

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ROXANA PEREIRA FERNANDES DE SOUSA

**OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO
FORMULADOS A PARTIR DE MICROEMULSÃO O/A E A/O**

JOÃO PESSOA – PB

2018

ROXANA PEREIRA FERNANDES DE SOUSA

**OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO
FORMULADOS A PARTIR DE MICROEMULSÃO O/A E A/O**

João Pessoa – PB

2018

ROXANA PEREIRA FERNANDES DE SOUSA

OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO FORMULADOS A
PARTIR DE MICROEMULSÃO O/A E A/O

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo

Coorientador: Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica

JOÃO PESSOA – PB
2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S725o Sousa, Roxana Pereira Fernandes de.

Otimização e estudo de fluidos de perfuração formulados a partir de microemulsão O/A e A/O / Roxana Pereira Fernandes de Sousa. - João Pessoa, 2018.
103 f. : il.

Orientação: Fabíola Dias da Silva Curbelo.
Coorientação: Alfredo Ismael Curbelo Garnica.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. fluido de perfuração. 2. microemulsão. 3. glicerina.
4. óleo vegetal. 5. tensoativo não iônico. I. Curbelo, Fabíola Dias da Silva. II. Garnica, Alfredo Ismael Curbelo. III. Título.

UFPB/BC

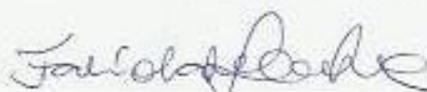
ROXANA PEREIRA FERNANDES DE SOUSA

OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO FORMULADOS A
PARTIR DE MICROEMULSÃO O/A E A/O

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 16 de agosto de 2018.

BANCA EXAMINADORA



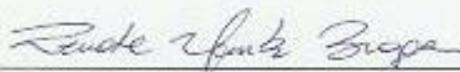
Prof.^a. Dr.^a. Fabiola Dias da Silva Curbelo – PPGEQ/CT/UFPB

(Orientadora)



Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica – PPGEQ/CT/UFPB

(Coorientador)



Prof.^a. Dr.^a. Renata Martins Braga – EAJ/UFRN

Examinador Externo



Prof. Dr. Júlio César de Oliveira Freitas – IQ/UFRN

Examinador Externo



Prof. Dr. Edson Andrade Araújo – FE/UFPA

Examinador Externo

Aos meus amados pais,
Raimundo Fernandes e Rosilda Pereira,
Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por ter me dado forças e sabedoria para continuar na jornada acadêmica.

Agradeço aos meus pais, meu irmão Ramon e minha cunhada Adma por todo auxílio e incentivo durante esses anos. Agradeço também a minha prima, Vanessa, por tantos conselhos e paciência.

Aos meus queridos professores e orientadores Prof^ª. Dr^ª. Fabíola Dias e Prof. Dr. Alfredo Garnica, por terem me proporcionado esta experiência, por tantos ensinamentos e por terem lutado comigo para a realização deste sonho.

Aos professores Prof. Dr. Júlio César, Prof^ª. Dr^ª. Renata Braga e Prof. Dr. Héber Sivini pela bondade, generosidade e ensinamentos que foram partilhados comigo e por abrirem as portas dos seus laboratórios sempre que precisei.

Aos amigos que percorreram esta etapa ao meu lado, Helivaldo, Edson, Glauco, Bruno Freitas, Renata Rodrigues, Eva, Elayne, Ítalo, Andressa, Bruna e Renata Kelly agradeço por nossa amizade e toda ajuda. Aos amigos Bruno Costa e Wellane Lima agradeço o companheirismo, a paciência e por acreditarem em mim.

Agradeço também a Tarsila, por sua amizade, e a Fabrício, por toda gentileza e por tornar meu trabalho mais fácil e melhor.

Agradeço à toda equipe do LAPET pelo espaço, apoio e suporte.

Agradeço à Universidade Federal da Paraíba, UFPB, e ao Programa de Pós-Graduação em engenharia Química, PPGEQ, por apoiar e tornar possível a execução deste trabalho.

Ao apoio financeiro da CAPES, por meio da PROAP da UFPB, pela concessão da bolsa e pelos recursos para pesquisa.

RESUMO

O método de perfuração de poços de petróleo utilizado atualmente é o método rotativo. Este método é capaz de perfurar regiões complexas e atingir grandes profundidades. No entanto, o sucesso do método é decorrente da circulação contínua de um fluido de perfuração, que remove os fragmentos rochosos e estabiliza o poço, tornando a perfuração mais eficiente e segura. Dentre os diversos tipos de fluidos de perfuração, destacam-se os fluidos sintéticos por sua grande aplicabilidade e alta eficiência, compreendendo as aplicações de fluidos base água e base óleo. Os sistemas microemulsionados, que são estáveis, espontâneos e preparados a partir de uma mistura de uma fase aquosa e uma fase oleosa, na presença de tensoativo podem se apresentar como boas bases para fabricação de fluidos sintéticos, trazendo vantagens aos fluidos de perfuração, como estabilidade em uma ampla faixa de condições salinas, boa lubricidade e reboco mais fino e menos permeável. Assim, visando a obtenção de um fluido de perfuração sintético biodegradável, com baixa toxicidade e baixo custo, este trabalho teve como objetivo desenvolver e estudar fluidos de base microemulsionada aplicáveis à perfuração de poços de petróleo e, para isto, foi utilizada uma microemulsão composta por três componentes: uma solução aquosa de glicerina, óleo de pinho e tween 80. As propriedades dos fluidos foram avaliadas através de ensaios reológicos, de envelhecimento, de filtrado, coeficiente de lubricidade, reologia em alta pressão e alta temperatura (HPHT), degradação térmica, toxicidade, pH e densidade. Além disso, foram estudadas a influência do NaCl como aditivo, de dois viscosificantes, da microemulsão e da glicerina em um fluido microemulsionado de óleo em água (O/A). Foi estudada, também, a modificação superficial de argila bentonita e sua aplicação em um fluido de perfuração microemulsionado de água em óleo (A/O). Foi obtido um fluido de perfuração microemulsionado O/A com alta viscosidade, força gel, baixo volume de filtrado (4,5 mL), baixo custo, estável em uma grande faixa de condições salinas (até 5 % de NaCl), estável em alta pressão e alta temperatura e boa lubricidade (0,07638), além disso, permanece estável com uma grande concentração de água. Enquanto que a microemulsão agregou estabilidade e viscosidade ao fluido, elevando suas propriedades reológicas e tixotrópicas, a glicerina diminuiu a interação com o viscosificante, reduzindo estas propriedades. O fluido obtido é produto de inovação e está protegido pela patente de número BR102016019048-7, INPI (Instituto Nacional da Propriedade Intelectual).

Palavras-chave: fluido de perfuração, microemulsão, glicerina, óleo vegetal, tensoativo não iônico.

ABSTRACT

The method of drilling oil wells currently used is the rotary method. This method is capable of drill complex regions and reach great depths. However, the method success is due to the continuous circulation of a drilling fluid, which removes the rocky pieces and stabilize the well, making the drilling more efficient and safe. Among the various types of drilling fluids, stand out the synthetic fluids by its great applicability and high efficiency, including the applications of water-based and oil-based drilling fluids. Microemulsion systems, which are stables, spontaneous and prepared from a mixture of an aqueous phase and oily phase, in the presence of a surfactant, may present themselves as good bases for formulation of synthetic drilling fluids, bringing advantages to the drilling fluid, as stability in a wide range of salt conditions, high lubricity and formation of thinner and less permeable mud cake. So, aiming to obtain a biodegradable synthetic drilling fluid, with low toxicity and low cost, this work had as objetive the development and study of microemulsion-based fluids applied to drilling oil wells and, for this, was used a microemulsion composed of three components: an aqueous solution of glycerin, pine oil and tween 80. The properties of the drilling fluids were studied through rheology, ageing, filtered analysis, lubricity, high pressure and high temperature (HPHT) rheology, termal degradation, toxicity, pH and density. Besides, were studied the influence of NaCl as additive, of two viscosifiers, of microemulsion and the glycerin in a microemulsion oil in water based drilling fluid (O/W). It was studied too, the surface modification of bentonite clay and its application in a microemulsion water in oil (W/O) based drilling fluid. It was obtained a microemulsion oil in water (O/W) based drilling fluid with high viscosity, gel strength, low fluid loss (4.5 mL), low cost, stable in a wide range of salt conditions (up to 5 % of NaCl), stable in high pressure and high temperature and good lubricity (0.07638), besides that, remains stable with a high water content. While the microemulsion added stability and viscosity to the fluid, raising its rheological and thixotropic properties, the glycerin decreased the interaction with the viscosifier, reducing these properties. The fluid obtained is an innovation product and is protected by the patent number BR102016019048-7 INPI (National Institute of Industrial Property), Brazil.

Keywords: drilling fluid, microemulsion, glycerin, vegetable oil, surfactant nonionic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Ciclo do fluido de perfuração do poço.	23
Figura 2.2 – Curvas de escoamento de fluidos Newtonianos e não Newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento.	28
Figura 2.3 – a) Micela direta; b) Micela inversa.	31
Figura 2.4 – Sistemas de Winsor.	32
Figura 2.5 – Diagrama ternário (a) e quaternário (b) mostrando a região de microemulsão. ..	33
Figura 2.6 – Diagrama pseudoternário com razão cotensoativo/tensoativo constante.	34
Figura 2.7 – Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.	37
Figura 3.1 – Fluxograma da pesquisa.	39
Figura 3.2 – Diagrama de fases ternário esquematizado para determinar a região de microemulsão.	40
Figura 3.3 – Equipamento ZetaPlus da Brookhaven Instruments Corporation.	41
Figura 3.4 – Balança de lama.	45
Figura 3.5 – Viscosímetro de indicação direta Fann 35 A.	45
Figura 3.6 – Estufa Roller Oven Fann.	46
Figura 3.7 – Viscosímetro HPHT da Chandler Engineering, modelo 7500.	47
Figura 3.8 – Filtro Prensa API Pressurizado.	48
Figura 3.9 – Lubricity Tester.	48
Figura 3.10 – pHmetro.	49
Figura 4.1 – Diagrama referente ao sistema composto por uma solução de glicerina, tween 80 e óleo de pinho.	52
Figura 4.2 – Curvas de consistência das microemulsões O e A.	54
Figura 4.3 – Comparação das tensões do modelo de Herschel-Bulkley e das tensões experimentais para as microemulsões O e A.	55
Figura 4.4 – Viscosidade aparente versus taxa de deformação, em escala logarítmica, para as microemulsões O e A.	56
Figura 4.5 – Fluido de Perfuração FPE.	58
Figura 4.6 – Curvas de consistência do Fluido FPE antes e após o envelhecimento.	59
Figura 4.7 – Comparação das tensões do modelo de Herschel-Bulkley e das tensões experimentais para o fluido FPE antes e após o envelhecimento.	60

Figura 4.8 – Viscosidade aparente versus taxa de deformação, em escala logarítmica, para o fluido FPE antes e após o envelhecimento.	61
Figura 4.9 – Comportamento reológico, indicado pelas leituras da deflexão do fluido microemulsionado FPE, em decorrência do aumento da pressão e da temperatura.....	64
Figura 4.10 – Curvas de consistência HPHT para o fluido FPE.	64
Figura 4.11 – Variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, em escala logarítmica, para o fluido FPE nos pares de pressão e temperatura HPHT.....	65
Figura 4.12 – Propriedades reológicas do fluido FPE com variação HPHT: a) viscosidade aparente; b) viscosidade plástica; c) limite de escoamento.	67
Figura 4.13 – Esquema de adsorção da microemulsão na superfície rochosa.....	68
Figura 4.14 – Curvas de consistência para as amostras do fluido FPE.	71
Figura 4.15 – Comparação entre as tensões do modelo de Herschel-Bulkley e das tensões experimentais para as amostras do fluido FPE, contaminadas com NaCl.	72
Figura 4.16 – Viscosidade aparente versus taxa de deformação, em escala logarítmica, para as amostras de fluido FPE contaminadas com NaCl.	73
Figura 4.17 – Volume de filtrado para as amostras do fluido FPE contaminadas com NaCl. .	76
Figura 4.18 – Curvas de consistência para os fluidos FPE e FBT.	77
Figura 4.19 – Comparação das tensões do modelo de Herschel-Bulkley e das tensões experimentais para os fluidos FPE e FBT.	78
Figura 4.20 – Viscosidade aparente versus taxa de deformação, em escala logarítmica, para os fluidos FPE e FBT.	79
Figura 4.21 – Diagrama de fases dos fluidos: a) FPRE; b) FPMG.	81
Figura 4.22 – Curvas de consistência para os fluidos FPRE e FBT.....	83
Figura 4.23 – Glicerina em solução aquosa.....	86
Figura 4.24 – Estrutura predominante no óleo de pinho.	86
Figura 4.25 – Tensoativo a) tween 80 e b) praepagen.....	87
Figura 4.26 – Esquema de interação entre a micela A/O e a argila organoflizada com praepagen WB.....	87
Figura 4.27 – TG e DTG dos componentes individuais e da microemulsão 4.....	89
Figura 4.28 – TG e DTG do fluido FPE.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Aditivos, quantidades e funções utilizados no preparo do fluido de perfuração.	43
Tabela 3.2 – Set point de pressão e temperatura para medidas da reologia HPHT.....	47
Tabela 4.1 – Parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley para as microemulsões O e A.	54
Tabela 4.2 – Análise estatística do modelo Herschel-Bulkley para as microemulsões O e A.	55
Tabela 4.3 – Análise estatística das regressões lineares das viscosidades das microemulsões O e A.	56
Tabela 4.4 – Propriedades reológicas das microemulsões O e A.....	57
Tabela 4.5 – Parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley para o fluido FPE antes e após o envelhecimento.....	59
Tabela 4.6 – Análise estatística do modelo de Herschel-Bulkley para o fluido FPE antes e após o envelhecimento.....	61
Tabela 4.7 – Análise estatística das regressões lineares das viscosidades do fluido FPE antes e após o envelhecimento.....	62
Tabela 4.8 – Propriedades reológicas do fluido FPE antes e após o envelhecimento.	62
Tabela 4.9 – Análise estatística das regressões lineares das viscosidades do fluido FPE para os pares de pressão e temperature HPHT.....	66
Tabela 4.10 – Quantidades de NaCl nas diferentes amostras do fluido FPE.	70
Tabela 4.11 – Parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley para as amostras de fluido FPE contaminadas com NaCl.	71
Tabela 4.12 – Análise estatística do modelo Herschel-Bulkley para as amostras de fluido FPE contaminadas com NaCl.....	73
Tabela 4.13 – Análise estatística das regressões lineares das viscosidades das amostras do fluido FPE, contaminadas com NaCl.	74
Tabela 4.14 – Propriedades reológicas das amostras do fluido FPE.....	74
Tabela 4.15 – Parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley para os fluidos FPE e FBT.....	77
Tabela 4.16 – Análise estatística do modelo de Herschel-Bulkley para os fluidos FPE e FBT.	78
Tabela 4.17 – Análise estatística das regressões lineares das viscosidades dos fluidos FPE e FBT.....	79
Tabela 4.18 – Propriedades reológicas dos fluidos FPE e FBT.	80

Tabela 4.19 – Fluidos de perfuração desenvolvidos para verificar a influência da microemulsão e da glicerina.....	81
Tabela 4.20 – Propriedades reológicas dos fluidos FPRE e FBT.....	84
Tabela 4.21 – Resultados da DRX da argila bentonítica <i>in natura</i> e organofilizada pelo praepagen e tween 80.	84
Tabela 4.22 – Inchamento de Foster nas argilas organofílicas.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O – emulsão ou microemulsão de água em óleo;

O/A – emulsão ou microemulsão de óleo em água;

API – Instituto Americano de Petróleo (American Petroleum Institute);

BHL – Balanço Hidrofílico-Lipofílico;

CL – Coeficiente de lubricidade;

CL₅₀ – Concentração limite de toxicidade;

DLS – Espalhamento Dinâmico de Luz;

FBT – Fluido de perfuração microemulsionado O/A preparado a partir da microemulsão 4 e viscosificado com bentonita;

FPA – Fluido de perfuração base água viscosificado com bentonita;

FPE – Fluido de perfuração microemulsionado O/A preparado a partir da microemulsão 4 e viscosificado com goma xantana;

FPG – Fluido de perfuração à base de glicerina;

FPMG – Fluido de perfuração microemulsionado O/A preparado com glicerina, tween 80 e óleo de pinho;

FPRE – Fluido de perfuração microemulsionado O/A preparado com água, tween 80 e óleo de pinho, e viscosificado com bentonita;

G₀ – Força gel inicial;

G_F – Força gel final;

HPHT – Alta pressão e alta temperatura (High Pressure High Temperature);

LE – Limite de Escoamento;

Microemulsão O – microemulsão A/O composta por uma solução aquosa de glicerina, tween 80 e óleo de pinho;

Microemulsão A – microemulsão O/A composta por uma solução aquosa de glicerina, tween 80 e óleo de pinho;

VA – Viscosidade Aparente;

VP – Viscosidade Plástica;

WI – Winsor I;

WII – Winsor II;

WIII – Winsor III;

WIV – Winsor IV;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 OBJETIVO GERAL.....	18
1.1.1 Objetivos Específicos.....	18
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1 ESTADO DA ARTE.....	19
2.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	21
2.2.1 Classificação dos Fluidos de Perfuração.....	22
2.2.2 Funções dos Fluidos de Perfuração.....	23
2.2.3 Propriedades dos Fluidos de Perfuração.....	24
2.2.4 Reologia dos Fluidos de Perfuração.....	26
2.3 TENSOATIVO.....	29
2.4 MICROEMULSÃO.....	30
2.4.1 Classificação de Winsor.....	31
2.4.2 Diagrama de fases.....	33
2.5 GLICERINA.....	34
2.6 ÓLEO VEGETAL.....	34
2.7 GOMA XANTANA.....	35
2.8 BENTONITA.....	36
3. METODOLOGIA.....	38
3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	38
3.2 DIAGRAMA DE FASES.....	39
3.3 TAMANHO DE PARTÍCULA E POTENCIAL ZETA.....	40
3.4 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ARGILAS BENTONÍICAS.....	41
3.5 INCHAMENTO DE FOSTER.....	42
3.6 PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	43
3.6.1 Fluidos de perfuração O/A.....	43
3.6.2 Fluidos de perfuração A/O.....	44

3.6.3	Fluido de perfuração base água.....	44
3.7	PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	44
3.7.1	Densidade.....	44
3.7.2	Reologia e Envelhecimento	45
3.7.3	Reologia HPHT.....	46
3.7.4	Ensaio de filtração.....	47
3.7.5	Coefficiente de lubricidade	48
3.8	PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	49
3.8.1	pH.....	49
3.8.2	Toxicidade.....	49
3.9	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	51
3.10	REGRESSÃO LINEAR	51
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1	DIAGRAMA DE FASES.....	52
4.2	MICROEMULSÕES	53
4.2.1	Reologia	53
4.2.2	Tamanho de partícula e Potencial zeta.....	57
4.2.3	Coefficiente de lubricidade.....	57
4.3	FLUIDO DE PERFURAÇÃO O/A.....	58
4.3.1	Reologia e Envelhecimento	58
4.3.2	Reologia HPHT.....	63
4.3.3	Ensaio de filtração.....	68
4.3.4	Coefficiente de lubricidade	69
4.3.5	Toxicidade.....	70
4.3.6	Influência do NaCl.....	70
4.3.7	Influência do viscosificante	76
4.3.8	Influência da microemulsão e da glicerina.....	80
4.4	FLUIDO DE PERFURAÇÃO A/O.....	84
4.4.1	Organofilização	84
4.4.2	Inchamento de Foster	85
4.4.3	Interação entre componentes.....	86
4.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	88

5 CONCLUSÕES	92
REFERÊNCIAS	94
APÊNDICE A – FORMULAÇÕES DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	102
APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES	103

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a etapa de perfuração é capaz de atingir regiões de grande complexidade. Na perfuração rotativa, as rochas são perfuradas pela ação da rotação e peso aplicados à broca, que se localiza no fim da coluna de perfuração. Os pedaços rochosos são removidos através da ação contínua de um fluido de perfuração. O fluido é injetado por bombas para o interior da coluna de perfuração e retorna à superfície através do espaço anular formado pelas paredes do poço e pela coluna (THOMAS, 2004).

Segundo Thomas (2004), os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão.

Para quantificar o desempenho de um fluido, é necessário a avaliação de todos os parâmetros-chaves da perfuração e seus custos associados, bem como o impacto ambiental gerado. A minimização dos efeitos ambientais da perfuração afeta diretamente a escolha dos aditivos e do sistema do fluido de perfuração.

Quando são necessários melhores resultados das propriedades de estabilidade térmica, lubricidade e estabilização das paredes do poço, os fluidos base óleo são os mais utilizados, porém estes apresentam desvantagens em relação aos custos elevados, a necessidade de manejo especial e às restrições ambientais. Em oposição, os fluidos base água são adequados segundo as restrições ambientais e a viabilidade econômica, no entanto, apresentam maior reatividade com folhelhos, podendo provocar danos à formação (ARAÚJO, 2015).

Clark (1994) mostrou que a partir de 1984 a indústria de fluidos sofreu mudanças para minimizar os danos ambientais provocados pelo descarte dos fluidos, dos cascalhos e das sucatas associadas, levando ao aumento do uso de fluidos poliméricos, da aplicação de aditivos do tipo glicol e glicerol e ao desenvolvimento dos fluidos sintéticos (AMORIM, 2003).

Os fluidos sintéticos possuem alto custo, porém são menos tóxicos e mais biodegradáveis que os de base oleosa convencionais, mas ainda é preciso considerar as restrições impostas pelos órgãos ambientais com relação aos descartes (CORRÊA et al., 2017). Assim, novas bases sintéticas vêm sendo propostas para formulação de fluidos cada vez menos agressivos ao meio ambiente e que atendam as aplicações das bases aquosas e oleosas convencionais. Como exemplo, têm-se os fluidos de perfuração constituídos de glicerina (CORRÊA et al., 2017; CRUZ et al., 2015) e óleos vegetais (SULAIMON, ADEYEMI, RAHIMI, 2017; SILVA, 2003), que, além de atender aos requisitos expostos, possuem baixo custo e são de origem renovável.

Os sistemas microemulsionados se apresentam como bons candidatos à base de fluidos de perfuração sintéticos, uma vez que podem ser formuladas a partir de uma mistura de fase aquosa e oleosa não tóxicas e biodegradáveis, na presença de um tensoativo não tóxico e biodegradável, atendendo, também, aos requisitos dos fluidos sintéticos de aplicação tanto nas condições dos fluidos base água quanto dos fluidos base óleo, com percentual dos constituintes alterado a depender da formação.

As microemulsões podem ser definidas como sistemas de alta agregação nas quais água e óleo são homogeneamente misturados pela adição dos tensoativos (MITTAL, 1979). A partir de um mesmo sistema, podem ser formuladas microemulsões com maior percentual de fase aquosa, sendo então classificada como microemulsão de óleo em água (O/A) ou maior percentual de fase oleosa, sendo classificada como microemulsão de água em óleo (A/O).

Os sistemas microemulsionados, por serem estáveis termodinamicamente, espontâneos (SILVA, 2011) e facilmente preparáveis, tem uma vasta aplicação na indústria. O uso desses sistemas em fluidos de perfuração foi estudado por alguns pesquisadores, como Hayes, Haws e Gogarty (1977), Davies, Meeten e Way (1997) e Quintero et al. (2009), em que apresentaram vantagens de estabilidade em uma ampla faixa de condições salinas, resistência à corrosão, boas características de lubrificidade, força gel, formação de reboco menos permeável e fino, baixa tensão interfacial e alta detergência. Estas são características importantes para o desempenho das funções dos fluidos de perfuração, em diferentes condições operacionais, para garantia de um processo de perfuração eficiente e seguro.

No entanto, conforme apresentado por Sousa et al. (2017) no seu estudo da produção de patentes na área de fluidos de perfuração à base de microemulsão, o uso de microemulsão como base para fluidos de perfuração é uma tecnologia nova que ainda está em desenvolvimento em todo o mundo.

Atrelado a essas necessidades, com o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel pelo Governo Federal, houve um rápido desenvolvimento da produção de biodiesel no Brasil, impulsionado pelo incremento progressivo de sua participação na composição do diesel comercial, chegando à proporção de 10 % a partir de março de 2018, afetando diretamente a oferta de glicerina no mercado (MEIRELLES, 2003; AGÊNCIA BRASIL, 2018). Nesse sentido, a determinação da viabilidade econômica de instalação de uma fábrica de biodiesel deve levar em consideração a receita obtida com a venda da glicerina residual. Porém, os preços dessa glicerina vêm sofrendo forte queda em função da elevação da oferta, o que, muitas vezes, torna o seu processo de refino economicamente inviável (ROBRA et al., 2006).

1.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver e estudar fluidos de base microemulsão aplicáveis à perfuração de poços de petróleo. Para isto, foi utilizada uma microemulsão composta por três componentes: uma solução aquosa de glicerina, óleo de pinho e o tensoativo tween 80.

1.1.1 Objetivos Específicos

1. Obter o diagrama de fases para a identificação das regiões de emulsão e/ou microemulsão, utilizando o tensoativo não iônico;
2. Avaliar, como fase aquosa do sistema microemulsionado, uma solução aquosa de glicerina;
3. Avaliar, como fase oleosa do sistema microemulsionado, o óleo vegetal de pinho;
4. Avaliar, como tensoativo, o tensoativo não iônico tween 80;
5. Escolher dois pontos dentro da região de microemulsão, sendo um com maior fração de fase aquosa e outro com maior fração de fase oleosa, para compor a base dos fluidos de perfuração microemulsionados O/A e A/O, respectivamente;
6. A partir das microemulsões obtidas, estudar tamanho de partícula, potencial zeta e degradação térmica;
7. Determinar as propriedades físicas e químicas do fluido de perfuração O/A obtido, através de ensaios reológicos, de envelhecimento, de filtrado, coeficiente de lubricidade, reologia em alta pressão e alta temperatura (HPHT), degradação térmica, toxicidade, pH e densidade;
8. Avaliar a influência do NaCl, do viscosificante, da microemulsão e da glicerina no fluido de perfuração O/A;
9. Avaliar a modificação superficial da argila utilizada no fluido de perfuração A/O através da organofilização e do inchamento de Foster.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ESTADO DA ARTE

Hayes, Haws e Gogarty (1977), em sua patente US Pat. 4012329, inventaram um fluido de perfuração composto por uma microemulsão água em óleo (A/O) contendo sulfonato de sódio, petróleo, água, hidrocarboneto, bentonita e, opcionalmente, co-surfactante. Os requerentes descobriram um fluido microemulsionado A/O que conduz corrente elétrica, tem adequada viscosidade, força gel e baixa perda de filtrado característica. Além disso, é mais econômico que os fluidos convencionais de emulsão água em óleo, é estável em uma longa faixa de condições salinas, é resistente à corrosão, tem características de lubricidade desejáveis, uma concentração relativamente alta de água, que permite fluidos de perfuração mais econômicos, e que exibe características incomuns de ter propriedades reológicas mais favoráveis com o aumento da temperatura da microemulsão.

Davies, Meeten e Way (1997), em sua patente US Pat. 5652200, estudaram a aplicação de uma emulsão ou uma microemulsão, ou uma fase micelar como aditivos para uso em fluidos de perfuração base água, os quais mostraram reduzir a probabilidade da prisão diferencial do tubo de perfuração, ferramentas de exploração ou tubos em espiral ao perfurar poços de petróleo ou de gás ou similares. A microemulsão atua na diminuição das partículas do reboco, bloqueando os poros e diminuindo a perda de filtrado; e o tensoativo adsorve sobre as superfícies de argilas e minerais, permitindo um empacotamento mais eficiente, com rebocos menos permeáveis, inibindo a perda de fluido e o crescimento do reboco.

Mahto e Sharma (2004) propuseram um estudo do comportamento reológico de um fluido de perfuração base água com adição de goma de tamarindo como polímero, para controle reológico, e celulose polianiónica (PAC), que é um redutor de filtrado, em suspensões aquosas de bentonita. Além dos fluidos de perfuração com goma de tamarindo serem sete vezes mais baratos que os fluidos de goma xantana, a combinação da goma de tamarindo, a PAC e a bentonita produziram propriedades reológicas favoráveis e ótima perda de filtrado a baixíssimas concentrações. Além disso, os danos a formação foram menores do que os causados com a goma xantana.

Melo (2008) propôs um estudo da influência dos aditivos bentonita, goma xantana (GX) e o carboximetilcelulose (CMC) utilizados como viscosificantes em fluidos de perfuração base água. O fluido foi preparado com adição do viscosificante em 350 mL de água destilada sob agitação durante 10 minutos. Após a agitação, o viscosificante repousa por 24 horas para

completar a hidratação do polímero ou da argila para, em seguida, serem adicionados os outros componentes (adensantes, inibidores, alcalinizantes e outros) com intervalo de 5 ou 10 minutos entre eles. De acordo com os testes realizados, pôde-se perceber que dentre os viscosificantes estudados, a GX propiciou melhor viscosidade ao fluido de perfuração, apresentando também tixotropia a partir de uma concentração mínima, resultado que também foi visto para a bentonita. Outro fato importante observado foi que a estabilidade estava diretamente relacionada com a viscosidade adquirida pelo sistema.

Maberry, Malekahmadi e Harry (2013), em sua patente US Pat. 2013/0244913 A1, relataram a invenção e o uso de uma microemulsão do tipo água em óleo, aceitável ambientalmente, como fluido espaçador para remover óleo, compostos à base de óleo e resíduos de óleo a partir de uma superfície, tal como um poço ou tubo. Os componentes da microemulsão incluíam solventes orgânicos, co-solventes, água e tensoativos. Com a combinação destes compostos, foi possível produzir uma microemulsão que criou uma superfície molhável à água com efeito superior às microemulsões compreendidas de solventes aromáticos e/ou álcoois inflamáveis.

Agarwal et al. (2013) e Jha, Mahto e Saxena (2015) estudaram as características de emulsões como base de fluidos de perfuração e encontraram que, utilizando estabilizadores, como argilas ou polímeros, as emulsões apresentam maior estabilidade em altas temperaturas, permitindo ser utilizada em poços que exigem estabilidade e alta tolerância à temperatura. Além disso, os sistemas apresentaram viscosidade plástica e limite de escoamento adequados para aplicação em perfuração de poços, bem como comportamento pseudoplástico e baixa perda de filtrado, atribuída ao tamanho das gotas de emulsão, que se comportam como finas partículas de sólido.

Quintero et al. (2015), em sua patente US Pat. 2015/0031588 A1, formularam um colchão lavador utilizado para remover ou limpar fluidos de perfuração base óleo (OBM) ou fluidos de base sintética (SBM) baseado em nanoemulsões, miniemulsões, microemulsões em equilíbrio com o óleo ou água em excesso, ou ambos (Winsor III), ou microemulsões de uma fase (Winsor IV) formadas *in situ* em fluidos comprimidos. O colchão lavador foi composto de, pelo menos, um surfactante, opcionalmente um viscosificante, e água ou salmoura. Uma vez que a amostra é bombeada para o fundo do poço e entra em contato com o OBM, o óleo e os componentes oleosos do OBM se emulsionam no colchão, formando uma emulsão *in situ* no poço. As partículas e outros restos, também se removem por meio deste método. Foi observado que a eficiência de limpeza alcançada, mesmo que não fosse total, era superior às obtidas pelos métodos já utilizados anteriormente.

Ratkievicius (2015) propôs a modificação da bentonita sódica por brometo de hexadecil trimetil amônio para utilização desta como viscosificante da microemulsão composta por óleo de soja, álcool laurílico trietoxilado e água salina, com o objetivo do desenvolvimento de uma nova formulação de fluido base óleo. Foi observado que a molhabilidade das argilas em óleo de soja cresceu com o aumento da concentração das soluções de tensoativo e que a reologia do fluido de perfuração base óleo obtido é bastante sensível a variações de temperatura.

Cruz et al. (2015), na patente de número BR102015030667-9, desenvolveram um fluido de perfuração aquoso base glicerina, com uso da glicerina bruta derivada de diferentes processos de fabricação de biodiesel, e obtiveram um fluido com bom desempenho técnico, apresentando propriedades satisfatórias, para as condições usuais, de reologia, lubricidade, filtrados HPHT e API, inchamento de folhelho e outras.

O estudo da glicerina como base para fluidos de perfuração aquosos também foi estudado por Corrêa et al. (2017), em que foi concluído que a glicerina é uma alternativa para aplicação em fluidos de perfuração aquosos, em substituição a outras bases orgânicas, por essa possuir boa estabilidade térmica oxidativa, pouca interação com a argila e propriedades reológicas diferentes, que podem ser ajustadas por meio de aditivos específicos.

2.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Constantemente, são descobertos novos reservatórios e, com isso, surge a necessidade de aprimoramento das técnicas de exploração, seja pelas novas dificuldades que surgem ou para que os erros cometidos em explorações anteriores não se repitam, fazendo com que o óleo e/ou gás possa ser retirado de maneira eficaz.

Os principais componentes dos fluidos de perfuração são a base e os aditivos químicos. O fluido de perfuração deve ser formulado de maneira que os aditivos utilizados melhorem suas características, evitando diversos problemas, dentre eles a perda de circulação, a ineficiência da limpeza do poço e a toxicidade (SORGARD et al., 2001).

Existem várias formas de se entender os fluidos de perfuração. O American Petroleum Institute (Instituto Americano de Petróleo – API) considera os fluidos de perfuração, qualquer fluido circulante capaz de tornar viável a operação de perfuração. Já autores como Thomas (2004), considera os fluidos de perfuração como misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até de gases. Do ponto de vista químico, eles podem ser suspensões, dispersões coloidais ou emulsão, a depender do estado físico dos componentes. Do ponto de vista físico, os fluidos possuem comportamentos de fluidos não-newtonianos, ou seja,

a relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação não é constante (MACHADO, 2002).

2.2.1 Classificação dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração são classificados de acordo com sua base em:

- Fluidos base água: o meio para dispersão dos sólidos é a água ou a salmoura. O óleo pode estar emulsificado na fase contínua (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011). São fluidos menos agressivos ao meio ambiente, com baixo custo inicial, porém tem baixa estabilidade em altas temperaturas e não são utilizáveis para formações rochosas compostas de argilas sensíveis à água (GUIMARÃES e ROSSI, 2007). Além disso, apresentam baixa lubrificidade, problemas de estabilidade com a temperatura e, ainda, são responsáveis por promover a corrosão de componentes metálicos do sistema de perfuração (MAHTO e SHARMA, 2004).

- Fluidos base óleo: o meio para dispersão dos sólidos é o óleo. A água ou a salmoura é emulsificada no óleo, que é a fase contínua (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011). São fluidos estáveis em altas temperaturas, são aplicáveis para elevadas profundidades, são leves, conferem uma perfuração mais rápida, baixa corrosão, alto grau de inibição frente as rochas ativas, porém possuem maior custo inicial e podem causar bastante dano ao meio ambiente (GUIMARÃES e ROSSI, 2007).

- Fluidos base gás: os cascalhos são removidos por um fluxo de alta velocidade de ar ou gás natural. Dentro desta classe estão incluídos o gás seco (ar, gás natural, gases de exaustão, gases de combustão), névoa, espuma e espuma estável (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011). São aplicados em zonas com grandes perdas de circulação, formações produtoras com baixas pressões, em regiões com escassez de água e regiões com espessas camadas de gelo (SILVA, 2003).

Atualmente, novos fluidos de perfuração vêm sendo desenvolvidos e vêm ganhando espaço no mercado, cujas formulações incluem ésteres, éteres, poliioleofinas, glicóis, glicerinas e glucosídeos (SEIXAS, 2010). Estes fluidos são conhecidos como fluidos sintéticos, cuja fase líquida é um líquido sintético. De acordo com Burke e Veil (1995), os fluidos sintéticos podem ser utilizados para as mesmas funções dos fluidos base óleo, assim como em situações nas quais os fluidos base água não se aplicam. Em comparação, são fluidos menos tóxicos que os fluidos base óleo e possibilitam uma perfuração mais rápida quando comparados com os fluidos base água. No entanto, possuem alto custo (AMORIM, 2003).

No Brasil, os fluidos evoluíram segundo a tendência mundial. Os fluidos base óleo ainda estão em uso, porém, devido às restrições ambientais, o óleo diesel foi substituído por bases orgânicas menos tóxicas. Os fluidos base água e bentonita continuam sendo utilizados e os fluidos contendo polímeros e sais são utilizados em certas fases da perfuração (SÁ, 2001 citado por AMORIM, 2003).

2.2.2 Funções dos Fluidos de Perfuração

Diversos fatores podem afetar os fluidos de perfuração durante o seu ciclo de operação (Figura 2.1), como a interação com a formação rochosa, as variações de profundidade, a pressão e a temperatura. Um fluido de perfuração, além de realizar suas principais funções, como controle de pressão, suspensão dos cascalhos, estabilização das paredes do poço e resfriamento da broca, também deve ser aplicável a vários tipos de formações (DUARTE, 2004).

Figura 2.1 – Ciclo do fluido de perfuração do poço.



Fonte: SLB (2014).

Segundo Thomas (2004), os fluidos de perfuração devem possuir as seguintes 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; não reagir com as rochas produtoras; aceitar qualquer tratamento, físico e químico; ser bombeável; 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 extraído do poço; e apresentar custo compatível com a operação.

2.2.3 Propriedades dos Fluidos de Perfuração

Segundo Caenn e Chillingar (1996), as principais propriedades que devem ser estudadas em um fluido de perfuração são: peso, viscosidade, reatividade e controle de perda de fluido. Dentro de cada um desses itens, deve-se estudar as propriedades específicas, tais como: densidade, força gel e parâmetros reológicos; parâmetros de filtração, para controle de perda de fluidos; e teor de sólidos, pH, sólidos ativos e lubricidade (reatividade). A análise dessas propriedades é importante, uma vez que, os estudos dos parâmetros reológicos podem auxiliar no cálculo de perdas de carga na tubulação e na determinação da velocidade de transporte dos cascalhos, as forças géis por indicarem o grau de gelificação de um fluido de perfuração e medir a resistência para colocar o fluido em fluxo ou reiniciar o fluxo após um repouso (CUNHA FILHO, 2015; GUIMARÃES e ROSSI, 2007).

Durante a perfuração de um poço, o diferencial de pressão força a perda da fase líquida do fluido para dentro da formação rochosa permeável. Neste processo, as partículas sólidas ficam retidas nos poros da formação, formando um “reboco” na superfície da formação (SEIXAS, 2010). É fundamental que o fluido tenha uma fração de partículas com dimensões ligeiramente menores que as dimensões dos poros das rochas expostas. Quando existem partículas sólidas com tamanho adequado, ocorre a obstrução dos poros de forma rápida e somente a fase líquida do fluido invade a formação (VITAL, 2005). O controle da espessura do reboco e do volume de filtrado são importantes para evitar problemas na perfuração, como a prisão de ferramentas e alterações nas propriedades químicas e físicas do fluido.

Na perfuração de poços, as forças de atrito entre a coluna de perfuração e as paredes do poço podem causar problemas, como o alto torque na coluna de perfuração e a diminuição da taxa de penetração. Estes problemas podem ser reduzidos ou, até mesmo, evitados, pelo uso de fluidos de perfuração com propriedades lubrificantes (MEDEIROS, AMORIM e SANTANA, 2008). Os lubrificantes são substâncias capazes de diminuir o atrito e formar uma superfície que conduz calor, dificulta a formação da ferrugem e aumenta a vida útil das peças (BARRETO, 2006). Os fluidos de perfuração com melhores coeficientes de lubricidade (CL) são os base óleo e base sintética, com CL na faixa de 0,15, enquanto que os base água apresentam valores na faixa de 0,35 e 0,50 (DARLEY e GRAY, 1988).

No momento que se inicia a perfuração de um poço, é necessário o estabelecimento dos limites mínimo e máximo da pressão exercida sobre as formações expostas, formando a janela operacional. O limite mínimo é estimado pela pressão de poro, ou seja, a pressão que atua no fluido contido nos poros das rochas, e o limite máximo é definido pela pressão, na qual, acima dela, ocorre o rompimento da formação (SEIXAS, 2010). A pressão hidrostática exercida pelo fluido deve estar dentro da janela operacional, impedindo que ocorram *kicks* e *blowouts* ou fraturas na formação, sendo a densidade o parâmetro utilizado para controlar essa pressão.

O conhecimento e o ajuste do pH são importantes para o controle da reatividade do fluido, pois a interação das argilas, a solubilidade dos aditivos e a remoção dos contaminantes dependem do pH (ALMOCO PRODUCTION COMPANY, 1994). O pH é mantido, normalmente, na faixa de 9,5 – 10,5 para fluidos de perfuração base água pelos seguintes motivos (BAKER HUGHES, 2006):

- Dispersantes orgânicos e agentes de controle de filtrado atingem, normalmente, sua efetividade máxima em ambientes alcalinos;
- Os efeitos adversos dos eletrólitos contaminantes são minimizados em altos níveis de pH;
- As taxas de corrosão podem ser reduzidas em pH elevado e a ação bacteriana em materiais orgânicos é retardada nesse nível de alcalinidade;
- A estabilidade térmica de sistemas lignosulfonato pode ser melhorada em pH acima de 10.

O crescimento da demanda por hidrocarbonetos levou a indústria de óleo e gás a explorar reservatórios cada vez mais profundos, necessitando de novas tecnologias que sejam aplicáveis as condições extremas de temperatura e pressão. Trabalhar em reservatórios de alta pressão e alta temperatura (High Pressure e High Temperature – HPHT) com riscos reduzidos requer o entendimento das propriedades reológicas dos fluidos de perfuração (LEE, SHADRAVAN e YOUNG, 2012). Assim, é importante o desenvolvimento de fluidos de perfuração com boa estabilidade térmica, que, quando submetidos a um amplo intervalo de temperatura, não sofram nenhuma degradação (FÉLIX et al., 2007).

O fluido de perfuração possui diferentes graus de toxicidade. Ao longo dos anos a preocupação com o descarte e a contaminação do meio ambiente pelos fluidos de perfuração vêm crescendo e, com isso, novas leis vêm surgindo para restringir o descarte e a formulação destes fluidos. Um dos fluidos mais afetados por estas leis, são os fluidos de perfuração base óleo, que possuem alto grau de toxicidade. Por isso, a comunidade científica continua em busca

de novas bases para fluidos de perfuração que sejam menos tóxicas e biodegradáveis, mas que também apresentem ótimos resultados na perfuração, assim como os fluidos base óleo.

2.2.4 Reologia dos Fluidos de Perfuração

As propriedades de fluxo do fluido de perfuração desempenham um importante papel no sucesso da operação de perfuração. O comportamento de fluxo dos fluidos é regido por regimes de fluxo, sendo eles as relações entre pressão e velocidade. Um gráfico da tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento é chamado de curva de consistência, ou modelo de fluxo, cujo formato depende da natureza do fluido em teste.

A tensão de cisalhamento (τ em Pa) é a tensão gerada pela resistência de um fluido ao escoamento em relação a um dado gradiente de velocidade. A taxa de deformação (γ em s^{-1}) representa a variação da velocidade de dois pontos do fluido dividido pela distância entre eles.

Para fluidos cujas curvas de consistência são linhas retas que passam pela origem, diz-se que são fluidos que não contêm partículas maiores que uma molécula. Tais fluidos se comportam segundo as leis estabelecidas por Isaac Newton e são chamados de fluidos newtonianos. A viscosidade (μ) de um fluido newtoniano é a inclinação da sua curva de consistência (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011). Matematicamente, os fluidos newtonianos são definidos pela Equação 2.1.

$$\tau = \mu\gamma \quad (2.1)$$

Os fluidos que não se comportam segundo as leis de Newton, tais como os fluidos de perfuração, são classificados sob o título geral de fluidos não-newtonianos. A relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento para estes tipos de fluidos depende da composição do fluido. Para que possa ser feita uma classificação do fluido, são necessárias a observação do aspecto da curva de fluxo e a verificação do modelo matemático que melhor se ajusta. A viscosidade desses fluidos varia com a dimensão da taxa de cisalhamento (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011; MACHADO, 2002).

Qualquer fluido não-newtoniano pode ser definido pela Equação 2.2.

$$\mu_A = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.2)$$

Em que a viscosidade μ_A (cP), varia em função de γ , e é chamada de viscosidade aparente. Tal viscosidade é válida, apenas, para uma determinada taxa de cisalhamento (MACHADO, 2002).

Os modelos de comportamento de fluidos não-newtonianos mais usuais apresentados na literatura são: Modelo de Bingham ou plástico ideal, Modelo de Ostwald de Waale ou fluido de potência, Modelo de Herschel-Bulkley, também conhecido como fluido de potência com limite de escoamento, ou fluido de potência modificado, Modelo de Casson e Modelo de Robertson-Stiff.

O Modelo de Herschel-Bulkley, também conhecido como fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado, é dito ser o mais completo por envolver três parâmetros reológicos, sendo eles: τ_0 , denominado de limite de escoamento inicial, que permite prever a força mínima requerida para iniciar o fluxo; \mathbf{K} , denominado de parâmetro de consistência, que indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento, expresso em Pa.sⁿ (SI); e \mathbf{n} , denominado de índice de comportamento, que indica fisicamente o afastamento do fluido do modelo newtoniano, sendo uma grandeza adimensional (MACHADO, 2002; SHIROMA, 2012). A equação que define o modelo é a Equação 2.3.

$$\tau = \tau_0 + K(\gamma)^n \quad (2.3)$$

Para determinar os parâmetros deste modelo, inicialmente estima-se o valor de τ_0 por extrapolação através do gráfico de tensão cisalhante (τ) versus taxa de deformação (γ) em coordenadas cartesianas, posteriormente, determina-se o valor de \mathbf{K} e \mathbf{n} através do gráfico de $(\tau - \tau_0)$ versus γ , em coordenadas logarítmicas (MACHADO, 2002).

As tensões de cisalhamento experimentais podem ser calculadas, em Pa, através da Equação 2.4, em que θ são as deflexões, em graus, observadas no viscosímetro Fann, especificamente; e as taxas de cisalhamento, em s⁻¹, podem ser calculadas através da Equação 2.5, em que N é o número de rotação em rpm (SHIROMA, 2012).

$$\tau = 0,51. \theta \quad (2.4)$$

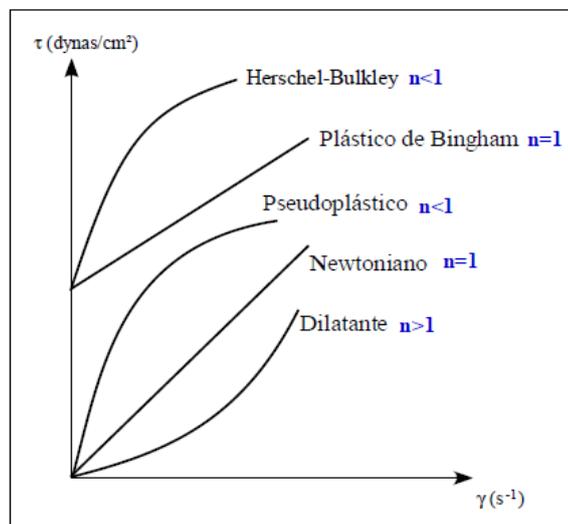
$$\gamma = 1,703. N \quad (2.5)$$

Os valores de viscosidade aparente, em cP, são calculados a partir da Equação 2.6, com os valores de deflexão para cada velocidade de rotação (SHIROMA, 2012).

$$\mu = 300. \frac{\theta}{N} \quad (2.6)$$

A Figura 2.2 mostra algumas curvas de fluxo. Os fluidos que apresentam n menores que a unidade e maiores do que zero ($0 < n < 1$), são ditos pseudoplásticos. Nas curvas cujo n são maiores do que a unidade ($n > 1$), os fluidos são chamados de dilatantes. Quando n é igual à um ($n = 1$), tem-se um fluido newtoniano. Os fluidos pseudoplásticos sempre diminuem a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, enquanto que os dilatantes têm o comportamento inverso, aumentam a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (MACHADO, 2002).

Figura 2.2 – Curvas de escoamento de fluidos Newtonianos e não Newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento.



O fato de que a curva de consistência do fluido intercepta o eixo de tensão em um valor superior a zero ($\tau_0 > 0$) indica a presença de uma estrutura gel.

Os fluidos dependentes do tempo podem ser classificados, de acordo com a mecânica dos fluidos, em reopéticos e tixotrópicos. Eles são ditos reopéticos quando a tensão cisalhante ou a viscosidade aumenta com o tempo, mantendo-se a mesma taxa de deformação. Já para os fluidos tixotrópicos, a tensão de cisalhamento ou a viscosidade diminuem com o tempo de aplicação de uma certa taxa de cisalhamento. Os fluidos tixotrópicos, quando deixados em repouso, aumentam de tensão cisalhante e formam um gel. Porém, retornam ao estado inicial, denominado sol, recuperando sua fluidez quando, sob condições dinâmicas, caracterizando a tixotropia como um fenômeno isotérmico e reversível (MACHADO, 2002).

A tixotropia é decorrente da presença de partículas carregadas eletricamente que formam uma matriz rígida pelo encadeamento delas (AMORIM, 2003). Após um repouso, a tensão mínima necessária para gerar um escoamento do fluido é superior ao limite de

escoamento real. A diferença entre estes dois valores é chamada de força gel, que expressa a força resistiva desenvolvida pela formação do estado gel durante o repouso (MACHADO, 2002).

É importante que os fluidos de perfuração sejam tixotrópicos, contudo, a magnitude desta tixotropia deve ser controlada para evitar a erosão do poço e para que ocorra uma adequada limpeza, suspensão, carreamento de sólidos e o sucesso da perfuração (AMORIM, 2003).

2.3 TENSOATIVO

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são substâncias anfifílicas naturais ou sintéticas, com uma parte hidrofóbica, com afinidade pela fase orgânica apolar, e uma parte hidrofílica, com afinidade pela fase aquosa polar (MITTAL, 1979) e têm vasta aplicação na indústria do petróleo, por reduzir tensões interfaciais, auxiliar na solubilização de componentes, na limpeza de poços e na recuperação de óleo residual (QUINTERO et al., 2015; QUINTERO et al., 2009).

Cada parte estrutural tem solubilidade diferente em solventes diferentes e tende a se orientar formando um filme interfacial na interface entre as duas fases, com o grupo polar voltado para a parte polar (aquosa) e o grupo apolar para a fase oleosa. A estabilidade deste filme é dependente da natureza dos grupos hidrofílicos que formam o tensoativo. Estes surfactantes são responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (DALTIM, 2011).

Após as interfaces entre duas fases serem ocupadas por tensoativos, se mais tensoativo for adicionado, ocorrerá um reagrupamento destes no seio das fases, de maneira que, se o meio for hidrofílico, as partes hidrofóbicas fiquem ligadas umas com as outras, já que existe interação entre elas, mas não entre elas e o meio, e a parte hidrofílica fique em contato com a fase aquosa; no entanto, se o meio for hidrofóbico, as partes hidrofílicas fiquem ligadas umas às outras e as partes hidrofóbicas fiquem em contato com a fase oleosa. Essa organização é chamada de micela direta, no primeiro caso, e micela inversa, no segundo caso. A conformação de micelas na solução agrega maior estabilidade ao tensoativo do que eles livres em solução (DALTIM, 2011).

Os tensoativos podem ser classificados em dois grandes grupos: iônicos e não iônicos.

- Em meio aquoso, os tensoativos iônicos apresentam cargas elétricas na parte hidrofílica. Esta presença de cargas é devido a dissociação, formando íons negativos, chamados de tensoativos aniônicos, ou íons positivos, chamados de tensoativos catiônicos;

- Os tensoativos não iônicos não se dissociam, portanto, não apresentam íons em solução aquosa e sua solubilidade em água é devida à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem afinidade pela água;

- Tensoativos anfóteros podem ser aniônicos (pH entre 9 e 10) ou catiônicos (pH entre 4 e 9), dependendo do pH do meio (DALTIM, 2011).

Griffin (1954) desenvolveu um estudo para selecionar o tensoativo ideal para uma determinada emulsão. O estudo foi denominado “balanço hidrofílico-lipofílico” (BHL), no qual as contribuições das partes polar e apolar de tensoativos não iônicos foram quantificadas. Foi descoberto que a predominância do caráter hidrofílico ou lipofílico do tensoativo determina suas características específicas, bem como direciona o tipo de sua aplicabilidade. Assim, foi criada uma escala de valores teóricos de BHL que, atualmente, para todos os tensoativos citados na literatura, varia entre 1 – 20. Nessa escala, quanto mais hidrofílico for um tensoativo, maior será o valor de BHL (geralmente acima de 10) e quanto mais lipofílico, menor será o valor do BHL (na faixa entre 1 – 10).

2.4 MICROEMULSÃO

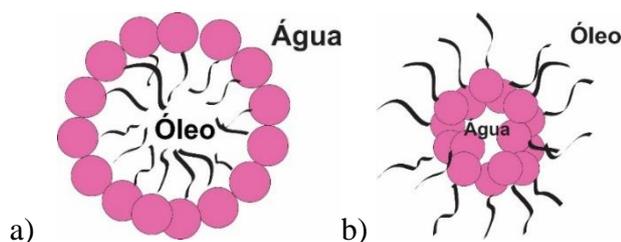
Os sistemas microemulsionados têm sido bastante aplicados na indústria do petróleo, incluindo sua aplicação em fluidos removedores de reboco de fluidos de perfuração base óleo (OBM), denominados colchão lavadores, na limpeza do poço e para remoção geral de danos à formação em poços abertos e poços revestidos (QUINTERO, JONES e PIETRANGELI, 2011). As propriedades-chaves que proporcionam essa grande aplicabilidade são o fácil preparo, serem estáveis termodinamicamente, espontâneos, transparentes, de baixa viscosidade e por facilitarem a solubilização de diversos compostos (SILVA, 2011).

As microemulsões podem ser definidas como sistemas de alta agregação nas quais água e óleo são homogeneamente misturados devido aos tensoativos (MITTAL, 1979). Elas são isotrópicas com estruturas típicas de tamanho próximo de 3 a 200 nm, com aparência transparente. As microemulsões diferem das emulsões não apenas por seu tamanho estrutural, mas também por possuir maior estabilidade termodinâmica, estabilizando e proporcionando uma vida mais longa aos sistemas de misturas do tipo óleo/água (DALTIM, 2011).

Segundo a teoria da solubilização, para que a formação da microemulsão seja espontânea, deve haver redução de interfaces. Para isso, uma das fases precisa deixar de existir. Assim, caso seja realizado um processo de solubilização micelar, as moléculas da fase óleo se alojam entre as cadeias hidrofóbicas das micelas de tensoativo, deixando de haver contato entre elas, logo, deixando de existir a fase óleo e, conseqüentemente, qualquer interface com a fase contínua. Esta é a situação de maior redução da energia de interface, tornando, assim, um sistema de formação espontânea (DALTIM, 2011).

A formação da microemulsão envolve, normalmente, a combinação de três a quatro componentes, tais como tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e, quando necessário, o cotensoativo. O tipo de sistema formado será determinado através das propriedades físico-químicas do tensoativo, principalmente pelo seu balanço hidrofílico-lipofílico (BHL), formando microemulsão de óleo em água (O/A), Figura 2.3a, ou água em óleo (A/O), Figura 2.3b (DALTIM, 2011).

Figura 2.3 – a) Micela direta; b) Micela inversa.



Para obtenção de uma microemulsão do tipo A/O, por exemplo, deve-se utilizar um tensoativo mais hidrofóbico, e para obtenção de uma microemulsão O/A, deve-se fazer uso de um tensoativo de caráter hidrofílico (CAPEK, 2004).

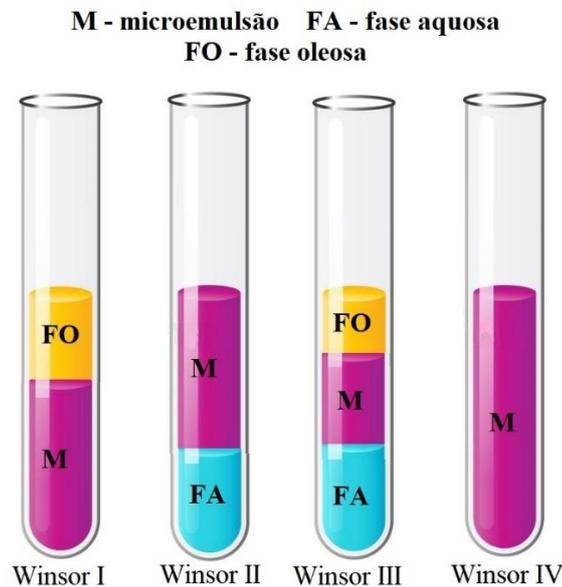
A formação da microemulsão pode ser confirmada através de dados das propriedades físico-químicas, dentre elas a reologia, condutividade elétrica, viscosidade, difusão da luz, birrefringência elétrica e sedimentação (ROSSI et al., 2007).

2.4.1 Classificação de Winsor

Winsor foi o primeiro pesquisador a classificar o comportamento complexo das fases exibidas por um sistema microemulsionado multicomponentes (AZIRA, TAZEROUTI e CANSÉLIER, 2008). Winsor (1948) propôs um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa. A mistura dos constituintes da microemulsão nem sempre conduzirá a um sistema disperso homogêneo,

podendo coexistir diferentes fases. Dependendo da natureza e do número de fases presentes, esses sistemas podem ser classificados em quatro tipos de regiões (Figura 2.4):

Figura 2.4 – Sistemas de Winsor.



- Winsor I (WI): Sistema bifásico contendo uma fase oleosa em equilíbrio com uma fase microemulsionada (O/A) contendo óleo, fase aquosa e a maior parte da mistura de tensoativo. Ele é representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsionada com a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da microemulsão, a fase oleosa posiciona-se acima da microemulsão;

- Winsor II (WII): Apresenta-se também num sistema bifásico, constituído de uma fase aquosa em equilíbrio com uma microemulsão (A/O). Ele representa o equilíbrio entre a fase microemulsionada e a fase aquosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a microemulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa;

- Winsor III (WIII): Região trifásica, contendo uma fase aquosa e outra oleosa, separadas por uma fase microemulsionada. Nessa região, existem três fases em equilíbrio, a fase oleosa, a fase microemulsionada e a fase aquosa, onde a fase oleosa é a fase superior, a microemulsão é a fase intermediária e a fase aquosa é a fase inferior;

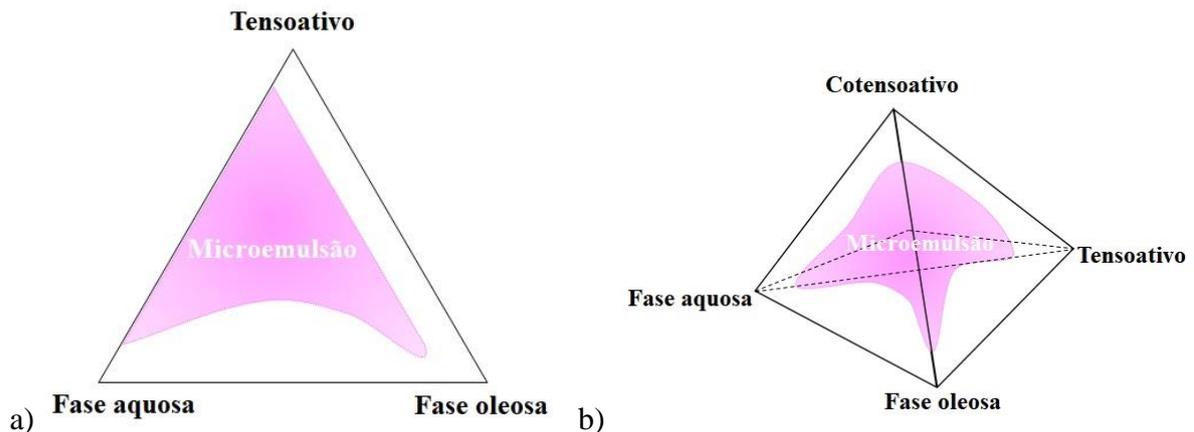
- Winsor IV (WIV): Corresponde a uma região monofásica, representada por uma microemulsão homogênea. É um sistema em que apenas existe a microemulsão, isto é, um sistema macroscopicamente monofásico.

2.4.2 Diagrama de fases

A maneira mais comum de representar as microemulsões é através de diagramas de fases ternários, quaternários ou pseudoternários.

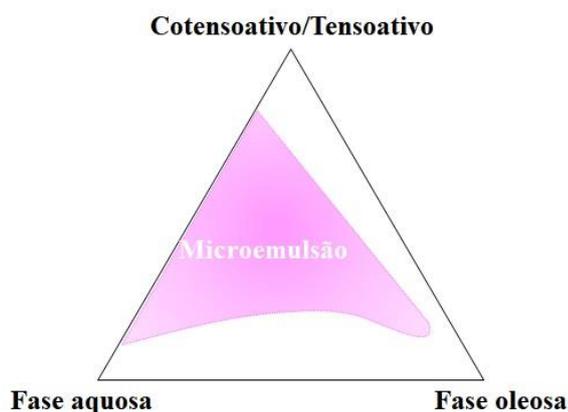
Os diagramas ternários representam diretamente microemulsões formadas por 3 constituintes: fase aquosa, fase oleosa e tensoativo (não iônico), onde em um diagrama triangular, cada componente assume um dos vértices do triângulo, sendo assim, de acordo com as condições e proporções dos constituintes, pode-se delimitar as regiões de microemulsão (Figura 2.5 a). O diagrama quaternário utiliza um tetraedro para representar as regiões de microemulsão formadas por 4 constituintes (fase aquosa, óleo, tensoativo iônico e cotensoativo). Como nos diagramas ternários, cada constituinte assume um vértice do tetraedro (Figura 2.5 b).

Figura 2.5 – Diagrama ternário (a) e quaternário (b) mostrando a região de microemulsão.



A representação dos sistemas de microemulsão com 4 constituintes torna-se mais fácil quando é fixada uma razão entre 2 componentes, geralmente cotensoativo/tensoativo, obtendo-se um sistema de 3 pseudocomponentes (fase aquosa, fase oleosa e a mistura cotensoativo/tensoativo). Os diagramas pseudoternários representam cortes axiais nos diagramas quaternários, onde se obtém diagramas triangulares em que um dos vértices representa a mistura de 2 componentes, a uma razão constante (Figura 2.6).

Figura 2.6 – Diagrama pseudoternário com razão cotensoativo/tensoativo constante.



2.5 GLICERINA

A glicerina é um poliol líquido, viscoso e incolor, com ponto de ebulição de 290 °C, massa molar aproximadamente igual a 92 g/mol, oriundo de óleos vegetais ou animais, de sabor doce e solúvel em água e álcool em todas as proporções (LÓPES, REVILLA e MUNILLA 1999).

A glicerina bruta é uma matéria-prima de alto valor agregado, cuja aplicação se dá em produtos como cosméticos, químicos e farmacêuticos. Entretanto, sua aplicação é condicionada ao seu grau de pureza, que usualmente deve estar acima de 95 %. Para a purificação da glicerina bruta, coproduto do processo de transesterificação de óleos e gorduras residuais (OGR) na produção de biodiesel, são necessários processos complexos e de alto custo para que o grau de pureza desejado seja atingido (FERREIRA, M. O. 2009).

O termo glicerol refere-se ao composto *in natura*, enquanto que o termo glicerina refere-se à purificação dos compostos comerciais, com pureza igual ou superior a 95 % do glicerol (FELIZARDO, 2003).

Estudos recentes trazem a aplicação da glicerina no desenvolvimento de fluidos ambientalmente corretos para a indústria de petróleo, uma vez que ela não é tóxica e pode aumentar a viscosidade do fluido e melhorar o volume de filtrado, por fazer ligação de hidrogênio com a água (CUNHA, 2015, ARAÚJO, 2015; CRUZ et al., 2015).

2.6 ÓLEO VEGETAL

Os óleos minerais normalmente são os escolhidos para base de fluidos de perfuração sintéticos. No entanto, estes óleos geram enormes impactos ambientais, por serem tóxicos, não

biodegradáveis, não renováveis e, além disso, aumentam os custos do tratamento dos resíduos da perfuração (SULAIMON, ADEYEMI E RAHIMI, 2017). Assim, os óleos vegetais, por serem não tóxicos, baratos e de rápida degradação no meio ambiente surgiram como uma potencial alternativa para substituição dos óleos minerais na base dos fluidos de perfuração.

O óleo de pinho é o material extraído das agulhas, ramos e brotos do *Pinus* pelo processo de destilação a vapor. É um líquido transparente, com cor variando de incolor a amarelo e com odor pináceo característico, sendo constituído basicamente de compostos terpênicos. Seu ponto de ebulição varia entre 153 a 184 °C, dependendo do teor de álcool terpênico presente. Os terpenos podem ser hidrocarbonetos ou compostos com oxigênio, tais como álcoois, aldeídos ou cetonas que são chamados de terpenóides (OLIVEIRA, 2008).

2.7 GOMA XANTANA

Dentre os polímeros normalmente utilizados na indústria de petróleo, a goma xantana é utilizada nos fluidos de perfuração como um agente de controle reológico em sistemas aquosos e como estabilizante para emulsões e suspensões (HAMED e BELHADRI, 2009). A sua vasta utilização na indústria se deve ao fato de apresentar distintas propriedades reológicas, tais como alto grau de pseudoplasticidade e elevada viscosidade, mesmo a baixas concentrações, além de possuir vantagens como espessante, estabilizante, gelificante, agente de suspensão e floculação (ARAÚJO et al., 2005; MELO, DANTAS e BARROS NETO, 2013).

A goma xantana é um biopolímero natural, não iônico, produzido por bactérias fitopatogênicas do gênero *Xanthomonas*, sendo *Xanthomonas campestris* a espécie mais utilizada (HAMED e BELHADRI, 2009 e ASSIS, 2014). As conformações estruturais da molécula são de hélice simples, dupla e tripla, que interage com outras moléculas de polímero para formar uma rede complexa (HAMED e BELHADRI, 2009). Este biopolímero é amplamente utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e petroquímica, por apresentar excelentes propriedades reológicas e estabilidade em uma ampla faixa de pH e temperatura (ASSIS, 2014).

A viscosidade de uma solução polimérica dependerá da forma que suas moléculas adotarão no solvente, bem como do tamanho e da conformação. A goma xantana pode estar na conformação ordenada ou desordenada, a depender das condições sob as quais a molécula é caracterizada (ASSIS, 2014). Acredita-se que a estabilidade deste polímero é decorrente da conformação ordenada e esta é estabilizada pela adição de sal (KATZBAUER, 1998).

2.8 BENTONITA

Segundo Darley e Gray (1988), a bentonita é a argila comercial mais utilizada em fluidos à base de água doce, desempenhando uma ou várias das funções de aumentar a capacidade de limpeza do poço, reduzir as infiltrações nas formações permeáveis, formar um reboco de baixa permeabilidade, promover a estabilidade do poço e evitar ou controlar a perda de circulação. As quantidades de argila adicionadas ao fluido variam de acordo com as formações a serem perfuradas.

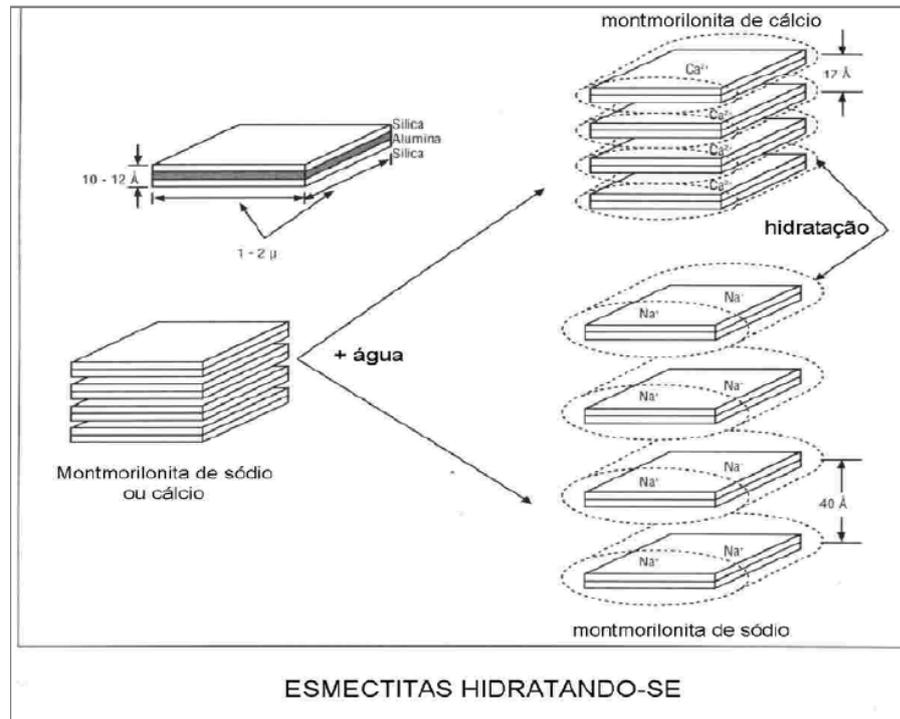
Ross e Shannon (1926) definem bentonita como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmetítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea.

A montmorilonita argilomineral, do grupo das esmetitas, é formada por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As camadas são contínuas nas direções dos eixos a e b e seu empilhamento pode ser ao acaso ou, em alguns casos, com alguma ordem (SANTOS, 1989). O empilhamento dessas placas ocorre por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals. Os espaços entre as placas são denominados de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares, nas quais estão cátions trocáveis, como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado (SILVA e FERREIRA, 2008).

Quando as folhas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das camadas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar (Figura 2.7) e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila (AMORIM, 2003).

Quando essas folhas são expostas à molécula de óleo ou qualquer molécula orgânica, não há interação entre esta molécula e a superfície, de forma que não ocorre inchamento da argila. Para utilização de bentonitas como viscosificante em bases oleosas, é preciso alterar o cátion trocável da superfície, de maneira que possa ocorrer interação entre a superfície da argila e a molécula de óleo, ocorrendo um inchamento do espaço interlamelar. Este processo é chamado de organofilização.

Figura 2.7 – Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.



Fonte: Adaptado de Lummus e Azar (1986).

Bentonitas organofílicas são argilas que podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica ou cálcica pela adição de tensoativos, com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono, em dispersões aquosas da argila. Nestas dispersões aquosas, as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se, em maior ou menor grau, separadas umas das outras e não empilhadas, facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas (BARBOSA et al., 2006).

Nas dispersões aquosas de bentonita sódicas, os cátions orgânicos do tensoativo substituem os cátions de sódio da bentonita, passando-a de hidrofílica para organofílica. Esses cátions diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento pela matriz polimérica. Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e possuem um caráter organofílico bastante elevado. O tipo de bentonita, o tipo de tensoativo e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão inchar (BARBOSA et al., 2006).

3. METODOLOGIA

3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

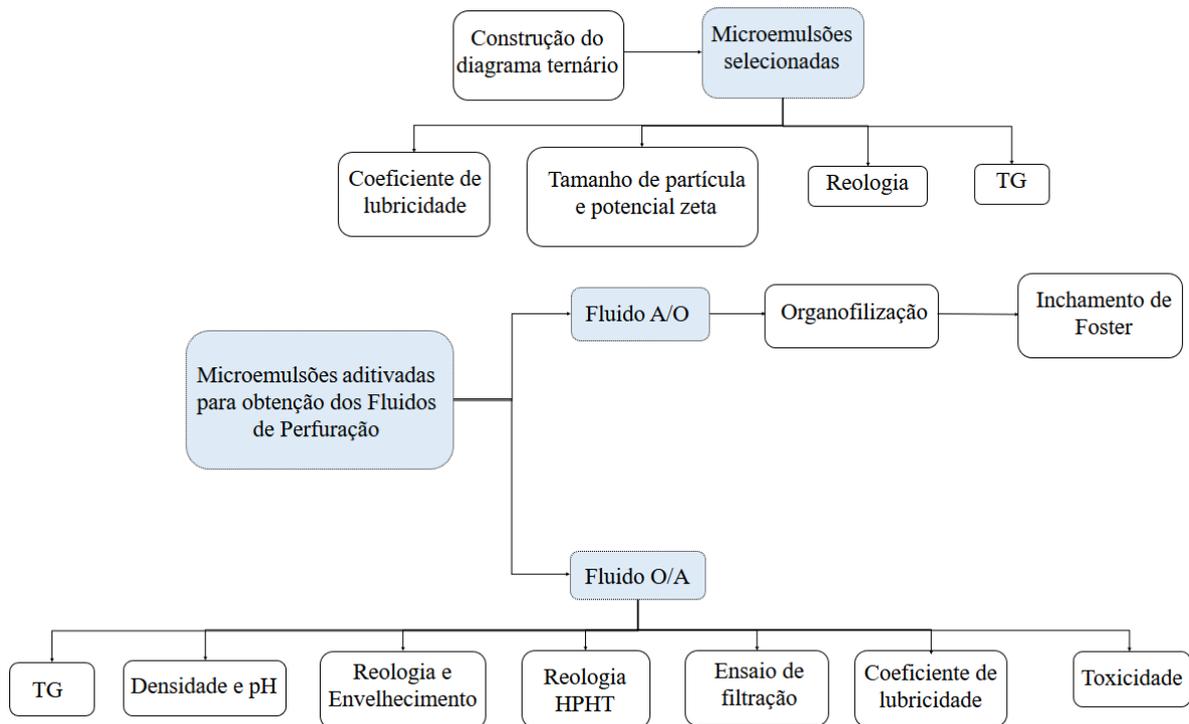
Os reagentes utilizados durante os procedimentos experimentais foram: óleo de pinho comercial, utilizado como fase oleosa da microemulsão; glicerina (P.A. Isofar) usada na fase aquosa da microemulsão; tensoativo não iônico tween 80 (Dinâmica); tensoativo catiônico praepagen WB (Oxitenó); ovos de *Artemia* e sementes de maxixe, comprados em comércio local, para os testes químicos de toxicidade; e os seguintes aditivos, goma xantana comercial, bentonita sódica, NaCl (Alphatec), HP-amido, Triazina, baritina e água.

O tween 80 é um tensoativo não iônico e é um derivado do sorbitano polietoxilado e do ácido oleico, com polieteres como principal grupo funcional. Possui massa molar de 1310 g/mol, um ponto de ebulição maior que 100 °C e um Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) de 15 (SIGMA-ALDRICH, 2017). Além disso, conforme apresentado por Yeh, Pennell e Pavlostathis (1998), Prieto e Calvo (2013) e Klosowska-Chomiczewska, Medrzycka e Karpenko (2016), o tween 80 é um tensoativo não tóxico e biodegradável.

Os seguintes equipamentos foram utilizados para a realização do estudo: balança analítica, agitador magnético, centrífuga, misturador Hamilton Beach, viscosímetro Fann 35 A, balança de lama Fann, Filtro Prensa API Pressurizado, Kit Retorta Óleo e Água da Fann, Estufa Roller Oven da Fann, pHmetro, Lubricity Tester da Offite, ZetaPlus da Brookhaven Instruments Corporation, Viscosímetro HPHT 7500 da Chandler e balança TGA Q 500 da TA Instrumentos.

O procedimento encontra-se resumido na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Fluxograma da pesquisa.

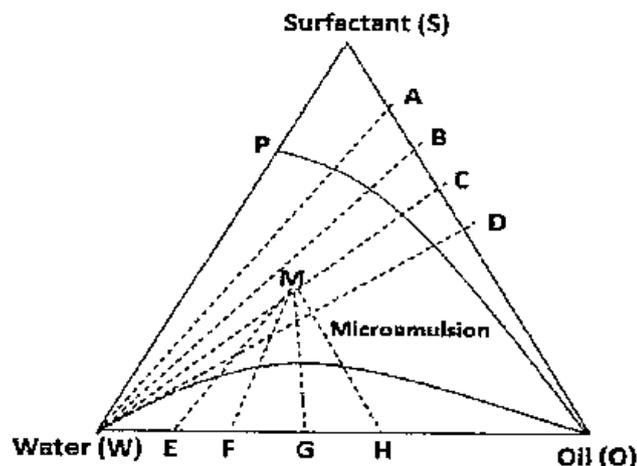


3.2 DIAGRAMA DE FASES

Para obtenção da microemulsão, foi utilizado uma solução aquosa 1:1 (em peso) de glicerina, como fase aquosa, óleo de pinho comercial como fase oleosa e tween 80 como tensoativo não iônico. O diagrama de fases ternário foi obtido usando a metodologia de titulação da fração mássica, utilizando uma centrífuga para separação das fases, uma balança analítica e agitadores magnéticos para mistura dos componentes à 25 °C.

A titulação mássica se baseia em fixar a proporção de 2 componentes do diagrama (lado binário do triângulo) e titular com o terceiro componente (Figura 3.2). A titulação ocorre até que seja possível verificar a solubilidade da mistura ternária em toda a região do diagrama, observando a formação ou desaparecimento da região de microemulsão ou das outras fases do sistema. A observação visual das propriedades macroscópicas, como número de fases e estado físico, das amostras possibilita a determinação dos limites entre microemulsão (homogênea), região de duas e três fases e, posteriormente, do diagrama de fases.

Figura 3.2 – Diagrama de fases ternário esquematizado para determinar a região de microemulsão.



Fonte: Adaptado de Dantas Neto et al. (2011).

Após a construção do diagrama ternário, foi possível escolher os pontos de melhor composição para preparação dos fluidos de perfuração.

3.3 TAMANHO DE PARTÍCULA E POTENCIAL ZETA

A análise de tamanho de partícula das microemulsões obtidas foi determinada pela técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), utilizando o equipamento ZetaPlus da Brookhaven Instruments Corporation (Figura 3.3).

Para determinação do tamanho de partícula, aproximadamente, 2 mL da amostra foi colocada em uma cubeta e esta foi colocada no equipamento ZetaPlus. Foram feitas 5 medições de 30 segundos cada e, em cada uma delas, o diâmetro efetivo da gotícula foi medido, apresentando, ao fim de todas as medições, um diâmetro médio das partículas.

Para análise de tamanho de partícula de sólidos, inicialmente prepara-se uma solução da amostra e, antes de iniciar as medidas, insere-se o solvente utilizado com seu respectivo índice de refração. O HP-amido foi solubilizado em água destilada para realização da medida e, fez-se o desconto do tamanho de partícula do solvente no software do aparelho.

Figura 3.3 – Equipamento ZetaPlus da Brookhaven Instruments Corporation.



O potencial zeta reflete o potencial de superfície das partículas, que é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante e é determinado utilizando-se técnicas de eletroforese (SCHAFFAZICK et al., 2003). O teste foi realizado no equipamento ZetaPlus da Brookhaven Instruments Corporation (Figura 3.3), no qual, aproximadamente, 2 mL da amostra foi colocada em uma cubeta e, com a cubeta no equipamento, foi aplicada à solução uma corrente. O potencial zeta das microemulsões foi obtido após a média de 5 medições do mesmo.

O potencial zeta é dado pela diferença de potencial entre a camada de íons próxima à superfície da partícula e a região eletroneutra da solução. Um alto valor absoluto de potencial zeta, significa que as forças repulsivas predominam em relação às atrativas de London, fazendo com que as gotículas fiquem dispersas no sistema. Em contrapartida, um baixo valor do potencial zeta significa que as forças atrativas predominam em relação às repulsivas, favorecendo a aproximação das partículas e gerando uma instabilidade no sistema (FRANGE e GARCIA, 2009; AULTON, 2005; LIEBERMAN, RIEGER e BANKER, 1989). De acordo com Lieberman, Rieger e Banker (1989), os sistemas são considerados estáveis quando possuem um valor absoluto maior que 25 mV.

3.4 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ARGILAS BENTONÍICAS

Uma bentonita sódica, fornecida pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos/UFPB, sob a forma de pó, foi organofilizada em duas bateladas, sendo uma com o tensoativo não iônico tween 80 e outra com o tensoativo catiônico praepagen WB, também fornecido pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos/UFPB, segundo os procedimentos utilizados por Leite, Raposo e Silva (2008) e Dantas, Marques e Ferreira (2015).

Em cada batelada, foram preparadas dispersões contendo 400 mL de água destilada e 4,16 % (20,8 g) de bentonita sódica. A argila foi adicionada aos poucos, sob agitação constante. Após a adição de toda a argila, a agitação foi mantida por 20 min, numa velocidade de 10.000 rpm, no agitador Hamilton Beach. Em seguida, foi adicionada uma solução, pré-aquecida à 80 °C, contendo 100 mL de água destilada e 30 % (6,24 g) de tensoativo. A agitação foi mantida por mais 20 min.

Para a batelada que utilizou o tensoativo não iônico, foi necessário adicionar HCl 2 M para ajustar o pH do meio até 7. Em valores de pH diferentes de 7, a filtração se torna mais difícil.

Após a agitação, o material obtido foi lavado com água destilada e filtrado. A lavagem foi feita para retirada do excesso de tensoativo. O material foi filtrado com o uso de um funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg.

Para os materiais mais coloidais, não foi possível realizar a etapa de filtração. Então, foram adicionados 2 L de água destilada e seguiu-se com as etapas posteriores.

Os aglomerados obtidos na filtração foram secos em estufa à 60 °C por 48 h. E, por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de um almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em uma peneira ABNT nº 200 ($\phi = 0,074$ mm) para serem, posteriormente, caracterizados.

3.5 INCHAMENTO DE FOSTER

Os testes de inchamento de Foster foram realizados de acordo com o procedimento apresentado por Ferreira, H. S. (2009) e Foster (1953), para os meios: óleo de pinho e microemulsão A/O.

Foram adicionados à uma proveta graduada de 100 mL, 50 mL do meio e 1 g da argila organofílica. A adição da argila foi feita lentamente, em pequenas porções. O sistema foi deixado em repouso por 24 h para, então, ser feita a leitura do inchamento da argila sem agitação. Para a leitura do inchamento, mediu-se, com o auxílio de uma régua, a altura do inchamento e, em seguida, observou-se na proveta, quanto essa altura equivalia em volume.

Após a leitura, com o auxílio de um bastão de vidro ou espátula, agitou-se o sistema. Após agitação, o sistema foi deixado em repouso por mais 24 h e foi, então, feita a segunda leitura do inchamento, referente ao inchamento com agitação.

Valores de inchamento iguais ou inferiores a 2 mL/g foram considerados como não inchamento; de 3 a 5 mL/g como inchamento baixo; de 6 a 8 mL/g como inchamento médio; e acima de 8 mL/g como inchamento alto (FERREIRA, H. S. 2009).

3.6 PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

3.6.1 Fluidos de perfuração O/A

Foram preparados três diferentes fluidos de perfuração O/A, em que foram variados o viscosificante e a fase aquosa da microemulsão. Uma tabela com as formulações completas de todos os fluidos preparados nesta dissertação pode ser encontrada no Apêndice A.

As três amostras de fluido de perfuração foram preparadas a partir de 350 g de microemulsão O/A, utilizando os aditivos e suas respectivas quantidades, conforme Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Aditivos, quantidades e funções utilizados no preparo do fluido de perfuração.

Nomenclatura	FPE	FBT	FPRE	Função
Aditivo				
Goma xantana	5,25 g	-	-	Agente viscosificante
Bentonita	-	7,5 g	7,5 g	
NaCl	17,5 g	17,5 g	17,5 g	Inibidor
HP-amido	3,01 g	3,01 g	3,01 g	Redutor de filtrado
Baritina	84 g	84 g	84 g	Adensante
Água	297,5 g	-	297,5 g	Redutor de viscosidade dessa composição

A preparação dos fluidos de perfuração O/A se iniciou com a adição do viscosificante à fase aquosa da microemulsão que é base do fluido, sob agitação constante por 30 min. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso. Após esse período de tempo, foi adicionado ao sistema NaCl e uma mistura de tween 80 e óleo de pinho, seguidos de 5 min de agitação entre cada adição. Posteriormente, foram adicionados HP-amido, baritina e água, seguidos de 10 min de agitação entre cada adição. A mistura foi preparada no agitador Hamilton Beach (Fann) numa rotação de 17.000 rpm.

Para o fluido FPE, a goma xantana foi adicionada à uma solução de água e glicerina, seguida de um repouso de 72 h para hidratação da goma. Para o fluido FBT, a bentonita foi

adicionada apenas à água que formaria a solução aquosa de glicerina, seguido de 24 h de hidratação da argila, com posterior adição da glicerina. Para o fluido FPRE, a bentonita foi adicionada à água, seguido de 24 h de hidratação da argila, sem adição de glicerina posteriormente.

A água, de acordo com a Tabela 3.1, foi utilizada, ao fim da preparação, como redutor de viscosidade dos fluidos, por diluir o sistema viscoso, apesar de, normalmente, constituir a fase contínua nos fluidos de perfuração.

3.6.2 Fluidos de perfuração A/O

O fluido de perfuração A/O foi preparado a partir de 350 g de microemulsão A/O. A preparação teve início com a adição de 6 g da argila organofílica com praepagen à fase óleo da microemulsão, seguido de 10 min de agitação à uma rotação de 416 rpm, para evitar a formação de espuma. Em seguida, foram adicionados o tween 80 e a solução aquosa da microemulsão, e o sistema foi agitado por mais 5 min após cada adição.

3.6.3 Fluido de perfuração base água

Para efeito de comparação, um fluido base água, denominado FPA, foi preparado utilizando a mesma metodologia e os mesmos aditivos do fluido FBT, apresentados na Tabela 3.1.

3.7 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

3.7.1 Densidade

O método mais comum para medir a massa específica dos fluidos é utilizando a balança de lama. A balança de lama consiste de uma base suporte, um copo e uma viga graduada carregando um peso deslizante (Figura 3.4). A borda do braço da viga descansa sobre a base do suporte (BAKER HUGHES, 2006).

Figura 3.4 – Balança de lama.



3.7.2 Reologia e Envelhecimento

Foram efetuadas as medidas de viscosidade no viscosímetro Fann 35 A (Figura 3.5), utilizado para medir a viscosidade aparente (VA) e plástica (VP), o limite de escoamento (LE), medidas de gel inicial (G_0) e gel final (G_F) do fluido de perfuração e da microemulsão. Além disso, a partir dessas leituras, foi possível estudar o comportamento do fluido e determinar qual classificação e modelo melhor se ajustam a esse comportamento. O objetivo dos testes de gel final e gel inicial foi avaliar a capacidade que o fluido tem em manter os cascalhos em suspensão quando a perfuração é interrompida.

Figura 3.5 – Viscosímetro de indicação direta Fann 35 A.



A metodologia utilizada para análise reológica foi baseada na Norma API 13B (2012), em que, para o gel inicial, o tempo de repouso, antes de se iniciar o cisalhamento, é de 10 s e para o gel final, é de 10 min. As leituras foram efetuadas para as seguintes velocidades rotacionais, 600, 300, 200, 100, 6 e 3 rpm, permanecendo o fluido 1 min em cada velocidade para, em seguida, ser feita a leitura da deflexão.

Para a determinação das forças géis, é colocado uma rotação de 600 rpm no viscosímetro durante 1 min, então muda-se para 3 rpm e desliga-o. Espera-se o tempo de repouso indicado para cada uma das forças géis e, em seguida, o viscosímetro é ligado e é feita a leitura da máxima deflexão.

Foram feitos ensaios reológicos a temperatura ambiente, 26 °C (80 °F). A partir das leituras das deflexões, θ , pôde-se calcular as tensões de cisalhamento, τ (N/m²), com suas respectivas velocidades de rotação, N (rpm), convertidas para taxa de cisalhamento (s⁻¹).

A viscosidade aparente (cP) pode ser calculada dividindo a leitura à 600 rpm por 2 e a viscosidade plástica (cP) pela subtração da leitura a 600 rpm pela leitura a 300 rpm. O limite de escoamento (LE) é dado pela leitura da deflexão à 300 rpm subtraído da viscosidade plástica, conforme a Norma API 13B (2012) para viscosímetro Fann.

O teste de envelhecimento foi realizado em uma estufa Roller Oven da Fann (Figura 3.6), em uma célula de pressão de aço inoxidável com capacidade para 260 mL, à uma temperatura de 66 °C por 16 h. Após esse período de tempo, o ensaio reológico foi repetido para determinar se o fluido sofreu alterações nas suas propriedades com o efeito do tempo, agitação e temperatura.

Figura 3.6 – Estufa Roller Oven Fann.



3.7.3 Reologia HPHT

As propriedades reológicas de um fluido de perfuração medidas na superfície não serão iguais às aquelas exibidas no fundo do poço, devido a exposição a altas temperaturas e pressões, de maneira que ocorre uma redução de sua eficiência, uma vez que os fluidos são projetados para possuir valores específicos das propriedades reológicas para cada cenário (MORIYAMA, 2010; MELO, DANTAS e BARROS NETO, 2013). Por isso é importante simular as condições de alta pressão e alta temperatura (HPHT), para conseguir quantificar o comportamento que o fluido irá apresentar nestes cenários.

Foram medidas no viscosímetro HPHT da Chandler Engineering (Figura 3.7), modelo 7500, viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE), gel inicial (G_0) e gel final (G_f), segundo a metodologia descrita para Reologia, no tópico 3.7.2, com

aplicação de temperatura e pressão. Foram feitas leituras dessas propriedades para cinco pares de pressão e temperatura, conforme Tabela 3.2.

Figura 3.7 – Viscosímetro HPHT da Chandler Engineering, modelo 7500.



Tabela 3.2 – Set point de pressão e temperatura para medidas da reologia HPHT.

Leitura	Pressão (psi)	Temperatura (°F)
1	700	80
2	1900	104
3	3800	142
4	5500	176
5	7700	219

3.7.4 Ensaio de filtração

O ensaio da perda de fluido foi realizado através da filtração estática em um Filtro Prensa API Pressurizado (Figura 3.8), no qual foi aplicada uma pressão de 100 psi com ar comprimido à temperatura de, aproximadamente, 28 °C durante 30 min. O meio filtrante foi um papel de filtro Fann especialmente endurecido. Com o auxílio de uma proveta, foi feita a medida do volume de filtrado após 30 minutos do início da aplicação da pressão.

Figura 3.8 – Filtro Prensa API Pressurizado.



3.7.5 Coeficiente de lubricidade

O coeficiente de lubricidade foi obtido em um equipamento EP-*Lubrlicity Tester* da marca OFITE (Figura 3.10). O fluido foi agitado por 5 min no agitador Hamilton Beach, numa velocidade de 17.000 rpm. Posteriormente, foi transferido para o recipiente do equipamento, com um torque inicial zero e uma velocidade de 60 rpm. Em seguida, aplicou-se lentamente uma força de 150 in/lb durante 5 min, efetuando-se a leitura dos ampères. Os ampères são convertidos no coeficiente de lubricidade por meio de um gráfico de calibração. Com a leitura obtida pelo torque da água, calculou-se o fator de correção (FC), de acordo com a Equação (3.1) e o coeficiente de lubricidade (CL) de acordo com a Equação (3.2) (MEDEIROS, AMORIM e SANTANA, 2008).

Figura 3.9 – Lubricity Tester.



$$FC = \frac{34,0}{Leitura_{\text{água}}} \quad (3.1)$$

$$CL = \frac{FC \cdot Leitura_{\text{obtida}}}{100} \quad (3.2)$$

3.8 PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

3.8.1 pH

O pH dos fluidos foi medido através de um aparelho de medição de alta precisão, o pHmetro (Figura 3.10), que consiste no método eletrométrico utilizando um instrumento de eletrodos de vidro e que fornece uma leitura direta em unidades de pH.

Figura 3.10 – pHmetro.



3.8.2 Toxicidade

A toxicidade reflete o potencial de causar danos a diferentes organismos, sob condições específicas de exposição (RODRIGUES, 2005). De maneira a determinar o grau de toxicidade do fluido FPE, foram feitos um ensaio de toxicidade e um ensaio de fitotoxicidade.

O teste de toxicidade com *Artemia salina* é amplamente utilizado por ser rápido, confiável, de baixo custo e por ter demonstrado boa correlação com várias atividades biológicas. Essa espécie apresenta uma resposta nítida frente a pequenas variações na qualidade do ambiente, de maneira que sua letalidade é utilizada para identificação das respostas biológicas, sendo a morte ou vida as únicas variáveis (MEYER et al., 1982).

Conforme metodologia apresentada por Meyer et al. (1982), o ensaio de toxicidade foi feito usando camarão de salmoura (*Artemia salina*) como um indicador da toxicidade. Os ovos foram cultivados em água do mar, expostos a luz solar, por 48 h. Em seguida, foram colocados 5 mL de água do mar em tubos de ensaio e acrescentadas 10 larvas de *Artemia* em cada tubo. Nestes tubos, foram colocados 5 mL de uma diluição do fluido de perfuração testado, com diferente concentração para cada tubo. Um dos tubos, para servir de controle, foi deixado sem

fluido e o volume de 10 mL foi completado com adição de 5 mL de água do mar. O sistema foi observado por 24 h para determinar a taxa de mortalidade (RUFINO et al., 2014).

A concentração limite de toxicidade (CL₅₀), foi definida como a menor concentração que matou todas as larvas de camarão testadas dentro das 24 h. O teste foi feito em triplicata com as seguintes concentrações do fluido: 3.10³; 6.10³; 14.10³; 20.10³ e 26.10³ (mg de fluido/litro de água do mar). De acordo com Meyer et al. (1982), consideram-se tóxicos compostos com a CL₅₀ inferior a 1000 ppm.

Testes com plantas sensíveis às substâncias tóxicas podem ser utilizados para avaliação e monitoramento de contaminantes ambientais (PEREIRA et al., 2013)

O ensaio de fitotoxicidade do fluido de perfuração foi uma adaptação da metodologia de Tiquia, Tam e Hodgkiss, 1996 e Rufino et al. 2014, em que foi avaliada a fitotoxicidade do fluido em um teste estático por germinação de sementes e alongamento radicular do maxixe (*Cucumis anguria*).

Foram preparadas soluções do fluido de perfuração com água destilada nas seguintes concentrações (mg de fluido/litro de água destilada): 10.10³; 14.10³ e 20.10³. Foram inoculadas 10 sementes de maxixe em placas de Petri contendo papéis de filtro. Cada placa foi inoculada com 10 mL da solução do fluido e incubadas, no escuro, por 5 dias, em temperatura ambiente. Após esse período, foi medida a germinação da semente, o alongamento da raiz (≥ 5 mm) e a taxa de germinação conforme Equações 3.3, 3.4 e 3.5, respectivamente. O controle foi preparado com água destilada e o teste foi feito em triplicata.

Germinação relativa da semente (%)

$$= \frac{n^{\circ} \text{ de sementes germinadas no extrato}}{n^{\circ} \text{ de sementes germinadas no controle}} * 100 \quad (3.3)$$

Comprimento relativo da raiz (%)

$$= \frac{\text{comprimento médio da raiz no extrato}}{\text{comprimento médio da raiz no controle}} * 100 \quad (3.4)$$

Taxa de germinação (%)

$$= \frac{(\% \text{ de germinação da semente})(\% \text{ crescimento da raiz})}{100 \%} \quad (3.5)$$

3.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises termogravimétricas foram realizadas usando a balança TGA Q 500, da TA Instrumentos. A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 600 °C, em uma taxa de 10 °C.min⁻¹, usando N₂ (99,999%) e 1 g de cada amostra.

3.10 REGRESSÃO LINEAR

A técnica dos mínimos quadrados inicia com a hipótese que se tem alguma informação sobre o comportamento da função, por exemplo, sabendo-se que uma função $g(x)$ é uma reta (COSTA, 2016), e é representada pela Equação 3.6.

$$g = C_1x + C_0 \quad (3.6)$$

O objetivo é encontrar os valores de C_0 e C_1 que tem melhor ajuste aos pontos dados.

Inicialmente, estabelece-se critérios para a determinação dos coeficientes C_1, C_2, \dots, C_n que possuem melhor ajuste aos pontos experimentais. No método dos mínimos quadrados, Equação 3.7, o critério é a minimização da soma dos quadrados dos erros ou resíduos (COSTA, 2016).

$$S_R = \sum_{i=1}^m e_i^2 = \sum_{i=1}^m (y_i - g_i)^2 \quad (3.7)$$

Em que: e_i é o erro ou a diferença entre os valores reais (verdadeiros) y_i , e os preditos (aproximados pelo modelo proposto) g_i .

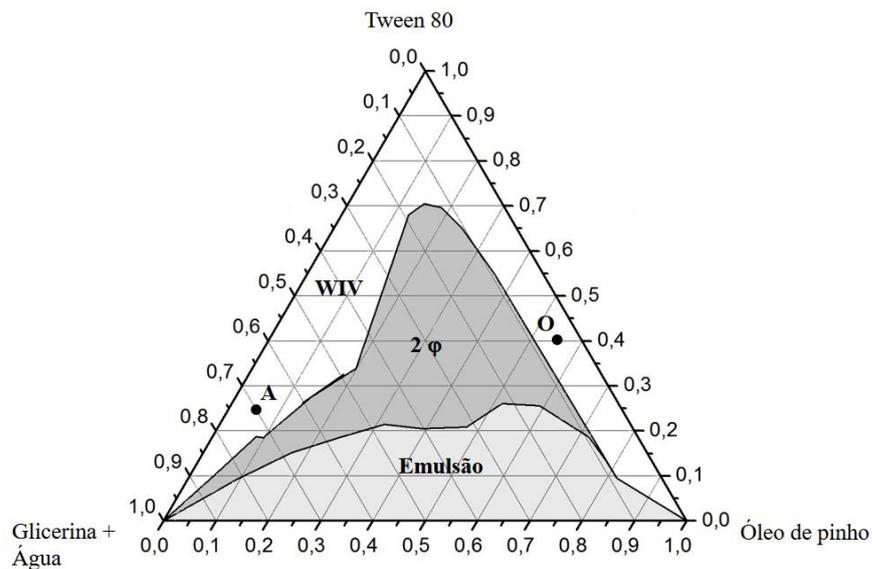
Para verificar a qualidade do ajuste, são feitas inferências relacionadas aos coeficientes de regressão, através de testes de hipóteses. Além disso, quanto menor o erro padrão da estimativa, melhor o ajuste, pois ocorrem maiores concordâncias (ou proximidades) entre os valores preditos pelo modelo proposto com os valores experimentais e quanto mais próximo de 1 estiver o coeficiente de determinação (R^2), menor será a soma dos quadrados dos erros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIAGRAMA DE FASES

Foi construído um diagrama ternário a partir do sistema composto por uma solução aquosa de glicerina, óleo de pinho e tween 80 (Figura 4.1).

Figura 4.1 – Diagrama referente ao sistema composto por uma solução de glicerina, tween 80 e óleo de pinho.



Através da inspeção visual dos pontos para construção do diagrama da Figura 4.1, diferentes resultados foram obtidos na cor e na textura, assim como, na transparência, mostrando a separação de fases (Winsor I, II e IV). As áreas de cor cinza representam as regiões bifásicas do sistema. A área de cor cinza mais claro corresponde a uma região de emulsão, com pequenas frações de tensoativo, que não são suficientes para estabilizar o sistema, fazendo com que a fase oleosa e aquosa não se misture, formando a emulsão. A área de cor cinza mais escuro corresponde a duas regiões: Winsor I, que consiste de micelas O/A em equilíbrio com o excesso de óleo; e Winsor II, que consiste em micelas inversas (A/O) em equilíbrio com excesso de água. A área branca corresponde à região monofásica de microemulsão, classificada em Winsor IV.

4.2 MICROEMULSÕES

A partir do diagrama da Figura 4.1, dentro da região de microemulsão (WIV), foram escolhidos os pontos A e O para ser base dos fluidos de perfuração. O ponto A, denominado microemulsão A, é composto por 70 % de fase aquosa, 25 % de tensoativo e 5 % de fase oleosa, em massa, e foi escolhido para ser base do fluido O/A por apresentar fração mássica de tensoativo relativamente pequena e fração mássica da fase aquosa relativamente alta, com o objetivo de diminuir o custo do fluido de perfuração e conter maior fração de fase aquosa.

O ponto O, denominado microemulsão O, é composto por 5 % de fase aquosa, 40 % de tensoativo e 55 % de fase oleosa, e foi escolhido para ser base do fluido A/O por apresentar maior fração de fase oleosa e uma fração mássica de tensoativo mediana, para ajudar nas propriedades do fluido de perfuração.

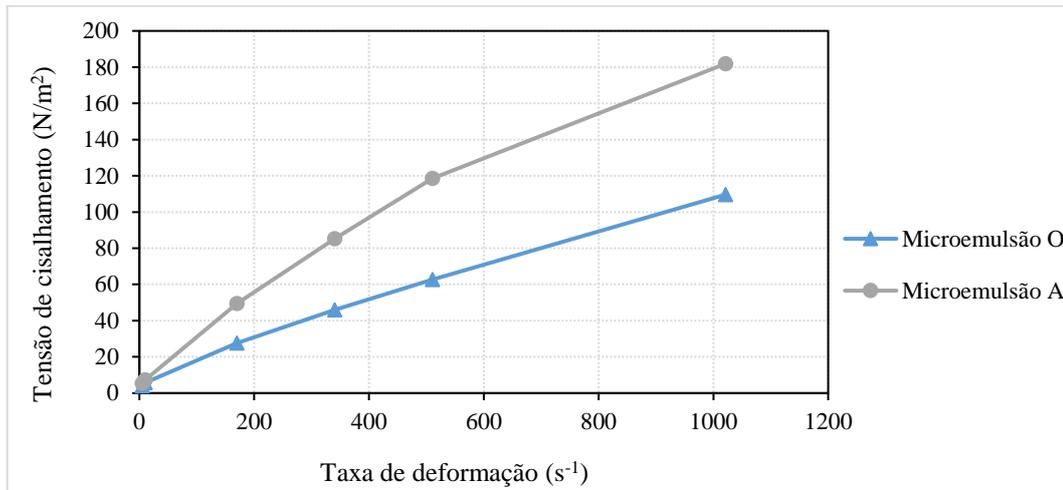
4.2.1 Reologia

Antes do desenvolvimento do fluido de perfuração, fez-se um estudo das microemulsões O e A, através de ensaios reológicos à temperatura ambiente, 26 °C (80°F).

Curvas de consistência

A partir dos ensaios reológicos das microemulsões, pôde-se construir suas curvas de consistência, apresentadas na Figura 4.2. Para a microemulsão A, não foi possível fazer a leitura da deflexão à 600 rpm, pois esta apresentou um valor superior a 300, leitura máxima do aparelho. Esse alto valor da deflexão a 600 rpm indica uma alta viscosidade do fluido. Com isso, a tensão de cisalhamento à 600 rpm foi estimada a partir da equação da curva obtida ($y = -0,0001x^2 + 0,2759x + 4,4457$) através de uma regressão polinomial, com R^2 igual a 0,9997. De acordo com esta figura, as duas microemulsões apresentaram comportamentos de fluidos não-newtonianos, não lineares e com tensão de cisalhamento inicial.

Figura 4.2 – Curvas de consistência das microemulsões O e A.



Modelo reológico

Conforme visto na Figura 4.2, as duas microemulsões são fluidos não-newtonianos, não lineares e apresentam uma tensão de cisalhamento inicial. Assim, o modelo reológico que melhor se ajustou aos comportamentos apresentados, foi o modelo de Herschel-Bulkley, que é um modelo de três parâmetros, classificando-os como fluidos de potência com limite de escoamento inicial. Os parâmetros deste modelo, calculados para as microemulsões O e A, estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley para as microemulsões O e A.

Microemulsão	τ_0 (lbf/100ft ²)	n	K (Pa.s ⁿ)
O	2,8	0,8101	0,3885
A	3	0,8282	0,6334

Através da análise da Tabela 4.1, percebe-se que a microemulsão A apresentou maior índice de consistência (k), indicando que oferece maior resistência ao escoamento, e maior tensão de cisalhamento inicial, que representa uma maior força necessária para iniciar o cisalhamento, em relação à microemulsão O. A microemulsão O apresentou um menor índice de comportamento (n), o que faz com que esse fluido tenha um comportamento mais afastado do modelo newtoniano ($n = 1$) que a microemulsão A.

Para avaliar a aproximação do modelo de Herschel-Bulkley dos comportamentos apresentados pelas microemulsões, foram feitas comparações entre a tensão de cisalhamento

experimental e a calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley, conforme Figura 4.3. Estes resultados foram estudados através de análise estatística, apresentada na Tabela 4.2, usando a ferramenta ANOVA, disponível no programa Excel, com 95 % de confiança.

Analisando a figura, percebe-se uma linearidade das curvas e analisando a tabela, pôde-se concluir que as aproximações do modelo para as duas microemulsões foram estatisticamente significativas, com valores-p inferiores aos níveis de significância, α (0,05), e pares de limites, superiores e inferiores, com o mesmo sinal. Além disso, o modelo melhor se ajustou à microemulsão O, apresentando maior R^2 e menor erro padrão.

Figura 4.3 – Comparação das tensões do modelo de Herschel-Bulkley e das tensões experimentais para as microemulsões O e A.

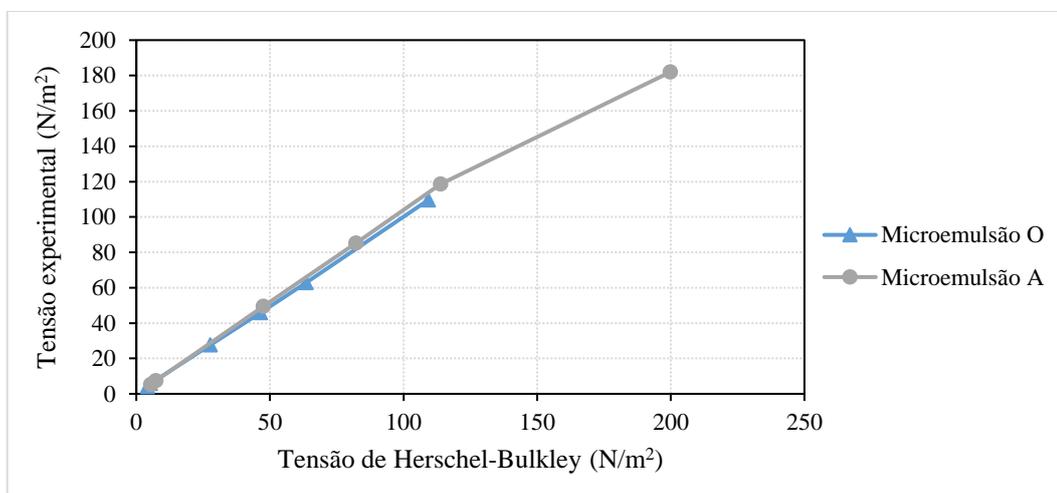


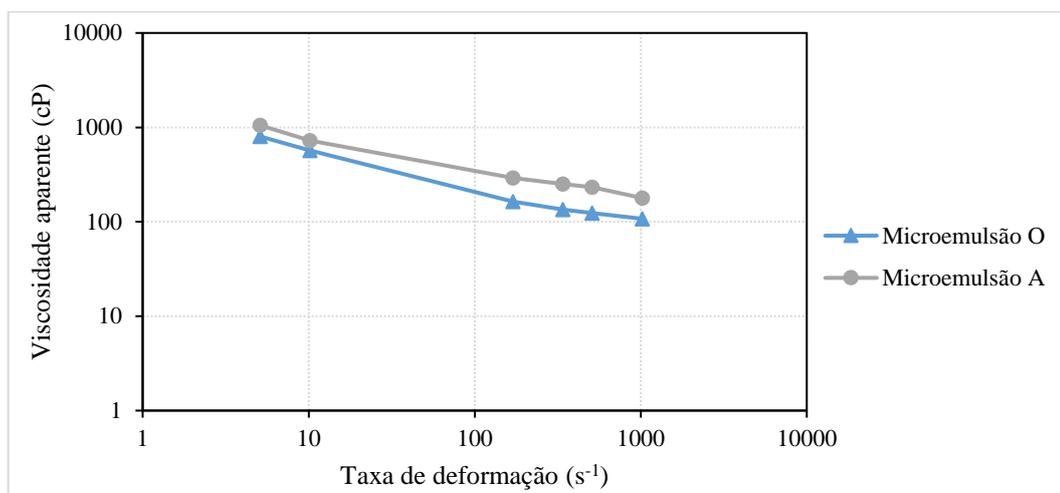
Tabela 4.2 – Análise estatística do modelo Herschel-Bulkley para as microemulsões O e A.

Microemulsão	R^2	Erro padrão	valor-p	Limites (sup. e inf.)
			C_1	
O	0,9999	0,4892	1,084E-11	Significativo
A	0,9958	6,8891	3,807E-07	Significativo

Pseudoplasticidade

Para análise da pseudoplasticidade das microemulsões, construiu-se, inicialmente, um gráfico, em escala logarítmica, da viscosidade aparente por taxa de deformação, Figura 4.4. Através da inspeção desta figura, foi possível perceber que as duas microemulsões apresentaram comportamento aproximadamente linear e decrescente.

Figura 4.4 – Viscosidade aparente versus taxa de deformação, em escala logarítmica, para as microemulsões O e A.



Em escala logarítmica, a curva da viscosidade aparente por taxa de deformação, para fluidos pseudoplásticos, deve apresentar uma reta decrescente. Para analisar a linearidade das curvas de viscosidade, foram feitas regressões lineares através da ferramenta ANOVA, do programa Excel, com 95 % de confiança, resumidas na Tabela 4.3. A partir da análise desta tabela, foi possível perceber que a microemulsão A é mais pseudoplástica que a microemulsão O, por apresentar maior aproximação com uma reta, com maior R^2 e menor erro padrão.

Tabela 4.3 – Análise estatística das regressões lineares das viscosidades das microemulsões O e A.

Microemulsão	R^2	Erro padrão	valor-p		Limites (sup. e inf.)
			C_0	C_1	
O	0,9867	0,0485	3,942E-07	6,701E-05	Significativo
A	0,9921	0,0304	5,657E-08	2,325E-05	Significativo

Parâmetros reológicos

A Tabela 4.4 mostra as propriedades reológicas das duas microemulsões. Analisando esta tabela, foi possível observar que a microemulsão A apresentou maiores viscosidades, limite de escoamento e força gel, o que está em concordância com o resultado apresentado na Tabela 4.1, em que a microemulsão A apresentou maior índice de consistência, que faz com que a viscosidade aparente aumente e, conseqüentemente, sua resistência ao escoamento.

Tabela 4.4 – Propriedades reológicas das microemulsões O e A.

Microemulsão	VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100ft ²)	G ₀ (lbf/100ft ²)	G _F (lbf/100ft ²)
O	107,5	91,83	31,33	9	20,3
A	178,39	124,27	108,23	11,5	20

Analisando a Tabela 4.4, pôde-se perceber que as microemulsões, sem adição de nenhum viscosificante, já oferecem elevada viscosidade e poder de suspensão de cascalhos, indicando serem boas bases para fluidos de perfuração, por reduzir a necessidade do uso de viscosificantes.

4.2.2 Tamanho de partícula e Potencial zeta

As composições indicadas pelos pontos A e O da Figura 4.1 podem ser classificadas como microemulsões, uma vez que apresentaram tamanho médio das partículas de 165 nm e 128,1 nm, respectivamente, estando na faixa de 3 a 200 nm exigida, segundo Daltin (2011).

O potencial zeta é uma medida da distância entre as gotas. De acordo com Jha, Mahto e Saxena (2015), um alto valor absoluto de potencial zeta evita a floculação. Quanto maior o valor absoluto desse potencial, maior é a distância entre as gotas e, conseqüentemente, haverá maior chance delas se repelirem para formar uma suspensão estável (microemulsão). Em contrapartida, um valor próximo de zero permite que as gotas se aproximem e floculem, indicando uma instabilidade do sistema.

Para as microemulsões dos pontos A e O, foram obtidos potenciais zeta de 0,5 mV e 0,3 mV, respectivamente. Lieberman, Rieger e Banker (1989) concluíram que soluções seriam estáveis com valores de potencial zeta absoluto acima de 25 mV. Apesar dos valores obtidos serem baixos e as microemulsões serem consideradas não estáveis por estes autores, Kong e Park (2011) afirmam que este valor é baseado apenas em teorias experimentais e que não podem ser utilizados como única forma de prever a estabilidade do sistema.

Os sistemas obtidos foram considerados estáveis por observação visual da uniformidade do sistema, mesmo com o passar de longo tempo (cerca de 2, 3 anos) de prateleira.

4.2.3 Coeficiente de lubrificidade

As microemulsões O e A foram submetidas ao teste de lubrificidade, obtendo-se valores dos coeficientes de lubrificidade (CL) de 0,06613 e 0,07292, respectivamente. Quanto menor o

coeficiente de lubrificidade, maior será a lubrificidade do fluido. Assim, observa-se que a microemulsão O apresentou menor CL, que pode ser justificado por esta apresentar maior quantidade de óleo e maior quantidade de tensoativo que a microemulsão A, visto que a propriedade lubrificante é dada pela cadeia apolar e o tensoativo reduz a tensão das superfícies. No entanto, ambos os valores são inferiores ao coeficiente de lubrificidade do óleo diesel, que tem CL igual a 0,1, mostrando-se bases promissoras para fluidos de perfuração.

4.3 FLUIDO DE PERFURAÇÃO O/A

A partir da aditivação da microemulsão A, utilizando a metodologia de preparação de fluido O/A, descrita na seção 3.6.1, foi obtido um fluido de perfuração homogêneo (Figura 4.5), denominado FPE, utilizando os aditivos descritos na Tabela 3.1, com massa específica de $1,12 \text{ g/cm}^3$ e pH de 7,20. Estes valores não classificam o fluido, apenas são parâmetros de controle que devem ser modificados de acordo com a formação a ser perfurada. O fluido obtido é produto de inovação e está protegido pela patente de número BR102016019048-7, INPI (Instituto Nacional da Propriedade Intelectual).

Figura 4.5 – Fluido de Perfuração FPE.



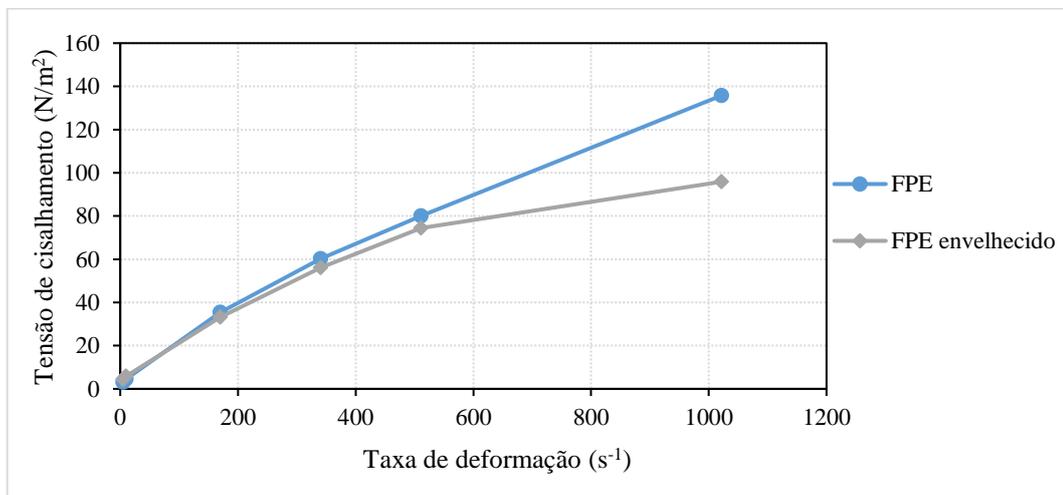
4.3.1 Reologia e Envelhecimento

Foram feitos ensaios reológicos no fluido FPE a temperatura ambiente, $26 \text{ }^\circ\text{C}$ ($80 \text{ }^\circ\text{F}$). Para investigar a influência do tempo, temperatura e agitação, este fluido foi envelhecido e os testes reológicos foram repetidos na mesma temperatura.

Curvas de consistência

Após os ensaios reológicos, foi possível construir as curvas de consistência para o fluido FPE antes e após o envelhecimento, apresentadas na Figura 4.6. De acordo com esta figura, o fluido FPE apresenta comportamento de fluido não-newtoniano, não linear e com tensão de cisalhamento inicial, apresentando o mesmo comportamento antes e após o envelhecimento. No entanto, com o envelhecimento, foi possível perceber uma leve redução da viscosidade.

Figura 4.6 – Curvas de consistência do Fluido FPE antes e após o envelhecimento.



Modelo reológico

Conforme visto na Figura 4.6, o fluido FPE é não-newtoniano, não linear e apresenta uma tensão de cisalhamento inicial. Assim, o modelo reológico que melhor se ajustou aos comportamentos apresentados, antes e após o envelhecimento, foi o modelo de Herschel-Bulkley, que é um modelo de três parâmetros, classificando-o como fluido de potência com limite de escoamento inicial. Os parâmetros calculados deste modelo, para o fluido FPE antes e após o envelhecimento, estão apresentados na Tabela 4.5.

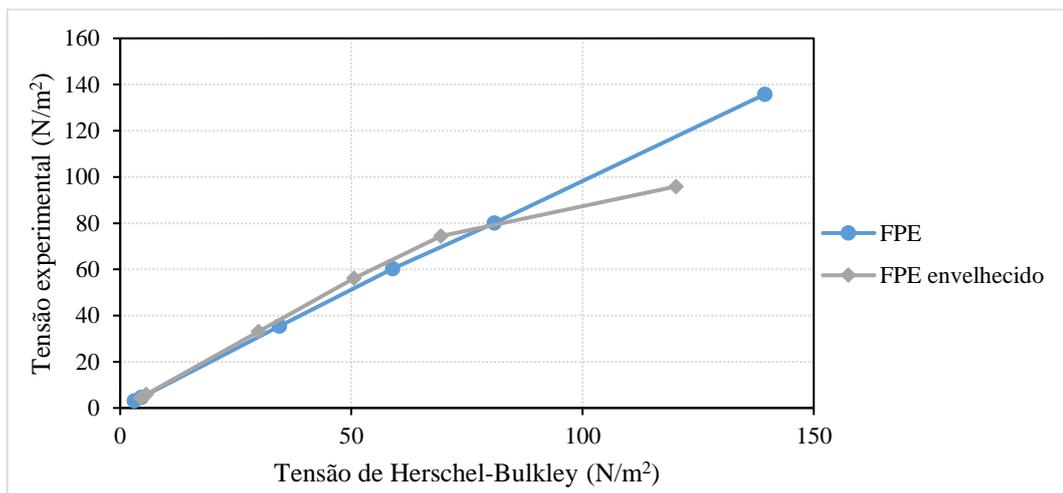
Tabela 4.5 – Parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley para o fluido FPE antes e após o envelhecimento.

Fluido	τ_0 (lbf/100ft ²)	n	K (Pa.s ⁿ)
FPE	1	0,7923	0,5713
FPE envelhecido	3	0,8205	0,3980

Através da análise da Tabela 4.5, percebe-se que o fluido FPE antes do envelhecimento apresentou maior índice de consistência (K), indicando maior resistência ao escoamento, em relação ao fluido envelhecido, e apresentou menor índice de comportamento (n), o que faz com que esse fluido tenha um comportamento mais afastado do modelo newtoniano ($n = 1$). Além disso, o fluido envelhecido apresentou uma maior tensão para iniciar o escoamento ($\tau_0 = 3 \text{ lbf}/100\text{ft}^2$).

Para avaliar a aproximação do modelo de Herschel-Bulkley dos comportamentos apresentados pelo fluido, foram feitas comparações entre a tensão de cisalhamento experimental e a calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley, utilizando a Equação 2.3, conforme Figura 4.7.

Figura 4.7 – Comparação das tensões do modelo de Herschel-Bulkley e das tensões experimentais para o fluido FPE antes e após o envelhecimento.



Estes resultados foram estudados através de análise estatística, apresentada na Tabela 4.6, usando a ferramenta ANOVA. Analisando a Figura 4.7, percebe-se uma linearidade das curvas, mais pronunciada para o fluido antes do envelhecimento, e, analisando a tabela, pode-se concluir que as aproximações do modelo para os dois fluidos foram estatisticamente significativas, com valores-p inferiores aos níveis de significância, α (0,05), e pares de limites, superiores e inferiores, com o mesmo sinal. Além disso, o modelo melhor se ajustou ao fluido FPE antes do envelhecimento, apresentando maior R^2 , menor erro padrão e menor valor-p.

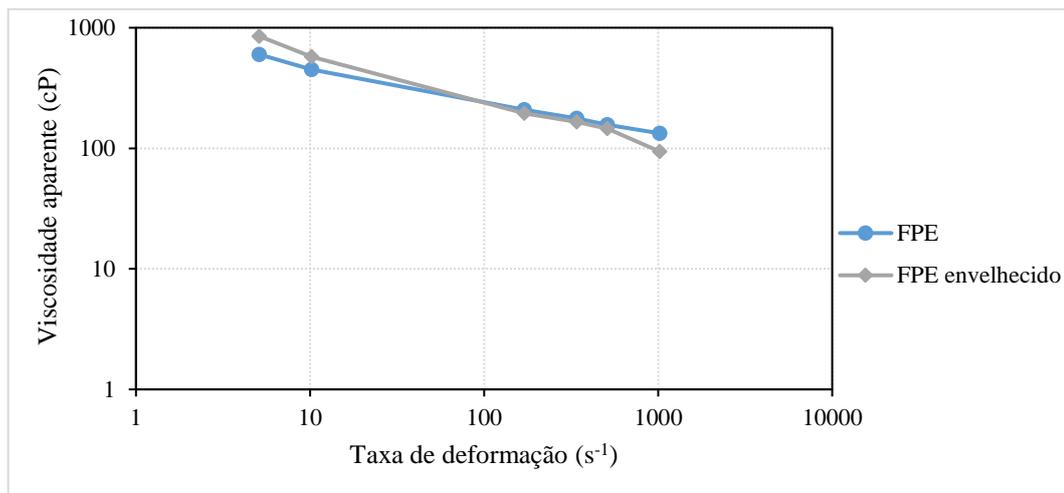
Tabela 4.6 – Análise estatística do modelo de Herschel-Bulkley para o fluido FPE antes e após o envelhecimento.

Fluido	R ²	Erro padrão	valor-p	Limites (sup. e inf.)
			C ₁	
FPE	0,9997	1,3916	6,48E-10	Significativo
FPE envelhecido	0,9765	9,4524	2,89E-05	Significativo

Pseudoplasticidade

Para análise da pseudoplasticidade do fluido, construiu-se, inicialmente, um gráfico, em escala logarítmica, da viscosidade aparente por taxa de deformação, apresentado na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Viscosidade aparente versus taxa de deformação, em escala logarítmica, para o fluido FPE antes e após o envelhecimento.



Através da inspeção desta figura, foi possível perceber que o fluido apresentou comportamento aproximadamente linear e decrescente antes e após o envelhecimento. A diminuição da viscosidade aparente à medida que a taxa de cisalhamento aumenta é conhecida como afinamento por cisalhamento e, normalmente, é um comportamento desejável, porque a viscosidade aparente será relativamente baixa em altas taxas de cisalhamento, que prevalecem no tubo de perfuração, reduzindo assim as pressões de bombeamento e, relativamente alta em baixas taxas de cisalhamento, que prevalecem no espaço anular, aumentando assim, a capacidade de carreamento dos cascalhos.

Em escala logarítmica, a curva da viscosidade aparente por taxa de deformação, para fluidos pseudoplásticos, deve apresentar uma reta decrescente. Para analisar a linearidade das curvas da viscosidade, foram feitas regressões lineares através da ferramenta ANOVA, resumidas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Análise estatística das regressões lineares das viscosidades do fluido FPE antes e após o envelhecimento.

Fluido	R ²	Erro padrão	valor-p		Limites (sup. e inf.)
			C ₀	C ₁	
FPE	0,9969	0,0166	6,99E-09	3,63E-06	Significativo
FPE envelhecido	0,9926	0,0358	1,13E-07	2,06E-05	Significativo

A partir da análise da Tabela 4.7, foi possível perceber que o envelhecimento do fluido o torna menos pseudoplástico. Este comportamento está em concordância com o resultado da Tabela 4.5, em que se concluiu que o fluido FPE antes do envelhecimento apresentou maior afastamento do comportamento newtoniano, sendo a pseudoplasticidade ($0 < n < 1$) uma característica de fluidos não-newtonianos.

Parâmetros reológicos

Na Tabela 4.8, foram reunidas as propriedades reológicas do fluido FPE antes e após o envelhecimento. Analisando esta tabela, foi possível observar que o envelhecimento faz o fluido FPE exigir maior potência da bomba para escoar e o torna menos viscoso e com maior poder de suspensão dos cascalhos. Este resultado está em concordância com o apresentado na Tabela 4.5, em que o fluido envelhecido apresentou menor índice de consistência, que faz com que a viscosidade aparente seja menor, e maior tensão de cisalhamento inicial, implicando em maior resistência ao fluxo e maior limite de escoamento.

Tabela 4.8 – Propriedades reológicas do fluido FPE antes e após o envelhecimento.

Fluido	VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100ft ²)	G ₀ (lbf/100ft ²)	G _F (lbf/100ft ²)
FPE	133,13	109,25	47,75	8	10,5
FPE envelhecido	94	42	104	10	12

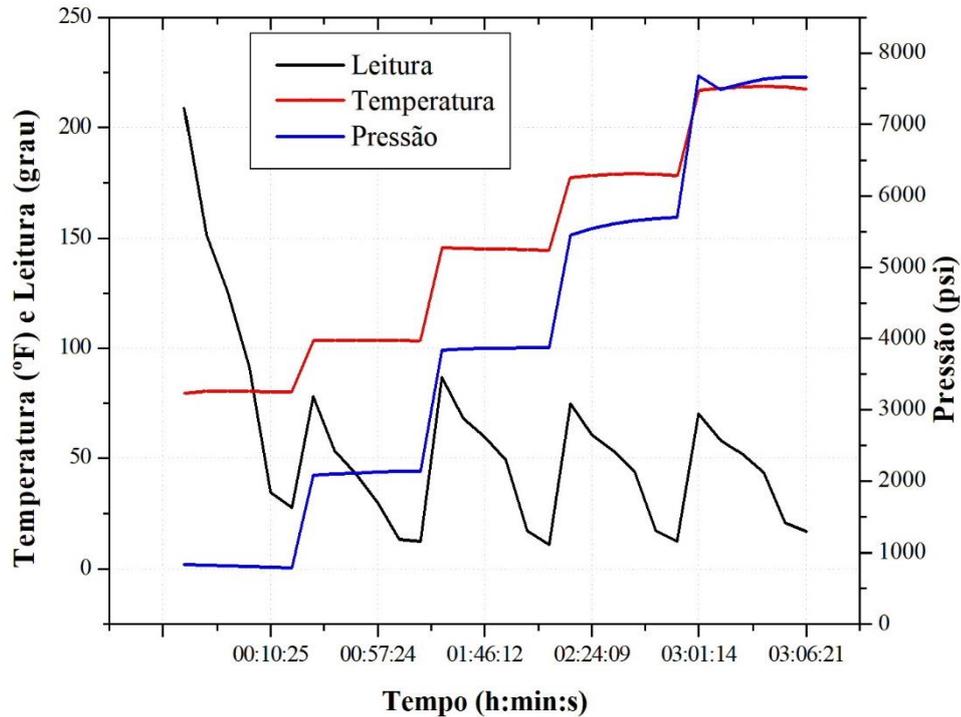
A partir das propriedades reológicas do fluido FPE, conclui-se que, embora a força gel seja aceitável em comparação com os valores utilizados em campo no Brasil, a viscosidade do fluido pode estar muito alta para os campos de aplicações convencionais. Em uma aplicação real, o fluido terá características mais próximas do fluido envelhecido. O fluido FPE, apesar de perder um pouco a pseudoplasticidade e aumentar o limite de escoamento com o envelhecimento, apresentou algumas vantagens, como redução da viscosidade e aumento do poder de suspensão dos cascalhos.

4.3.2 Reologia HPHT

Com o objetivo de estudar o desempenho do fluido de perfuração de base microemulsionada desenvolvido, sob condições simuladas de fundo de poço, viscosímetros HPHT são, normalmente, utilizados para avaliar as propriedades de fluxo e a estabilidade térmica dos fluidos testados.

Seguindo a Norma API 13B (2012), utilizando as mesmas leituras feitas para o viscosímetro Fann, nos pares de pressões e temperaturas apresentadas na Tabela 3.2, foram feitos ensaios reológicos para o fluido FPE, conforme apresentado na Figura 4.9, na qual estão relacionados o tempo do ensaio, as leituras de deflexão, as pressões e temperaturas aplicadas. Através da análise da figura, foi possível perceber que o fluido apresentou elevadas leituras inicialmente, mas à medida que a pressão e a temperatura aumentaram, as leituras de deflexão reduziram e apresentaram o mesmo comportamento, com leves variações na intensidade dos picos, indicando que o fluido FPE se estabilizou com o incremento da pressão e temperatura e que não houve degradação dos seus componentes com o passar do tempo de ensaio.

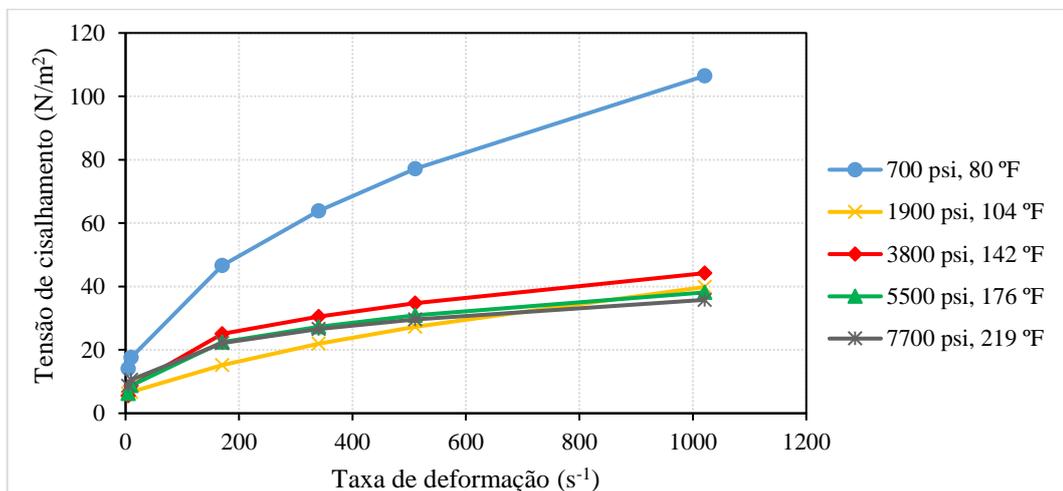
Figura 4.9 – Comportamento reológico, indicado pelas leituras da deflexão do fluido microemulsionado FPE, em decorrência do aumento da pressão e da temperatura.



Curvas de consistência

A partir dos ensaios reológicos do fluido FPE, pôde-se construir suas curvas de consistência, apresentadas na Figura 4.10, para os pares de pressão e temperatura apresentados na Tabela 3.2. De acordo com o resultado, o fluido manteve seu comportamento não-newtoniano para todos os pares de pressão e temperatura, apresentando comportamento não linear com tensão de cisalhamento inicial diferente de zero.

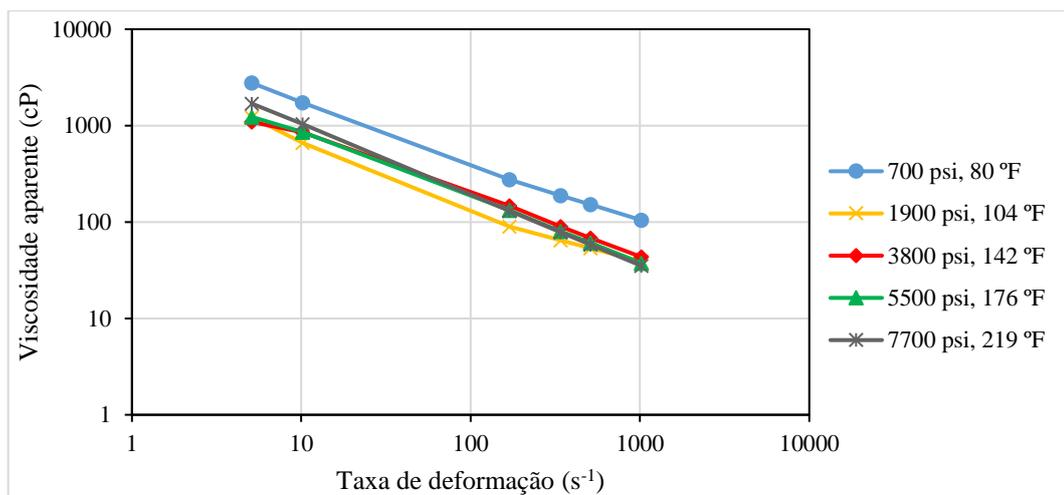
Figura 4.10 – Curvas de consistência HPHT para o fluido FPE.



Pseudoplasticidade

Para análise da pseudoplasticidade do fluido FPE com o aumento da pressão e da temperatura, construiu-se, inicialmente, um gráfico, em escala logarítmica, da viscosidade aparente por taxa de deformação, apresentado na Figura 4.11. Através da inspeção desta figura, foi possível perceber que o fluido apresentou comportamento aproximadamente linear e decrescente para todos os pares de pressão e temperatura. Além disso, foi possível perceber que, para o primeiro par de pressão e temperatura, o fluido apresentou viscosidade elevada e que, no segundo par, a viscosidade reduziu, seguido de um leve aumento no terceiro par, se tornando estável a partir de 5500 psi e 176 °F. Este resultado está em conformidade com as leituras apresentadas na Figura 4.9, em que a leitura inicial foi elevada, seguido de uma oscilação até estabilização das leituras com o incremento da pressão e da temperatura.

Figura 4.11 – Variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, em escala logarítmica, para o fluido FPE nos pares de pressão e temperatura HPHT.



Em escala logarítmica, a curva da viscosidade aparente por taxa de deformação, para fluidos pseudoplásticos, deve apresentar uma reta decrescente. Para analisar a linearidade das curvas da viscosidade, foram feitas regressões lineares através da ferramenta ANOVA, resumidas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Análise estatística das regressões lineares das viscosidades do fluido FPE para os pares de pressão e temperatura HPHT.

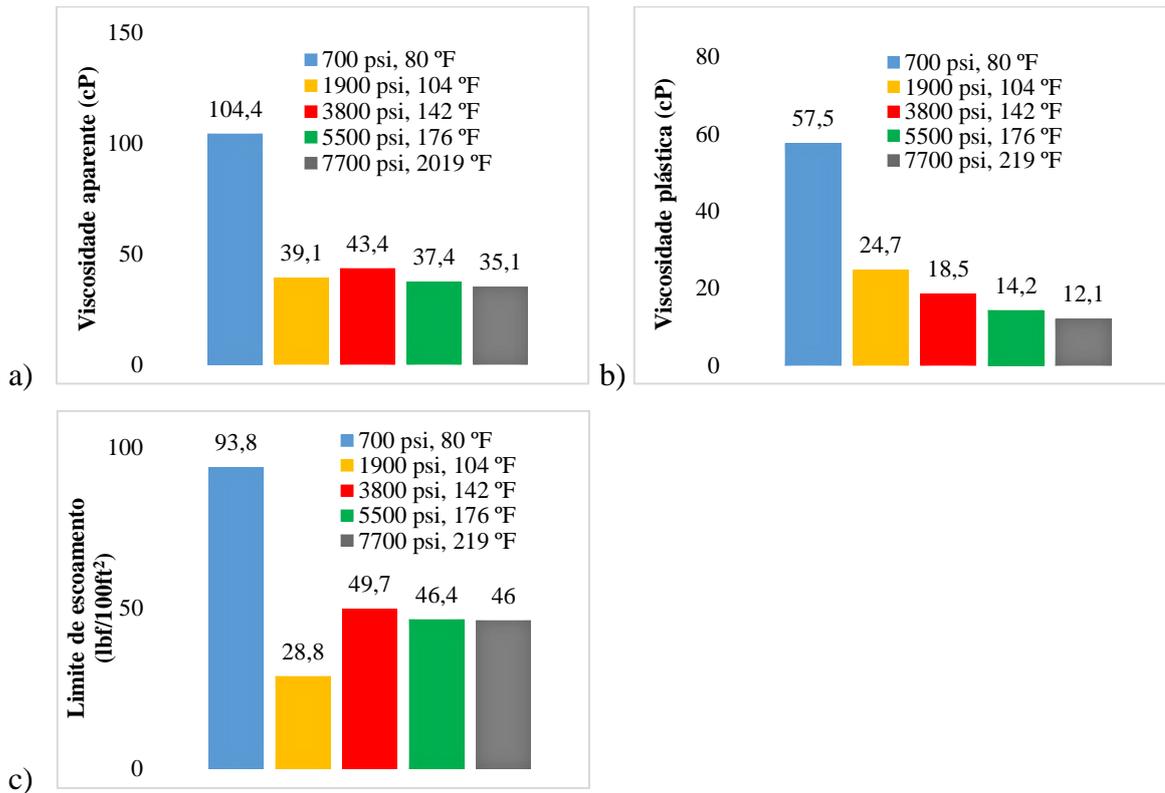
(P,T)	R ²	Erro padrão	valor-p		Limites (sup. e inf.)
			C ₀	C ₁	
(700 psi, 80 °F)	0,9985	0,0258	1,39E-08	8,50E-07	Significativo
(1900 psi, 104 °F)	0,9923	0,0616	6,73E-07	2,24E-05	Significativo
(3800 psi, 142 °F)	0,9974	0,0335	5,84E-08	2,55E-06	Significativo
(5500 psi, 176 °F)	0,9993	0,0193	5,93E-09	2,11E-07	Significativo
(7700 psi, 216 °F)	0,9999	0,00282	2,26E-12	6,48E-11	Significativo

A partir da análise da Tabela 4.9, foi possível perceber que o fluido FPE é pseudoplástico para todos os pares de pressão e temperatura e, além disso, assim como o comportamento apresentado na Figura 4.10, o fluido oscila sua pseudoplasticidade e alcança um valor estável a partir de 5500 psi e 176 °F, ou seja, o fluido apresenta maior pseudoplasticidade com o aumento da pressão e temperatura, chegando a apresentar R² de 0,9999 para 7700 psi e 216 °F.

Parâmetros reológicos

Na Figura 4.12, estão mostradas as propriedades reológicas do fluido FPE com a variação da pressão e temperatura HPHT. Analisando esta figura, foi possível observar que o aumento da pressão e temperatura torna o fluido menos viscoso. Conforme visto nas figuras anteriores, o primeiro par de pressão e temperatura apresenta valores bastante elevados. Analisando a viscosidade aparente (Figura 4.12 a), percebeu-se que ocorreu uma oscilação nos valores dos pares seguintes, tendendo a uma estabilização em 35 cP. Analisando a viscosidade plástica (Figura 4.12 b), percebeu-se uma redução desta propriedade com o aumento da pressão e da temperatura. O limite de escoamento (Figura 4.12 c) mostrou um comportamento similar ao da viscosidade aparente, com uma oscilação dos valores e uma tendência de estabilização em 46 lbf/100 ft².

Figura 4.12 – Propriedades reológicas do fluido FPE com variação HPHT: a) viscosidade aparente; b) viscosidade plástica; c) limite de escoamento.



Através da simulação das propriedades reológicas do fluido FPE em uma situação HPHT, concluiu-se que embora as viscosidades sejam elevadas em condições ambientes (700 psi e 80 °F), com o aumento da pressão e da temperatura, estas propriedades foram reduzidas, bem como a força necessária ao escoamento. Além disso, o fluido tornou-se mais pseudoplástico, que é uma característica desejável para fluidos de perfuração, e apresentou um comportamento muito estável, indicando que não ocorre alteração de sua composição com o aumento da pressão e da temperatura, sendo assim, adequado para aplicação em poços HPHT.

Jha, Mahto e Saxena (2015) propuseram um novo fluido de perfuração cuja base é uma emulsão O/A, composta por diesel, salmoura, carboximetil celulose, goma de tragacanto e KCl, para aplicação em reservatórios de baixa pressão ou reservatórios fraturados depletados. O fluido apresentou VA e VP de 43 cP e 21 cP, respectivamente, LE de 44 lbf/100ft², G₀ de 4 lbf/100ft² e G_F de 8 lbf/100ft². Em 158 °F, este fluido emulsionado apresentou VA e VP de, respectivamente, 42,5 cP e 20 cP, LE de 45 lbf/100ft² e manteve a força gel.

Diante disto, pode-se destacar que a emulsão foi mais estável com o aumento da temperatura, enquanto que na microemulsão houve uma redução, para, posteriormente, ter estabilidade nas propriedades reológicas. Em temperaturas próximas, os valores de VA, VP e LE foram próximos entre a microemulsão e a emulsão. A microemulsão apresentou vantagens

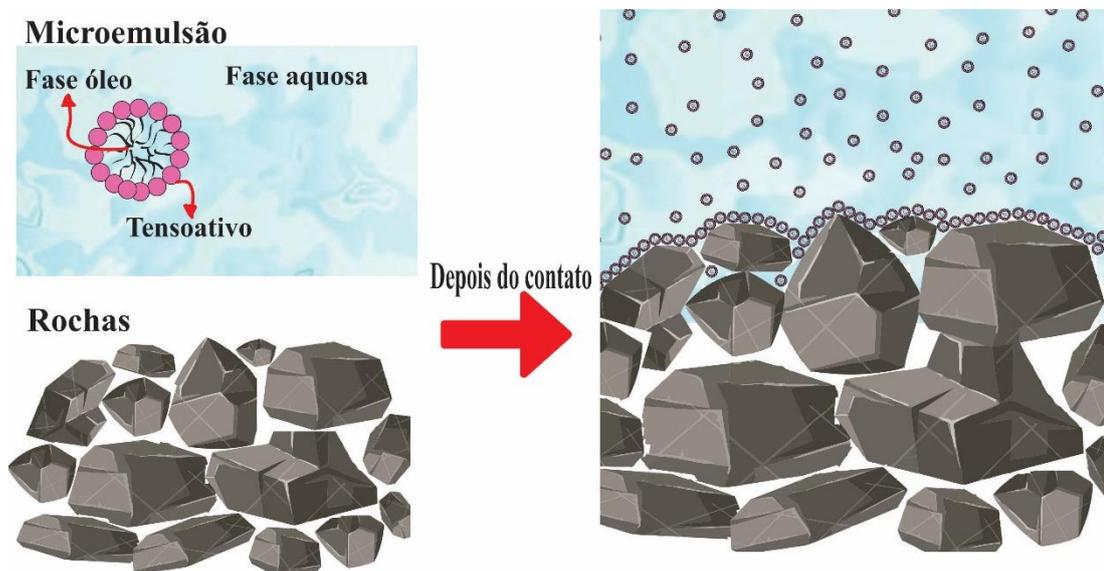
por ser composta por componentes menos tóxicos e possuir propriedades reológicas semelhantes.

4.3.3 Ensaio de filtração

O volume de filtrado obtido para o fluido FPE após um período de 30 min numa pressão de 100 psi foi de, apenas, 4,5 mL, utilizando 1,72 g de redutor de filtrado (HP-amido), conforme formulação apresentada na Tabela 3.1.

Este baixo volume de filtrado pode ser explicado pela estrutura da microemulsão ser formada por componentes de menor escala que os controladores de filtrado poliméricos utilizados, de forma que ela bloqueia os poros das rochas, diminuindo a perda de filtrado e o crescimento do reboco. Além disso, o tensoativo adsorve preferencialmente sobre as superfícies de argilas e minerais, logo, ele permite o empacotamento mais eficiente e, assim, um reboco menos permeável, o que inibe a perda de fluido e o crescimento do reboco (Figura 4.13).

Figura 4.13 – Esquema de adsorção da microemulsão na superfície rochosa.



Alguns estudos, como os de Agarwal et al. (2013) e Jha, Mahto e Saxena (2015) têm mostrado que os fluidos de perfuração constituídos de bases emulsionadas podem reduzir a perda de filtrado, uma vez que as gotas de emulsão se comportam como finas partículas de sólido, formando uma fina torta de filtração durante a perfuração. Enquanto ocorre a formação da torta, as partículas levemente menores que a abertura dos poros da formação ficam presas na superfície dos poros das rochas, e as partículas mais finas são levadas para dentro da formação,

até que a superfície consiga prender, sucessivamente, as partículas mais finas e apenas líquido invade a formação. Os tensoativos adicionados envolvem a gota de óleo, formando um filme resistente e tornando-a mais rígida. Para as emulsões desses autores, foram obtidos valores de volume de filtrado na faixa de 20 mL.

A mesma discussão apresentada acima é válida para as microemulsões, com destaque que as microemulsões são mais estáveis e possuem ainda menor tamanho de partícula, levando a um menor volume de filtrado (apenas 4,5 mL).

Para confirmação da teoria de tamponamento apresentada na Figura 4.13, foi feito um estudo do tamanho de partícula da microemulsão pura, base do fluido FPE, e do redutor de filtrado utilizado, o HP-amido. Conforme apresentado na seção 4.2.2, a microemulsão 4 apresentou diâmetro médio de partícula de 165 nm. O HP-amido apresentou tamanho médio de partícula de 3376,6 nm, confirmando que a microemulsão possui menor tamanho de partícula e que esta irá tamponar os poros das rochas, sem a necessidade do uso de um redutor de filtrado.

Foi repetido, então, o ensaio de filtração com o fluido de perfuração FPE sem adição de redutor de filtrado. O volume de filtrado obtido foi de 4 mL, confirmando a ação obturante da microemulsão.

4.3.4 Coeficiente de lubricidade

Através do teste de lubricidade, o fluido FPE apresentou coeficiente de lubricidade (CL) de 0,07638. De acordo com Redburn, Dearing e Growcock (2013), este valor de CL é semelhante aos obtidos para os fluidos do tipo NAFs (Fluidos não aquosos), cujos CLs estão, geralmente, na faixa de 0,05 a 0,15. Quanto menor o CL, mais fácil será reiniciar ou manter o movimento entre as superfícies.

Este baixo valor de CL, obtido para o fluido FPE, já era esperado, uma vez que sua microemulsão base, a microemulsão A, apresentou CL de 0,07291 e apresenta um óleo vegetal e um tensoativo, que reduz a tensão superficial. Assim, este fluido pode ser aplicável em poços horizontais e altamente desviados, diminuindo os riscos de prisão diferencial e o atrito entre as partes mecânicas entre si e as paredes do poço, implicando numa melhor performance da broca e aumentando a taxa de penetração pela redução do torque do tubo de perfuração (KANIA et al. 2015).

4.3.5 Toxicidade

De acordo com o teste de toxicidade utilizando *Artemia salina*, o fluido FPE apresentou concentração limite de toxicidade, CL₅₀, representando a concentração em que todas as larvas de *Artemia* morreram, de 14.10³ mg de fluido/L de água do mar, ou seja, é necessária uma concentração igual ou superior a 14.000 ppm para matar todas as larvas de *Artemia*. Segundo a classificação de Meyer et al. (1982), são considerados tóxicos os fluidos com CL₅₀ baixo, inferior a 1.000 ppm, sendo considerado não tóxico todos os outros fluidos com CL₅₀ superior a este limite. Logo, o fluido FPE pode ser considerado como não tóxico.

O ensaio de fitotoxicidade utilizando sementes de maxixe, para o fluido FPE, mostrou que, para todas as concentrações testadas, o alongamento da raiz foi inferior a 5 mm, não sendo possível calcular o comprimento relativo da raiz e nem a taxa de germinação. No entanto, a germinação relativa da semente, conforme Equação 3.3, foi de 100 % para as concentrações de 10.10³ e 14.10³ mg de fluido/L de água, e caiu para 90 % em 20.10³ mg de fluido/L de água. Este resultado indica que o crescimento da planta foi mais sensível aos componentes do fluido do que a germinação da semente, sendo esta afetada apenas em concentrações superiores a 20.000 ppm.

4.3.6 Influência do NaCl

A adição de sais nas soluções de goma xantana altera a sua solubilização e, conseqüentemente, a viscosidade (ASSIS, 2014). Objetivando estudar a influência do aumento da salinidade no comportamento reológico e de filtrado de um fluido de perfuração microemulsionado do tipo óleo em água (O/A) aditivado com goma xantana, foram feitos ensaios reológicos e de filtrado em amostras do fluido FPE, com a concentração de NaCl variando de 0 a 5 %, conforme Tabela 4.10.

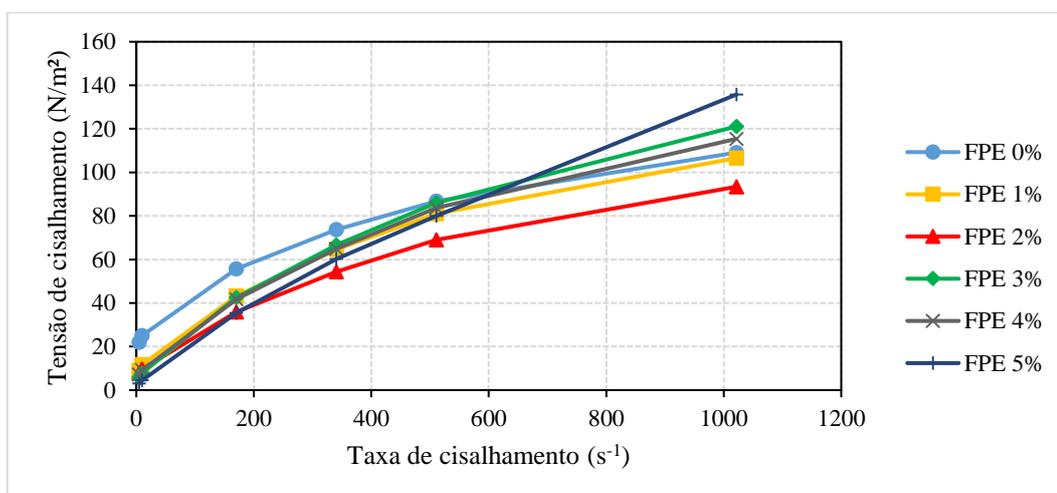
Tabela 4.10 – Quantidades de NaCl nas diferentes amostras do fluido FPE.

Fluido	FPE 0 %	FPE 1 %	FPE 2 %	FPE 3 %	FPE 4 %	FPE 5 %
NaCl (g)	0	3,5	7	10,5	14	17,5

Curvas de consistência

A partir dos ensaios reológicos das amostras de fluido FPE, pôde-se construir suas curvas de consistência, apresentadas na Figura 4.14. De acordo com esta figura, todos os fluidos apresentaram comportamentos de fluidos não-newtonianos, não lineares e com tensão de cisalhamento inicial. Pode-se destacar que o fluido FPE sem adição de sal, FPE 0%, apresentou um comportamento mais viscoso que os demais nas primeiras leituras reológicas.

Figura 4.14 – Curvas de consistência para as amostras do fluido FPE.



Modelo reológico

Conforme visto na Figura 4.14, todas as amostras de fluidos FPE são não-newtonianos, e o modelo reológico que melhor se ajustou aos comportamentos apresentados, foi o modelo de Herschel-Bulkley. Os parâmetros deste modelo, calculados para todas as amostras de fluido FPE, estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley para as amostras de fluido FPE contaminadas com NaCl.

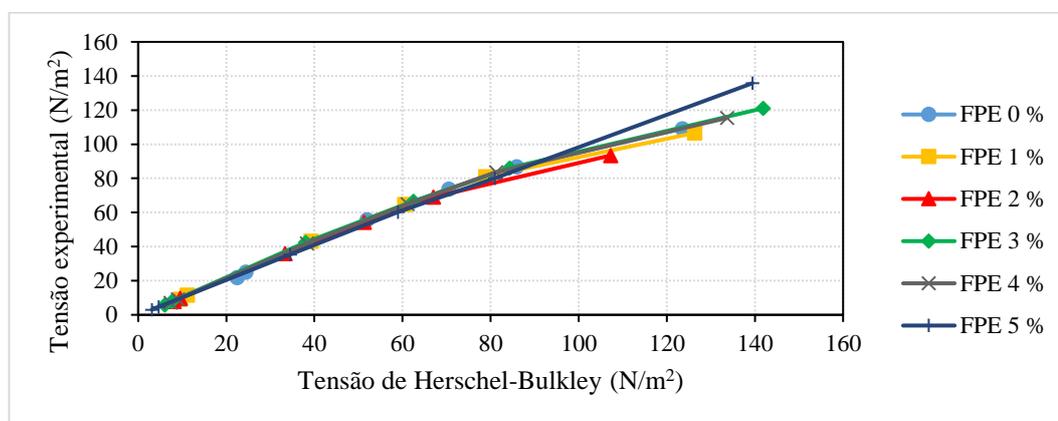
Fluido	τ_0 (lbf/100ft ²)	n	continua
			K (Pa.s ⁿ)
FPE 0 %	19,0	0,6441	1,2048
FPE 1 %	7,0	0,7299	0,7584
FPE 2 %	6,0	0,7314	0,6369
FPE 3 %	3,8	0,7786	0,6266

Fluido	τ_0 (lbf/100ft ²)	n	K (Pa.s ⁿ)	conclusão
FPE 4 %	5,0	0,7551	0,6872	
FPE 5 %	1,0	0,7923	0,5713	

Através da análise da Tabela 4.11, percebe-se que, quanto maior o teor de sal, menor a força necessária para iniciar o cisalhamento (τ_0), mais o fluido se aproxima do modelo newtoniano (n) e menor é a resistência ao fluxo (k). No entanto, o fluido FPE 4 % não seguiu essa tendência geral para nenhuma das propriedades, apresentando um comportamento oposto do esperado, com um aumento na tensão de cisalhamento inicial, uma redução do índice de comportamento e um aumento do índice de consistência.

Para avaliar a aproximação do modelo de Herschel-Bulkley dos comportamentos apresentados pelos fluidos, foram feitas comparações entre a tensão de cisalhamento experimental e a calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley, conforme Figura 4.15.

Figura 4.15 – Comparação entre as tensões do modelo de Herschel-Bulkley e das tensões experimentais para as amostras do fluido FPE, contaminadas com NaCl.



Os resultados foram estudados através de análise estatística, apresentada na Tabela 4.12, usando a ferramenta ANOVA. Analisando a figura, percebeu-se uma linearidade das curvas e analisando a tabela, pode-se concluir que as aproximações do modelo para os dois fluidos foram estatisticamente significativas, com valores-p inferiores aos níveis de significância, α (0,05) e pares de limites, superiores e inferiores, com o mesmo sinal. Além disso, observou-se que, o fluido FPE com até 2 % de NaCl, oscila no ajuste do modelo, mas, a partir de 3 %, quanto maior a adição de sal, melhor o modelo se ajusta, apresentando maior R^2 e menor erro padrão.

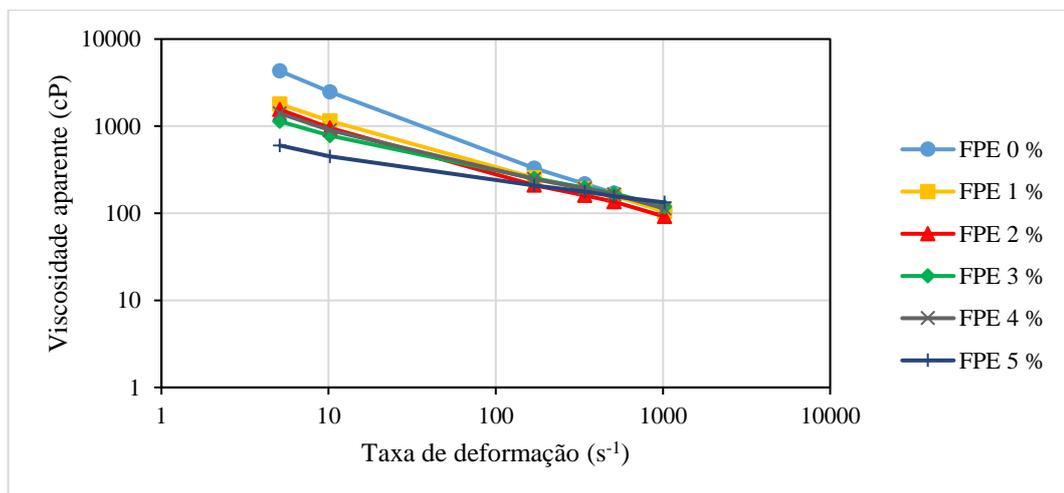
Tabela 4.12 – Análise estatística do modelo Herschel-Bulkley para as amostras de fluido FPE contaminadas com NaCl.

Fluido	R ²	Erro padrão	valor-p	Limites (sup. e inf.)
			C ₁	
FPE 0 %	0,9937	6,0380	1,056E-06	Significativo
FPE 1 %	0,9878	7,6933	5,630E-06	Significativo
FPE 2 %	0,9917	5,4630	2,166E-06	Significativo
FPE 3 %	0,9895	7,7374	3,882E-06	Significativo
FPE 4 %	0,9906	7,0604	2,941E-06	Significativo
FPE 5 %	0,9997	1,3916	6,478E-10	Significativo

Pseudoplasticidade

Para análise da pseudoplasticidade com o aumento da concentração de NaCl, construiu-se, inicialmente, um gráfico, em escala logarítmica, da viscosidade aparente por taxa de deformação, Figura 4.16. Através da inspeção desta figura, foi possível perceber que todas as amostras de fluidos apresentaram comportamento aproximadamente linear e decrescente.

Figura 4.16 – Viscosidade aparente versus taxa de deformação, em escala logarítmica, para as amostras de fluido FPE contaminadas com NaCl.



Em escala logarítmica, a curva da viscosidade aparente por taxa de deformação, para fluidos pseudoplásticos, deve apresentar uma reta decrescente. Para analisar a linearidade das curvas de viscosidade, foram feitas regressões lineares através da ferramenta ANOVA, resumidas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Análise estatística das regressões lineares das viscosidades das amostras do fluido FPE, contaminadas com NaCl.

Fluido	R ²	Erro padrão	valor-p		Limites (sup. e inf.)
			C ₀	C ₁	
FPE 0 %	0,9989	0,0247	9,227E-09	4,666E-07	Significativo
FPE 1 %	0,9986	0,0211	8,265E-09	7,627E-07	Significativo
FPE 2 %	0,9973	0,0290	3,229E-08	2,770E-06	Significativo
FPE 3 %	0,9981	0,0188	7,270E-09	1,288E-06	Significativo
FPE 4 %	0,9975	0,0247	1,853E-08	2,394E-06	Significativo
FPE 5 %	0,9969	0,0166	6,987E-09	3,634E-06	Significativo

A partir da análise da Tabela 4.13, foi possível confirmar que todas as amostras do fluido FPE foram pseudoplásticas e que, com o aumento do teor de sal, o fluido se torna menos pseudoplástico, apresentando menor R². Este comportamento apresentado está em concordância com o resultado da Tabela 4.11, em que o fluido FPE sem sal, FPE 0 %, apresentou maior afastamento do comportamento newtoniano, menor n, sendo a pseudoplasticidade ($0 < n < 1$) uma característica de fluidos não newtonianos, e o fluido FPE 5 %, apresentou maior n, apresentando comportamento mais próximo do newtoniano e, conseqüentemente, menor pseudoplasticidade.

Parâmetros reológicos

Na Tabela 4.14, estão mostradas as propriedades reológicas de todas as amostras testadas do fluido FPE contaminadas com NaCl. Analisando esta tabela, foi possível perceber que, apesar de haver oscilação nas propriedades, a viscosidade aparente e a viscosidade plástica tenderam a aumentar com o aumento da concentração de sal, o limite de escoamento e as forças géis tenderam a reduzir com o aumento da concentração de sal. Apesar do sal tornar o fluido mais viscoso, este inibidor reduziu a capacidade de suspensão de cascalhos do fluido e tornou o seu escoamento mais fácil, necessitando de menor poder da bomba de fluidos.

Tabela 4.14 – Propriedades reológicas das amostras do fluido FPE.

Fluido	VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100ft ²)	G ₀ (lbf/100ft ²)	continua
					G _F (lbf/100ft ²)
FPE 0 %	107	43,75	126,5	41,75	51,5

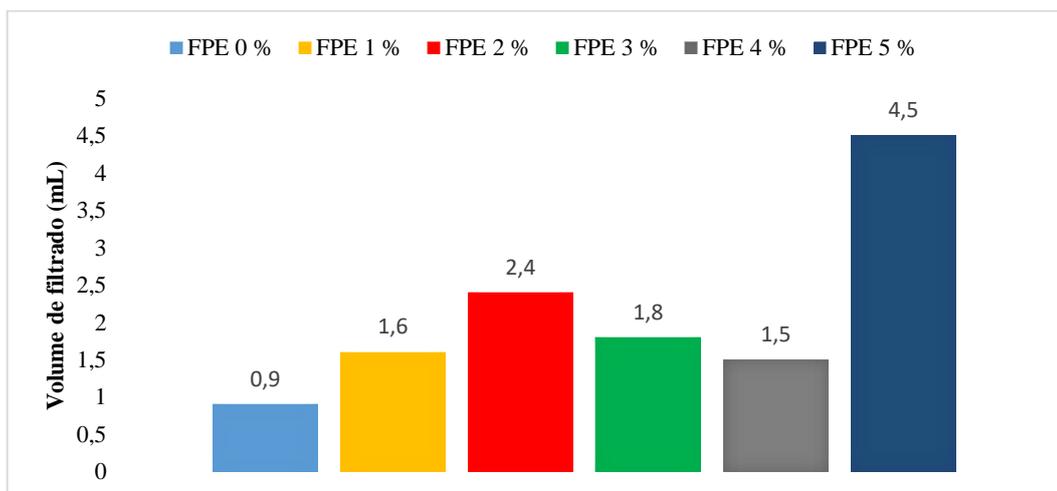
Fluido	VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100ft²)	G₀ (lbf/100ft²)	conclusão
					G_F (lbf/100ft²)
FPE 1 %	104,5	50	109	19	22,75
FPE 2 %	91,58	47,83	87,5	16,3	19,7
FPE 3 %	118,75	68,83	99,83	13,5	18,3
FPE 4 %	113,17	62,17	102	15,5	21,3
FPE 5 %	133,13	109,25	47,75	8	10,5

A viscosidade de uma solução polimérica dependerá da forma que suas moléculas adotarão no solvente, bem como do tamanho e da conformação. A goma xantana pode estar na conformação ordenada ou desordenada, a depender das condições sob as quais a molécula é caracterizada (ASSIS, 2014). Acredita-se que a estabilidade deste polímero é decorrente da conformação ordenada e esta é estabilizada pela adição de sal (KATZBAUER, 1998), decorrente do aumento da associação intermolecular. Segundo García-Ochoa et al. (2000), em baixas concentrações de xantana, a viscosidade diminui pouco quando pequenas quantidades de sais são adicionadas a solução. Este comportamento, observado nas amostras com concentração de 0 a 2 % de NaCl, pode ser atribuído a redução das dimensões moleculares, que são resultados da diminuição das forças eletrostáticas intermoleculares. No entanto, quando maiores concentrações de sal são adicionadas, segundo Milas, Rinaudo e Tinland (1985), a viscosidade aumenta, provavelmente devido as interações entre as moléculas do polímero. Este último comportamento foi observado nas amostras de 3 a 5 %.

Volume de filtrado

Através da análise da Figura 4.17, foi possível perceber que a estrutura organizacional da solução de goma xantana com NaCl altera a perda de fluido. O resultado está em concordância com o apresentado na Tabela 4.14, quando a viscosidade reduz, o volume de filtrado aumenta, mostrando que o bloqueio formado pela goma é mais ineficiente e o fluido flui mais fácil. Em concentrações mais elevadas de sal, a viscosidade aumenta e o volume de filtrado diminui, até que, com 5 %, a estrutura da goma xantana está na conformação ordenada, com partículas maiores e mais ordenadas, e apresenta menor resistência ao escoamento (Tabela 4.14), apresentando maior volume de filtrado.

Figura 4.17 – Volume de filtrado para as amostras do fluido FPE contaminadas com NaCl.



4.3.7 Influência do viscosificante

Na intenção de estudar os efeitos do viscosificante no fluido de perfuração de base microemulsionada desenvolvido do tipo O/A, foram feitas comparações entre formulações de fluidos com a goma xantana e a bentonita, utilizando, como base do fluido, a microemulsão 4 desenvolvida.

Foram preparados dois fluidos de perfuração para posterior comparação, sendo eles o fluido FPE discutido nas seções anteriores, que, conforme Tabela 3.1, apresenta adição de 5,25 g de goma xantana e 297,5 g de água; e o fluido FBT, que, conforme a mesma tabela, apresenta 7,5 g de bentonita sem adição de água.

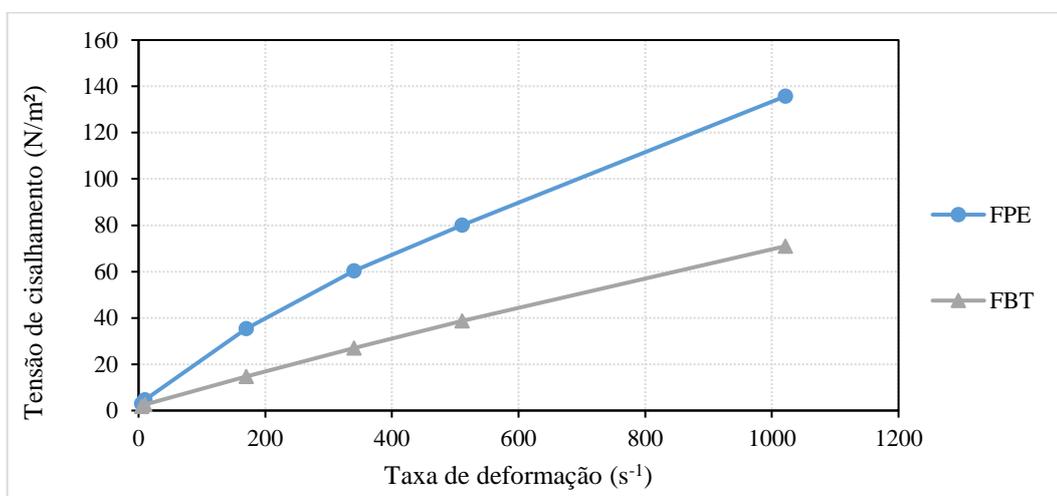
A primeira análise feita foi sobre a metodologia. A goma xantana tornou a fase aquosa da microemulsão viscosa e capaz de suspender os sólidos em concentrações mais baixas que a bentonita. Para preparação do fluido FBT, foi preciso hidratar a bentonita apenas na água da fase aquosa da microemulsão, uma vez que a glicerina não consegue adsorver nos espaços interlamelares de bentonitas sódicas por não apresentar afinidade química pelo cátion sódio. Além disso, o fluido FPE, ao fim da preparação, tornou-se muito viscoso, sendo necessária a adição de água para reduzir a viscosidade, ao contrário do FBT, que apresentou viscosidade intermediária, não sendo necessária a adição de redutor de viscosidade. Este último resultado está relacionado a uma maior interação entre a cadeia polimérica da goma xantana com a fase aquosa e o sal presentes no fluido, do que o argilomineral bentonita com estes mesmos componentes.

As massas específicas dos dois fluidos foram próximas, sendo $1,12 \text{ g/cm}^3$ para o FPE e $1,15 \text{ g/cm}^3$ para o FBT, não apresentando diferenças significativas.

Curvas de consistência

Foram feitos ensaios reológicos dos dois fluidos desenvolvidos e, assim, pôde-se construir suas curvas de consistência, apresentadas na Figura 4.18. De acordo com esta figura, todos os fluidos apresentaram comportamentos de fluidos não-newtonianos, não lineares e com tensão de cisalhamento inicial. O comportamento do FBT tem uma linearidade mais acentuada, e ambos os fluidos apresentaram uma tensão de cisalhamento inicial igual a 1 lbf/100ft².

Figura 4.18 – Curvas de consistência para os fluidos FPE e FBT.



Modelo reológico

Conforme visto na Figura 4.18, os dois fluidos desenvolvidos são não-newtonianos, não lineares e apresentam uma tensão de cisalhamento inicial. Assim, o modelo reológico que melhor se ajustou aos comportamentos apresentados, foi o modelo de Herschel-Bulkley, que é um modelo de três parâmetros, classificando-os como fluidos de potência com limite de escoamento inicial. Os parâmetros deste modelo, calculados para os fluidos FPE e FBT, estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley para os fluidos FPE e FBT.

Fluido	τ_0 (lbf/100ft ²)	n	K (Pa.s ^{n})
FPE	1	0,7923	0,5713
FBT	1	0,8316	0,2087

Através da análise da Tabela 4.15, percebeu-se que o fluido FPE apresentou maior índice de consistência (K), indicando que oferece maior resistência ao escoamento, em relação ao fluido FBT, e apresentou índice de comportamento (n) menor, o que faz com que esse fluido tenha um comportamento mais afastado do modelo newtoniano ($n = 1$) que o fluido FBT. Além disso, observou-se que os dois fluidos apresentaram a mesma tensão de cisalhamento inicial.

Para avaliar a aproximação do modelo de Herschel-Bulkley dos comportamentos apresentados pelos fluidos, foram feitas comparações entre a tensão de cisalhamento experimental e a calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley, conforme Figura 4.19. Estes resultados foram estudados através de análise estatística, apresentada na Tabela 4.16, usando a ferramenta ANOVA, disponível no programa Excel, com 95 % de confiança.

Figura 4.19 – Comparação das tensões do modelo de Herschel-Bulkley e das tensões experimentais para os fluidos FPE e FBT.

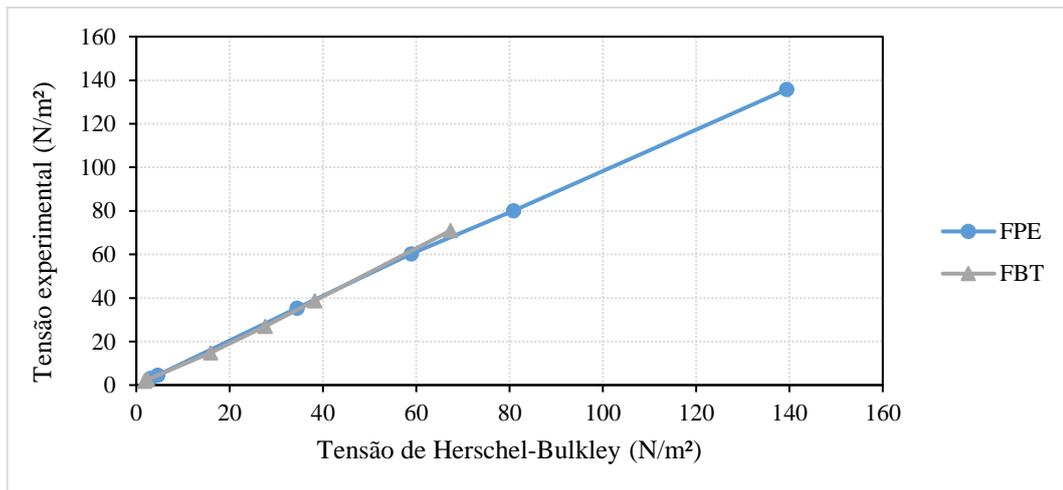


Tabela 4.16 – Análise estatística do modelo de Herschel-Bulkley para os fluidos FPE e FBT.

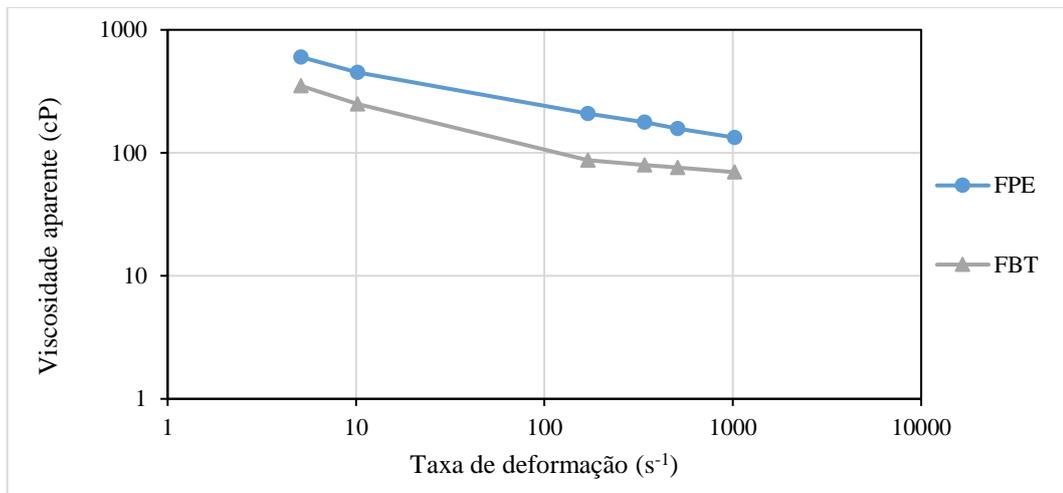
Fluido	R ²	Erro padrão	valor-p	Limites (sup. e inf.)
			C ₁	
FPE	0,9997	1,3916	6,478E-10	Significativo
FBT	0,9990	1,2483	1,179E-08	Significativo

Analisando a Figura 4.19, percebeu-se uma linearidade das curvas e analisando a Tabela 4.16, pode-se concluir que as aproximações do modelo para os dois fluidos foram estatisticamente significativas, com valores-p inferiores aos níveis de significância, α (0,05), e pares de limites, superiores e inferiores, com o mesmo sinal. Além disso, o modelo melhor se ajustou ao fluido FPE, apresentando maior R².

Pseudoplasticidade

Para análise da pseudoplasticidade dos fluidos, construiu-se, inicialmente, um gráfico, em escala logarítmica, da viscosidade aparente por taxa de deformação (Figura 4.20). Através da inspeção desta figura, foi possível perceber que os dois fluidos apresentaram comportamento aproximadamente linear e decrescente.

Figura 4.20 – Viscosidade aparente versus taxa de deformação, em escala logarítmica, para os fluidos FPE e FBT.



Para analisar a linearidade das curvas de viscosidade, foram feitas regressões lineares através da ferramenta ANOVA, resumidas na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Análise estatística das regressões lineares das viscosidades dos fluidos FPE e FBT.

Fluido	R ²	Erro padrão	valor-p		Limites (sup. e inf.)
			C ₀	C ₁	
FPE	0,9969	0,0166	6,987E-09	3,634E-06	Significativo
FBT	0,9703	0,0588	1,517E-06	3,352E-04	Significativo

A partir da análise da Tabela 4.17, foi possível perceber que o fluido FPE é mais pseudoplástico que o FBT. Este comportamento está em concordância com o resultado da Tabela 4.15, em que se concluiu que o fluido FPE apresentou maior afastamento do comportamento newtoniano, sendo a pseudoplasticidade ($0 < n < 1$) uma característica de fluidos não-newtonianos. De acordo com Ki-Won, Yong-Seok e Gap-Shik (2006), este

comportamento é decorrente do uso da goma xantana no fluido, no qual a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação devido à desarticulação da rede de polímero e ao alinhamento parcial das macromoléculas na direção do fluxo cisalhante.

Parâmetros reológicos

Na Tabela 4.18, estão mostradas as propriedades reológicas dos dois fluidos. Analisando esta tabela, foi possível observar que o fluido FPE apresentou maiores viscosidades, limite de escoamento e força gel, mesmo com adição de redutor de viscosidade, o que está em concordância com o resultado da Tabela 4.15, em que o fluido FPE apresentou maior índice de consistência, que faz com que a viscosidade aparente do fluido aumente e, conseqüentemente, sua resistência ao escoamento. Ou seja, por ser mais viscoso, ele possui maior capacidade de suspensão dos cascalhos e requer uma maior força para escoar.

Tabela 4.18 – Propriedades reológicas dos fluidos FPE e FBT.

Fluido	VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100ft²)	Go (lbf/100ft²)	G_F (lbf/100ft²)
FPE	133,13	109,25	47,75	8	10,5
FBT	69,63	63,25	12,75	4,25	7

Apesar de não existir valores ideais de viscosidades e limite de escoamento, já que este controle depende da operação, pode-se considerar que o fluido FPE, que foi viscosificado com goma xantana, apresentou melhores resultados, uma vez que fez uso de menor porcentagem de viscosificante, apenas 1,5 %, e apresentou maiores viscosidades e força gel, além de apresentar maior interação com o sistema água/glicerina.

4.3.8 Influência da microemulsão e da glicerina

Como forma de comparar a influência que a microemulsão representa no fluido de perfuração e as propriedades que a glicerina agrega à este fluido, foram feitas comparações entre um fluido base água (FPA); um fluido microemulsionado O/A cuja microemulsão é composta por água, tween 80 e óleo de pinho (FPRE); um fluido microemulsionado O/A cuja microemulsão é composta por uma solução de água e glicerina, tween 80 e óleo de pinho (FBT); um fluido microemulsionado O/A cuja microemulsão é composta por glicerina, tween 80 e óleo de pinho (FPMG); e um fluido à base de glicerina pura (FPG), resumidos na Tabela 4.19. Todos

os fluidos foram aditivados com as mesmas porcentagens dos aditivos, salvo algumas exceções, conforme Tabela 3.1.

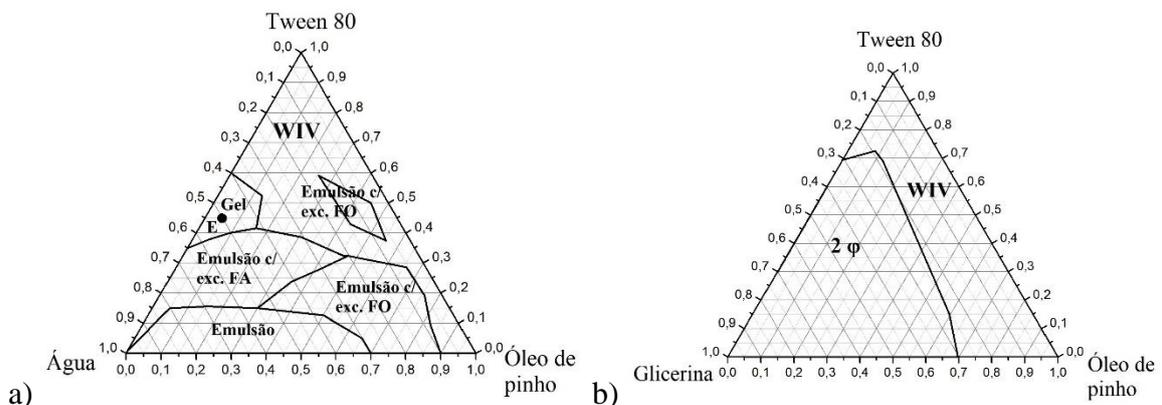
Tabela 4.19 – Fluidos de perfuração desenvolvidos para verificar a influência da microemulsão e da glicerina.

Fluido	Base			
	Componente	Microemulsão		
		Fase aquosa	Fase oleosa	Tensoativo
FPA	Água	-	-	-
FPRE	-	Água	Óleo de pinho	Tween 80
FBT	-	Água e glicerina	Óleo de pinho	Tween 80
FPMG	-	Glicerina	Óleo de pinho	Tween 80
FPG	Glicerina	-	-	-

Diagramas de fases

Para iniciar a comparação, foi preciso determinar as fases existentes entre os sistemas multicomponentes. Para efeito de comparação, buscou-se pontos na região óleo em água (O/A) dos diagramas de fases, dentro da região de microemulsão. O diagrama de fases da microemulsão constituinte do fluido FBT foi apresentado na seção 4.1, cuja composição está representada pelo ponto A, denominado de microemulsão A. Os diagramas de fases das microemulsões constituintes dos fluidos FPRE e FPMG estão apresentados na Figura 4.21 a e 4.21 b, respectivamente.

Figura 4.21 – Diagrama de fases dos fluidos: a) FPRE; b) FPMG.



Observa-se pela Figura 4.21 a, que diferentes resultados foram obtidos, mostrando a separação das fases. As regiões de emulsão não são de interesse por apresentar instabilidade. Houve a formação de duas regiões monofásicas, sendo elas WIV e Gel. Para formulação do fluido FPPE, foi escolhido o ponto E, dentro da região de gel, por apresentar maior fração de fase aquosa do que os pontos dentro da região de WIV. A região de gel difere da região de WIV, pela organização das partículas, formando uma rede mais viscosa.

Analisando o diagrama de fases da Figura 4.21 b, foi possível observar o aparecimento de, apenas, duas regiões, uma região monofásica de WIV e uma região bifásica. Para formulação do fluido FPMG, era necessário um ponto dentro da região monofásica com uma porcentagem de fase aquosa bem superior à porcentagem de fase oleosa. Logo, analisando o diagrama, percebe-se que as maiores frações de fase aquosa estão dentro da região bifásica, não sendo possível formular um fluido microemulsionado O/A a partir deste diagrama.

Fluidos de perfuração

Inicialmente, foi testado a hidratação da bentonita sódica na glicerina pura (P.A.), para preparação do fluido FPG. No entanto, foi observado que não houve interação entre a argila e a glicerina, impossibilitando a hidratação dos mesmos. O inchamento completo do viscosificante no meio é importante na preparação de fluidos de perfuração, para que a base do fluido consiga sustentar os aditivos sólidos adicionados e para manter o fluido estável durante a perfuração, de maneira que ele possa executar suas funções.

Foram obtidos, então, apenas três fluidos de perfuração, sendo eles o fluido de base aquosa, FPA, preparado conforme descrito na seção 3.6.3, e os fluidos de perfuração microemulsionados FPPE e FBT, preparados conforme descrito na seção 3.6.1. Estes três fluidos utilizaram a bentonita sódica como viscosificante.

A base do fluido FPA é água e os aditivos utilizados foram descritos na seção 3.6.3. Foram utilizados 7,5 g de bentonita, hidratados por 24 h na água. No entanto, este fluido apresentou pouca estabilidade. Com menos de 24 h de preparação, houve uma pequena separação de fases, atribuída ao NaCl adicionado, que interfere negativamente no inchamento da argila bentonita. A heterogeneidade do fluido pode ser explicada pelos cátions da solução salina puxarem os cátions trocáveis da argila para mais próximos da superfície da argila, de maneira que a camada de água ligada na superfície da argila e os cátions trocáveis seja mais fina e, uma vez que esta camada afina, as lamelas ficarão mais próximas e tenderão a flocular (ANNIS e SMITH, 1996).

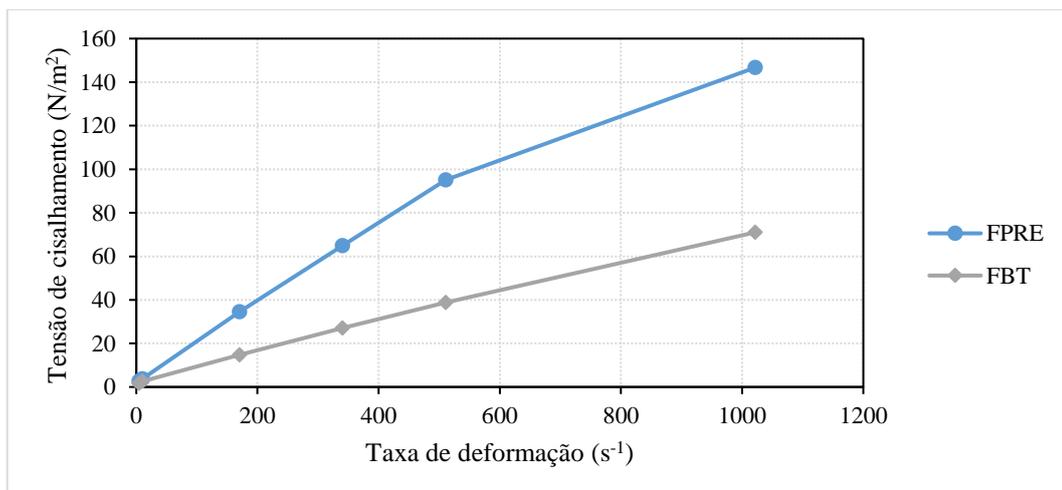
O fluido FPRE foi preparado com 50 % de água, 45 % de tween 80 e 5 % de óleo de pinho. Foram utilizados, conforme Tabela 3.1, 7,5 g de bentonita sódica, hidratada apenas na água da fase aquosa, por 24 h. Ao fim da preparação, a viscosidade do fluido estava muito elevada, então foram adicionados 297,5 g de água, que atuou como redutor de viscosidade. A massa específica do fluido FPRE foi de 1,065 g/cm³.

O fluido FBT foi preparado com 70 % de uma mistura 1:1 de água e glicerina, 25 % de tween 80 e 5 % de óleo de pinho. Foram utilizados, conforme Tabela 3.1, 7,5 g de bentonita, hidratada, por 24 h, apenas na água da fase aquosa, visto que a bentonita não hidrata na glicerina. A viscosidade final do fluido não foi elevada e não foi necessária a adição de redutor de viscosidade. A massa específica do fluido FBT foi de 1,15 g/cm³.

Reologia

Para uma melhor comparação entre os fluidos FPRE e FBT, foram feitos ensaios reológicos. A partir desses ensaios, pôde-se construir as curvas de consistência, apresentadas na Figura 4.22. De acordo com esta figura, todos os fluidos apresentaram comportamentos de fluidos não-newtonianos, não lineares e com tensão de cisalhamento inicial. O comportamento do fluido FBT tem uma não linearidade mais suave, e ambos os fluidos apresentaram uma tensão de cisalhamento inicial próxima de zero.

Figura 4.22 – Curvas de consistência para os fluidos FPRE e FBT.



Na Tabela 4.20, estão mostradas as propriedades reológicas dos fluidos FPRE e FBT. Analisando esta tabela, foi possível observar que o fluido FPRE apresentou maiores viscosidades, limite de escoamento e força gel. Este resultado pode ser atribuído a um efeito

negativo da glicerina na argila viscosificante, impedindo que este atue de maneira mais efetiva. Mesmo após adição do redutor de viscosidade no fluido FPRE, este ainda apresentou viscosidades muito elevadas e alto limite de escoamento, implicando na necessidade de maior potência da bomba para escoar o fluido. Apesar das propriedades do fluido FBT serem inferiores, ambos os fluidos apresentam propriedades aceitáveis, com as viscosidades e limite de escoamento do fluido FBT mais aplicáveis.

Tabela 4.20 – Propriedades reológicas dos fluidos FPRE e FBT.

Fluido	VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100ft²)	G₀ (lbf/100ft²)	G_F (lbf/100ft²)
FPRE	143,83	101,17	85,3	5,17	9
FBT	69,63	63,25	12,75	4,25	7

Assim, a microemulsão agregou estabilidade aos fluidos de perfuração, permitindo que estes permanecessem homogêneos mesmo na presença de sal, enquanto que a presença da glicerina interfere de forma negativa na hidratação da argila, tornando o fluido menos viscoso e com menor poder de carreamento dos cascalhos.

4.4 FLUIDO DE PERFURAÇÃO A/O

4.4.1 Organofilização

Na Tabela 4.21 estão apresentadas a distância interlamelar das argilas organofílicas com tween 80 e praepagen WB e da argila sódica não organofílica, obtidas a partir de Difração de Raios-X (DRX), numa concentração de 30 % do tensoativo.

Tabela 4.21 – Resultados da DRX da argila bentonítica *in natura* e organofilizada pelo praepagen e tween 80.

Amostra	Ângulo 2θ	Distância interlamelar – d (Å)
Bentonita <i>in natura</i>	6,79	14,46
Tween 80	4,95	19,83
Praepagen WB	2,20	44,62

Analisando a Tabela 4.21, foi possível perceber que, em comparação com a distância interlamelar da argila *in natura*, os dois tensoativos conseguiram organofilizar a argila

bentonítica e o praepagen WB foi mais efetivo no aumento desta distância, apresentando um aumento de 208,57 %, enquanto que o tween 80 aumentou apenas 37,14 %.

De acordo com Paiva e Morales (2007), este resultado pode ser atribuído ao praepagen WB ser um tensoativo catiônico, permitindo assim, a substituição do íon de sódio presente nas argilas sódicas, pelo sal quaternário de amônio. Como o tween 80 é um tensoativo não iônico, a organofilização se dá por adsorção, onde as ligações de hidrogênio são consideradas a principal força motriz para esse processo (SILVA et al., 2012).

4.4.2 Inchamento de Foster

Na Tabela 4.22 estão apresentados os resultados dos inchamentos de Foster, com e sem agitação, das argilas organofílicas nos meios óleo de pinho e microemulsão A/O de uma solução aquosa de glicerina, óleo de pinho e tween 80, denominada de micremulsão O na seção 4.2.

Tabela 4.22 – Inchamento de Foster nas argilas organofílicas.

Meio	Agitação	Tween 80	Praepagen WB
Óleo de pinho	Não	3 mL/g	6 mL/g
		Inchamento baixo	Inchamento médio
	Sim	2 mL/g	4,2 mL/g
		Não inchamento	Inchamento baixo
Microemulsão A/O	Não	-	-
	Sim	2,5 mL/g	4 mL/g
		Não inchamento	Inchamento baixo

Não foi possível realizar a leitura sem agitação para a microemulsão, pois esta possui viscosidade elevada, impossibilitando a sedimentação da bentonita.

Analisando a Tabela 4.22, observou-se a falta de afinidade das argilas organofílicas com os meios dispersantes, apresentando resultados de não inchamento a inchamento médio. Este resultado é decorrente da falta de interação entre a estrutura do óleo de pinho, da micela A/O de óleo de pinho e da argila organofílica. As forças moleculares formadas entre os componentes são baixas ou inexistentes, impedindo o inchamento da argila, mesmo em um meio viscoso, como é o caso da microemulsão.

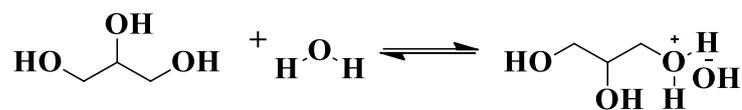
Além disso, pode-se destacar que a argila organofilizada com praepagen WB apresentou maior afinidade com os meios, em conformidade com os resultados da Tabela 4.21, uma vez que ele apresentou maior distância interlamelar indicada pela difração de raios-X (44,62 Å).

4.4.3 Interação entre componentes

O inchamento de Foster é uma análise qualitativa, não sendo possível quantificar o quanto existe de afinidade química entre os tensoativos e os meios dispersantes. Para isso, é necessária uma análise dos grupos químicos que formam as moléculas dos tensoativos e dos dispersantes.

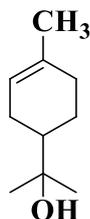
A fase aquosa da microemulsão é composta por uma solução de água e glicerina, logo, pode ser representada pela Figura 4.23.

Figura 4.23 – Glicerina em solução aquosa.



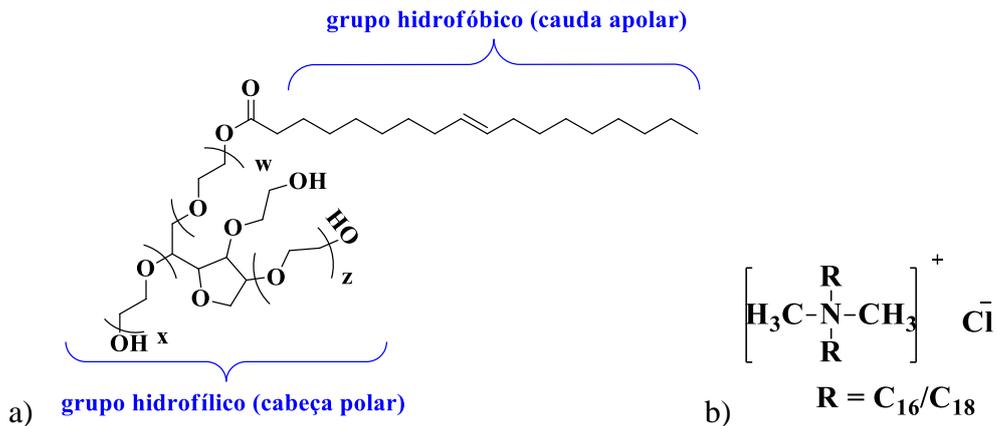
O óleo de pinho é composto, principalmente por compostos terpenos, logo, sua estrutura pode ser representada pela Figura 4.24.

Figura 4.24 – Estrutura predominante no óleo de pinho.



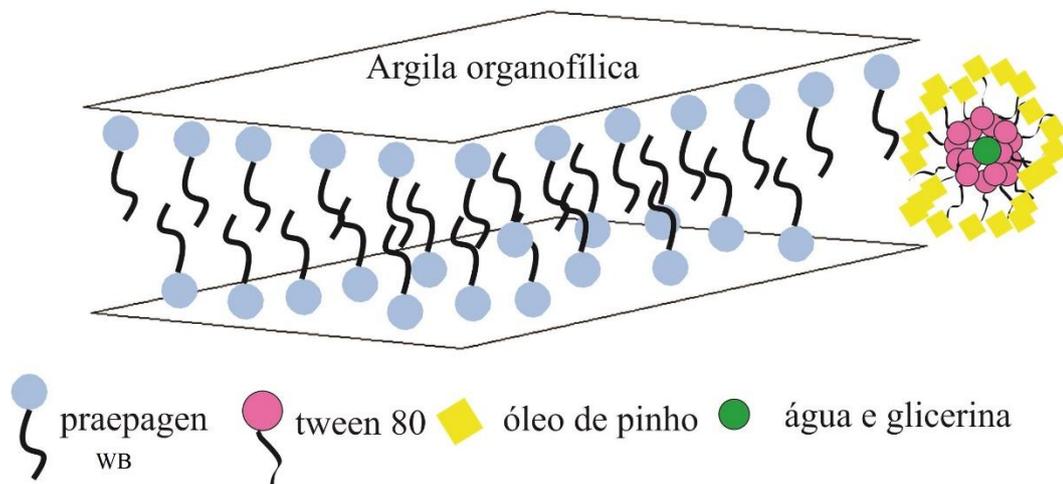
O tween 80, representado pela Figura 4.25 a, é um tensoativo não iônico e faz parte da microemulsão. O praepagen WB, utilizado na organofilização da argila bentonita, representado na Figura 4.25 b, é um tensoativo catiônico.

Figura 4.25 – Tensoativo a) tween 80 e b) praepagen.



Na estrutura de micela inversa, característica da microemulsão água em óleo (A/O), cada molécula da fase aquosa está cercada por moléculas do tensoativo, e estes estão em contato com a fase contínua, que no caso é o óleo de pinho. No inchamento da argila organofílica neste meio, a superfície externa da micela e a fase contínua ficam em contato com a superfície da argila, conforme esquematizado na Figura 4.26.

Figura 4.26 – Esquema de interação entre a micela A/O e a argila organofílica com praepagen WB.



Analisando as Figuras 4.24 e 4.25, e o esquema da Figura 4.26, percebeu-se que, na construção da micela, a parte hidrofílica do tween 80 fica em contato com a fase aquosa da microemulsão, no caso uma solução aquosa de glicerina, enquanto que a parte hidrofóbica deste tensoativo fica em contato com o óleo de pinho, que é o meio contínuo. A cauda apolar do tensoativo se liga à molécula de óleo de pinho, por forças de van der Waals, que são forças fracas. A molécula de óleo de pinho se liga a cauda apolar do praepagen WB adsorvido na

superfície da argila bentonita, também através de forças de van der Waals. No entanto, a cadeia apolar do praepagen WB, bem como a do tween 80, são lineares, enquanto que a estrutura do óleo de pinho é cíclica. Assim, os três componentes se ligam por forças fracas, de van der Waals, e, estas forças são ainda diminuídas, uma vez que a sobreposição das moléculas é pequena, devido à molécula cíclica do óleo de pinho e linear do praepagen WB.

Com isso, a fraca interação existente entre a argila organofílica e os meios, é decorrente das fracas forças intermoleculares, as forças de van der Waals, que, no caso dos meios óleo de pinho e microemulsão O, são ainda mais reduzidas pela molécula do óleo ser cíclica e a do tensoativo ser linear. Além disso, o espaço interlamelar formado por esta argila organofílica é de 4,462 nm (44,62 Å), enquanto que o tamanho da microemulsão O, usada como base do fluido A/O, é de 128,1 nm, de forma que ele interfere negativamente na estabilização da hidratação da argila.

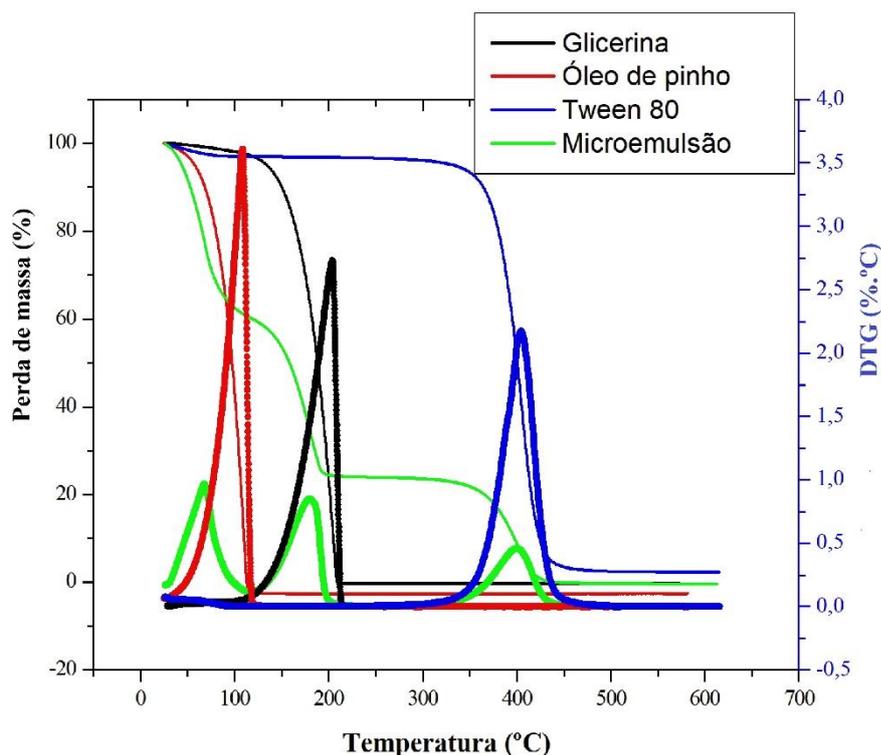
Assim, o fluido A/O, composto da microemulsão O, e da bentonita organofílica com praepagen WB, preparado conforme a metodologia da seção 3.6.1, não foi homogêneo, não sendo classificado como fluido de perfuração.

4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Foram feitas análises termogravimétricas (TG/DTG) da glicerina, do óleo de pinho, do tween 80, da microemulsão A e do fluido FPE.

De acordo com a Figura 4.27, os resultados dessa análise para a glicerina, o óleo de pinho e o tween 80, apresentaram apenas um evento de perda de massa, comprovando a pureza desses componentes; já a curva termogravimétrica da microemulsão apresentou três eventos de perda de massa nas mesmas faixas de temperatura de decomposição de cada componente adicionado. O óleo de pinho (*pinus sylvestris*) é um óleo vegetal constituído por alcoóis terpênicos (65%) e hidrocarbonetos terpênicos, sendo um composto pouco polar e de médio peso molecular, apresentou decomposição na faixa de 35 a 121 °C; a glicerina, um poliol líquido polar com forças intermoleculares elevadas e de baixo peso molecular, apresentou decomposição na faixa de 70 a 213 °C; e o tween 80 é mais estável termicamente devido a sua composição ser basicamente de poliéteres, sendo um composto polar e de alto peso molecular, se decompondo em 310 a 488 °C.

Figura 4.27 – TG e DTG dos componentes individuais e da microemulsão 4.



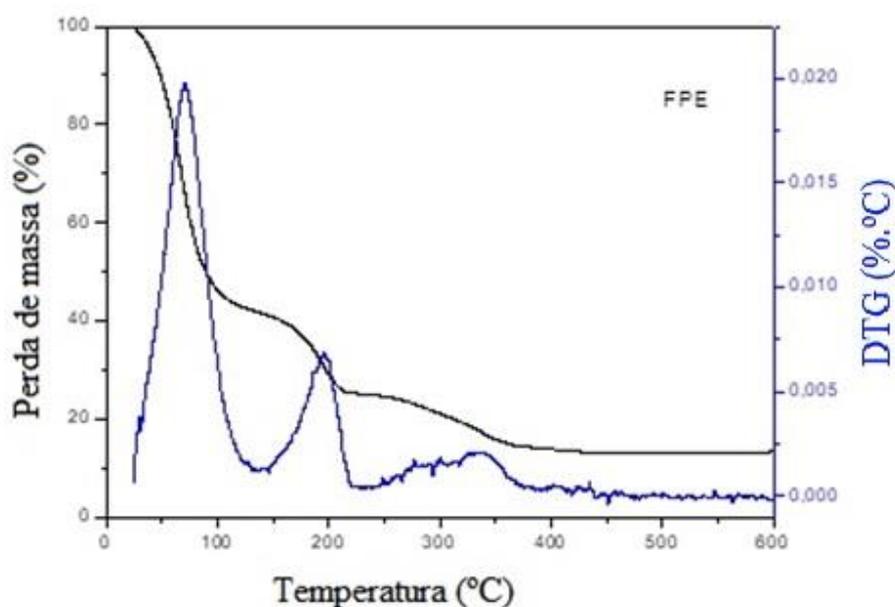
Na análise termogravimétrica, a faixa de decomposição do óleo de pinho variou de 35 – 121 °C, com uma perda de massa de 99,08 % para o composto puro. Já na microemulsão, o primeiro evento corresponde a faixa de 27 – 115 °C, com uma perda de massa de 39,75 %. Essa faixa engloba a perda de massa do óleo de pinho e da água presente na fase aquosa da microemulsão. Somando as porcentagens de água (35 %), presente na fase aquosa, e de óleo de pinho (5 %) adicionados à microemulsão, obtém-se, aproximadamente, a massa que foi perdida no primeiro evento. A temperatura de máxima decomposição do óleo de pinho puro, observada pela curva DTG foi de 107,93 °C e não foi obtido percentual de resíduos.

A glicerina se decompõe na faixa de 70 – 213 °C, com uma perda de massa de 99,1 % para o componente puro e, correspondendo ao segundo evento da microemulsão, de 115 – 221 °C, com uma perda de massa de 36,21 %, confirmando, aproximadamente, a porcentagem de glicerina adicionada à microemulsão (35 %). A temperatura de decomposição máxima da glicerina pura foi de 203,6 °C e não foi obtido percentual de resíduos.

O tween 80 (TW80) se decompõe na faixa de 310 – 488 °C, com uma perda de massa de 93,31 % para o componente puro e, correspondendo ao terceiro evento da microemulsão, de 290 – 485 °C, com uma perda de massa de 23,43 %, aproximadamente a fração que foi adicionada à microemulsão (25 %). A temperatura máxima de decomposição do TW80 puro foi de 403,76 °C com um percentual de resíduos de 2,40 %.

Para o fluido de perfuração FPE, Figura 4.28, o primeiro evento de perda de 60 % de massa ocorreu entre 20 – 140 °C, e corresponde as frações de óleo e água adicionadas ao fluido. A massa total de fluido foi de, aproximadamente, 433 g. À essa massa, foram adicionados 70 g de água na fase aquosa da microemulsão, 170 g de água como aditivo e 10 g de óleo na microemulsão, representando um total de 57,76 %, aproximadamente o valor perdido no primeiro evento.

Figura 4.28 – TG e DTG do fluido FPE.



O segundo evento, entre 140 – 230 °C, com perda de massa de 15 % representa, aproximadamente, os 16,2 % de glicerina adicionada ao fluido. E, por fim, entre 230 – 430°C, observa-se uma perda de massa de 13 %, que representa, aproximadamente, os 11,54 % de tween 80 adicionados ao fluido.

A microemulsão não apresentou percentual de resíduos, com temperatura máxima de decomposição de 67,94 °C e o fluido de perfuração apresentou um percentual de resíduos de 12 %, referente, aproximadamente, aos 14,5 % de aditivos sólidos adicionados, com temperatura máxima de decomposição de, apenas, 66,5 °C. Este aumento no percentual de resíduos da microemulsão para o fluido é referente aos aditivos sólidos adicionados, sendo 0,7 % de goma xantana, 2,32 % de NaCl, 0,4 % de HP-amido e 11,08 % de baritina; que não se degradaram.

O fluido de perfuração obtido apresenta temperatura máxima de decomposição de 66,5 °C (151,7 °F), não sendo indicado para uso em poços muito profundos uma vez que o aumento da temperatura ocasionará evaporação da fase aquosa e modificação da sua composição e

propriedades. A diminuição das temperaturas iniciais de decomposição de cada um dos compostos quando presentes na microemulsão e no fluido de perfuração se deve a fraca interação que o componente individual passa a ter, quando misturado aos outros componentes.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo desenvolver fluidos de perfuração base microemulsão. Para isto, foi obtido um diagrama ternário composto por uma solução aquosa 1:1 de glicerina, óleo de pinho e tween 80. Dentro deste diagrama, foram estudadas duas composições de microemulsão, denominadas de microemulsão O e microemulsão A, sendo uma com maior fração de fase oleosa e a outra com maior fração de fase aquosa, respectivamente.

Através de ensaios reológicos, pode-se concluir que as microemulsões são viscosas, pseudoplásticas e tixotrópicas. Além disso, pela determinação do tamanho de partícula, as duas composições estão dentro da faixa de tamanho de microemulsões. No entanto, ambos sistemas apresentaram potencial zeta baixo, indicando instabilidade, em discordância do observado experimentalmente. As duas composições apresentaram coeficientes de lubricidade excelentes e, esta propriedade combinada com as demais, mostrou que ambas as microemulsões são adequadas para servir de base para fluidos de perfuração.

Com isto, foi obtido um fluido de perfuração microemulsionado de óleo em água, O/A, a partir da microemulsão A, denominado FPE, que apresentou comportamento pseudoplástico, tixotrópico e o modelo de Herschel-Bulkley apresentou ótimos ajustes ao seu comportamento.

O fluido de perfuração FPE obtido é um fluido com viscosidade alta, força gel e baixa perda de fluido característica. Apresenta baixo custo, é estável em uma grande faixa de condições salinas, é estável em regiões de alta pressão e alta temperatura (HPHT), tem boas características de lubricidade, permite uma concentração elevada de água, tornando o fluido mais econômico e exibe um comportamento característico não usual de ter as propriedades melhoradas com o aumento da temperatura e da pressão.

A alta viscosidade do fluido de perfuração a base de microemulsão (O/A) tem uma utilidade particular em reservatórios à altas temperaturas, uma vez que a microemulsão continua estável, mas a viscosidade é substancialmente reduzida e a força gel melhorada.

A presença do óleo de pinho na microemulsão reduziu a estabilidade térmica do fluido, iniciando sua decomposição em 66,5 °C, não sendo indicado para aplicação em poços com alta temperatura e pressões normais.

O fluido apresentou compatibilidade com os dois viscosificantes testados, a goma xantana e a bentonita, denominados FPE e FBT, respectivamente. No entanto, o fluido FPE apresentou melhor desempenho, por apresentar propriedades reológicas mais elevadas com menor quantidade de viscosificante. Enquanto a microemulsão agrega viscosidade ao fluido, elevando

suas propriedades reológicas e tixotrópicas, a glicerina diminui a interação com o viscosificante, reduzindo estas propriedades.

O fluido FPE obtido se apresenta como uma alternativa sustentável e ambientalmente aceitável, ao fazer uso da glicerina, que não é tóxica, óleo vegetal e tensoativo biodegradável, não agredindo o meio ambiente. Além disso, apresentou baixíssima toxicidade aguda, necessitando de exposições superiores a 14.000 ppm no mar e 20.000 em terra, para trazer efeitos negativos ao ambiente.

O fluido FPE obtido pode ser indicado para perfuração de zonas produtoras, na classificação de fluidos Drill-in, bem como em poços depletados, horizontais e profundos, por apresentar elevada viscosidade, baixa interação com a formação, elevada estabilidade salina, alta lubrificidade e alta estabilidade em situações de alta pressão e alta temperatura, além de apresentar baixa perda de filtrado.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S.; PHUOC, T. X.; SOONG, Y.; MARTELLO, D.; GUPTA, R. Nanoparticle-stabilised invert emulsion drilling fluids for deep-hole drilling of oil and gas. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, 2013.
- AGÊNCIA BRASIL. **Aumento para 10 % do percentual de biodiesel no diesel entra em vigor**. Disponível em: < <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2018-03/aumento-para-10-do-percentual-de-biodiesel-no-diesel-entra-em-vigor>>. Acesso em: 28/05/2018.
- ALMOCO PRODUCTION COMPANY. **Drilling Fluids Manual**. 1994.
- AMORIM, L. V. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**. Campina Grande, 290 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, 2003.
- ANNIS, M. R.; SMITH, M. V. **Drilling fluids technology**. Material eletrônico. Exxon Company, EUA, 1996.
- ARAÚJO, B. S. A. **Estudo da caracterização de glicerina e seu potencial uso como base para fluido aquoso**. Macaé, RJ, 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2015.
- ARAÚJO, T. A.; FARIA, S.; FRANÇA, F. P.; CARDOSO, V. L. **Avaliação do comportamento reológico dos diferentes meios de produção de goma xantana a partir do caldo de cana**. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas, 2005.
- ASSIS, D. J. **Influência da aeração e agitação nas propriedades de gomas xantanas produzidas por *Xanthomonas campestris mangiferaeindicae* 2103 com glicerina residual do biodiesel: otimização e cinética do bioprocesso**. Salvador, BA, 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, 2014.
- AULTON, M. E. **Delineamento de formas farmacêuticas**. 2^a. ed. Artmed, 2005.
- AZIRA, H.; TAZEROUTI, A.; CANSELIER, J. P. Phase Behavior of Pseudoternary Brine/Alkane/Alcohol-Secondary Alkanesulfonates Systems. Surfactant ratio effects of salinity and alcohol. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 759-763, 2008.
- BAKER HUGHES. **Drilling Fluids reference manual**. 2006.
- BARBOSA, R.; ARAUJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, p. 264 – 268, 2006.
- BARRETO, L. R. **Desenvolvimento de Aditivos com Propriedades Lubrificantes para Aplicação em Fluidos de Perfuração de Base Aquosa**. Rio de Janeiro, RJ, 132 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

BURKE, C. J.; VEIL, J. A. Synthetic-Based Drilling Fluids Have Many Environmental Pluses. **Oil & Gas Journal**, v.27, p. 59-64, 1995.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling Fluids: State of the Art. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 14, p. 221 – 230, 1996.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Fluidos de Perfuração e Completação - Composição e Propriedades** - Série Engenharia de Petróleo. 6ª. ed. Elsevier, 2011.

CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, n. 1 – 2, p. 49 – 74, 2004.

CLARK, R. K. Impact of Environmental Regulations on Drilling-fluid Technology. **Journal of Petroleum Technology**, v. 46, p. 804-809, 1994.

CORRÊA, C. C.; CRUZ, G. F.; VAZ JR, A. S. L.; ARAÚJO, B. S. A.; SILVA, A. A.; RODRIGUES, R. A.; LOMBA, R. F. T.; WALDMANN, A. T. A. Avaliação do potencial uso de bioglicerina como base para formulação de fluidos de perfuração aquosos para poços de petróleo e gás. **Quim. Nova**. v. 40, n. 4, p. 378 – 387, 2017.

COSTA, N. A. **Método dos Mínimos Quadrados**. Material da Aula de Cálculo Numérico. UFPB, 2016.

CRUZ, G. F.; CORRÊA, C. C.; VAZ JR, A. S. L.; LOMBA, R. F. T.; VIANNA, A. M. **Fluido de perfuração aquosa base glicerina para a construção de poços de petróleo e gás**. BR 102015030667-9. 25 de novembro de 2015. Instituto Nacional da Propriedade Intelectual.

CUNHA FILHO, F. J. V. **Estudo Reológico de um Fluido de Perfuração à Base n-Parafina, Utilizando Argila Modificada com Tensoativo**. Natal, RN, 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

CUNHA, R. R. **Estudo preliminar sobre o uso de glicerina proveniente da produção de biodiesel como base para fluidos de perfuração de poços de petróleo**. Macaé, RJ, 64 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo), Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2015.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. 1ª. ed. Blucher, 2011.

DANTAS NETO, A. A.; FERNANDES, M. R.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, M. C. P. A. Alternative fuels composed by blends of nonionic surfactant with diesel and water: engine performance and emissions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 03, p. 521 – 531, 2011.

DANTAS, S. L. A.; MARQUES, K. A.; FERREIRA, H. S. Influência da rota alcoólica e razão tensoativo/argila no processo de organofilização de argilas bentoníticas e em suas propriedades reológicas em meios não aquosos. **Cerâmica**, v. 61, p. 199 – 205, 2015.

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

DAVIES, S. N.; MEETEN, G. H.; WAY, P. W. **Water based drilling fluid additive and methods of using fluids containing additives.** 5652200. 29 de Julho de 1997. UNITED STATES PATENT.

DUARTE, R. G. **Avaliação da Interação Folhelho-Fluido de Perfuração para Estudos de Estabilidade de Poços.** Rio de Janeiro, RJ, 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004.

FÉLIX, T. F.; VIDAL, E. L. F.; GARCIA, R. B.; COSTA, M.; GIRÃO, J. H. S.; PEREIRA, E. **Desenvolvimento de Fluidos de Perfuração à base de água com alta capacidade de inibição e alta lubrificidade.** In: 4º PDPETRO. Disponível em: < http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_2_0455-2.pdf>. Campinas, SP, 2007.

FELIZARDO, P. M. **Produção de Biodiesel a partir de óleos usados de fritura.** Lisboa, Portugal, 113 p. Relatório de estágio (Licenciatura em Engenharia Química), Instituto Superior Técnico, 2003.

FERREIRA, H. S. **Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos.** Campina Grande, 111 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

FERREIRA, M. O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão.** Natal, RN, 106 p. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. **Amer. Miner.**, v. 38, p. 994, 1953.

FRANGE, R. C. C.; GARCIA, M. T. J. Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: avaliação da estabilidade física. **Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.**, v. 30, n. 3, p. 263 – 271, 2009.

GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASAS, J. A.; GOMES, E. Xanthan gum: production, recovery and properties. **Biotechnology Advanced**, v. 18, p. 549 – 579, 2000.

GRIFFIN, W. C. J. Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. **Journal of the Society Cosmetic Chemist**, v. 5, n. 4, p. 249 – 256, 1954.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. S. **Estudo dos Constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta.** In: 4º PDPETRO. Disponível em: < http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_2_0041-1.pdf>. Campinas, SP, 2007.

HAMED S. B.; BELHADRI, M. Rheological properties of biopolymers drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 67, p. 84 – 90, 2009.

HAYES, J. B.; HAWS, G. W.; GOGARTY, W. B. **Water-in-oil microemulsion drilling fluids.** 4,012,329. 14 de Março de 1977. UNITED STATES PATENT.

JHA, P. K.; MAHTO, V.; SAXENA, V. K. Effects of carboxymethyl cellulose and tragacanth gum on the properties of emulsion-based drilling fluids. **The Canadian journal of chemical engineering**, v. 93, 2015.

KANIA, D.; YUNUS, R.; OMAR, R.; RASHID, S. A.; JAN, B.M. A review of biolubricants in drilling fluids: Recent research, performance, and applications. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 177 – 184, 2015.

KATZBAUER, B. Properties and applications of xanthan gum. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 81 – 84, 1998.

KI-WON, S.; YONG-SEOK, K.; GAP-SHIK, C. Rheology of concentrated xanthan gum solutions: steady shear flow behavior. **Fibers and Polymers**, v. 7, n. 2, p. 129 – 138, 2006.

KLOSOWSKA-CHOMICZEWSKA, I. E.; MEDRZYCKA, K.; KARPENKO, E. Biosurfactants – Biodegradability, toxicity, efficiency in comparison with synthetic surfactants. **Gdansk University of Technology**, Gdansk, Poland e **Lviv Academy of Sciences**, Lviv, Ukraine, 2016.

KONG, M.; PARK, H. J. Stability investigation of hyaluronic acid based nanoemulsion and its potential as transdermal carrier. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1303 – 1310, 2011.

LEE, J.; SHADRAVAN, A.; YOUNG, S. Rheological properties of invert emulsion drilling fluid under extreme HPHT conditions. **SPE 151413**, 2012

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentônicas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, p. 303 – 308, 2008.

LIEBERMAN, H. A.; RIEGER, M. M.; BANKER, G. S. **Pharmaceutical dosage forms: disperse systems**. v. 2. New York: Marcel Dekker, 1989.

LÓPES, F. D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H. **Glicerol**. In: Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, p. 393-397, 1999.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. **Drilling fluids optimization a practical field approach**. 1^a ed. PennWell Publishing Company, 1986.

MABERRY, K. J.; MALEKAHMADI, F.; HARRY, D. N. **Composition and method of converting a fluid from oil external to water external for cleaning a wellbore**. US 2013/0244913 A1. 19 de Setembro de 2013. UNITED STATES PATENT APPLICATION PUBLICATION.

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

MAHTO V.; SHARMA, V. P. Rheological study of a water based oil well drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 45, p. 123 – 128, 2004.

MEDEIROS, R. C. A.; AMORIM, L. V.; SANTANA, L. N. de L. **Avaliação de Lubrificantes em Fluidos de Perfuração Base Água**. In: XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/viewFile/23384/15474>>. 2008.

MEIRELLES, F. S. **Biodiesel**. Serviço Nacional de Aprendizado Rural. Disponível em: <<http://www.faespsenar.com.br/faesp/economico/EstArtigos/biodiesel.pdf>>. 2003.

MELO, K. C.; DANTAS, T. N. C.; BARROS NETO, E. L. Influência da temperatura na reologia de fluidos de perfuração preparados com carboximetilcelulose, goma xantana e bentonita. **Holos**, v. 5, 2013.

MELO, K. C. **Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água**. Natal, RN, 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

MEYER, B. N. N. R.; FERRIGNI, J. E.; PUTNAM, L. B.; JACOBSEN, D. E.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 45, p. 31 – 34, 1982.

MILAS, M.; RINAUDO, M.; TINLAND, B. The viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions. **Polymer Bulletin**, v. 14, p. 157-164, 1985

MITTAL, K. L. **Solution Chemistry of Surfactants**, v. 1, 1ª Ed., New York, Plenum Press, 1979.

MORIYAMA, A. L. L. **Avaliação do Envelhecimento Dinâmico nas Propriedades de Fluidos de Perfuração Base Água**. Natal, RN, 42 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, 2010.

NORMA API 13B. Recommended Practice for Field Testing Oil-Based Drilling Fluids. **API Recommended Practice 13B-2**. 5ª ed, 2012.

OLIVEIRA, F. F. **Caracterização físico-química de amostras de óleo de pinho e estudo da ação de sistemas tensoativos na atividade antimicrobiana de ativos fenólicos**. São Paulo, SP, 174 p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. **Avaliação de argilas bentonitas nacionais e argentinas quanto ao potencial de obtenção de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos**. *Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Salvador, BA, Brasil, 51 ed, 2007.

PEREIRA, M. P.; PEREIRA, F. J.; RODRIGUES, L. C. A.; BARBOSA, S.; CASTRO, E. M. Fitotoxicidade do chumbo na germinação e crescimento inicial de alface em função da anatomia radicular e ciclo celular. **Revista Agro@ambiente On-line**, v. 7, n. 1, p. 36 – 43, 2013.

PRIETO, C.; CALVO, L. Performance of the biocompatible surfactant tween 80, for the formation of microemulsions suitable for new pharmaceutical processing. **Journal of Applied Chemistry**, v. 2013. 930356. 2013.

QUINTERO, L.; CHRISTIAN, C. F.; MCKELLAR, A.; TORRES, C.; CLARK, D.; JONES, T. A. **In situ microemulsions used as spacer fluids**. US 2015/0031588 A1. 29 de Janeiro de 2015. UNITED STATES PATENT APPLICATION PUBLICATION.

QUINTERO, L.; JONES, T. A.; CLARK, D. E.; SCHWERTNER, D. Cases History Studies of Production Enhancement in Cased Hole Wells Using Microemulsion Fluids. **Society of Petroleum Engineers**. SPE 121926, 2009.

QUINTERO, L.; JONES, T. A.; PIETRANGELI, G. Phase Boundaries of Microemulsion Systems Help to Increase Productivity. **Society of Petroleum Engineers**. SPE 144209, 2011.

RATKIEVICIUS, L. A. **Avaliação de argila modificada por tensoativo para aplicação em fluido de perfuração à base de óleo vegetal**. Natal, RN, 81 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

REDBURN, M.; DEARING, H.; GROWCOCK, F. *Field Lubricity Measurements Correlate with Improved Performance of Novel Water-Based Drilling Fluid*. 11th Offshore Mediterranean Conference. Disponível em: <
<https://www.newpark.com/assets/pdfs/Field%20Lubricity%20Measurements%20Correlate%20with%20Improved%20Performance%20of%20Novel%20Water-Based%20Drilling%20Fluid.pdf>>. Italy, 2013.

ROBRA, S.; SANTOS, J. V. S.; OLIVEIRA, A. M.; CRUZ, R. S. **Usos alternativos para a glicerina proveniente da produção de biodiesel: Parte 2 – Geração de biogás**. Biodiesel, o novo combustível do Brasil. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. Disponível em: <
http://www.academia.edu/1103056/Usos_alternativos_para_a_glicerina_proveniente_da_produ%C3%A7%C3%A3o_de_biodiesel_Parte_2-Gera%C3%A7%C3%A3o_de_biog%C3%A1s>. 2006.

RODRIGUES, N. L. V. B. **Testes de toxicidade aguda através de bioensaios no extrato solubilizado dos resíduos classe II a não inertes e classe II B inertes**. Curitiba, 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2005.

ROSS, C. S.; SHANNON, E. V. Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties. **Journal of American Ceramic Society** v. 9, p. 77, 1926.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MACIEL, M. A. M. Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Rev. Univ. Rural Sér. Ci. Exatas e da Terra**, Seropédica, RJ, EDUR, v. 26, n. 1 – 2, p. 45 – 46, 2007.

RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; TAKAKI, G. M. C.; SARUBBO, L. A. Characterization and properties of the biosurfactant produced by *Candida lipolytica* UCP 0988. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, p. 34–38, 2014.

SÁ, C. H. M. Contatos Pessoais, **CENPES, Petrobras**, 2001 apud AMORIM, 2003.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. v. 1. Editora Edgar Blücher Ltda., 1989.

SCHAFFAZICK, S. R.; GUTERRES, S. S.; FREITAS, L. L.; POHLMANN, A. R. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Quim. Nova**. v. 26, n. 5, p. 726 – 737, 2003.

SEIXAS, J. E. **Aditivação de Fluidos de Perfuração**. Niterói, RJ, 83 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo), Universidade Federal Fluminense, 2010.

SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensão aquosa de bentonita e CMC: influência da concentração do NaCl**. São Paulo, SP, 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

SIGMA-ALDRICH. **Informações do Tween 80**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/>>. Acesso em: 30/01/2017.

SILVA, C. T. **Desenvolvimento de Fluidos de Perfuração a Base de Óleos Vegetais**. Natal, RN, 87 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.

SILVA, G. C. **Sistema microemulsionado: caracterização e aplicação na indústria de petróleo**. Natal, RN, 155 p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. S. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3.2, p. 26 – 35, 2008.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. **Cerâmica**, v. 58, p. 317 – 327, 2012.

SLB. **Ilustração do ciclo do fluido de perfuração no poço**. Disponível em: <<http://www.slb.com>>. Acesso em: agosto de 2014.

SORGARD, E.; ALTERAS, E.; FIMREITE, G.; DZIALOWSKI, A.; SVANES, G. S. **Design of Water Based Drilling Fluid Systems for Deepwater Norway**. In: SPE/IADC Drilling Conference, 2001, Amsterdam. Society of Petroleum Engineers, 2001.

SOUSA, R. P. F.; QUEIROZ, I. X.; GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S. Prospecção tecnológica da produção de patentes na área de fluidos de perfuração à base de microemulsão. **Cadernos da Prospecção**, v. 10, n. 1, p. 68 – 76, 2017.

SULAIMON, A. A.; ADEYEMI, B. J. A.; RAHIMI, M. Performance enhancement of selected vegetable oil as base fluid for drilling HPHT formation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 152, p. 49 – 59, 2017.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª ed. Interciência, 2004.

TIQUIA, S. M.; TAM, N. F. Y.; HODGKISS, I. J. Effects of composting on phytotoxicity of spent pig-manure sawdust litter. **Environmental Pollution**, v. 93, p. 249 – 256, 1996.

VITAL, G. S. **Seleção de Tensoativos e Influência de um Estabilizante para a Otimização de Formulações de Fluidos de Perfuração à Base de Óleo Vegetal**. Natal, RN, 50 p. Monografia (Especialista em Química aplicada à Indústria de Petróleo e Gás) – Programa Multidisciplinar em Petróleo e Gás, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

WINSOR, P. A. Hydrotropy, solubilization, and related emulsification processes. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, p. 376-398, 1948.

YEH, D. H.; PENNELL, K. D.; PAVLOSTATHIS, S. G. Toxicity and biodegradability screening of nonionic surfactants using sediment-derived methanogenic consortia. **Wat. Sci. Tech.**, v. 38, n. 7, p. 55 – 62, 1998.

APÊNDICE A – FORMULAÇÕES DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Abaixo estão listados todos fluidos de perfuração preparados no trabalho, com suas respectivas formulações para 350 g de base, sendo a microemulsão A composta por 70 % de uma solução aquosa de glicerina, 25 % de tween 80 e 5 % de óleo de pinho; a microemulsão O composta por 5 % de uma solução aquosa de glicerina, 40 % de tween 80 e 55 % de óleo de pinho; e o Ponto E composto por 50 % de água, 45 % de tween 80 e 5 % de óleo de pinho.

Aditivo Fluido	Base	Goma xantana	Bentonita	Bentonita Organofílica	NaCl	HP- amido	Baritina	Água
FPE	Microemulsão A	5,25 g	-	-	17,5 g	3,01 g	84 g	297,5g
FPE 0%	Microemulsão A	5,25 g	-	-	-	3,01 g	84 g	297,5g
FPE 1%	Microemulsão A	5,25 g	-	-	3,5 g	3,01 g	84 g	297,5g
FPE 2%	Microemulsão A	5,25 g	-	-	7 g	3,01 g	84 g	297,5g
FPE 3%	Microemulsão A	5,25 g	-	-	10,5 g	3,01 g	84 g	297,5g
FPE 4%	Microemulsão A	5,25 g	-	-	14 g	3,01 g	84 g	297,5g
FPE 5%	Microemulsão A	5,25 g	-	-	17,5 g	3,01 g	84 g	297,5g
FBT	Microemulsão A	-	7,5 g	-	17,5 g	3,01 g	84 g	-
FPRE	Ponto E	-	7,5 g	-	17,5 g	3,01 g	84 g	297,5g
Fluido A/O	Microemulsão O	-	-	6 g	-	-	-	-
FPA	Água	-	7,5 g	-	17,5 g	3,01 g	84 g	-
FPMG	Glicerina, Tween 80 e Óleo de pinho	-	-	-	-	-	-	-
FPG	Glicerina	-	7,5 (g)	-	-	-	-	-

APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES

- **Pedido de patente em processo**

CURBELO, F. D. S.; SOUSA, R. P. F.; ARAÚJO, E. A.; FREITAS, J. C. O.; BRAGA, G. S.; GARNICA, A. I. C. Fluido de Perfuração Microemulsionado a Base de Água, Óleo Vegetal e Tensoativo Não Iônico.

- **Artigos submetidos**

GARNICA, A. I. C.; SOUSA, R. P. F.; MAGALHÃES, R. R.; FREITAS, J. C. O.; BRAGA, G. S.; CURBELO, F. D. S. Efeitos de Surfactantes na Organofilização de Argilas Bentoníticas para Uso em Fluidos de Perfuração de Base Microemulsionada. HOLOS, março, 2018.

SOUSA, R. P. F.; CURBELO, F. D. S.; GARNICA, A. I. C.; BRAGA, G. S.; FREITAS, J. C. O. Formulation and Study of a Microemulsion-Based Drilling Fluid. Journal of Petroleum Science and Engineering, maio, 2018.

SOUSA, R. P. F.; CURBELO, F. D. S.; GARNICA, A. I. C.; BRAGA, G. S.; FREITAS, J. C. O. Influência do Tempo de Hidratação da Goma Xantana Comercial na Reologia de um Fluido de Perfuração de Base Aquosa. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, maio, 2018.

SOUSA, R. P. F.; CURBELO, F. D. S.; GARNICA, A. I. C.; BRAGA, G. S.; FREITAS, J. C. O. Efeito da Goma Xantana e da Bentonita no Desempenho de um Fluido de Perfuração Base Microemulsão. HOLOS, maio, 2018.

- **Trabalho em congresso**

CURBELO, F. D. S.; SOUSA, R. P. F.; FREITAS, J. C. O.; BRAGA, R. M.; BRAGA, G. S.; GARNICA, A. I. C. Study of the Rheological Behavior of a Microemulsion Based Drilling Fluid. In: PETRHOPHASE. Junho, 2017.