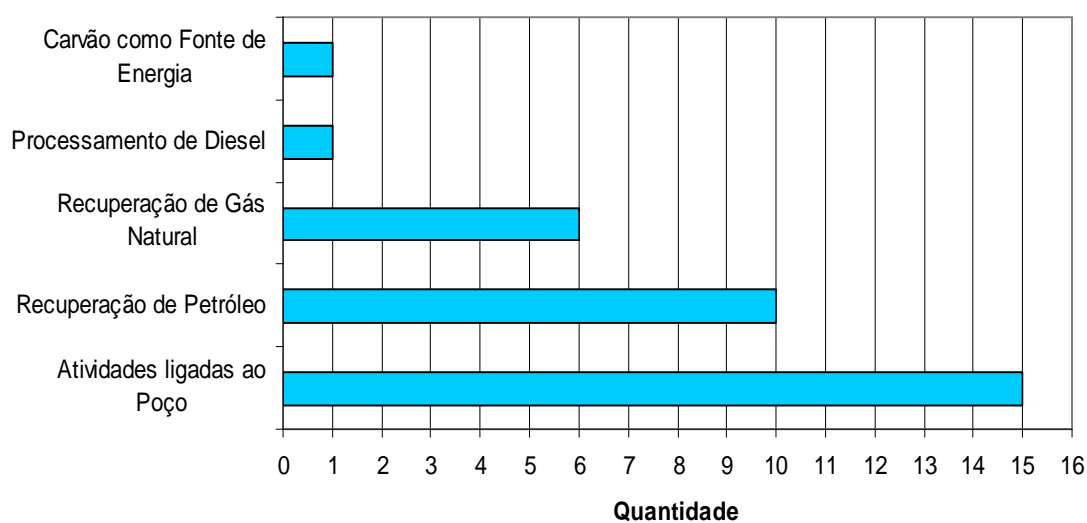


Figura 40- Distribuição de artigos publicados por setor para a goma xantana. Fonte: elaboração própria

VI. Conclusão

Durante a análise dos registros, foi possível perceber que a inovação nem sempre estava relacionada ao polímero pesquisado. Muitas vezes, a patente ou o artigo se referiam a inovações tecnológicas nas rotas de obtenção ou em novos métodos operacionais e citavam a necessidade da aplicação de um dos aditivos poliméricos no processo apresentado.

Para os três polímeros, os últimos dois anos registraram números significativos de patentes concedidas. A tendência é que mais investimentos sejam feitos em relação a fluidos de perfuração e conseqüentemente, em aditivos poliméricos, uma vez que desafios tecnológicos e geológicos surgirão com as diversas condições operacionais apresentadas pelos novos poços.

O resultado da análise mostrou os EUA como o principal país com patentes concedidas para os três polímeros. Pelo fato de os EUA serem a maior potência mundial, fica claro que os demais países depositaram suas patentes na base de dados americana, visando uma maior utilização de suas proteções.

A análise dos estados americanos revelou o Texas como o principal estado depositante de patentes nessa área de perfuração. Esse estado é o maior produtor de petróleo e gás natural dos EUA, possuindo as maiores reservas destes recursos naturais, o que explica a quantidade de investimentos nesse tipo de estudo.

As empresas foram as principais instituições que tiveram patentes concedidas no setor, ficando a frente de Pessoas Físicas e Universidades. Naturalmente, as empresas possuem maiores capitais e investem mais em P&D.

A análise Micro revelou para os três polímeros que as patentes estão relacionadas principalmente com a formulação de novos fluidos de perfuração. Em seguida, a variação do método de perfuração foi muito encontrada nos resultados.

Assim como nas patentes, a busca de artigos ocorreu com o termo “fluidos de perfuração”. Sendo assim, os resultados encontrados já estavam diretamente relacionados com o assunto do projeto. Observou-se que a maioria dos artigos era publicado por universidades, em vez de empresas privadas como no caso de patentes.

Para artigos, a CMC apresentou maiores registros de 1975 a 1984. Uma provável explicação para esse comportamento é pelo fato de a CMC ter sido o primeiro derivado da celulose usado em fluidos de perfuração. Para a goma guar, a análise temporal

apresentou caráter bastante oscilatório. Ultimamente, a quantidade de artigos está muito baixa, contradizendo com a importância dos fluidos de perfuração na atualidade. A goma xantana, pelo contrário, apresentou muitos artigos publicados na área nos últimos quatro anos, mostrando a preferência desse polímero em relação aos outros analisados, tendo em vista suas vantagens. Em relação à CMC, o fato de a goma xantana ser um biopolímero, a torna mais vantajosa, uma vez que a CMC é um aditivo semi-sintético. Já a goma guar é limitada para poços rasos, devido a sua degradação em altas temperaturas.

Nos artigos, a China apareceu com muitas publicações no período analisado, ficando a frente dos EUA na análise da CMC e da goma guar. Além disso, a Rússia foi o país com maior número de artigos publicados relacionados a CMC aplicados em fluidos de perfuração.

Na análise Micro, os artigos encontrados mostraram que, além de fluido de perfuração, os polímeros estão relacionados com as etapas em geral da perfuração, como por exemplo, a limpeza, completação e estimulação do poço.

Ao comparar os resultados encontrados para patentes e artigos, nota-se que a maioria dos artigos foi publicada por universidades, enquanto as patentes foram depositadas, em sua maioria, por empresas privadas.

No caso do Brasil, nenhuma patente foi encontrada para os três polímeros em fluidos de perfuração. Já para artigos, 6 registros relacionando CMC com fluidos de perfuração foram encontrados para o Brasil, sendo 3 da Universidade Federal de Campina Grande, na Paraíba. Para a goma xantana, 8 artigos foram encontrados na área, sendo 4 do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras, 2 da USP – Universidade de São Paulo e 2 da UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A utilização do estudo de patentes e artigos mostrou que é possível medir o grau de desenvolvimento da área analisada. Essa análise acompanha o progresso de regiões em determinado setor ao longo do tempo. Na área de aplicação de polímeros em fluidos de perfuração, foi perceptível que os investimentos em P&D tanto por parte de empresas quanto por parte de universidades e centros de estudo está abaixo do que o esperado para um momento atual de descobertas de poços de petróleo.

A tendência é que esses investimentos e estudos aumentem com o tempo, já que novas condições operacionais e preocupações ambientais exigirão novas formulações de fluidos, novos métodos operacionais e novas rotas químicas. Nesse caso, os aditivos,

inclusive os poliméricos, através de suas diversas funções e características, terão papéis fundamentais para atender tais necessidades, principalmente, quando se trata de biopolímeros, que são ambientalmente corretos.

VII. Sugestões para trabalhos futuros

Em um monitoramento tecnológico não há limite para pesquisa. Quanto maior a quantidade de informações colhidas, maior será a abrangência da análise. Portanto, a análise mais detalhada é sugerida para estudar o envolvimento da carboximetilcelulose, goma guar e goma xantana. Para isso novas bases de dados também podem ser utilizadas. Para patentes, por exemplo, softwares, como o Matheo Analyser (www.matheo-software.com) são alternativas de pesquisa assim como o Espacenet (www.epo.org/searching/free/espacenet.html) e o INPI (www.inpi.gov.br/) podem ser boas ferramentas para encontrar patentes européias e brasileiras, respectivamente.

Já para artigos, a sugestão é utilizar a base de dados *Science Direct* (www.sciencedirect.com), que é atualizada semanalmente.

Outra sugestão interessante para trabalhos futuros seria a pesquisa de diferentes polímeros aplicados em fluidos de perfuração. Com isso, seria possível monitorar outras substâncias poliméricas e avaliar sua importância na área de perfuração.

Além disso, através dos resultados, observou-se que os polímeros estão fortemente ligados com a indústria alimentícia, portanto a análise destes componentes nessa área também seria um interessante monitoramento tecnológico como fruto de um projeto final.

VIII. Referências Bibliográficas

ALEMIDA, P. M. M.. C., MAGALHÃES, V. H. S. Polímeros, UFP, Faculdade de Ciências e Tecnologia. Porto, 2004.

ALMEIDA, R. D. F., SILVA, W. G. A. L. Avaliação de Fluidos de Perfuração de Base aquosa contendo policicóis modificados, Dissertação (Projeto Final de Curso) - Engenharia de Petróleo da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, p.62, 2010.

ARAÚJO, D. G. e NASCIMENTO, C. R. Propriedades Reológicas da Polpa de Bauxita – II. Avaliação do rotor tipo vane. XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2008.

BECASSI, ALINE A., JANUZZI, C.A.S.C., Estratégia de Gestão e Inovação Tecnológica na Indústria Paulista do Setor Têxtil, Artigo Técnico - Outubro de 2008.

BORGES, C. D. Estudo das condições operacionais na produção de xantana por *X. arboricola* pv *pruni* para aplicação em fluido de perfuração de poços de petróleo, Dissertação (Doutorado) - Universidade Federal de Pelotas, Rio Grande do Sul, p. 119, 2007.

BORSCHIVER, S., ALMEIDA, L.F.M., ROITMAN, T., Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº. 3, p. 256-261, 2008.

CASTELLI, A. V.(1994). Well Drilling Materials .In: Industrial Mineral and Rocks - 6th Edition , p. 1113-1118, Editor Donald C. Carr, 1994.

CAVALCANTI, F. S. S. Estudo do Potencial Explorador da Sacarose como Matéria-Prima na Geração de Produtos Químicos de alto valor Agregado com Estudo de Caso nos Ésteres de Sacarose, Dissertação (Mestrado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 196, 2011.

CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C. M. de; FEITOSA, J. P. A. (2009) Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico” - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade de Fortaleza – CE Brasil

Darley, H. C.. GRAY. G. R, (1988). Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Fifth Edition, 634p, Gulf Publishing Company, Houston-USA, 1988, p. 568-575.

FERNANDES, F. R. C. Os Minerais Industriais: conceituação, importância e inserção na economia. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas, 188p, 1997.

GRAY, G. R. Darley, H. C. H.(1981). Composition and Property of Oil Well Driling Fluids, Fourth Edition 1981, 630p, Gulf Publishing Company, Book Division.

GUIMARÃES, I. B. e ROSSI, L. F. S. (2008). Estudo dos Constituintes dos Fluidos de Perfuração: Proposta de uma Formulação Otimizada e Ambientalmente Correta. In. XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - VI congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, Anais. Recife-PE.

KROSCWITZ, J. Enciclopédia de los polímeros e inginiiería. John Willey & Sons, Nova York, Volume 17, 1985.

LUVIEMO, M. M. e SCAMPARINI, A. R. P(2009). goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. In. Estudos tecnológicos - Vol. 5, nº 1, p. 50-67

LUZ, A. B. e BALTAR, C. A. M. (2003). A Função dos Minerais Industriais Componentes da Lama de Perfuração de Poços In: Insumos Minerais para a Perfuração de Poços de Petróleo, Editores C.A.M. Baltar e A..B. da Luz, UFPE/CETEM, 2003, p. 12-19.

OLIVEIRA, A. F. de, CRISTIANO C. M. Z., ANDREANI, L., PORTO, L. C. e SOLDI, V (2006). Estudos Cinéticos de degradação Térmica de Blendas formadas por carboximetilcelulose / goma guar ou Hidroxipropilmetilcelulose. 17º CBECIMat – In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, p. 8191-8200

PEIXOTO, A. M.; SOUZA, J. S. I.; TOLEDO, F. F. de. Enciclopédia Agrícola Brasileira – Vol. 3, Editora da Universidade de São Paulo, 2000, p. 393-394.

RITTERSHAUSSEN, J.H.; FIGUEIREDO, J.A. Acompanhamento das ações identificadas no E&P-20 para alcance das metas especificadas para conteúdo local nas atividades de exploração, perfuração, completação e sistemas submarinos., Brasil; PROMINP, 2006.

ROCHA, W. Química 2000, Editora Científica Nacional, Brasil, 2ª Edição, 1999.

RUSSEL, J. Química Geral, MacGraw Hill, São Paulo, 1981.

SCHAFFEL, S.B. A Questão Ambiental na Etapa de Perfuração de Poços Marítimos de Óleo e Gás no Brasil, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, p.126 2002.

SPINELLI, L. S. Avaliação da Compatibilidade Química de Aditivos Poliméricos usados na Indústria de Petróleo, Dissertação (Doutorado) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, p.163, 2005.

THOMAS, J. E. Organizador, Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2001, p. 80-87.

TOURINHO, D. W; NOVAES, A. M. de A; ROCHA, L. B. S. da, Avaliação da demanda de insumos utilizados em fluidos de perfuração para poços da região do pré-sal até 2020, Dissertação (Projeto Final de Curso)m Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

www.bdep.gov.br/?lng=br, acessado dia 29 de Março de 2011 às 17h13min.

www.bdep.gov.br/?id=322, acessado dia 29 de Março de 2011 às 19h39min.

www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300009, acessado dia 19 de Março de 2011 às 11h24min.

www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/polimeros/polimeros-1.php, acessado dia 12 de Março de 2011 às 9h10min.

aliceweb.desenvolvimento.gov.br/, acessado dia 31 de Março às 19h30min

pt.wikipedia.org/wiki/Pol%C3%ADmero#Nomenclatura, acessado dia 10 de Março de 2011 às 17h13min.

www.algossobre.com.br/quimica/polimeros.html, acessado dia 15 de Março de 2011 às 9h55min.

polimeros.no.sapo.pt/tipos.htm, acessado dia 8 de Março de 2011 às 11h15min.

www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polimeros.html, acessado dia 1 de Abril de 2011 às 21h50min.

pt.wikipedia.org/wiki/Polimeriza%C3%A7%C3%A3o, acessado dia 21 de Março de 2011 às 18h43min.

www.gorni.eng.br/intropol.html, acessado dia 4 de fevereiro de 2011 às 15h10min.

veja.abril.com.br/idade/exclusivo/perguntas_respostas/pre-sal/index.shtml, acessado dia 16 de Março de 2011 às 22h13min.

www.planetseed.com/pt-br/node/15939, acessado dia 9 de Março de 2011 às 12h10min.

www1.folha.uol.com.br/mercado/852710-campo-lula-tera-mais-4-pocos-perfurados.shtml, acessado dia 19 de Março de 2011 às 13h00min.

www.anp.gov.br/?pg=46176&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1301839230138, acessado dia 2 de Abril de 2011 às 17h30min.

www1.folha.uol.com.br/mercado/865406-producao-de-petroleo-da-petrobras-no-pais-bate-recorde-em-2010.shtml, acessado dia 4 de Abril de 2011 às 22h07min.

www.planetseed.com/pt-br/node/15938 acessado no carnaval, acessado dia 10 de Março de 2011 às 17h13min.

pt.scribd.com/doc/39836362/Perfuracao-Fluido-de-Perfuracao-Prof-Ana-Catarina, acessado dia 31 de Março de 2011 às 13h50min.

www.anp.gov.br/?pg=46652&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1302471041436, acessado dia 8 de Abril de 2011 às 11h22min.

www.cmcsanhui.com/about_cmc.html, acessado dia 27 de Março de 2011 às 19h53min.

www.cmcsanhui.com/products_drilling.html, acessado dia 27 de Março de 2011 às 20h30min.

www.uspto.gov/

www.eq.ufrj.br