



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO DE ENGENHARIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PAMELLA DOMINGOS PAULINO

**DESENVOLVIMENTO DE GEL POLIMÉRICO À BASE DE GLICERINA PARA
FRATURAMENTO HIDRÁULICO**

MOSSORÓ

2022

PAMELLA DOMINGOS PAULINO

**DESENVOLVIMENTO DE GEL POLIMÉRICO À BASE DE GLICERINA PARA
FRATURAMENTO HIDRÁULICO**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª Keila Regina Santana Fagundes.

Co-orientador: Prof^ª Dr. Fabio Pereira Fagundes.

MOSSORÓ

2022

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Bibliotecas
da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

PPAUL PAULINO, PAMELLA DOMINGOS.
INO DESENVOLVIMENTO DE GEL POLIMÉRICO À BASE DE
328d GLICERINA PARA FRATURAMENTO HIDRÁULICO / PAMELLA
DOMINGOS PAULINO. - 2022.
43 f. : il.

Orientadora: KEILA REGINA SANTANA FAGUNDES.
Coorientadora: Fabio Pereira FAGUNDES.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
Química, 2022.

1. fraturamento hidráulico. 2. gel de
fraturamento. 3. glicerina. 4. viscosidade. 5.
quebra do gel. I. SANTANA FAGUNDES, KEILA REGINA
, orient. II. FAGUNDES, Fabio Pereira , co-
orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

Setor de Informação e Referência

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

PAMELLA DOMINGOS PAULINO

**DESENVOLVIMENTO DE GEL POLIMÉRICO À BASE DE GLICERINA PARA
FRATURAMENTO HIDRÁULICO**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Defendida em: 17/ 06 / 2022.

BANCA EXAMINADORA

Keila Regina Santana Fagundes, Prof. Dr^a. (UFERSA)
Presidente

Fabio Pereira Fagundes, Prof. Dr. (UFERSA)
Primeiro Membro

Geraldine Angélica Silva da Nóbrega, Prof. Dr^a (UFERSA)
Segundo Membro

Dedico aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

À Deus;

Aos meus orientadores, a professora Dr^a Keila Regina Santana Fagundes e o professor Dr. Fábio Pereira Fagundes pela atenção, dedicação e aprendizado sobre esse tema tão amplo.

Agradeço a professora Dr^a Geraldine Angélica Silva da Nóbrega pelos ensinamentos, apoio e orientação durante todo o curso.

À UFERSA, por me fornecer suporte acadêmico, possibilitando crescimento profissional e pessoal, em especial aos técnicos e professores que fazem a Engenharia Química e a Engenharia de Petróleo.

À **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP**, à **Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP**, ao **Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação - MCTI** por meio do **Programa de Recursos Humanos da ANP** para o setor de Petróleo e Gás - **PRH-ANP/MCTI 55.1**, por todo o incentivo à minha formação na Engenharia Química, pelo apoio financeiro e todo suporte no desenvolvimento deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente ajudaram a realizar este trabalho.

“Engenheiros químicos não são pessoas comedidas, gostam de altas temperaturas e pressões elevadas.”

RESUMO

Ao longo do tempo, a produção de petróleo em um determinado reservatório tende a diminuir, seja pela queda de pressão, mudanças físico-química da viscosidade e densidade ou até mesmo redução de volume de fluido no reservatório por conta da exploração excessiva, o que dificulta o escoamento do reservatório até o poço. O fraturamento hidráulico é usado para estimular a produção de gás e de petróleo, criando uma fratura na formação reservatório com um fluido de alta viscosidade, que ao ser injetado destina-se a ser distribuído uniformemente entre os aglomerados da perfuração de modo que a estimulação do reservatório seja o mais uniforme quanto possível. A temperatura e a pressão do reservatório têm um efeito significativo sobre as propriedades reológicas dos fluidos e, por conseguinte, pode influenciar fortemente a estabilidade dos géis poliméricos comumente usados nas operações. Em paralelo, constitui um desafio-chave encontrar novas formulações com menor custo e capazes promover uma redução no dano à formação. Nesse contexto, o objetivo principal desse trabalho consiste em formular um novo fluido de fraturamento biodegradável capaz de promover a abertura da fratura de forma a reduzir o dano à formação causado pelos polímeros utilizados no mercado.

Palavras-chave: fraturamento hidráulico; gel de fraturamento; glicerina; viscosidade; quebra do gel; velocidade de sedimentação.

ABSTRACT

Over time, oil production in a given reservoir tends to decrease, either due to pressure drop, physicochemical changes in viscosity and density or even reduction in the volume of fluid in the reservoir due to overexploitation, which makes it difficult flow from the reservoir to the well. Hydraulic fracturing is used to stimulate the production of gas and oil, creating a fracture in the reservoir formation with a fluid of high viscosity, which, when injected, is intended to be distributed evenly among the agglomerates of the drilling so that the stimulation of the reservoir is as uniform as possible. Reservoir temperature and pressure have a significant effect on the rheological properties of fluids and therefore can strongly influence the stability of polymeric gels commonly used in operations. In parallel, it is a key challenge to find new formulations with lower cost and capable of promoting a reduction in damage to the formation. In this context, the main objective of this work is to formulate a new biodegradable fracturing fluid capable of promoting the opening of the fracture in order to reduce the damage to the formation caused by the polymers used in the market.

Keywords: hydraulic fracturing; fracturing gel; glycerin; viscosity; gel breakage; sedimentation rate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Mecanismo de faturamento hidráulico	19
Figura 2	– Pressão e tempo durante a operação de fraturamento	20
Figura 3	– Influência do propante no comportamento das fendas	22
Figura 4	– Variação da viscosidade na geometria da fratura e posicionamento do propante.....	23
Figura 5	– Fórmula estrutural da Goma-Guar	25
Figura 6	– Reticulação da Goma-Guar com íons borato	26
Figura 7	– Fórmula estrutural da glicerina	26
Figura 8	– Reação de transesterificação para produção do biodiesel	27
Figura 9	– Diagrama de Pareto - Viscosidade aparente	32
Figura 10	– Superfície de Resposta - Viscosidade aparente	33
Figura 11	– Viscosidade aparente versus concentração de glicerina 1 lb/bbl de GG(I), 2 lb/bbl de GG (II) e 3 lb/bbl de GG (III).	34
Figura 12	– Diagrama de Pareto- Turbidez	36
Figura 13	– Turbidez versus concentração de glicerina 1 lb/bbl de GG (I), 2 lb/bbl de GG (II) e 3 lb/bbl de GG(III).....	36
Figura 14	– Diagrama de Pareto- Tempo de sedimentação do propante	37
Figura 15	– Velocidade de sedimentação do propante versus concentração de glicerina	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Aditivos usados nos fluidos de fraturamento	24
Tabela 2	–	Formulação do hidrogel	28
Tabela 3	–	Equipamentos utilizados no estudo	29
Tabela 4	–	Intervalo de análise dos parâmetros avaliados	31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVO	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	Fraturamento hidráulico	18
3.1.1	Mecanismo de fratura	20
3.2	Fluido de fraturamento.....	21
3.2.1	Aditivos.....	23
3.2.1.1	Goma-Guar	23
3.2.2	Agente de sustentação	25
3.3	Glicerina	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	Materiais.....	28
4.2	Equipamentos	28
4.3	Preparo dos géis reticulados	29
4.4	Processo de quebra dos géis reticulados	29
4.5	Determinação do grau de turbidez das amostras	30
4.6	Determinação da viscosidade aparente dos géis pós-quebra	30
4.7	Determinação do tempo de sedimentação do propane	30
4.8	Parâmetros analisados	31

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Comportamento reológico pós-quebra dos géis	31
5.2	Avaliação da turbidez	35
5.3	Tempo de sedimentação do propante	37
6	Conclusões	38

1 INTRODUÇÃO

Ao longo do tempo, a produção de petróleo em um determinado reservatório tende a diminuir, seja pela queda de pressão, mudanças físico-químicas da viscosidade e densidade ou até mesmo redução de volume de fluido no reservatório por conta da exploração excessiva. Estas mudanças diminuem e dificultam o escoamento do reservatório até o poço, então, a partir destes problemas é que surge a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que permitam melhorar a extração desse recurso (SANTOS, 2010).

O fraturamento hidráulico é usado para estimular a produção de gás e de petróleo, criando uma fratura na formação reservatório com um fluido de alta viscosidade, podendo ser este fluido um gel linear ou reticulado, com a capacidade de manter a fenda aberta com partículas sólidas incrustadas (agente propante). Segundo Bunger (2015), o fluido que é injetado destina-se a ser distribuído uniformemente entre os aglomerados da perfuração de modo que a estimulação do reservatório seja o mais uniforme quanto possível. Os agentes propantes são usados para manter aberta a fratura e, conseqüentemente, proporcionar um caminho condutor do reservatório para a fratura e poço.

A eficácia do propante é avaliada pela magnitude da condutividade da fratura aberta. Com relação ao tamanho destas partículas sólidas a serem utilizadas, dependerá do nível de tensão de compactação das rochas, condutividade desejada da fratura e o transporte cinético do propante, onde a composição do gel de fraturamento representa um fator primordial para o sucesso da operação (Ribeiro et. al., 2014).

Pesquisadores apontam que apenas 30-45% de fluido de fraturamento à base de polímeros pode ser devolvido durante o fluxo de retorno, dificultando o processo. Outra desvantagem seria os resíduos insolúveis que junto com o “pacote do propante” podem obstruir os poros. Muito embora, recentemente, géis de fraturamento à base de polímeros “livres” (gel linear) têm demonstrado redução aos danos à formação e a condutividade da fratura durante e após o tratamento do fraturamento hidráulico.

Além disso, a temperatura e a pressão do reservatório têm um efeito significativo sobre as propriedades reológicas dos fluidos e, por conseguinte, podem influenciar fortemente

a estabilidade dos géis poliméricos. Em paralelo, constitui um desafio-chave encontrar novas formulações com menor custo e capazes promover uma redução no dano à formação.

As soluções poliméricas são extensivamente utilizadas na preparação de géis de fraturamento hidráulico. Esses hidrogéis apresentam elevada viscosidade em baixas concentrações de polímero, devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (Goel et al., 2002). Além de possuir essa elevada viscosidade, para garantir uma boa capacidade de suspensão e transporte do agente propante ao longo da fratura durante o processo de injeção, o fluido de fraturamento deve possuir a característica de ser facilmente quebrado no fim da operação, para que os seus resíduos não venham a tamponar os poros recém-criados, mantendo assim uma elevada condutividade da fratura durante a fase de produção (BARATI et al., 2009). No entanto, o uso de fluidos poliméricos resulta em uma quantidade de resíduos que permanece na fratura após o tratamento.

Na maioria dos casos, esse resíduo reduz a condutividade em até 50%. Por essa razão, torna-se fundamental encontrar novas estratégias e novas formulações de fluidos de fraturamento. Em contrapartida, a produção de glicerol pela transesterificação de gorduras e óleos na indústria de biodiesel tornou-se uma das principais fontes de produção de glicerol. Estima-se que até 2030 os biocombustíveis irão substituir entre 4% e 7% do consumo global total de combustíveis fósseis.

A demanda de biodiesel no Brasil se justifica em dois fatores: (i) crescimento da demanda por diesel; e, (ii) estabelecimento do nível legal obrigatório (10%) para a mistura com diesel. Por essa razão, a geração desse coproduto pode representar uma alternativa promissora na formulação de novos fluidos de fraturamento, em virtude de suas características físico-químicas e o caráter biodegradável.

Nesse contexto, o objetivo principal desse trabalho consiste em formular um novo fluido de fraturamento à base de glicerina capaz de promover a abertura da fratura de forma a reduzir o dano à formação causado pelos polímeros utilizados no mercado.

2. OBJETIVO

Avaliar o potencial de aplicação de géis de fraturamento hidráulico à base de glicerina, capaz de promover a abertura da fratura de forma a reduzir os danos à formação, causados pelos polímeros utilizados no mercado. Considerando os parâmetros de viscosidade aparente; tempo de sedimentação das partículas do propante; processo de quebra dos géis de fraturamento à base de glicerina.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

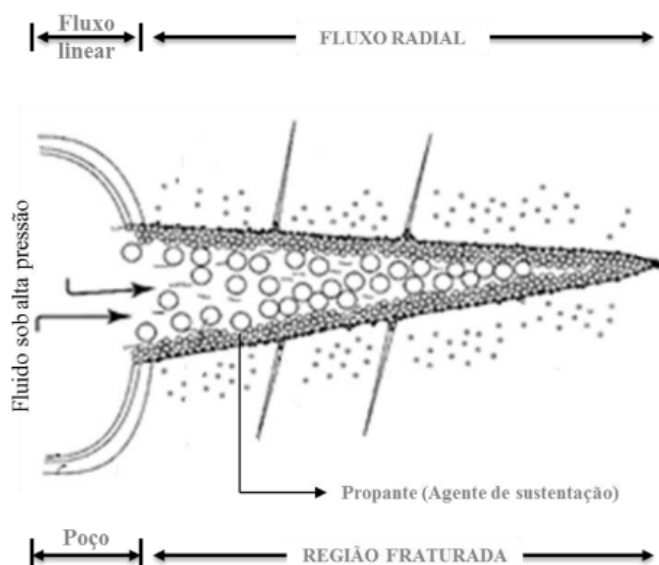
3.1. Fraturamento hidráulico

O fraturamento hidráulico é uma operação que visa estimular a produção de poços que contenham petróleo e gás natural. É uma técnica que visa aumentar a permeabilidade da formação rochosa, através da criação de caminhos altamente condutores gerados pela injeção de um fluido pressurizado. É uma das mais eficazes técnicas empregadas para a elevação do fluxo dos fluidos do reservatório para o poço, provocando, assim, um aumento da produção do petróleo e gás (Goel et al., 2002; Sousa et al., 2014).

Denomina-se estimulação de uma rocha-reservatório, qualquer operação ou intervenção realizada em uma jazida portadora de hidrocarboneto, de forma a aumentar sua produtividade, seja estabelecendo canais de alta condutividade para o escoamento de fluidos entre o reservatório e o poço, seja aumentando a permeabilidade original da rocha (Fernandes, 1991). Um dos objetivos desta técnica é o aumento da produtividade do poço, deixando-o economicamente viável (ADACHI, 2007). A Figura 1 mostra ilustrativamente um processo de faturamento hidráulico.

Durante a injeção do fluido no poço são acrescentados agentes de sustentação para manter a fratura aberta, criando assim uma permeabilidade artificial. Esses agentes de sustentação são materiais que impedem o fechamento das fraturas, quando a injeção do fluido de fraturamento é interrompida, após o tratamento de fraturamento hidráulico. Esse processo é usado em campos novos ou em campos que já atingiram seu pico de produção (Campos maduros), ou que possuam baixa permeabilidade (baixo fator de recuperação) (SOUSA et al., 2014).

Figura 1: Mecanismo de fraturamento hidráulico.



Fonte: Adaptado de Boney e colaboradores (2014)

A operação de fraturamento hidráulico é uma operação de estimulação que consiste na injeção de um fluido na rocha, dita reservatória, aplicado sob alta pressão onde exerce nesta mesma rocha uma tensão maior do que a soma de sua resistência à tração. Inicia neste momento a falha na rocha (Elbel 2000).

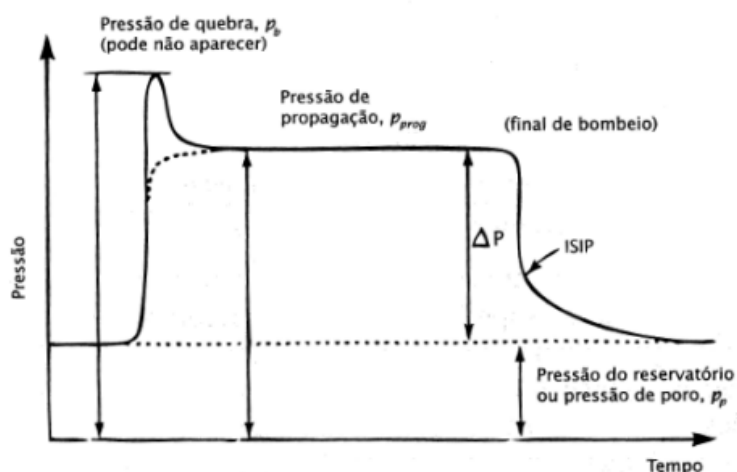
Areia, areias tratadas com resina, propantes cerâmicos, esferas de vidro, são alguns dos materiais que podem ser usados no fraturamento. Sendo que o principal objetivo da escolha de um determinado propante refere-se ao equilíbrio entre o fornecimento de uma condutividade desejada à fratura e à capacidade de suportar os diferentes tipos de tensões a qual ficará sujeito (REINICKE et al, 2010). O controle do fluxo de propante representa um grande desafio para a indústria de petróleo, pois pode causar graves problemas operacionais e de segurança, relacionados com o desgaste dos equipamentos de produção, problemas econômicos associados a custo de limpeza, paralisação das operações e intervenção no tratamento da fratura, problemas ambientais relacionados com a disposição de sólidos impregnados por hidrocarbonetos (CACHAY, 2004).

Segundo SANTANNA (2003), o fluido de fraturamento exerce papel importante é ele o responsável em formar um reboco nas paredes da estrutura fissurada bem como exercer pressão sobre elas.

3.1.1. Mecanismo de fratura

A operação de fraturamento hidráulico tem como característica intervalos de variação de pressão como descrito na figura 2. O fraturamento se inicia com um grande pico de pressão denominada de pressão da quebra da formação (P_b), após a ruptura da fratura é necessário uma pressão menor que a inicial para que ocorra a propagação hidráulica (P_{prog}) conforme o fluido de fraturamento é bombeado, simultaneamente parte é desse fluido é perdido para a formação através da filtração.

Figura 2. Pressão e tempo durante a operação de fraturamento.



Fonte: Yew, 2008.

A interrupção do bombeio acontece quando é observado a medida da pressão instantânea de fechamento (ISIP – Instantaneous Shut In Pressure). Depois de atingir a ISIP, a pressão tende com o tempo a se distribuir e igualar à pressão do reservatório (P_p).

Após o fim do bombeio, o poço é fechado para que a pressão exercida durante a fratura seja absorvida pela formação, iniciando a infiltração de parte do fluido de fraturamento para a formação e a acomodação do propante na fratura gerada. Posteriormente a pressão no interior da formação é estabilizada e se inicia a etapa de limpeza da formação, onde o fluido

injetado e infiltrado seja quebrado e retirado para que o poço retorne sua produção. Após a limpeza da formação a operação de fraturamento hidráulico é concluída.

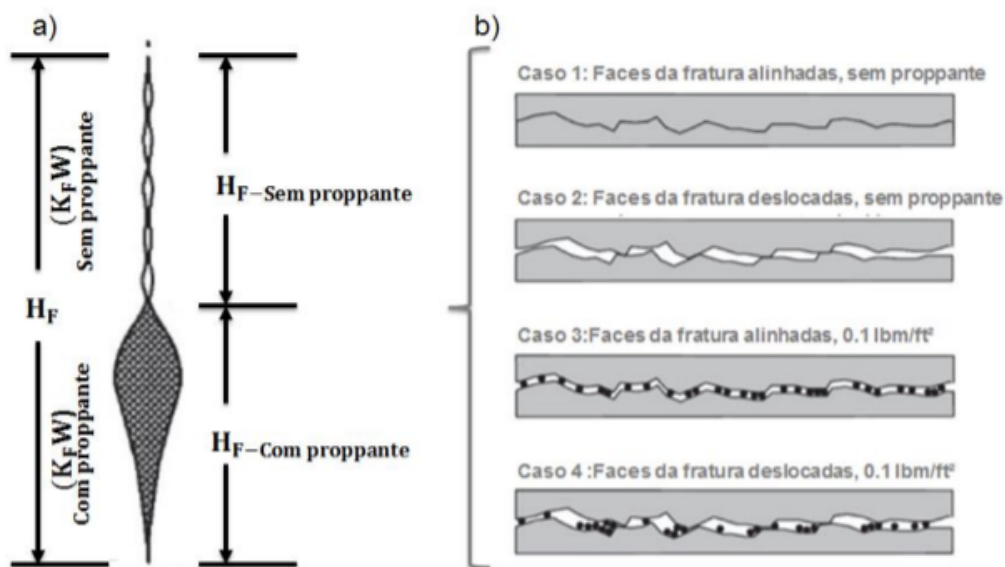
3.2. Fluido de fraturamento

O fluido de fraturamento ideal deve formar reboco nas faces da fratura para diminuir sua perda e simultaneamente minimizar o dano ao “pacote” do agente de sustentação e faces da fratura da formação (Neta, 2003). A fratura é criada pela redistribuição de tensões causada pela pressurização do poço, que provoca o surgimento de esforços na parede do poço superiores à resistência à tração da rocha. Já a geometria das fissuras, está relacionada com as propriedades mecânicas da rocha e o campo de tensão entre a zona fraturada e adjacências (Fernandes, 1991).

A baixa viscosidade do fluido e concentrações de propante causam geometrias de fratura complexas devido à penetração mais profunda de fluidos de fraturamento em micro e nanofraturas. Além disso, a sedimentação do propante devido à fluidização e deposição em monocamadas de aderência entre faces de fratura alinhadas ou deslocadas podem aumentar esta complexidade. Em um estudo de caso relatado, redes de fraturas significativamente maiores e mais complexas foram observadas utilizando fluidos de fraturamento de água em comparação com fluidos reticulados para o mesmo poço, conforme pode ser visualizado na Figura 3.

Na Figura 3, são apresentadas duas geometrias (“a” e “b”) referentes a quatro casos distintos (1, 2, 3 e 4) na mesma região de fratura com o objetivo de mostrar as possibilidades de deposição do aderente. Importante observar (Caso 3) que quanto maior for o alinhamento do propante, maior será a magnitude da exploração. E nos casos onde não há o propante (casos 1 e 2), são mostradas, respectivamente, fraturas alinhadas e deslocadas, constatando uma menor condutividade hidráulica da fenda nestes casos.

Figura 03 - Influência do propante no comportamento das fendas.



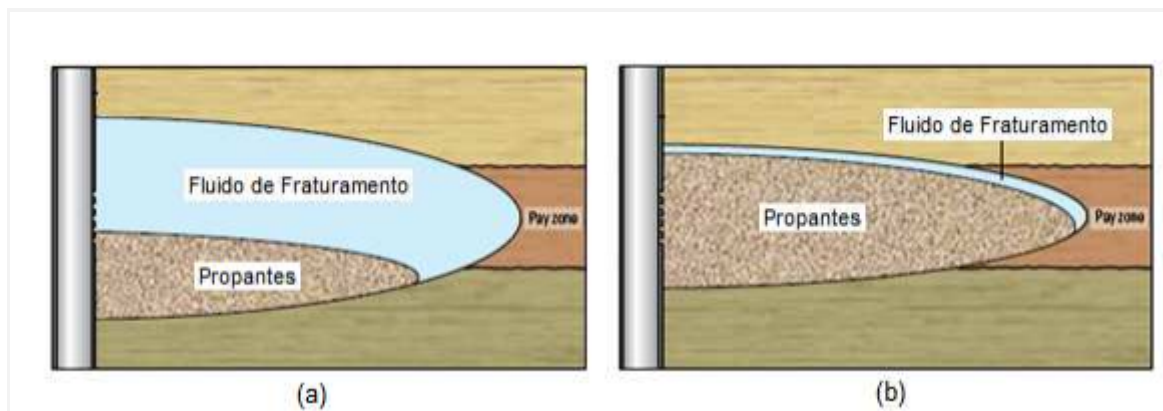
Fonte: Figura adaptada de Barati & Liang, 2014

O fluido de fraturamento deve apresentar alta viscosidade, o suficiente para carrear o agente de sustentação durante o bombeio e nas fissuras geradas durante a operação. Segundo Tavares (2010), a viscosidade do fluido possui influência direta na geometria da fratura, quanto maior a viscosidade do fluido maior será a largura da fratura. Caso a viscosidade seja extremamente elevada a fratura pode exceder a zona produtora de interesse (pay zone). Deve-se também ser considerado a potência de bombeio, densidade e atrito de escoamento.

Podemos observar na Figura 4 a geometria da fratura e o comportamento de um fluido com viscosidade excessiva (a) e moderada (b).

Segundo CASTRO (2003), o fluido bombeado, contém uma elevada concentração de sólidos. Ao término da operação, quando deixa de existir a diferença de pressão que deu origem a fratura, são estes sólidos que devem suportar as paredes da fratura, mantendo aberto um canal de alta permeabilidade por onde o óleo ou o gás que se encontram na formação deverá passar. Os materiais usados como agentes de sustentação em operações de fraturamento para estimular a produção de poços de petróleo, devem exibir propriedades que garantam a estabilidade da fratura e ao mesmo tempo, assegurem o escoamento do fluido da formação pelo material de sustentação (BARRETO, 2010).

Figura 4. Variação da viscosidade na geometria da fratura e posicionamento do propante.



Fonte: TAVARES apoud Schlumberger, 2010.

3.2.1. Aditivos

Segundo Meiners et al. (2013), as propriedades que os aditivos devem conferir ao fluido de fraturamento são sustentação e transporte do propante; impedimento do inchamento de argila e proliferação bacteriana; redução de atrito do fluido, prevenção da ação corrosiva e precipitação de insolúveis. Para Poli (2014), os aditivos são incorporados ao fluido de fraturamento de acordo com propriedades do reservatório, os mais usuais são apresentados na Tabela 1.

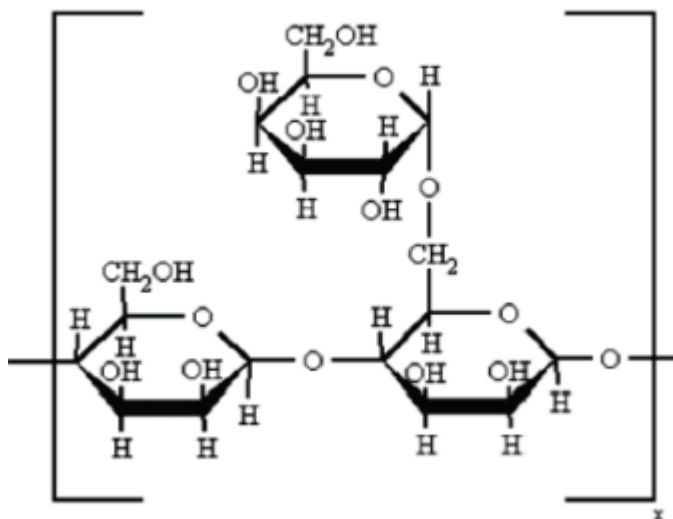
3.2.1.1 Goma-Guar

A Goma-Guar (GG) é um polissacarídeo natural extraído de sementes da espécie *Cyamopsis tetragonolobus*, largamente utilizado como agente viscosificante para soluções aquosas (Risica et al., 2010). Na indústria do petróleo possui grande importância na fabricação de géis de fraturamento hidráulico, sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 5. Esse polissacarídeo em solução aquosa e na presença de um agente reticulante, como o íon borato, formando ligações cruzadas transformando-se em um gel (Liu et al., 2010).

Tabela 1. Aditivos usados no fluido de fraturamento.

Aditivo	Função
Agente de sustentação (propante)	Mantém as fraturas abertas e cria um caminho de alta condutividade para o poço
Inibidores de Incrustações	Previne a deposição de precipitados pouco solúveis
Bactericidas	Previne o crescimento bacteriano
Sequestradores de ferro	Previne a precipitação de óxidos de ferro
Agentes gelificantes	Garante o transporte do agente de sustentação com o aumento da viscosidade
Estabilizadores de Temperatura	Previne a decomposição do gel a altas temperaturas
Quebradores de gel	Reduz a viscosidade com a deposição do propante
Inibidores de corrosão	Protege equipamentos contra a corrosão melhora solubilidade dos aditivos
Solventes	Melhora a solubilidade dos aditivos
Reguladores de pH	Controle de ph do fluido de fraturamento
<i>Crosslinkers</i>	Eleva a viscosidade do fluido a elevadas temperaturas
Redutores de fricção	Reduz a perda de carga
Ácidos	Limpa as seções do poço dissolvendo minerais solúveis no ácido
Espumas	Auxilia o transporte de propante
Sequestrantes de h ₂ S	Protege os equipamentos contra corrosão pelo h ₂ s
Surfactantes	Reduz a tensão superficial
Estabilizadores de Argila	Reduz o inchaço e migração de minerais argilosos

Fonte: MEINERS et. al., 2013.

Figura 5: Fórmula estrutural Goma-Guar

Fonte: DAS apoud PIKE, 2014.

3.2.2. Agentes de Sustentação

Agentes de sustentação ou propantes são materiais que impedem o fechamento da fratura quando a operação de fraturamento cessa e criam um caminho e maior condutividade para o fluido, assegurando o fluxo do reservatório para o poço. O material deve apresentar densidade moderada para que seja carregado durante seu bombeio, em conjunto com o fluido de fratura, e apresentar boa resistência mecânica para suportar as pressões do reservatório (BARRETO, 2010; ALLEN; ROBERTS, 2012).

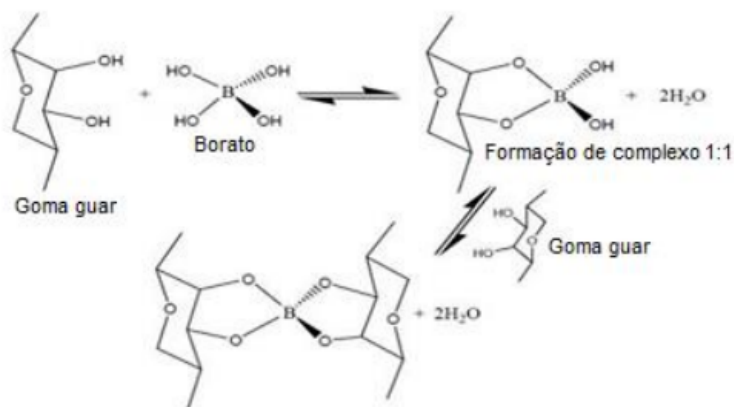
Os principais tipos de propantes são a bauxita, areia e cerâmica. Como propriedades fundamentais a serem analisadas para um propante temos a densidade, resistência a compressão, o tamanho e a distribuição dos grãos ao longo da fratura, transporte das partículas, arredondamento e a esfericidade (CACHAY, 2004).

3.3 Reticulação polimérica

A reticulação química entre as cadeias poliméricas produzem os hidrogéis, a GG pode ser reticulada com íons borato. Segundo Gey et al. (1998) o mecanismo de reticulação da GG acontece através do processo de di-complexação em duas etapas, apresentado na Figura 6. Na primeira fase as hidroxilas *cis-diol* se ligam aos íons borato, forando a estrutura 1:1 na razão

de um borato para uma GG; a segunda fase consiste na formação da estrutura 1:2, na razão de um borato para duas GG.

Figura 6: Reticulação da Goma-Guar com íons borato

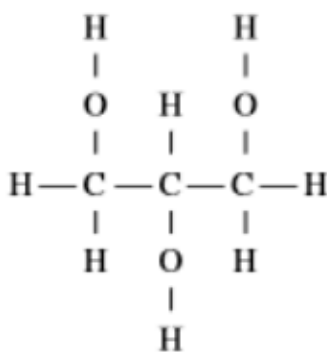


Fonte: RIETJENS; STEENBERGGEN, 2005.

3.4. Glicerina

Glicerina ou glicerol é o 1, 2, 3 – propanotriol (C₃H₈O₃), apresenta três grupos de hidroxila em sua estrutura que é responsável por sua alta solubilidade em água, apresentando alta biodegradabilidade ao ser lançada em solo e água (DASHNAU, 2006; Oswaldo Cruz; 2003). Possui viscosidade de 1499 cP a 20°C, não tóxico, vem sendo largamente utilizada na indústria petrolífera, apresentando-se como um fluido promissor (DA SILVA VELOSO, 2014). A fórmula estrutural da glicerina é apresentada na Figura 7.

Figura 7: Fórmula estrutural da glicerina



Fonte: Castello, 2009.

Por se tratar de um co-produto da reação de transesterificação de triglicerídeos para a produção de biodiesel, existe um grande estímulo para o reaproveitamento industrial. Com o aumento da demanda de biodiesel cresce em mesma proporção a produção de glicerina, de acordo com a Lei 13.263/2016, que obriga o uso de 10% de biodiesel ao óleo diesel em todo território nacional.

Segundo Castello (2009) a matéria prima é provém de óleos e gorduras vegetais e animais, por hidrólises os triglicerídeos na presença de 3 mols de álcool originam os ácidos carboxílicos, que são submetidos ao processo de saponificação dando origem aos ésteres metálicos, que quando estratificados com álcool dão origem ao biodiesel e a glicerina. A reação de transesterificação esta apresentada na Figura 8.

Figura 8: Reação de transesterificação para produção do biodiesel.



Fonte: RICACZESKI, 2006.

O co-produto oriundo das plantas de biodiesel é em grande parte destinado para queima, na geração de energia na indústria, apesar de ter um destino seguro ambientalmente o mesmo não acarreta valor agregado devido as propriedades físico-químicas e a variedade de aplicação do glicerol (CHADWICK, 1988; CORRÊA, 2016).

Como alternativa para valorização deste resíduo ambientalmente seguro, por conferir características biodegradáveis, alguns estudos vêm sendo realizados: uso da glicerina como aditivo para fluidos base água ambientalmente corretos (MALGARESI et al., 2018); viabilidade da glicerina em processos de recuperação secundária de petróleo (CURBELO et al., 2019 e 2020).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais utilizados na preparação dos géis poliméricos foram: Goma Guar (GG) e o ácido bórico (H_3BO_3) foram doados pela POTIGUAR E&P, a glicerina doada pela Agena Colas e Resinas Ltda. O cloreto de potássio (Neon), hidróxido de sódio (Dinâmica) foram utilizados de grau analítico. Da mesma forma, o quebrador persulfato de amônio (Neon).

4.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados para o preparo dos géis poliméricos à base de glicerina estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 2. Equipamentos utilizados no estudo.

Equipamento	Fabricante	Modelo	Faixa
Misturador	Hamilton Beach	Dmh-400	0-18.000 rpm; 600 W
Balança Analítica	Bel Engineering	M214AIH	0,0001g, 220g
Phmetro	Bel Engineering	PHS3BW	0.00 ~ 14.00 pH;
Turbidímetro	Policontrol	AP 2000 WT	0 a 1000 NTU
Banho Termostático	SolidSteel	-	-10°C até 100°C
Viscosímetro	Fann	35A	600, 300, 200, 100, 6 e 3 rpm
Termômetro Digital	Incoterm	6132	-45°C a +230°C

Fonte: Autoria própria, 2022.

4.3. Preparação dos géis reticulados

Os géis poliméricos (Tabela 3) foram preparados em um agitador Hamilton Beach, adicionando sequencialmente todos os aditivos. Os aditivos foram incorporados ao fluido em intervalos de 10 minutos e, posteriormente, o processo de reticulação foi concluído com a adição de 1 ml de hidróxido de sódio (8 M).

Tabela 3: Formulação do hidrogel base

Aditivo	Concentração
Água (ml)	200
Glicerina (%)	10, 15 e 20
Goma guar (lb/bbl)	1, 2 e 3
KCl (lb/bbl)	10
H ₃ BO ₃ (lb/bbl)	1
NaOH 8 M (ml)	1

Fonte: Autoria própria, 2022.

4.4 Processo de quebra dos géis reticulados

Os géis foram submetidos a diferentes temperaturas (50°C, 75°C e 100°C) em presença de persulfato de amônia ((NH₄)₂S₂O₈) em função da cinética do tempo. A eficiência de quebra foi avaliada com base na massa restante de polímero (g) e na redução da viscosidade para valores próximos de 10 cP (ZAMORA et al., 2010).

4.5 Determinação do grau de turbidez das amostras

De acordo com a literatura, a turbidez representa a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar uma certa quantidade da amostra selecionada. Essa medição é feita com o turbidímetro, que compara o espalhamento de um feixe de luz ao passar por uma suspensão padrão. Quanto maior o espalhamento, maior será a turbidez da amostra. Dessa forma, o teste de turbidez foi realizado em um equipamento de turbidímetro, da marca Policontrol, com o intuito de comprovar a quebra do polímero de GG no meio após sua quebra. O grau de turbidez foi medido com base em uma curva de calibração de concentração previamente conhecida (NTU).

4.6 Determinação da viscosidade aparente dos géis pós-quebra

As viscosidades aparentes dos géis submetidos a diferentes tipos e concentração de quebradores e temperatura foram determinadas em um viscosímetro rotativo da FANN, modelo 35 A, combinação de R1-B1 e mola de torção F1. A análise reológica de cada gel foi realizada na rotação de 600 rpm e, posteriormente, a viscosidade aparente (VA) foram determinadas, conforme a norma API.

4.7 Determinação do tempo de sedimentação do propante

A viscosidade do fluido possui influência direta na capacidade de transporte do agente propante, a lei de Stokes pode ser usada para indicar a velocidade de sedimentação do propante, porém, os valores obtidos apresentam velocidades maiores do que ocorrem durante a fratura, ocasionado pela interposição dos grãos (Allen e Roberts, 1993).

Velocidades elevadas do agente de sustentação (propante) podem resultar durante a operação de fraturamento uma sedimentação do propante no fundo do poço, gerando altas pressões de bombeio e perda de propante. Para uma melhor difusão do agente de sustentação é necessário que durante os testes o propante decaia lentamente no fluido (Santanna, 2003).

4.8. Parâmetros analisados

Foi utilizado um planejamento fatorial 3^3 , com três níveis e três variáveis (mínimos (-1), intermediários (0) e máximos (+1)), como mostra a Tabela 2 para avaliar a interação dos parâmetros utilizados (tipo de quebrador, concentração de quebrador e temperatura), tendo como variáveis de resposta: Perda de massa, turbidez e viscosidade aparente.

Para tratamento dos dados, o programa estatístico *Statistica Software versão 8.0* foi empregado para obtenção dos efeitos, diagrama de pareto e as superfícies de respostas.

Tabela 4: Intervalo de análise dos parâmetros avaliados

Parâmetro	Valor Mínimo (-1)	Valor Intermediário (0)	Valor Máximo (+1)
Concentração de Glicerina (%)	10	15	20
Concentração de HPG (lb/bbl)	1	2	3
Temperatura (°C)	25	50	75

Fonte: Autoria própria, 2022.

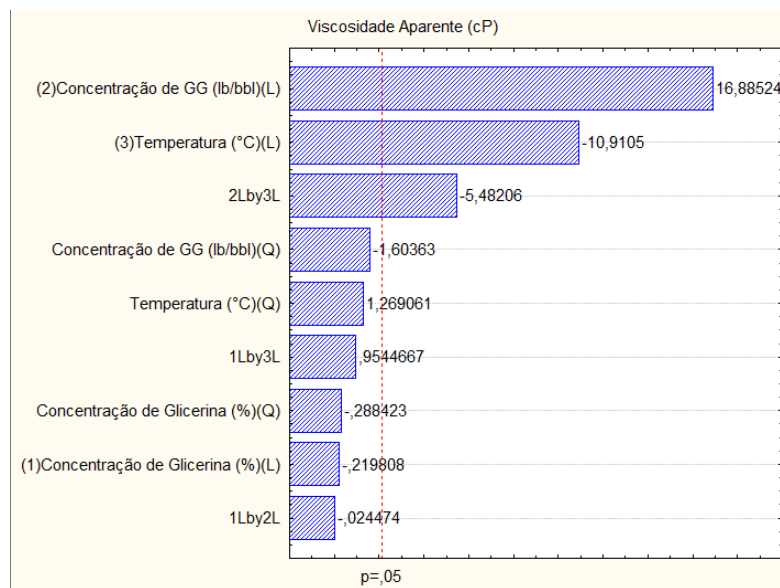
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Comportamento Reológico pós-quebra dos géis

De acordo com Zamora e colaboradores (2010), a quebra completa dos géis, refere-se a um fenômeno no qual a viscosidade de um gel é reduzida até tal nível que o gel possa ser expelido da formação pelo fluxo de fluidos formados ou que possa ser recuperado por operação de pistoneio (*swabbing*). Em laboratório, um gel não reticulado completamente quebrado é aquele cuja viscosidade é aproximadamente 10 cP ou menos, conforme medida em viscosímetro modelo 35 Fann equipado com rotor R1B1.

A Figura 9 mostra o diagrama de Pareto para se observar a sensibilidade das propriedades reológicas em relação aos intervalos dos parâmetros avaliados.

1. Concentração de Goma Guar: o efeito foi significativo positivo, logo se espera um incremento na viscosidade aparente quando a maior concentração de polímero for utilizada (3 lb/bbl). Esse efeito pode ser explicado devido ao fato o uso dessa concentração foi responsável por intensificar o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas, promovendo assim, uma maior estabilidade do gel linear.
2. Temperatura: o efeito foi significativo com sinal negativo, logo para o nível mínimo de temperatura utilizado (25°C) tem-se um aumento na viscosidade aparente dos géis lineares.

Figura 9: Diagrama de Pareto – Viscosidade Aparente

Fonte: Autoria própria, 2022.

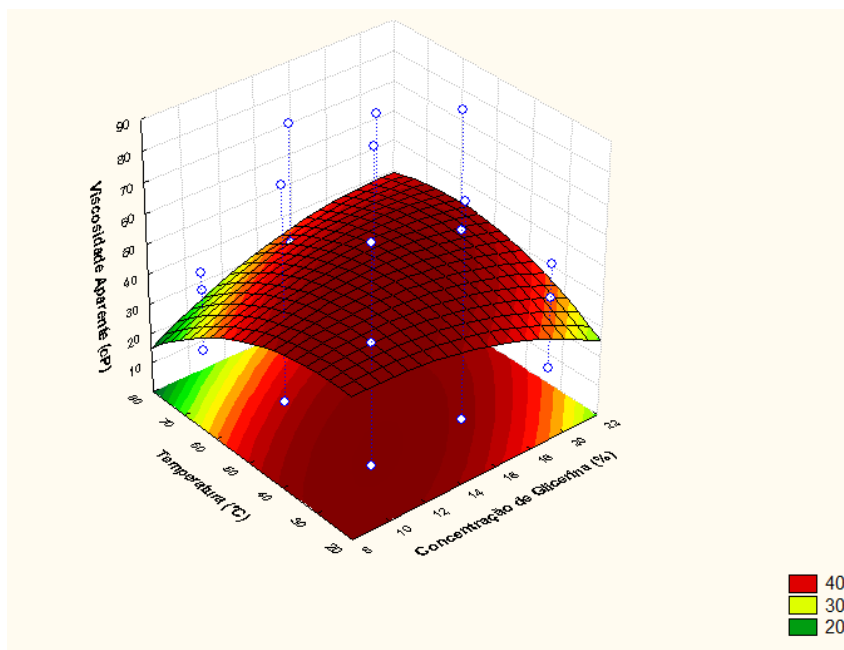
De acordo com a Figura 9, os principais efeitos estatisticamente relevantes são:

Em virtude da influência da interação entre a concentração de GG e a temperatura, a Figura 10 mostra a Superfície de resposta obtida referente a viscosidade aparente dos géis. A região vermelha das Superfícies de Resposta mostra a região de maior viscosidade aparente obtida no intervalo dos parâmetros estudados.

De acordo com a Figura 10, percebe-se que os maiores valores de viscosidade aparente foram obtidas para a maior concentração de GG (3lb/bbl) e para o menor valor de Temperatura estudado (25°C). Esse efeito pode ser justificado em virtude que maiores temperaturas (75°C) provocam o afastamento das cadeias poliméricas devido ao aumento da energia interna do sistema, reduzindo o atrito entre elas e favorecendo a redução da viscosidade.

A Figura 11 mostra os resultados de viscosidade aparente versus a concentração de glicerina para os 3 níveis de concentração de goma guar utilizados: 1 lb/bbl (I), 2 lb/bbl (II) e 3 lb/bbl (III).

Figura 10: Superfície de Resposta – Viscosidade Aparente.

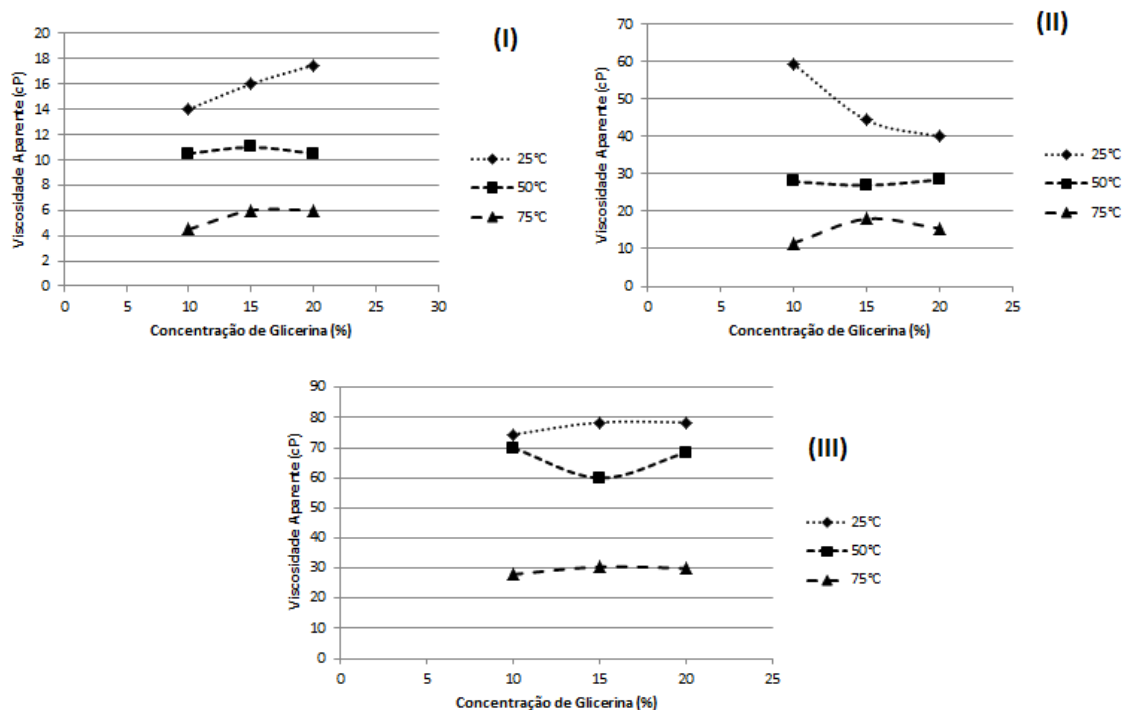


Fonte: Autoria própria, 2022.

A Figura 11 mostra os resultados de viscosidade aparente versus a concentração de glicerina para os 3 níveis de concentração de goma guar utilizados: 1 lb/bbl (I), 2 lb/bbl (II) e 3 lb/bbl (III).

De acordo com os dados apresentados na Figura 11, fica evidenciado que a temperatura exerce um parâmetro importante na redução da viscosidade aparente dos sistemas, na qual observado uma queda nos valores de viscosidade à medida em que se houve o aumento da temperatura. Outro ponto importante, refere-se ao fato que em sistemas com 1 lb/bbl de GG, conforme pode ser visualizado no gráfico (I), houve uma tendência no aumento da viscosidade aparente dos sistemas. Por outro lado, na concentração de 2 lb/bbl de goma guar (Ver gráfico II), foi observado um efeito contrário, pois o aumento da concentração de glicerina proporcionou uma queda nos valores de viscosidade aparente (cP).

Figura 11: Viscosidade aparente versus concentração de glicerina 1 lb/bbl de GG(I), 2 lb/bbl de GG (II) e 3 lb/bbl de GG (III).



Fonte: Autoria própria, 2022.

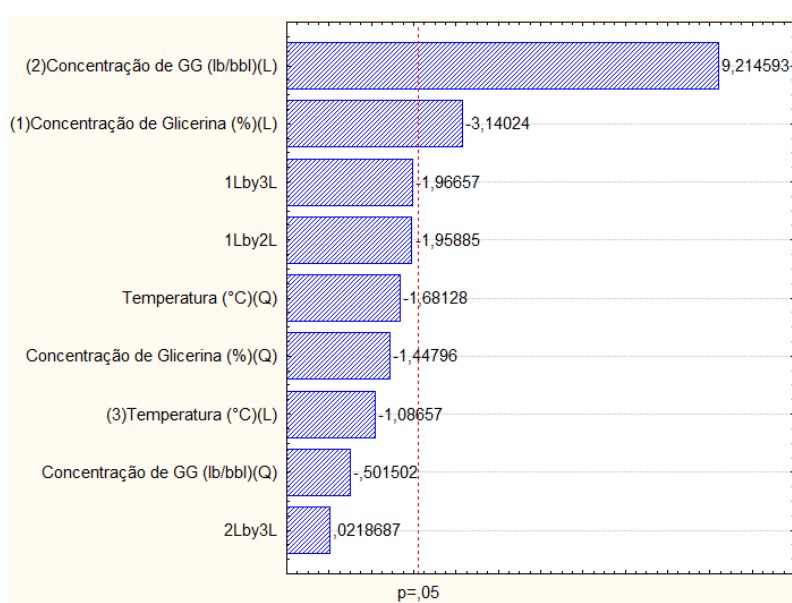
Esse comportamento pode ser justificado, em função dessa zona de transição sol-gel, pois nessa faixa de concentração de GG, associado a temperatura do sistema, os pontos de quebra do gel podem ser facilmente atacados pelo quebrador e assim, o comportamento visco-elástico do gel se torna governado pela presença da glicerina, a qual por ser um fluido newtoniano, tendendo a trazer o comportamento reológico para valores mais baixos.

No gráfico (III) é observada uma maior estabilidade nos valores de viscosidade aparente à temperatura de 25 °C, mesmo com o aumento da glicerina no meio, o que definitivamente corrobora que o incremento de viscosidade está relacionado aos sítios de reticulação e não à presença de glicerina no meio. De forma geral, o efeito da glicerina se torna mais pronunciado à medida que ocorre uma quebra mais eficiente do gel, ao passo que géis que apresentem um alto grau de reticulação, a glicerina apresenta uma ínfima contribuição ao sistema.

5.2. Avaliação da Turbidez

A fim de comprovar a quebra do polímero GG no meio, foram realizados testes de turbidez, na qual foi possível avaliar quantitativamente o percentual de polímero no meio, a adição de álcool etílico (5 ml) foi utilizado para promover a precipitação e assim a turbidez do meio (NTU). A Figura 12 mostra o diagrama de Pareto para se observar a sensibilidade da turbidez em relação aos intervalos dos parâmetros avaliados.

Figura 12: Diagrama de Pareto – Turbidez



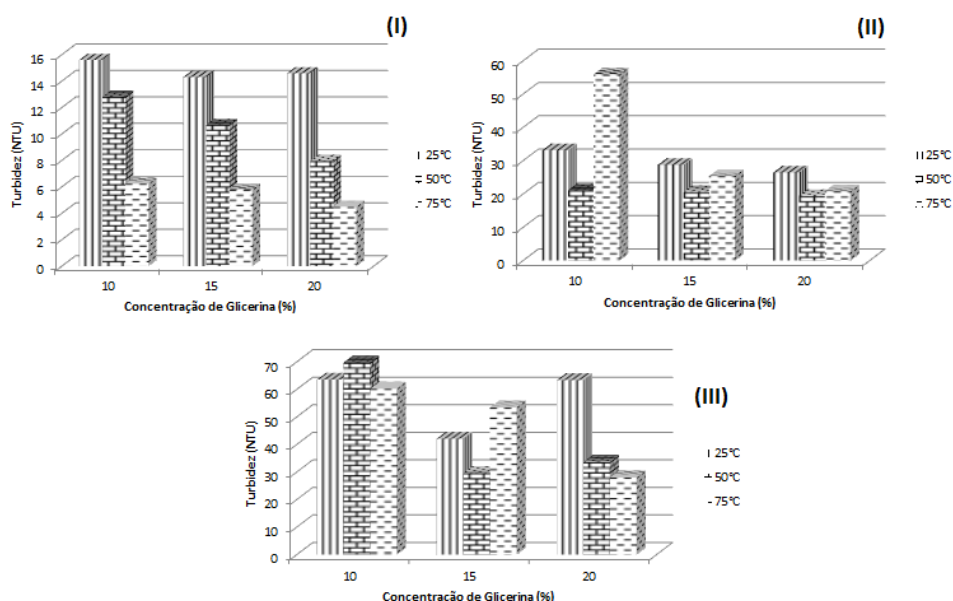
Fonte: Autoria própria, 2022.

De acordo com a Figura 12, os principais efeitos estatisticamente mais relevante foram:

- 1) A concentração de Goma guar, com sinal positivo, logo espera-se um aumento na turbidez com maiores concentrações de polímero, esse efeito ocorre devido a maior quantidade de frações de polímero no meio, o que corrobora com os resultados de viscosidade aparente apresentados anteriormente.
- 2) Concentração de Glicerina, com sinal negativo, logo percebe-se um aumento na turbidez quando a menor concentração de glicerina é utilizada.

A Figura 13 mostra os resultados de turbidez versus a concentração de glicerina para os 3 níveis de concentração de goma guar utilizados: 1 lb/bbl (I), 2 lb/bbl (II) e 3 lb/bbl (III). O aumento da concentração de glicerina é responsável por uma maior interação por ligações de hidrogênio com o polímero de goma guar, o que possivelmente pode dificultar os sítios de ataque do persulfato aos sítios de quebra.

Figura 13: Turbidez versus concentração de glicerina 1 lb/bbl de GG (I), 2 lb/bbl de GG (II) e 3 lb/bbl de GG(III).



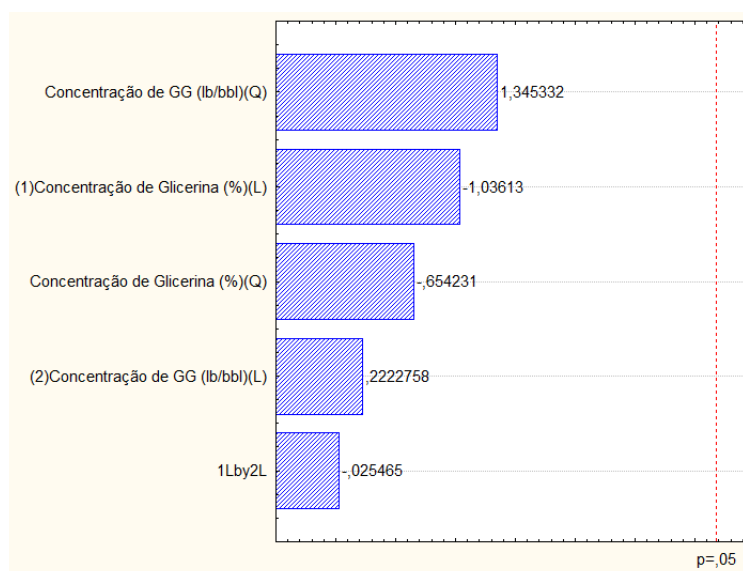
Fonte: Autoria própria, 2022.

De acordo com a Figura 13, fica evidenciado que, à medida que há o aumento da concentração de polímero, ocorre um aumento nos valores de viscosidade dos sistemas após a quebra do gel. A Figura 13 (I) mostra uma redução nos valores de viscosidade à medida que ocorre um aumento da concentração de glicerina em todas as faixas de temperatura estudadas. Esse efeito pode ser explicado em função do ataque do ânion persulfato ($S_2O_8^{2-}$) à estrutura do polímero, que por sua vez, a presença da glicerina possa, possivelmente, reduzir os sítios em potencial para quebra, muito em função de sua interação por ligações de hidrogênio com as moléculas do polímero. Por essa razão, um número menor de quebras aos sítios da goma guar, se torna responsável por menores índices de turbidez. Comportamento similar foi observado nos gráficos (II) e (III).

5.3. Tempo de sedimentação do propante

A Figura 14 mostra o diagrama de Pareto para se observar a sensibilidade do tempo de sedimentação do propante em relação aos intervalos dos parâmetros avaliados.

Figura 14: Diagrama de pareto - Tempo de sedimentação.

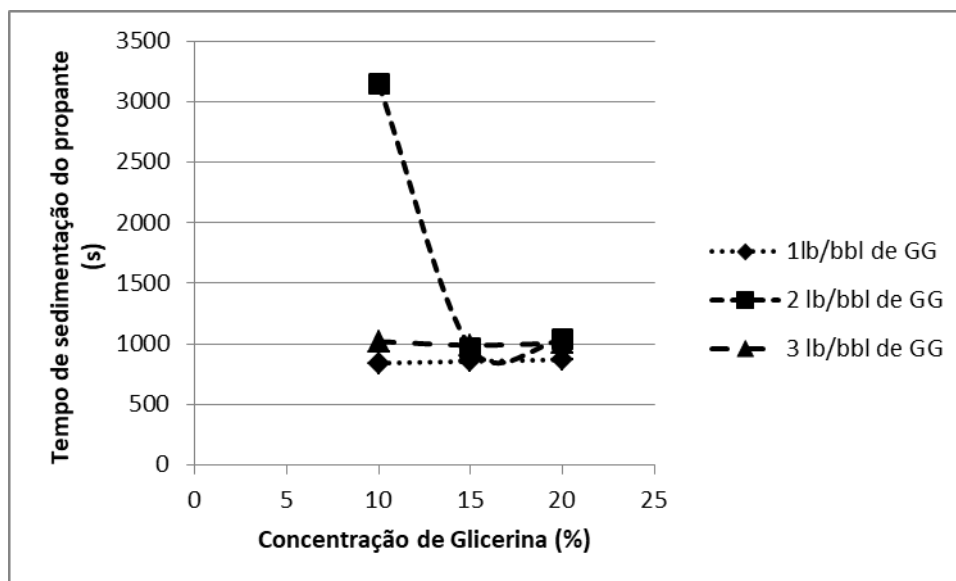


Fonte: Autoria própria, 2022.

De acordo com a Figura 14, nenhum dos parâmetros dentro dos níveis avaliados apresentaram efeitos estatisticamente relevantes, para um maior entendimento foi construído o gráfico mostrado na Figura 11.

Sabendo-se que o maior tempo de sedimentação do propante reflete a estabilidade do gel, de acordo com a Figura 15 fica evidenciado que a concentração de 2 lb/bbl de goma guar em associação com 10% de glicerina foi o sistema que apresentou o maior valor de tempo de sedimentação. Esse ponto reflete o efeito sinérgico da temperatura (25°C), grau de reticulação do polímero e concentração ótima de glicerina no meio, parâmetros esses, responsáveis por proporcionar uma mais alta estabilidade química do gel. Resultados que corroboram diretamente com os valores de viscosidade aparente apresentados.

Figura 15: Velocidade de sedimentação do propante versus concentração de glicerina.



Fonte: Autoria própria, 2022.

6. CONCLUSÕES

O fluido que apresentou o maior valor de tempo de sedimentação do propante foi o de concentração de 2 lb/bbl de goma guar em associação com 10% de glicerina. Sendo o sistema que apresentou melhor reticulação do polímero e concentração ótima de glicerina, o que mostra maior estabilidade dos géis.

Quanto aos valores de turbidez foi possível entender que:

- Aumento na turbidez com maiores concentrações de polímero (maior quantidade de frações de polímero no meio);
- Aumento na turbidez quando a menor concentração de glicerina é utilizada.

O persulfato de amônio tem suas propriedades químicas devidas ao ânion persulfato, sendo este um agente oxidante muito forte capaz de quebrar grande parte das estruturas reticuladas da goma guar, quando em temperaturas elevadas (75°C)

REFERÊNCIAS

ADACHI J.; SIEBRITS E.; PEIRCE A.; DESROCHES J. Computer simulation of hydraulic fractures.; International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences 44, 739 – 757. 2007.

ALLEN, T.O; ROBERTS, A.P. Hydraulic Fracturing. Production Operations; Oil & Gas Consultants International: Tulsa, v. 2, 22-29, 1993.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br>>. Acesso em: 07 jun. 2022.

BARATI, R., & LIANG, J.-T. A review of fracturing fluid systems used for hydraulic fracturing of oil and gas wells. Journal of Applied Polymer Science, 13116. 2014.

BARATI R.; HUTCHINS R.D.; FRIEDEL T.; AYOUB J.A.; DESSINGES M.; ENGLAND K.W. Fracture impact of yield stress and fracture-face damage on production with a three-phase 2d model.; Society of Petroleum Engineers - Production e Operation, 336 - 345. 2009.

BARRETO, M. N. Caracterização de materiais para garantir a condutividade de fraturas hidraulicamente induzidas em poços de petróleo e gás. 2010. Tese de Doutorado – PUC - Rio, 2010.

BELLARBY, Jonathan. Well Completion Design. Oxford: Elsevier, 2009.

BUNGER A.P.; CARDELLA D.J. Spatial distribution of production in a Marcellus Shale well: Evidence for hydraulic fracture stress interaction. Journal of Petroleum Science and Engineering, 162, 162 – 166. 2015.

CACHAY, Leonardo R. S. Fluxo de partículas de sustentação em Poços de Petróleo Estimulados por fraturamento Hidráulico. 2004. Tese de Mestrado – PUC - Rio, 2004.

CASTRO DANTA, T. N.; SANTANNA, V.C.; DANTAS NETO, A.A.; BARROS NETO, E. L. Application of Surfactants for Obtaining Hydraulic Fracturing Gel. *Petroleum Science and Technology*, 21, 1145. 2003.

CHADWICK, S. S. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Reference Services Review, 1988.

CORRÊA, C. C. Desenvolvimento de um Novo Sistema de Fluido de Perfuração Aquoso Base Glicerina Bruta. 2016. 191 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo, Centro de Ciência e Tecnologia, UENF, Macaé, 2016.

CURBELO, F. D. S.; et al. Effect of NaCl in cloud point of nonionic surfactants and adsorption behavior for chemical flooding in enhanced oil recovery. *International Journal Of Development Research*, v. 09, p. 28948-28958, 2019.

CURBELO, F.D.S.; et al. Study of Enhanced Oil Recovery and Adsorption Using Glycerol in Surfactant Solution. *Energies*. 13, 3135. 2020.

DA SILVA VELOSO, Y. M. et al. Método de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de glicerina bruta e polímeros. *Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT*, v. 2, n. 2, p. 37-48, 2014.

DASHNAU, J. L. et al. Hydrogen bonding and the cryoprotective properties of glycerol/water mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 27, p. 13670-13677, 2006.

ELBEL, J.; BRITT, L. Fracture Treatment Design. In: ECONOMIDES, M. J.; NOLTE, K. G. *Reservoir Stimulation*, 3. ed., Londres, UK: John Wiley & Sons, p. 10.1-10-49. 2000.

FERNANDES, Paulo Dore. Análise das operações de fraturamento hidráulico através do comportamento da pressão durante o bombeio. Campinas, 1991. 124 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

FICHA TÉCNICA. Oswaldo Cruz, 2003. Disponível em: <https://www.oswaldocruz.br/download/fichas/Glicerina2003.pdf> Acesso em Jun. 2022.

GEY, C. et al.. Complexes of borate ions with guar d-galacto-d-manman poymer and related model compounds. Carbohydrate Research, Amsterdam, v.173, p.175-184, mar. 1998.

GOEL, N., SHAH, S.N., GRADY, B.P. Correlating viscoelastic measurements of fracturing fluid to particles suspension and solids transport. J. Petrol. Sci. Eng. 35, 59–81. 2002

GROTHER, V.P. Estudo da filtração de fluidos reticulados em simulações físicas de fraturamento hidráulico. Dissertação (Mestrado), Engenharia de Petróleo, UNICAMP, Campinas – SP, 2000.

Liu, D.; Fan, M.; Yao, L.; Zhao, X.; Wang, Y.; A new fracturing fluid with combination of single phase microemulsion and gelable polymer system. (2010)

MALGARESI, G.V.C. et al. A new crude-glycerin-based drilling fluid. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 160, n. March 2017, p. 401-411, 2018

MEINERS, G. et al. Environmental Impacts of Fracking Related to Exploration and Exploitaion of Unconventional Natural Gas Deposits. Umwelt Bundesamt. p A67-A81. 2013

NETA, L. S. F. Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido (gel) de fraturamento hidráulico biocompatível. 2003. Monografia - UFRN - Natal, 2003.

Das, P., Konale, S., & Kothamasu, R. Effect of Salt Concentration on Base-gel Viscosity of Different Polymers used in Stimulation Fluid Systems. SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. 2014.

POLI, M. Recursos Energéticos Não Convencionais: Aspectos Tecnológicos e Expansão da Produção de Shale Gas. Niterói, 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Curso de Engenharia de Petróleo – Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2014.

Reinicke, A., Rybacki, E., Stanchits, S., Huenges, E., & Dresen, G Hydraulic fracturing stimulation techniques and formation damage mechanisms—Implications from laboratory testing of tight sandstone–proppant systems. *Chemie Der Erde - Geochemistry*, 70, 107–117. 2010.

RICACZESKI, C. C. et al. Biodiesel, um combustível em expansão. Artigo da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil–2006, 2006.

RIETJENS, M.; STEENBERGGEN, P. A. Crosslinking Mechanism of Boric Acid with Diols Revisited. *Europe na Journal of Inorganic Chemistry*. Weinheim, v.2005, p. 1162-1174. mar. 2005.

RIBEIRO, Yngrid Fernanda de S.; SPAGNOL, Jayana Nóbrega; FAGUNDES; Fabio Pereira. Viscoelastic properties of linear and cross-linked fracturing gels based on xanthan/guar mixtures – effect of temperature and cross-linker concentration on the proppant settling velocity, 2014. Trabalho apresentado ao 17. Rio Oil & Gas, Rio de Janeiro, 2014.

Risica, D.; Barbetta, A.; Vischetti, L.; Cametti, C.; Dentini, M.; Rheological properties of guar and its methyl, hydroxypropyl and hydroxypropyl-methyl derivatives in semidilute and concentrated aqueous solutions. 2010

SANTANNA, V. C. Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da ANP em Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural – PRH14, UFRN, Natal-RN, 2003.

SANTOS, J.A.C.M.; Nova Técnica para Obtenção de Fraturas com Altíssima Condutividade em Poços de Petróleo. 2010. 156 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010

SOUSA, W.T. de. Et.al. (2014). Perspectivas da Produção de Óleo e Gás pelo Método de Fraturamento Hidráulico. Disponível em: <https://ibram.org.br/sites/1300/1382/00005695.pdf> . Acesso em: 06 de jan. 2022.

TAVARES, L. Estado da Arte da Operação de Fraturamento Hidráulico. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Curso de Engenharia de Petróleo – Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2010.

YEW, C. H.: Mecânica do Fraturamento Hidráulico. Tradução: Marcos Antonio Rosolen. E-papers. Rio de Janeiro, 2008.

Zamora, F., Thompson, J., Kakadjian, S. R., Garza, J.L. Patente PI 1101503-9 A2, número 12/758, 466. Estados Unidos. 2010.

Zhang, G. Q., & Chen, M. Dynamic fracture propagation in hydraulic re-fracturing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70(3-4), 266–272. 2010.