

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

RENATA RODRIGUES MAGALHÃES

**DESENVOLVIMENTO DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO
MICROEMULSIONADO: AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS
REOLÓGICOS E TOXICIDADE**

JOÃO PESSOA – PB

2018

RENATA RODRIGUES MAGALHÃES

**DESENVOLVIMENTO DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO
MICROEMULSIONADO: AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS
REOLÓGICOS E TOXICIDADE**

JOÃO PESSOA – PB

2018

RENATA RODRIGUES MAGALHÃES

**DESENVOLVIMENTO DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO
MICROEMULSIONADO: AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS
REOLÓGICOS E TOXICIDADE**

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.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica.

Co-orientador (a): Profa. Dra. Fabiola Dias da Silva Curbelo.

JOÃO PESSOA – PB

2018

RENATA RODRIGUES MAGALHÃES

**DESENVOLVIMENTO DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO
MICROEMULSIONADO: AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS
REOLÓGICOS E TOXICIDADE**

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 26 de março de 2018.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica - PPGEQ/CT/UFPB
Orientador



Prof.ª Dr.ª Fabíola Dias da Silva Curbelo - PPGEQ/CT/UFPB
Co-orientador (a)



Prof. Dr. Julio Cezar De Oliveira Freitas - Instituto de Química / UFRN
Examinador Externo



Prof.ª Dr.ª Renata Martins Braga - Escola Agrícola de Jundiá / UFRN
Examinador Externo

Aos R's da minha vida: Ranulfo (in
memoriam), Renato, Rita, Ricardo
e Rodrigo.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me dá fé, força e coragem para vencer todos os desafios que a vida me impõe.

A minha família pelo apoio incondicional. Em especial a meu pai (Renato), por ser exemplo diário de fé, força e coragem.

A minha vó (Mary) e meu avô (Ranulfo - in memoriam) pelas trocas de amor e carinho que levarei dentro de meu coração.

Aos professores, técnicos e secretários do Departamento de Engenharia Química da UFPB. Em especial a meus orientadores Prof^a. Fabíola e Prof. Alfredo, por se dedicarem com amor a essa vocação que é ser professor. Sinto-me imensamente agradecida pelos conselhos, momentos, ensinamentos e pela amizade. De todo o meu coração MUITO OBRIGADA!.

Agradeço também ao professor Heber Sivini do Laboratório de Purificação e aspersão de Minerais Argilosos/UFPB pelos aditivos e conhecimentos compartilhados.

As minhas amigas Roxana, Eva, Tarsila, Elayne, Mariana e Elaine por me fazerem rir de momentos difíceis e tornarem essa caminhada de quase oito anos, na UFPB, mais divertida.

A meu esposo (Ricardo) por ser incentivador, compreensivo e meu melhor amigo.

A meu filho (Rodrigo) por existir na minha vida, por ter saúde e ser um menino feliz. Tudo que preciso para conseguir estudar. Mesmo sem saber e sem entender ele permite que tudo isso seja possível. TE AMO!.

E a CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os fluidos sintéticos, assim chamados por conter como fase contínua um líquido sintético, se tornam indispensáveis para alguns tipos de perfuração, principalmente para aquelas que apresentam condições extremas de temperatura e pressão (HTHP). Como tais fluidos apontam características tóxicas quando em contato com a biota, é constante a busca de uma perspectiva mais sustentável. Os sistemas microemulsionados mostram-se como potenciais componentes da fase contínua de um fluido de perfuração por serem estáveis termodinamicamente, espontâneos e de fácil preparo. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e estudo de um fluido de perfuração com base microemulsionada A/O, visando uma menor toxicidade e maior biodegradabilidade. O procedimento experimental foi dividido em uma série de etapas, sendo a primeira a escolha do tensoativo para compor a microemulsão e a construção do diagrama ternário, na qual a fase oleosa é a parafina e a fase aquosa é salmoura com 2% de NaCl. A caracterização e o processo de organofilização do viscosificante (bentonita), necessários para o fluido de base óleo, corresponderam a uma segunda fase dos experimentos. Dentre os tensoativos testados nesse processo de modificação da superfície do viscosificante estão o Twenn 80, Ultramina 150, Ultranex NP 40 e Praepagen. O fluido proposto foi obtido após a aditivação da microemulsão com viscosificante e adensante caracterizando, juntamente com as avaliações físicas, químicas e toxicológicas, a terceira fase dos experimentos. O tensoativo escolhido para compor a microemulsão foi o Ultranex NP 40 pois se destacou pela sua capacidade de solubilizar em uma maior fração a fase aquosa. Já o Praepagen se destacou no processo de organofilização, o qual apresentou maior espaçamento basal e maior afinidade com o meio dispersante e, conseqüentemente, foi o escolhido para modificar a superfície do viscosificante. Os resultados apresentaram um fluido microemulsionado de caráter oleoso, com viscosidade adequada mesmo em condições HTHP, baixo teor de sólidos, 10% e não corrosivo, com pH=7,34. O fluido apresentou comportamento plástico e o Modelo de Bingham se ajustou de maneira significativa ao comportamento do fluido, para todas as temperaturas e pressões estudadas. Os testes toxicológicos mostraram boa aceitabilidade para baixas concentrações do fluido. No caso da ecotoxicidade a concentração limitante foi de 300 mg/L e para a fototoxicidade o menor índice de germinação (GI) foi de 45% para a concentração de 500 mg/L. Resultados esses, ideais para fluidos oleosos, já que o seu descarte é feito apenas quando impregnado aos cascalhos, e a fração em excesso é, em geral, reaproveitada, se tornando reciclável e mais econômico.

Palavras-chave: Fluido de perfuração; microemulsão; fluido microemulsionado e organofilização.

ABSTRACT

Synthetic fluids, so called because they contain a synthetic liquid as a continuous phase, become indispensable for some types of drilling, especially for those with extreme temperature and pressure (HTHP) conditions. As such fluids point to toxic characteristics when in contact with biota, the search for a more sustainable perspective is constant. Microemulsified systems are shown as potential components of the continuous phase of a drilling fluid because they are thermodynamically stable, spontaneous and easy to prepare. Therefore, the objective of this work was the development and study of a microemulsion based A / O drilling fluid. The experimental procedure was divided into a series of steps, the first being the choice of the surfactant to compose the microemulsion and the construction of the ternary diagram, in which the oil phase is paraffin and the aqueous phase is brine with 2% NaCl. The characterization and organophilization process of the viscosifier (bentonite), required for the oil-based fluids, corresponded to a second phase of the experiments. Among the surfactants tested in this process of modifying the viscosifier surface are Twenn 80, Ultramin 150, Ultranex NP 40 and Praepagen. The proposed fluid was obtained after the addition of the microemulsion with viscosifying and densifying agent, characterizing, along with the physical, chemical and toxicological evaluations, the third phase of the experiments. The surfactant chosen to compose the micremulsion was Ultranex NP 40 because it was distinguished by its ability to solubilize in a larger fraction the aqueous phase. On the other hand, Praepagen excelled in the organophilization process, which presented greater basal spacing and greater affinity with the dispersing medium and, consequently, was chosen to modify the surface of the viscosifier. The results showed an oily, microemulsified fluid with adequate viscosity even under HTHP conditions, low solids content, 10% and non - corrosive, with pH = 7.34. The fluid presented plastic behavior and the Bingham Model adjusted significantly to the behavior of the fluid, for all temperatures and pressures studied. Toxicological tests showed good acceptability for low concentrations of the fluid. In the case of ecotoxicity, the limiting concentration was 300 mg / L and for phototoxicity the lowest germination index (GI) was 45% for the concentration of 500 mg / L. These results are ideal for oily fluids, since their disposal is only done when impregnated with the gravel, and the excess fraction is generally reused, becoming recyclable and more economical.

Keywords: Drilling fluid; microemulsion; microemulsified fluid and organophilization.

LISTA DE FIGURA

Figura 1: Distribuição de velocidade e tensão de um fluxo laminar, no interior de um tubo circular.....	25
Figura 2: Distribuição de velocidade e tensão para um fluxo tampão no interior de um tubo circular.....	26
Figura 3: Retrata o fluxo sob uma tensão de atrito.....	27
Figura 4: Retrata a taxa de deformação no fluxo.....	27
Figura 5: Curva de escoamento (I) e curva de viscosidade (II), para fluidos newtonianos. ...	28
Figura 6: Curva de escoamento (I) e curva de viscosidade (II), para fluidos Bingham.	30
Figura 7: Curva de fluxo (I) e curva de viscosidade (II) para um fluido de potência modificado.....	33
Figura 8: Curvas de fluxo dos modelos matemáticos.....	33
Figura 9: Representação da estrutura de uma molécula anfifílica.....	37
Figura 10: Representação esquemática da adsorção de moléculas de tensoativo na superfície líquido-ar e líquido-sólido.	40
Figura 11: Variação da tensão superficial <i>versus</i> a concentração de tensoativo em solução..	41
Figura 12: Representação de micelas direta e inversa.....	41
Figura 13: Representação de diagramas: a) ternário; b) quaternário; c) pseudoternários	43
Figura 14: Classificação dos sistemas baseados no critério de Winsor.....	44
Figura 15: Estrutura da argila bentonítica "in natura".	46
Figura 16: Esquema da organofilização de uma argila, onde moléculas do tensoativo foram introduzidas entre as lamelas.....	47
Figura 17: Fluxograma do estudo.....	49
Figura 18: Esquema para a filtração da argila após processo de organofilização.	55
Figura 19: Balança de lama.	59
Figura 20: pHmetro utilizado.	60
Figura 21: Viscosímetro HPHT model 7500.....	62
Figura 22: <i>Artemia Salina</i> adulta.....	63
Figura 23: Cistos de <i>Artemia Salina</i>	63
Figura 24: Diagrama referente ao sistema: Ultranex NP 40, n-parafina e salmoura (2%NaCl).	66
Figura 25: Curva da TG/DTA da microemulsão.....	68
Figura 26: Diagrama ternário da microemulsão de n-parafina.....	68

Figura 27: Curva de consistência obtida para a Microemulsão, com zoom na região da tensão de corte inicial.	70
Figura 28: Curva de viscosidade para o modelo de Bingham.	71
Figura 29: Comparação da tensão de cisalhamento experimental versus a tensão de cisalhamento encontrada pelo modelo de Bingham.	71
Figura 30: Resultado da distribuição do tamanho de partículas da argila.	72
Figura 31: Difração de raio X da argila cálcica in natura.	74
Figura 32: Comparação da difração de raio X da argila in natura com as organofilizadas pelos tensoativos: Ultranex NP40, Tween 80, Praepagen e Ultramina 150, a 20%	75
Figura 33: Comparação da difração de raio X da argila in natura com as organofilizadas pelos tensoativos: Ultranex NP40, Tween 80, Praepagen e Ultramina 150, a 30%	75
Figura 34: Teste de inchamento de Foster com argila bentonita organofilizada com Praepagen em meio dispersante de microemulsão.	78
Figura 35: Curvas de TG e DTA da argila bentonita in natura (a) e da argila modificada com Praepagen à 20% (b).	79
Figura 36: Curva da TG e DTG para o fluido desenvolvido.	81
Figura 37: Curva de fluxo obtida em condições de temperatura e pressão ambiente.	84
Figura 38: Curva de fluxo obtida em condições HTHP.	85
Figura 39: Curva de viscosidade para o modelo de Bingham.	86
Figura 40: Relação da mortalidade dos organismos teste com o aumento da concentração da solução tóxica.	88
Figura 41: Germinação das sementes de maxixe, após cinco dias de incubação em contato com diferentes concentrações da solução tóxica: 0 mg/L (a), 100 mg/L (b), 300 mg/L (c) e 500 mg/L (d).	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Os tipos e a natureza dos tensoativos utilizados na organofilização.	54
Tabela 2: Classificação das frações de solo em relação ao diâmetro de partículas.....	55
Tabela 3: Valores para identificação do inchamento de Foster.	58
Tabela 4: Pressões e temperaturas escolhidas para simular o comportamento do fluido desenvolvido nesse projeto.	61
Tabela 5: Diâmetro de partícula efetivo para cada varredura no equipamento ZetaPlus.	66
Tabela 6: Propriedades da amostra de microemulsão.	69
Tabela 7: Análise estatística através da ANOVA para o sistema microemulsionado proposto.	72
Tabela 8: Diâmetro de partículas das argilas.	73
Tabela 9: Composição química da argila Brasgel.	74
Tabela 10: Resultados da DRX para os tensoativos estudados, em uma concentração de 30%.	76
Tabela 11: Inchamento de Foster das argilas organofílicas.	77
Tabela 12: Função e quantidade dos aditivos utilizados no preparo do fluido.....	80
Tabela 13: Valores da VP, VA e LE encontrados para condições de temperatura e pressão ambiente, utilizando o Viscosímetro Fann 35.	82
Tabela 14: Valores da VP, VA e LE encontrados para condições de temperatura e pressão HTHP, utilizando o Viscosímetro HTHP modell 7500.	82
Tabela 15: Requisitos mínimos de VA para fluido de perfuração base óleo utilizando a argila organofilizada como viscosificante.	83
Tabela 16: Análise estatística através da ANOVA para o fluido estudado em diferentes condições de temperatura e pressão.....	87
Tabela 17: Índice de germinação para as diferentes concentrações estudadas.....	90

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO GERAL	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2 ESTADO DA ARTE	17
3 REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1 FLUIDO DE PERFURAÇÃO	20
3.1.1 <i>Propriedades dos Fluidos de Perfuração</i>	21
3.1.2 <i>Reologia</i>	24
3.1.3 <i>Aditivos</i>	34
3.1.4 <i>Classificação dos fluidos de perfuração</i>	35
3.2 TENSOATIVOS	37
3.2.1 <i>Classificação dos tensoativos</i>	38
3.2.2 <i>Micelização</i>	39
4.2.3 <i>Microemulsão</i>	41
3.2.4 <i>Classificação de Winsor</i>	44
3.3 ARGILAS BENTONÍICAS	45
3.3.1 <i>Argilas organofílicas</i>	45
3.4 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	47
4 METODOLOGIA	49
4.1 EQUIPAMENTOS E REAGENTES	49
4.2 CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES	50
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MICROEMULSÃO	50
4.3.1 <i>Diâmetro de partícula</i>	50
4.3.2 <i>Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimétrica derivada (DTA)</i>	51
4.3.3 <i>Parâmetros reológicos da microemulsão</i>	51
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA BENTONÍTICA	53
4.4.1 <i>Modificação superficial da argila bentonítica</i>	54
4.4.2 <i>Análise granulométrica por difração à laser</i>	55
4.4.3 <i>Fluorescência de raios X</i>	56
4.4.4 <i>Difração de raio X (DRX)</i>	56
4.4.5 <i>Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTA)</i>	57

4.4.6 <i>Inchamento de Foster</i>	57
4.5 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO	58
4.5.1 <i>Preparação do fluido</i>	58
4.5.2 <i>Densidade do fluido</i>	59
4.5.3 <i>Adição da Baritina</i>	59
4.5.4 <i>pH</i>	60
4.5.5 <i>Reologia do fluido de perfuração</i>	60
4.5.6 <i>Medição dos valores de tensão e deformação</i>	61
4.5.7 <i>Ensaio de retorta para as concentrações de óleo, água e sólidos</i>	62
4.6 AVALIAÇÕES TOXICOLÓGICAS	62
4.6.1 <i>Teste ecotoxicológico</i>	62
4.6.2 <i>Teste fitotoxicológico</i>	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 TESTE DE SOLUBILIDADE	65
5.2 DIAGRAMA DE FASES	65
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA MICROEMULSÃO	66
5.3.1 <i>Diâmetro de partícula</i>	66
5.3.2 <i>Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTA)</i>	67
5.3.3 <i>Reologia</i>	69
5.4 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA BENTONÍTICA	72
5.4.1 <i>Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG)</i>	72
5.4.2 <i>Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	73
5.4.3 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	74
5.4.4 <i>Inchamento de Foster</i>	76
5.4.5 <i>Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimétrica derivada (DTA)</i>	78
5.5 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO	80
5.5.1 <i>Obtenção do fluido</i>	80
5.5.2 <i>Densidade, ensaio de retorta e pH</i>	80
5.5.3 <i>Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTA)</i>	80
5.5.4 <i>Reologia do fluido</i>	81
5.6 AVALIAÇÕES TOXICOLÓGICAS	88
5.6.1 <i>Teste Ecotoxicológico</i>	88
5.6.2 <i>Teste Fitotoxicológico</i>	89
6 CONCLUSÃO	91

1 INTRODUÇÃO

Colocar uma jazida de petróleo em produção é um processo complexo permeado por algumas etapas. Na fase exploratória, o fluido de perfuração se destaca devido à sua importância para o êxito dessa operação. Segundo o *American Petroleum Institute* (API), tal fluido (ou lama) é responsável por tornar viável a execução da produção de petróleo, o que, por sua vez, impulsiona a necessidade dos constantes estudos minuciosos e abrangentes acerca desse tema.

Encontra-se na literatura tradicional quatro tipos de classificações para fluidos de perfuração, sendo elas: fluido base ar, fluido base água, fluido base óleo e fluido de base sintética. Inicialmente, os fluidos de perfuração base óleo foram formulados com óleo diesel, apresentando bons resultados em relação a inibição da reatividade com folhelhos, a lubricidade e a corrosão. Todavia provocavam prejuízos ao meio ambiente devido ao alto conteúdo aromático. Com o objetivo de minimizar tais desvantagens, tentou-se substituir o óleo diesel por óleo mineral (livre de hidrocarbonetos aromáticos), no entanto, o mesmo não se mostrou capaz de biodegradar-se em um curto espaço de tempo. Foi então que passaram-se a usar bases sintéticas, como a parafina e os ésteres, para preparação de fluidos, já que esses apresentaram uma menor toxicidade, em relação aos óleos (FERREIRA, 2009).

A vantagem de se trabalhar com um fluido base sintética está no fato dele possuir propriedades semelhantes aos fluidos base óleo, o que proporciona uma maior resistência a temperaturas elevadas, maior estabilização das paredes do poço e lubricidade promovendo uma maior eficiência frente aos demais tipos de lamas. Além disso, os fluidos sintéticos apresentam uma maior biodegradabilidade e menor toxicidade em relação aos fluidos base óleo. Em contrapartida, estes fluidos ainda possuem maiores problemas ambientais, quando comparados aos fluidos base água, e altos custos, aspectos esses que lideram a sua lista de desvantagens (CAENN e CHILINGAR, 1996).

Apesar das desvantagens causadas ao meio ambiente, os fluidos sintéticos, tornam-se fundamentais para alguns tipos de operações, como: em poços HPHT (alta pressão e alta temperatura), poços direcionais, delgados, de longo afastamento e poços com formações subterrâneas danificáveis por fluidos à base de água. Por isso a necessidade constante em desenvolver novas tecnologias com a preocupação na preservação do meio ambiente, o que torna importante a preparação de um fluido que seja suscetível à biodegradação anaeróbica e

aeróbica, sem bioacumulação, com baixa toxicidade e mantendo as vantagens da lama de base sintética (SILVA, 2003).

Pensando desta forma, a microemulsão apresenta-se como um potencial constituinte de fluidos de perfuração, uma vez que diversos autores, tais como Son (1973), Davies et al. (1997) e Cunha Filho (2015) citam os benefícios da utilização desse sistema. Dentre os benefícios citados pode-se destacar a contribuição para uma maior estabilidade do fluido, quando comparado ao mesmo preparado a partir de emulsões, o que proporciona a vantagem de manter os cascalhos em suspensão por mais tempo durante as paradas do poço, além de serem resistentes à corrosão, terem boas características de lubricidade, formarem reboco menos permeável e fino e possuir baixa tensão interfacial. A microemulsão ainda permite a utilização da fase oleosa (n-parafina) em menor quantidade, promovendo uma imediata redução nas características prejudiciais ao meio ambiente o que acrescenta a tal tipo de fluido uma maior sustentabilidade.

A redução na quantidade de n-parafina é importante, pois segundo Vaquerio (2006), mesmo a n-parafina sendo menos tóxica que o fluido à base de óleo diesel, ela ainda pode apresentar alguns compostos aromáticos, como o grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). O autor justifica o uso dessa substância como componente em fluidos de perfuração, devido à resultados excelentes de viscosidade, limite de escoamento, baixos danos à formação e custo reduzido quando comparado aos outros componentes sintéticos.

Nesse sentido, foi desenvolvido um fluido de perfuração microemulsionado, com características de um fluido base sintética, a fim de minimizar os efeitos tóxicos da n-parafina comumente utilizada na preparação de fluidos sintéticos.

Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivos:

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um fluido de perfuração microemulsionado com características de uma lama base sintética, visando uma menor toxicidade e maior biodegradabilidade.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as solubilidades dos tensoativos, ultranex 40, ultranex 60 e liomul RT com a fase aquosa e orgânica da microemulsão.
- Construir diagrama ternário para delimitação de regiões de microemulsão, utilizando como fase aquosa uma solução de salmoura a 2% de NaCl, como fase orgânica a n-parafina e como tensoativo o de melhor resultado no teste de solubilidade.
- Escolher composição da microemulsão, mantendo superior a fração de fase oleosa em relação a fase aquosa.
- Modificar a superfície do viscosificante (bentonita) através de um processo de organofilização.
- Desenvolver um fluido de perfuração microemulsionado, através da adição do aditivo viscosificante e adensante à microemulsão.
- Caracterizar o fluido quanto as suas propriedades físicas e químicas, como: reologia, densidade, teor de sólidos e pH.
- Avaliar a toxicidade do fluido base sintética desenvolvido a partir de uma microemulsão.

2 ESTADO DA ARTE

Em 1951, Gates John e Wallis Wilson citaram, na patente US Pat. 2557647, o incremento mais recente na classe dos tipos de fluidos de perfuração, que ficou conhecido como emulsões de perfuração. Essa invenção permitiu o desenvolvimento de uma lama de perfuração em que a água está emulsionada com óleo para formar o meio de suspensão. Apresentando como vantagens a boa estrutura de gel, a alta permeabilidade nas paredes do poço e sua substancial estabilidade frente a contaminações de soluções salinas.

Como continuidade do estudo anterior, Fischer (1954), em sua patente US Pat. 2696468, apresenta os benefícios para condução elétrica quando adicionado à composição do fluido, o agente tensoativo. Ele justifica sua invenção devido as formações subterrâneas formadas por argilas hidratáveis que podem chegar a inundar ou mesmo desintegrar-se na presença de água, e por isso, é comum o uso de fluidos base óleo. No entanto tais fluidos, não apresentam boa condução elétrica o que restringe, de certa forma, a sua aplicabilidade. Fisher sugere a adição de eletrólito e agente emulsionante no fluido de perfuração base óleo. Para esta invenção foi escolhido dentre os eletrólitos testados, os que apresentaram melhores resultados na dissociação em água para formação de soluções alcalinas, isto é, os hidróxidos e sais de bases fortes e ácidos fracos, no caso dos agentes emulsificantes, se destacaram os que apresentam sulfatos aromáticos em sua composição.

Posteriormente, em 1977 na patente US Pat. 4012329, dos inventores Hayes, Haws e Gogarty, foi desenvolvido o fluido de perfuração de base microemulsionada, contendo em sua composição sulfonato de petróleo de sódio, hidrocarboneto (combustível diesel), meio aquoso (contendo sais solúveis em água), co-surfactante (opcional) e bentonita. Segundo os inventores ainda pode-se adicionar a essa formulação aditivos para conferir as características desejadas ao fluido de perfuração. Nessa invenção descobriram que uma lama de microemulsão A/O conduz corrente elétrica desejável, tem viscosidade adequada, resistência gel, baixas características de perda de fluido, é estável em uma ampla gama de condições de salinidade, inerentes a corrosão, lubrificação desejável, mais econômicas que a emulsão convencional de água em óleo e como característica incomum, apresenta propriedades reológicas mais favoráveis com o aumento da temperatura.

Nesse estudo, as propriedades reológicas do novo fluido foram estudadas, primeiramente variando a quantidade de bentonita (Aquagel) de 0,37% a 2,99% , obtendo

valores da viscosidade aparente, em cp, que variaram de 272 a 620, respectivamente. Esse estudo indica que com menos de 3% de Aquagel é possível obter altas viscosidades, enquanto que as lamas base água exigem quantidades superiores a 5%. Os autores ratificam que lamas de base microemulsionada de alta viscosidade têm utilidade particular em reservatórios de altas temperaturas, o que foi confirmado pelo estudo reológico realizado por eles, no qual a temperatura variou de 74 a 195°F e ocorreu uma redução na viscosidade aparente, em cp, de 630 a 240, para a condição de maior quantidade de argila (2,9%).

Vale destacar que a bentonita utilizada por Hayes Haws e Gogarty (1997) é 'in natura', apesar da fase dispersa da sua microemulsão ser o óleo. Os autores afirmam que tanto a argila, como a baritina e os outros materiais dispersáveis em água estão contidos nas micelas da microemulsão e devido a estabilidade termodinâmica das microemulsões os materiais dispersáveis em água dentro das micelas não podem se separar.

Barbosa et al., em 2006, propôs um estudo da organofilização da argila bentonita sódica com quatro tipos diferentes de sais quaternários de amônio (Dodigen, Praepagen, Genamin e Cetremide) e após análises termogravimétricas, difração e fluorescência de raios X e análise química, observou a incorporação dos sais na estrutura da argila e uma maior estabilidade térmica alcançada com os sais: Cetremide e Praepagen, pois apresentaram maiores faixas de temperatura para o início da decomposição do sal, 275°C e 305°C, respectivamente.

Sil et al. (2012), avaliou a toxicidade da lama de perfuração em ecossistemas aquáticos. Para tal estudo, diversas espécies de peixe foram colocadas em um aquário e submetidas ao contato de dois tipos principais de fluidos, atualmente utilizado pela indústria indiana: fluidos a base de óleo (OBF), de água (WBFs) e não aquosos (NADFs). Os autores explicam que tradicionalmente os fluidos à base de óleo eram mais utilizados nas atividades de perfuração, pois apresentavam melhor desempenho em tal atividade, em contrapartida detinham de desempenho ambiental fraco em termos da eco-toxicidade, sendo assim, substituídos pelo fluidos WBFs, que por serem a base de água não apresentavam desempenho satisfatório em condições desafiadoras, mas um excelente desempenho ambiental. A partir daí desenvolveram o que os autores chamam de fluidos NADFs composto de dois emulsificantes, viscosificante, baritina, CaCl_2 , controle de perda de água e cal. Observou-se que a mortalidade dos peixes aumentou de forma crescente com a concentração de produtos químicos o que sugere que tal fluido ainda é tóxico para vida aquática. Nesse mesmo estudo, foi avaliada a

biodegradabilidade no qual os fluidos NADFs apresentaram biodegradabilidade superior a 60% e, portanto, são facilmente biodegradáveis.

Em 2015, Cunha Filho, em sua dissertação, analisou a organofilização da bentonita utilizando o tensoativo catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) em três diferentes concentrações. Essa argila era adicionada a uma fase óleo, sob agitação, e em seguida era adicionado a microemulsão, composta por n-parafina, nonilfenoletoxilado e água salina. O autor estudou a partir do STATISTICA 10 a análise dos efeitos das variáveis de controle (concentração de CTAB e temperatura) nas viscosidades plásticas, aparentes, tixotropia e limite de escoamento, concluindo que para as variáveis respostas: viscosidade do fluido e tixotropia, a temperatura foi a variável de controle com maior efeito significativo, apresentando comportamento inversamente proporcional às viscosidades do fluido, já a tixotropia apresentou comportamento diretamente proporcional assim como a concentração de viscosificante que mesmo em uma menor magnitude também apresentou influência proporcional. Contudo a variável resposta: limite de escoamento mostrou-se influenciada diretamente pela concentração de viscosificante e quando combinada com a temperatura o comportamento passa a ser inversamente proporcional.

Como visto, os fluidos de base microemulsionada A/O agregam características desejáveis aos fluidos de perfuração. Esses sistemas ainda permitem a adição de aditivos a fim de melhorar propriedades reológicas, de filtração e lubricidade as quais irão depender das particularidades de cada formação. Dentre os diversos aditivos pode-se citar a bentonita, utilizada como viscosificante, que apresentou no estudo de Hayes, Haws e Gogarty altas viscosidade mesmo com menos de 3% na formulação do fluido, garantindo assim, boas viscosidades em situações de temperaturas extremas. O argilomineral em destaque também foi estudado por Barbosa et al., (2006), os autores concluíram que o processo de organofilização com o Praepagen e Cetremide apresentou maiores faixas de temperatura, conferindo uma maior estabilidade térmica. Desta forma, é sabido da grande possibilidade do fluido desenvolvido nesse projeto apresentar utilidade particular em reservatórios de altas temperaturas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 FLUIDO DE PERFURAÇÃO

O fluido de perfuração, também conhecido como lama de perfuração, pode ser conceituado de diversas maneiras. Para o *American Petroleum Institute* - API (1979), o mesmo é definido como um fluido circulante capaz de tornar viável a atividade de perfuração. Chilingar et al. (1983) completa a definição anterior acrescentando o seu objetivo geral, que é proporcionar as condições necessárias na operação. Já Thomas (2001) apresenta uma definição mais completa, afirmando que o fluido é constituído por uma mistura complexa de sólidos, líquidos, componentes químicos e algumas vezes até de gases. Ele ainda afirma que a lama deve ser estável quimicamente, apresentar baixo grau de corrosão e abrasão, manter os sólidos em suspensão, estabilizar as paredes do poço, facilitar a separação dos cascalhos, aceitar qualquer tipo de tratamento físico ou químico e ser economicamente compatível.

Pelas características citadas, é possível perceber a fundamental importância desse fluido para etapa de perfuração, o que é confirmado pelas diversas funções que ele desempenha. Segundo Caenn et al. (2014), essas funções são:

- Carrear os cascalhos produzidos pelo atrito da broca com as formações rochosas e permitir a separação dos mesmos, na superfície;
- Resfriar e lubrificar a broca;
- Reduzir o atrito entre a coluna de perfuração e o poço;
- Impedir a entrada de fluidos a partir das rochas;
- Manter a estabilidade do poço;
- Formar um filme fino e de baixa permeabilidade que sele os poros e outras aberturas nas formações;
- Não ser perigoso para o meio ambiente.

É importante destacar que o desempenho de tais funções, é estritamente dependente das propriedades reológicas, de filtração e lubricidade dos fluidos de perfuração. Esse controle é feito a partir dos aditivos adicionados ao fluido, em que a quantidade dos mesmos irá depender da formação a ser perfurada, ou seja, os ajustes dos aditivos e a escolha do tipo de fluido irá sempre depender das particularidades de cada formação. Segundo Moore (1986)

apud Silva Neto (2002), muitos fatores devem ser levados em consideração como a contaminação, temperatura, pressão e o custo.

Diante do exposto, alguns autores definem a lama de perfuração de forma mais simples, afirmando que todo líquido usado em uma operação de perfuração, ou seja, que é bombeado ou circulado da superfície até a broca através do poço e retornado pelo anular é de fato um fluido de perfuração.

3.1.1 Propriedades dos Fluidos de Perfuração

Analisar as propriedades do fluido de perfuração é uma condição determinante para o bom desempenho do processo. Acompanhar adequadamente a operação de perfuração, através de testes-piloto, permite definir o tratamento que o fluido deve receber e estes, por sua vez, garantem que o fluido de perfuração execute corretamente as suas funções (RATKIEVICIUS, 2015). De acordo com Azevedo (2016), as propriedades dos fluidos podem ser classificadas em físicas e químicas. As primeiras, são propriedades medidas em qualquer tipo de fluido, já as segundas, são utilizadas com o objetivo de diferenciar alguns tipos de fluidos.

As propriedades físicas mais analisadas, devido a sua importância, são: parâmetros reológicos, força gel (inicial e final), densidade, parâmetros de filtração e teor de sólidos. Já as propriedades químicas com maior relevância são: pH, alcalinidade e teores de cloreto.

3.1.1.1 Densidade

É através da densidade que pode-se conhecer o peso do fluido e quanto de pressão esse fluido pode suportar. É importante que a pressão que o mesmo exerce na formação esteja dentro dos limites que, por sua vez, são definidos pela pressão de poro (limite mínimo) e pela pressão de fratura (limite máximo). Este fator é de suma importância, pois impede que fluidos indesejados migrem para o interior do poço, ou seja ocorra o chamado kick's e blowout, quando esse influxo se torna incontrolável (FELIX et al., 2007). Para isso, a pressão exercida pelo fluido no interior do poço tem que ser maior que a pressão exercida pela formação, ou seja, pelos fluidos no interior da formação e esse diferencial de pressão tem que ser suficientemente pequeno.

3.1.1.2 Parâmetros reológicos

Em campo, as principais propriedades reológicas de interesse para o desenvolvimento de um fluido de perfuração são viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel. A finalidade de controlar essas propriedades é conseguir minimizar a pressão das bombas, maximizar a limpeza do poço, evitar influxo da formação e prevenir perda de circulação para a formação perfurada (ALMEIDA E SILVA, 2010).

A **viscosidade plástica** é a parte da resistência ao fluxo causada pela fricção mecânica. Essa fricção pode ser causada pela concentração, tamanho e forma dos sólidos e pela viscosidade da fase fluida. Os fluidos de perfuração são, geralmente, compostos de uma fase fluida contínua em que os sólidos estão dispersos e é através da viscosidade plástica que é possível realizar o controle desses sólidos, podendo indicar a concentração e interação dos sólidos no fluido. Sendo assim, quanto mais alto for o teor de sólidos ou quanto menor for o tamanho das partículas, conseqüente aumento da área superficial e fricção das mesmas dentro do fluido, mais alta será a viscosidade plástica.

Já a **viscosidade aparente** é definida por Machado (2002) como a viscosidade de um fluido não-newtoniano em uma taxa de cisalhamento fixada pelo *American Petroleum Institute* (API). O autor vai além e sugere que a medida da viscosidade aparente seria a viscosidade que o fluido teria se o mesmo fosse Newtoniano, para determinadas condições de fluxo.

O **limite de escoamento** ou tensão limite representa o esforço requerido para iniciar o movimento de um fluido.

A **força gel** é um parâmetro de natureza reológica que indica o grau de gelificação devido à interação elétrica entre partículas dispersas. A força gel inicial mede a resistência para colocar o fluido em fluxo, no tempo zero parado, já a força gel final mede a resistência do fluido para reiniciar o fluxo quando este fica um tempo em repouso. A diferença entre elas indica o grau de tixotropia do fluido, ou melhor, caracteriza a capacidade do fluido de sustentar os cascalhos formados.

Segundo Silva (2003), a força gel elevada poderia resultar em perda de fluido de perfuração quando a ferramenta é colocada no poço, existira uma maior dificuldade em descer ferramentas de registros elétricos ou similares. Assim como, uma força gel muito baixa causa a decantação da barita e dos cascalhos no fundo do poço durante o tempo em que se realizam as conexões ou durante as manobras.

3.1.1.3 Parâmetros de Filtração

A pressão da coluna de fluido tem que ser maior do que a pressão de poro da formação, para evitar o indesejável influxo dos fluidos contidos nas rochas. Seria natural, assim sendo, que ocorresse uma migração do fluido de perfuração para o interior da formação o que não ocorre graças ao filtrado que é depositado nos poros das rochas, formando uma camada de partículas sólidas úmidas, denominada de reboco que se localiza sobre as rochas permeáveis expostas pela broca e é de fundamental importância para o sucesso da perfuração e da completação do poço (PETROBRAS, 1991).

Para formar o reboco, deve haver o influxo da fase líquida do fluido de perfuração para a formação. Este processo é conhecido como filtração. Para o sucesso desta operação é essencial que o fluido tenha uma fração razoável de partículas com dimensões ligeiramente menores que as dimensões dos poros das rochas expostas. Pois existindo partículas sólidas com dimensões adequadas, a obstrução dos poros é rápida e somente a fase líquida do fluido, o filtrado, invade a rocha. O filtrado e a espessura do reboco são dois parâmetros medidos rotineiramente para definir o comportamento do fluido quanto à filtração (MELO, 2008).

A invasão de filtrado na formação pode causar diversos problemas, começando pela dificuldade em analisar o poço, pois o mesmo indica a existência de elevados valores de filtrado. Como consequência, pode ocorrer diversos problemas: desmoronamento de formações hidratáveis, avaliações equivocadas da formação que está sendo perfurada e redução do diâmetro do poço em virtude da formação de rebocos muito espessos. Se a invasão de filtrado for muito grande, pode ocorrer o transporte de todo o fluido do poço para formação, além da possibilidade do filtrado reagir quimicamente com as argilas das rochas da formação, podendo mudar as características da permeabilidade do poço (FARIAS, 2005).

3.1.1.4 Teor de Sólidos

Segundo Thomas (2001) esta propriedade deve ser cuidadosamente controlada e seu valor deve ser mantido o mais baixo possível, isso porque o contrário implica no aumento de várias propriedades, como as forças géis, a viscosidade, a elevação das pressões de bombeio ou hidrostática, causando a fratura de formação, prisão da coluna, redução da taxa de

penetração e por fim aumenta a probabilidade de ocorrência de problemas como desgaste dos equipamentos de circulação.

O tratamento do fluido para reduzir o teor de sólidos pode ser preventivo ou corretivo. O primeiro atua inibindo o fluido, física ou quimicamente, que por sua vez, evita a dispersão dos sólidos perfurados. Já no tratamento corretivo faz-se uso de equipamentos extratores de sólidos, tais como peneiras, centrifugadores, tanques de decantação ou simplesmente diluir o fluido.

3.1.1.5 Concentração hidrogeniônica - pH

Conforme Caenn et al. (2014), o pH é definido como logaritmo negativo (na base 10) da concentração de íons hidrogênio. O valor do pH diminui com o aumento da acidez, ou seja, com o aumento dos íons hidrogênio e aumenta com aumento da alcalinidade, ou seja, com o aumento dos íons hidroxila. Sendo assim, em um pH 7, a concentração de íons hidrogênio será igual a concentração de íons hidroxila. O pH dos fluidos de perfuração é medido através de papéis indicadores ou de potenciômetros e é geralmente mantido em um intervalo alcalino baixo, como de sete a nove com o objetivo de reduzir a taxa de corrosão dos equipamentos e evitar a dispersão das formações argilosas (THOMAS, 2001).

3.1.2 Reologia

A reologia aborda uma área da física que está relacionada a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoar, quando está submetida a esforços originados por forças externas sob determinadas condições termodinâmicas (temperatura e pressão) durante um intervalo de tempo.

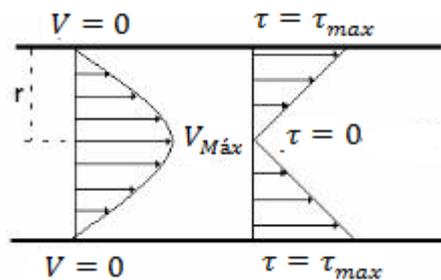
Segundo Darley e Gray (1988), o estudo reológico é feito primeiramente pela relação entre a pressão exercida pelo fluxo e a taxa do fluxo, e, em seguida, pela influência das características do fluido no fluxo. Sendo assim, é necessário compreender os dois fundamentos, quanto ao regime do escoamento viscoso.

3.1.2.1 Regime de escoamento

São conhecidos três tipos de escoamento de fluido, o laminar, o turbulento e o fluxo tampão.

O regime laminar acontece a baixas velocidades nas quais o fluxo é organizado, ou seja, a estrutura do escoamento é caracterizada pelo movimento suave e a relação entre a velocidade e a pressão é função das propriedades de viscosidade do fluido. É sabido ainda que a distribuição de velocidade é parabólica, em tubos circulares, quando se atinge o estado estacionário. Já em relação a tensão, a distribuição é linear, ao longo da seção do tubo, sendo máxima na parede e nula no centro, conforme ilustra a Figura 1

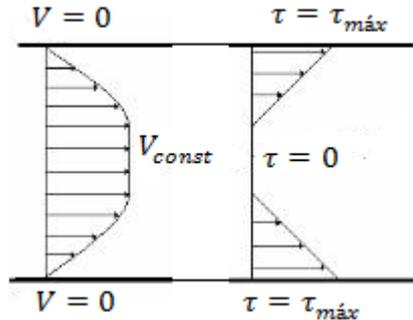
Figura 1: Distribuição de velocidade e tensão de um fluxo laminar, no interior de um tubo circular.



Fonte: Adaptado de MACHADO (2002).

O fluxo tampão é por vezes definido como um caso particular de um fluxo laminar. Neste tipo de escoamento existe um deslocamento relativo próximo às paredes dos recipientes, mas na região central ele se move como um sólido. Esse comportamento é característico de fluidos não-ideais que necessitam de uma tensão limite para iniciar o cisalhamento. Considerando um tubo cilíndrico a velocidade, desse fluido, é constante ao longo da região central e nula na região tampão (na proximidade das paredes do tubo). Por outro lado a tensão na região tampão, fornece o seu valor máximo, como mostra a Figura 2.

Figura 2: Distribuição de velocidade e tensão para um fluxo tampão no interior de um tubo circular.



Fonte: Adaptado de MACHADO (2002).

O regime turbulento ao contrário dos anteriores, se caracteriza pelo movimento caótico do fluido. Os turbilhões provocam as misturas das camadas de forma que as partículas se movem ao acaso e através de trajetórias curvas. Esse movimento acontece a altas velocidades nas quais o fluxo desordenado é dirigido por propriedades inerciais do fluido em movimento.

O escoamento de um fluido é caracterizado por modelos que apresentam a variação contínua da taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento. E a depender desse comportamento, quando submetidos a taxa e a tensão de cisalhamento, podem ser classificados como newtonianos e não-newtonianos.

3.1.2.2 Tensão de Cisalhamento

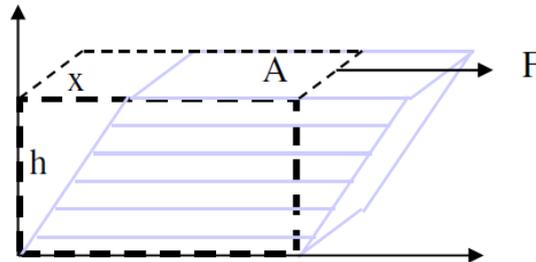
A tensão de cisalhamento é definida como uma força aplicada tangencialmente em uma área, essa que corresponde a interface entre a placa e o líquido, ou seja, na qual será aplicado o cisalhamento (BARROS, 2014).

Considerando o escoamento de um fluido entre duas placas paralelas e que a placa superior move-se a uma velocidade constante sob a influência de uma força constante, a tensão de atrito ou cisalhamento (Figura 3) aplicada ao elemento fluido é dada pela Equação 1, onde tal tensão de atrito é descrita como força por unidade de área cisalhante necessária para manter o escoamento e a resistência ao escoamento que solicita esta tensão (MACHADO, 2002).

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{(\text{força})}{(\text{área})} = \frac{N}{m^2} = Pa \quad (1)$$

Em que τ é a tensão de cisalhamento, F é a força aplicada sob a placa e A é a área em que o cisalhamento está sendo aplicado.

Figura 3: Retrata o fluxo sob uma tensão de atrito.



Fonte: Melo (2008)

3.1.2.3 Taxa de Cisalhamento

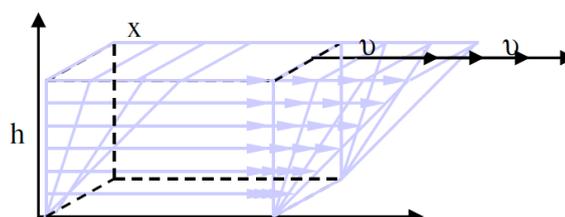
O elemento, quando submetido à tensão de cisalhamento, apresenta uma resposta chamada de taxa de deformação (Figura 4). A taxa de deformação é também denominada de taxa de cisalhamento ou grau de deformação ou gradiente de velocidade, e é representada pela Equação 2.

$$\gamma = \frac{\Delta v}{\Delta y} = \left[\frac{m/s}{m} = \frac{1}{s} \right] \quad (2)$$

Em que Δv é a diferença de velocidade entre duas camadas de fluido adjacentes e Δy é a distância entre elas.

Essa taxa corresponde ao deslocamento relativo das partículas ou planos de fluido em relação a distância entre elas (BARROS, 2014). Por exemplo, a velocidade do fluido irá aumentar a medida que o mesmo se aproxima da placa móvel, sendo no ponto de contato entre eles que encontra-se a velocidade máxima do fluido. Já a velocidade mínima será encontrada no ponto em que o fluido encosta a placa estacionária (Figura 4).

Figura 4: Retrata a taxa de deformação no fluxo.



Fonte: Melo (2008)

3.1.2.4 Modelo linear ou Newtoniano

Os fluidos que mantêm uma relação linear, ou seja, proporcional a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento são denominados fluidos newtonianos cujo comportamento pode ser descrito pela lei da viscosidade de Newton. Tal fluido descreve, portanto, um comportamento de um fluxo de líquido ideal onde a constante de proporcionalidade é a viscosidade e a mesma é constante (sendo influenciada apenas pela temperatura e pressão) (ALBERTO, 2010).

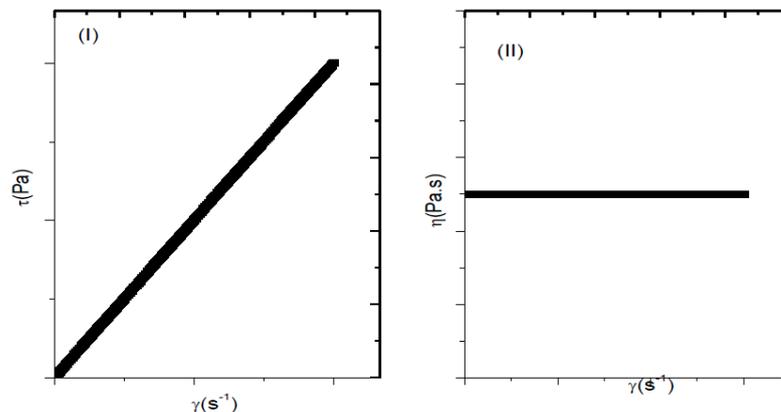
A Equação 3, desenvolvida por Newton, mostra essa relação (SCHRAMM, 1988 *apud* CUNHA FILHO, 2013).

$$\tau = \mu\gamma = \left[Pa \cdot s \cdot \frac{1}{s} = Pa \right] \quad (3)$$

Em que, τ é a tensão de cisalhamento (Pa), μ é a viscosidade (Pa.s) e γ é a taxa de deformação (s^{-1}). Da Equação 3, pode-se definir a viscosidade dinâmica absoluta (μ) de um fluido como a relação entre tensão de cisalhamento e a taxa cisalhante.

Como discutido anteriormente a curva de fluxo dos fluidos newtonianos apresentam uma relação linear que passa pela origem. Outra maneira de analisar o seu comportamento é através da curva de viscosidade que mostra a relação entre a taxa de cisalhamento e a viscosidade. Para o caso de fluidos newtonianos essa relação é uma reta paralela ao eixo das abscissas, que está representado pelas taxas de cisalhamento, conforme pode ser observado na Figura 5 (MACHADO, 2002).

Figura 5: Curva de escoamento (I) e curva de viscosidade (II), para fluidos newtonianos.



Fonte: Barros (2014)

3.1.2.5 Modelo não-linear ou não-newtoniano

Os fluidos que não apresentam comportamento proporcional entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, são chamados de fluidos não newtonianos, e um exemplo desse tipo de fluido são os utilizados na perfuração de poços de petróleo.

A viscosidade desse tipo de fluido não será única, podendo variar com a taxa de cisalhamento. Os modelos matemáticos de Bingham, de Ostwald de Waale e Herschel-Bulkley podem representar o aspecto da curva de escoamento e o desempenho de tais fluidos, possibilitando determinar a viscosidade absoluta dos fluidos não-newtonianos. No entanto, a viscosidade aparente, ou seja, a viscosidade que o fluido teria se seu comportamento fosse newtoniano, ainda pode ser definida pela relação expressa pela Equação 4.

$$\mu_a = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4)$$

Em que μ_a é a viscosidade aparente, γ a taxa de cisalhamento e τ a tensão de cisalhamento.

3.1.2.5.1 Modelo de Bingham ou Plástico Ideal

Teoricamente um plástico de Bingham não flui até que uma tensão de cisalhamento, τ , exerça um valor mínimo de τ_L para que possa retirar o fluido do repouso e fazê-lo escoar. Essa tensão mínima também pode ser chamada de limite de escoamento, que, como visto anteriormente, representa o esforço requerido para iniciar o movimento de um fluido. Por isso, na expressão matemática de Newton, acrescenta-se o seu termo correspondente (τ_L) (PANDOLFELLI et al., 2000).

Depois de aplicado o limite de escoamento, variações na tensão de cisalhamento são proporcionais as variações na taxa de deformação e a constante de proporcionalidade é chamada de viscosidade plástica, μ_p (BARROS, 2014).

Segundo Machado (2002) a tensão de cisalhamento nesse modelo é definida pela Equação 5. A Figura 6 ilustra o comportamento do escoamento e da viscosidade de um fluido Bingham.

$$\begin{aligned} \tau &= \mu_p \gamma + \tau_L && \text{para } \tau > \tau_L \\ \gamma &= 0 && \text{para } \tau \leq \tau_L \end{aligned} \quad (5)$$

Em que:

μ_p - viscosidade plástica do fluido

τ_L - tensão limite de escoamento do fluido

γ - taxa de cisalhamento

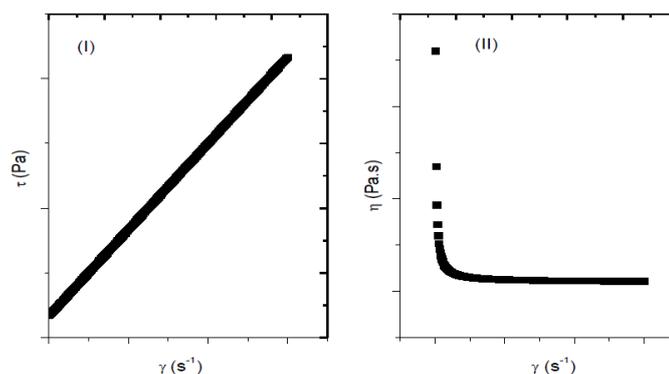
Para o fluido Binghamiano a viscosidade aparente não será constante, como mostra a Equação 6, ela será função da taxa de cisalhamento. A viscosidade aparente (μ_a) para o plástico ideal foi obtida pela combinação das Equações 4 e 5.

$$\mu_a = \mu_p + \frac{\tau_L}{\gamma} \quad (6)$$

Em que μ_p é a viscosidade plástica, γ a taxa de cisalhamento e τ_L a tensão limite de escoamento do fluido.

Como exemplos de fluidos que descrevem esse modelo estão as dispersões argilosas de bentonita em água que por sua vez, são empregadas em fluidos de perfuração e algumas dispersões de calcita em água (MACHADO, 2002). No entanto, segundo Pandofelli et al. (2000), uma grande parte dos fluidos não newtonianos utilizados industrialmente apresentam comportamento relógico mais complexos do que o descrito pela Equação 6. Em razão disso, vários outros modelos são propostos para descrever o comportamento desse tipo de fluido.

Figura 6: Curva de escoamento (I) e curva de viscosidade (II), para fluidos Bingham.



Fonte: Barros (2014)

3.1.2.5.2 Modelo de Ostwald Waale ou Fluido de Potência

Segundo Baker Hughes (2006), a tensão de cisalhamento em um fluido de potência está relacionada à taxa de cisalhamento através da equação 7.

$$\tau = K\gamma^n \quad (7)$$

Em que K é o índice de consistência do fluido que indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento (quanto maior o valor de K mais consistente é o fluido), γ é a taxa de deformação por cisalhamento do fluido e n é o índice de comportamento que, fisicamente, indica o afastamento do fluido do modelo Newtoniano. Tal índice pode ser dividido em:

$0 < n < 1$ - Fluido Pseudoplástico

$n = 1$ - Fluido Newtoniano

$n > 1$ - Fluido Dilatante

Para um fluido pseudoplástico, a relação entre a viscosidade e a tensão de cisalhamento é inversamente proporcional. O contrário ocorre com um fluido dilatante, onde um aumento na viscosidade é causado por um aumento da tensão cisalhante. Emulsões e soluções de polímero ou de macromoléculas lineares são exemplos de fluidos que seguem o modelo matemático de Ostwald Waale.

Um detalhe importante desse modelo é que para determinar os seus parâmetros é necessário a construção de um gráfico, em escala logarítmica, que por sua vez irá fornecer uma reta de equação apresentada pela Expressão 8.

$$\log \tau = \log K + n \log \gamma \quad (8)$$

A inclinação da Expressão 8 irá determinar o valor de n , já o valor de K será definido no ponto de interseção do eixo vertical com a reta, quando $\gamma = 1$. Outra maneira de interpretar o comportamento do fluido de Ostwald Waale é através da variação da sua viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento. Esta viscosidade é encontrada pela combinação da Equação 4 e 7, que geram a Equação 9.

$$\mu_a = K\gamma^{n-1} \quad (9)$$

Em que μ_a é a viscosidade aparente, K o índice de consistência do fluido, γ a taxa de deformação por cisalhamento do fluido e n o índice de comportamento (SHIROMA, 2012).

3.1.2.5.3 Modelo de Herschel-Bulkley

Segundo Melo (2008), o comportamento do fluido de Herschel-Bulkley é dado pela Equação 10.

$$\begin{aligned} \tau &= K\gamma^n + \tau_0 & \text{para } \tau > \tau_0 \\ \gamma &= 0 & \text{para } \tau \leq \tau_0 \end{aligned} \quad (10)$$

Em que K é o índice de consistência do fluido, γ a taxa de deformação por cisalhamento do fluido, n o índice de comportamento e τ_0 o limite de escoamento real.

Como pode-se perceber, esse modelo é uma modificação do modelo de Ostwald de Waale, ao qual se adiciona um novo parâmetro τ_0 , denominado de limite de escoamento real, e, por isso, este modelo também é chamado de fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado. Machado (2002) afirma que esse modelo é mais completo quando comparado com os anteriores, já que o mesmo envolve na sua equação, os três parâmetros: K , n e τ_0 e que os modelos apresentados anteriormente (Newton, Bingham e Ostwald) podem ser analisados como casos particulares deste modelo.

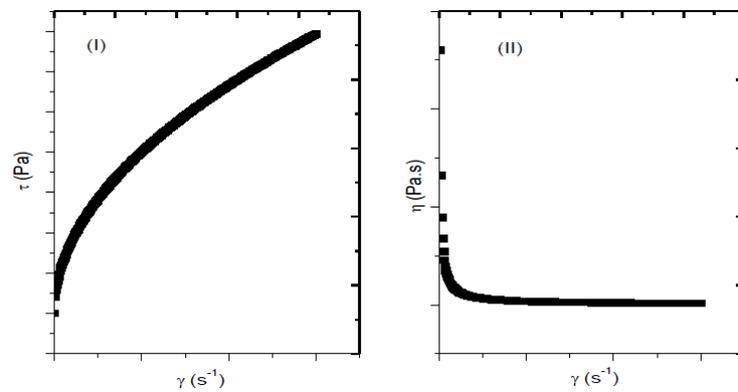
A determinação dos parâmetros (K , n e τ_0) se inicia com a estimativa do valor de τ_0 por extrapolação da curva de fluxo, que está ilustrada na Figura 7. Já os parâmetros K e n são encontrados através de um gráfico de $(\tau - \tau_0)$ versus γ , em coordenadas logarítmicas.

Outra maneira de interpretar o comportamento do fluido de Herschel-Bulkley é através da variação da sua viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento. Esta viscosidade é encontrada pela combinação da Equação 4 e 10, que fornecem a Equação 11.

$$\mu_a = K\gamma^{n-1} + \frac{\tau_0}{\gamma} \quad (11)$$

Em que μ_a é a viscosidade aparente que é dada em Pa.s, quando o índice de consistência também é dado em Pa.sⁿ. Os materiais típicos que reproduzem esse modelo matemático são as dispersões de argilas com polímeros comumente empregados na indústria de petróleo como fluidos de perfuração, graxas, pasta de dente e pastas de cimento.

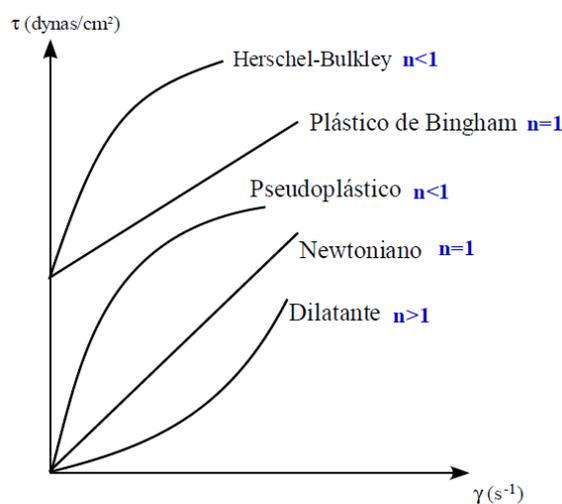
Figura 7: Curva de fluxo (I) e curva de viscosidade (II) para um fluido de potência modificado.



Fonte: Barros (2014)

A Figura 8 apresenta as curvas de fluxo para cada modelo matemático mostrado, com base no comportamento reológico do fluido newtoniano e dos fluidos não-newtonianos independentes do tempo.

Figura 8: Curvas de fluxo dos modelos matemáticos.



Fonte: Shiroma (2012)

3.1.3 Aditivos

Darley e Gray (1988) afirmam que no ano de 1921 tentaram, pela primeira vez, controlar as propriedades dos fluidos de perfuração com aditivos. A necessidade de adicionar aditivos ao fluido de perfuração se torna mais pronunciada nos casos em que se deseja perfurar grandes profundidades ou quando as condições para perfuração não são tão simples. Os aditivos mais utilizados em fluidos de perfuração são: as argilas, os polímeros, os sais, os tensoativos etc. No entanto, cada material citado é responsável por atribuir ou desempenhar uma propriedade no fluido.

Os aditivos são classificados em viscosificantes, emulsificantes, agentes densificantes, redutores de viscosidade, redutores de filtrado e aditivos especiais (LUMMUS e AZAR, 1986 *apud* CUNHA FILHO, 2015).

Os viscosificantes podem ser representados pela bentonita, atapulgita, goma xantana, polímeros naturais e sintéticos e, são utilizados para aumentar a viscosidade do fluido. Ao contrário dos redutores de viscosidade, que têm como objetivo reduzir a viscosidade do fluido. Já os adensantes ou agentes densificantes são comumente representados pela baritina e têm como função aumentar a densidade do fluido.

Segundo Ratkievicius (2015), os aditivos também podem se comportar, de acordo com o material que os constitui, como: bactericidas - impedem a degradação pela ação de bactérias de aditivos orgânicos naturais; floculantes - permitem elevar a viscosidade e limpeza do poço; lubrificantes - atuam minimizando o coeficiente de atrito do fluido de perfuração e diminuindo o torque e o arraste; redutores de cálcio - reduzem o teor de cálcio na água do mar e anulam os efeitos causados pela anidrita e pelo gesso; inibidores - controlam os folhelhos, reduzindo a hidratação dos folhelhos o que evita, conseqüentemente, o aumento do diâmetro do poço; agentes de superfície ativa (surfactantes) - reduzem a tensão superficial e/ou interfacial entre superfícies; e como agentes de estabilidade de temperatura - controlam as propriedades dos fluidos de perfuração, que se submetem a altas temperaturas, através da estabilidade reológica que proporcionam.

3.1.4 Classificação dos fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração ou lamas são constituídos de uma fase dispersa e uma fase dispersante (contínua). De maneira geral, as lamas são classificadas de acordo com sua fase contínua, ou seja, fluidos base água, base ar ou gás e base óleo. Uma nova geração de lama também vêm sendo utilizada, que são os fluidos de base sintética que abrangem as moléculas orgânicas sintéticas, tais como, ésteres, éteres, polialfaolefinas, glicerinas, glicóis, glicosídeos e n-parafinas (CAENN e CHILINGAR, 1996).

Como este projeto trabalhou com o fluido base microemulsionada de caráter oleoso, será dada uma atenção maior a dois tipos de fluido que são os fluidos base óleo e base sintética.

3.1.4.1 Fluidos base óleo

As lamas de óleo são aquelas em que o óleo constitui a fase contínua e a água a fase dispersa. Segundo Lummus e Azar (1986), esse tipo de fluido ainda pode ser dividido. Nos casos em que a fração volumétrica de água chega a 5% , eles são chamados de fluidos verdadeiramente base óleo, já nos casos onde o volume de água pode chegar a 50%, são chamados de emulsão inversa. Nesse último caso, a água se torna dispersa em óleo devido a utilização de um emulsificante. A natureza química desse surfactante é que irá determinar se a emulsão é direta, óleo emulsionado em água ou inversa, água emulsionada no óleo.

Conforme Burke e Veil (1995), os fluidos base óleo apresentam características superiores aos outros fluidos quanto ao grau de inibição elevado em relação às rochas ativas, ao grau de lubricidade elevado, a baixa taxa de corrosão, baixa solubilidade de sais inorgânicos, a possibilidade de controlar propriedades do fluido em temperaturas altas e o amplo intervalo de variações de densidade (de 0,89 a 2,4 g/cm³). No entanto, devido as suas desvantagens, ao alto custo e maiores problemas ambientais, os mesmos são utilizados apenas em situações especiais (MACHADO, 2002).

De acordo com Silva (2003), os fluidos base óleo apresentam bons resultados, nos seguintes tipos de poço:

- Formações com baixa pressão de poros ou de fraturas.

- Poços direcionais ou delgados ou de longo afastamento.
- Formações de arenitos produtores danificáveis por fluidos à base de água.
- Poços HPHT (alta pressão e alta temperatura).
- Formações de folhelhos argilosos e plásticos.

De acordo com o exposto, os fluidos de perfuração base óleo, devido a sua eficiência, se tornam indispensáveis para alguns tipos de operação. No entanto, o mesmo só é utilizado em situações especiais nas quais não é possível substituí-lo por fluidos de maior sustentabilidade (SILVA, 2003).

3.1.4.2 Fluido base sintética

Os fluidos base sintética, que são assim definidos, pois a sua fase contínua é um líquido sintético, vêm assumindo o lugar dos fluidos base óleo em algumas situações. Esta substituição é possível devido aos fluidos sintéticos possuírem propriedades semelhantes às dos fluidos base óleo, podendo desempenhar as mesmas funções, bem como, serem utilizados em situações nas quais os fluidos base água sofrem limitações. Além disso, apresentam uma maior biodegradabilidade e menor emissão de compostos tóxicos quando comparados aos fluidos base óleo (diesel), porém possuem a desvantagem de um alto custo de fabricação e podem demandar maior volume de aditivos químicos (Bain & Company, 2014).

Desta forma pode-se dizer que tais fluidos são desenvolvidos como uma alternativa às limitações técnicas e operacionais dos fluidos de base água e em resposta às restrições impostas aos fluidos de base óleo.

Fluidos de n-parafina

As n-parafinas são produzidas pelo hidrotreamento de correntes fósseis ou mesmo de óleos vegetais. Nesse tipo de tratamento, as moléculas de óleo são rompidas e hidrogenadas, obtendo como subproduto propano, metano, dióxido e monóxido de carbono e água. Esses compostos são praticamente ou totalmente isentos de aromáticos e, por sua vez, possuem níveis de toxicidade e biodegradabilidade satisfatórios (BAIN & COMPANY, 2014).

Por este motivo, depois de uma hegemonia de 32 anos, os fluidos de base óleo (diesel) foram substituídos pelos fluidos de n-parafina. Segundo Vaqueiro (2006), os fluidos de n-

parafina C13⁺ apresentaram excelentes resultados de viscosidade, limite de escoamento, toxicologia e baixos danos à formação, inclusive quando comparados aos fluidos de iso-parafina. As análises cromatográficas mostraram que a n-parafina é composta por cadeias lineares com 13, 14, 15 e 16 átomos de carbono representando 96,87% desse teor, 2,05% de aromáticos e um teor de benzeno menor que 0,01%.

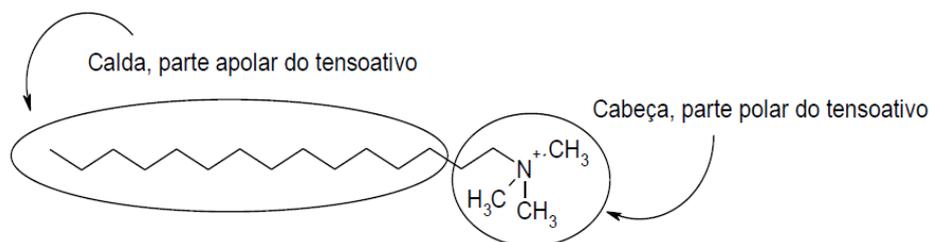
Novas tecnologias na preparação do fluido vêm sendo estudadas por pesquisadores, como Quintero et al. (2009). Tais estudos estão sendo voltados para o desenvolvimento de lamas de perfuração a partir de sistemas microemulsionados, que possibilitam uma maior estabilidade do sistema, devido a serem termodinamicamente estáveis e espontâneos, aliado a uma menor toxicidade.

3.2 TENSOATIVOS

Segundo Daltin (2011), os tensoativos são moléculas muito importantes no ramo da Química. Isso graças a sua característica de possuir afinidade tanto por água quanto por óleo, podendo pertencer aos dois meios. Sendo assim, os tensoativos, também chamados de surfactantes, podem ser utilizados como conciliadores dessas fases imiscíveis e, por isso, podem ser encontrados em diversos produtos da indústria química, como detergentes, fármacos, tintas, cosméticos, entre outros.

Os tensoativos são constituídos por moléculas orgânicas anfifílicas, devido a presença de grupos apolares (hidrofóbicos) e grupos polares (hidrofílicos) em uma mesma molécula. Como mostrado na Figura 9.

Figura 9: Representação da estrutura de uma molécula anfifílica.



Fonte: BARROS (2014)

A parte hidrofóbica de um surfactante é composta por uma cadeia carbônica, linear ou ramificada. Apesar dos carbonos dessa cadeia serem mais eletronegativos que os átomos de

hidrogênio, não geram polos de concentração de carga eletrostática. Diferentemente da parte hidrofílica, que deve possuir uma carga positiva ou negativa, sendo responsável pela solubilidade da molécula em água, uma vez que a molécula de água apresenta cargas negativas e positivas, sendo atraída pela concentração de carga presente na parte polar do tensoativo, independente de ser negativa ou positiva (DALTIM, 2011).

3.2.1 Classificação dos tensoativos

Uma forma de caracterização dos tensoativos é quanto aos seus grupos polares que podem ser iônicos, não iônicos ou anfóteros.

Os **tensoativos iônicos**, são reconhecidos pela presença de uma concentração de carga, originada pela dissociação de um sal, essas cargas são conhecidas como cargas verdadeiras e estão dispostas em poucos átomos o que garante uma elevada solubilidade em água. As cargas podem ser positivas para o caso de tensoativos catiônicos ou negativas para o caso de tensoativos aniônicos.

Este último tipo apresenta carga negativa na sua região polar, por isso é chamado de aniônico. Essa região possui átomos de oxigênio que, devido a sua alta eletronegatividade aproxima os elétrons dos átomos vizinhos (carbono e hidrogênio), aumentando a polaridade e a concentração nessa região o que proporciona uma alta capacidade de atração de moléculas de água quando comparado aos tensoativos catiônicos.

A maioria dos tensoativos catiônicos são formados, na sua parte polar, pelo nitrogênio e, portanto, apresentam carga positiva na sua região hidrofílica. Seria natural pensar que devido ao fato do nitrogênio ser mais eletronegativo que o hidrogênio, iria se repetir o mesmo fenômeno dos tensoativos aniônicos, no entanto, nesse caso, os elétrons (carga negativa) atraídos pelo nitrogênio acabam neutralizando um pouco da carga positiva do mesmo o que reduz a polaridade da região, tornando-o menos solúvel em água do que os tensoativos aniônicos (DALTIM, 2011).

Os tipos de tensoativos mostrados até agora apresentam cargas verdadeiras na sua área polar. A classe de surfactantes que não apresentam cargas verdadeiras, mas apenas uma concentração de cargas geradas pelas ligações polares das moléculas, são chamados de **tensoativos não iônicos**.

Ainda segundo Daltin (2011), a única diferença dos tensoativos não iônicos para os demais é a forma como é constituída a região polar. Neste caso, tal área é composta por óxidos de eteno (EO), que são moléculas em forma de anel com dois átomos de carbono, um

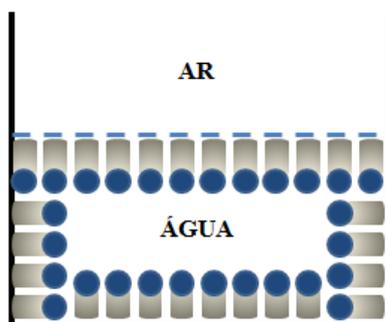
átomo de oxigênio e quatro átomos de hidrogênios. O oxigênio, por ser mais eletronegativo que os átomos vizinhos, recebe para si uma carga negativa parcial, enquanto que a carga positiva parcial é direcionada para os carbonos e pode ser dividida entre os hidrogênios da molécula. Isso faz com que a carga negativa se concentre em um único átomo e a positiva seja compensada por vários átomos. Mesmo assim, tal carga negativa é menos intensa que as conhecidas cargas verdadeiras de outros tipos de tensoativos, o que gera uma menor solubilidade da molécula com a água, ou seja, o óxido de eteno (EO) contribui pouco para a formação de uma região polar na molécula. Todavia, a medida que aumenta a quantidade de óxidos de eteno na molécula, aumenta-se também a polaridade da molécula final. A partir de quatro moléculas de EO, a carga negativa gerada, já é suficiente para criar uma região polar considerável garantindo que a molécula se torne um tensoativo.

A classe dos **tensoativos anfóteros** podem se comportar como aniônicos ou catiônicos dependendo do pH do meio. A molécula deste tipo de surfactante é composta tanto por cargas positivas como por cargas negativas. No caso de meios alcalinos, a alta concentração de hidroxilas neutraliza a carga positiva da molécula, fazendo com que a mesma se comporte como tensoativo aniônico. Enquanto que em meio ácido, os tensoativos anfóteros se comportam como tensoativos catiônicos.

3.2.2 Micelização

Conforme DelNunzlo (1990) *apud* Moura (1997), as micelas são agregados moleculares com estrutura globular que estão em equilíbrio com as moléculas anfipáticas a partir das quais são formadas. A sua formação acontece após atingir uma determinada concentração, conhecida como Concentração Micelar Crítica (CMC). Sendo assim, quando a concentração está abaixo da cmc, as moléculas de tensoativo estão presentes na forma de monômeros dispersos. Como primeira opção, estas moléculas se encontram na interface óleo-água, onde a sua parte hidrofílica está solubilizada na fase água e a sua região lipofílica está solubilizada na fase óleo, já como segunda opção, as moléculas migram para a superfície líquido-ar ou líquido sólido (Figura 10). A partir da CMC, as moléculas se reúnem em agregados devido a área das interfaces líquido-sólido e líquido-ar ficarem tomadas pelas moléculas adsorvidas, fazendo com que as moléculas adicionadas, posteriormente, se unam, formando tais agregados, que são mais estáveis quando comparados aos tensoativos livres em solução, porém menos estáveis que os tensoativos nas superfícies.

Figura 10: Representação esquemática da adsorção de moléculas de tensoativo na superfície líquido-ar e líquido-sólido.

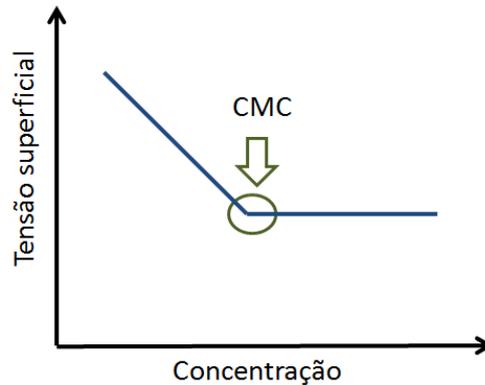


Fonte: Adaptado de DALTIM (2011)

Essa maior estabilidade dos tensoativos na superfície ocorre devido a uma redução na tensão superficial. Considere uma molécula de água e suas vizinhas, sabe-se que entre elas existe uma forte atração e que a soma vetorial das forças de atração terá uma resultante nula, já que há vizinhas por todos os lados. No entanto, quando a molécula se encontra na superfície, essa atração só ocorre pelas moléculas abaixo dela deixando-as desbalanceadas, ou melhor, com uma força de atração resultante perpendicular à superfície e voltada para dentro do líquido. O mesmo acontece para as moléculas de água, que encontram superfícies sólidas. Neste caso, as moléculas terão uma menor força resultante voltada para dentro do líquido, isso porque as forças de atração geradas pelas moléculas vizinhas (na diagonal) deixaram de existir. Quando um tensoativo é dissolvido em água e migra para as interfaces líquido-ar e líquido-sólido ocorre uma parcial separação das moléculas de água entre si, fazendo com que agora elas se encontrem ao lado de moléculas de pouca atração, e isso proporciona forças de atração reduzidas, com conseqüente redução na tensão superficial (DALTIM, 2011).

A Figura 11 representa o que acontece na solução, em relação a tensão superficial, à medida que se aumenta a concentração de tensoativo na água. É possível perceber que, com o aumento da concentração do surfactante a tensão superficial diminui. Quando não houver mais espaço na superfície líquido-ar ou líquido-sólido, uma maior concentração do tensoativo não mais se refletirá na tensão superficial e a mesma se manterá constante.

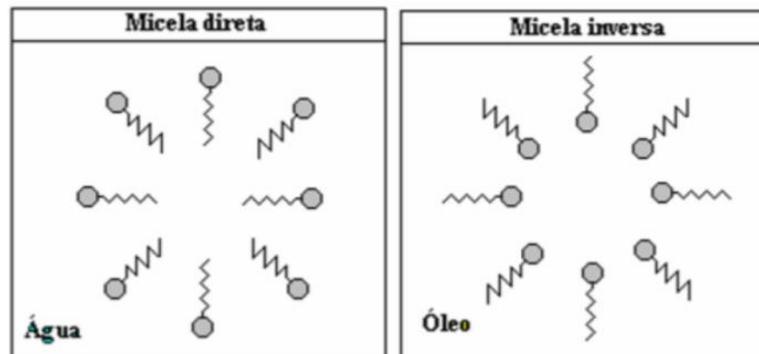
Figura 11: Variação da tensão superficial *versus* a concentração de tensoativo em solução.



Fonte: Adaptado de RATKIEVICIUS (2015)

A forma com que as moléculas se agregam pode ser dividida em micelas direta e inversa e tal classificação dependerá da natureza do solvente ao qual os tensoativos estão expostos. Para o caso de micelas diretas, que se formam em um meio polar, a cabeça do tensoativo (hidrofílica) fica orientada para solução e a sua cauda (hidrofóbica) agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o diluente. Já as micelas inversas, em um meio apolar, o inverso acontece, a cauda (hidrofóbica) se volta para o contato direto com a solução e a cabeça do tensoativo (hidrofílica) fica voltada para o centro, conforme mostra a Figura 12.

Figura 12: Representação de micelas direta e inversa.



Fonte: SANTANNA (2003)

4.2.3 Microemulsão

Os sistemas microemulsionados (SME) foram originalmente descritos por Hoar e Schulman (1943) que relataram uma emulsão espontânea de água e óleo na adição de agente tensoativo. Todavia, o termo microemulsão só foi utilizado por Schulman *et al.* (1959) para descrever um sistema multifásico composto por água, óleo, surfactante e álcool, que juntos

formaram uma solução transparente. O interesse por microemulsão intensificou-se no final da década de 1970 quando foi reconhecido que tais sistemas poderiam melhorar a recuperação do petróleo.

A microemulsão é formada por dois líquidos imiscíveis (água, óleo) na presença de tensoativo e quando necessário, um cotensoativo. Tem como características ser um sistema disperso, monofásico, termodinamicamente estável, com baixa tensão superficial, transparentes ou translúcidos e possuem a capacidade de combinar grandes quantidades de dois líquidos imiscíveis em uma única fase homogênea (ROSSI *et al.*, 2007). O tamanho das gotículas é responsável pela característica translúcida do sistema, já que o diâmetro médio das gotículas é menor do que 1/4 do comprimento de onda da luz. Com isso as mesmas não espalham luz e o sistema fica transparente (DAMASCENO *et al.*, 2010)

A microemulsão apresenta uma grande diversidade estrutural em função da sua composição química, no entanto, são apenas constituídas de microgotículas que variam seu diâmetro de 10 a 300 nm. As microemulsões não apenas diferenciam das emulsões pelo menor tamanho de partícula, mas principalmente pela estabilidade termodinâmica e por serem sistemas de formação espontânea (AUM, 2016 e LANGEVIN, 1988 *apud* DAMASCENO, 2010).

Segundo Ho *et al.* (1996) *apud* Damasceno *et al.* (2010), uma tensão interfacial (γ_i) muito baixa, geralmente menor que 10^{-7} N/cm, é um pré-requisito para a formação de SME. Tem-se pela lei da termodinâmica, expressa pela Equação 12, a energia livre de Gibbs (G), em que ΔS é a mudança da área interfacial, que não pode ser zero, ficando a cargo da tensão superficial determinar o ΔG . Como γ_i se aproxima de zero e pode chegar a valores negativos para formar uma microemulsão pode-se dizer que a energia livre de Gibbs tenderá a zero e, com isso, o sistema fica estável termodinamicamente e quando o ΔG for negativo, ou seja, menor que zero, a microemulsificação será espontânea (DAMASCENO *et al.*, 2010).

$$\Delta G = \gamma_i \Delta S \quad (12)$$

Os SME podem apresentar de três a cinco constituintes, tais como: tensoativo, fase aquosa e fase oleosa; tensoativo, cotensoativo, fase aquosa e fase oleosa; mistura de tensoativos, cotensoativo, fase aquosa e fase oleosa.

3.2.3.1 Representação de Diagramas de Fases de Microemulsões

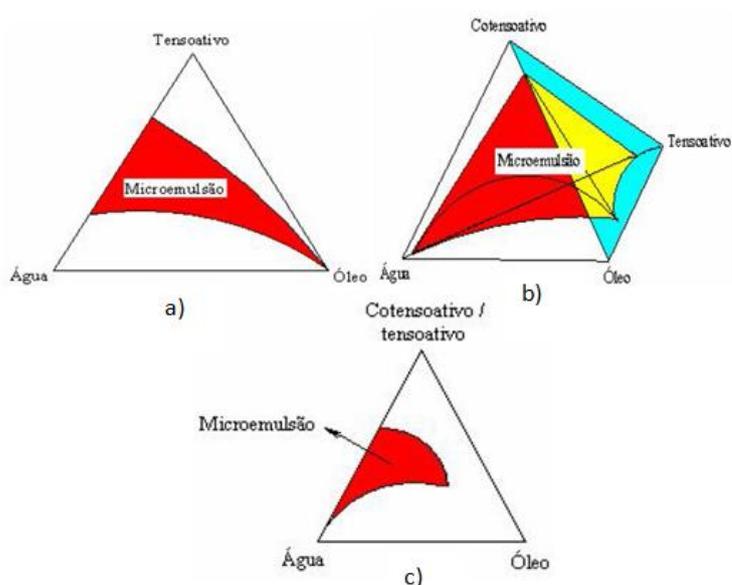
A representação de qualquer tipo de sistema microemulsionado é feita através de diagramas de fases. Neles é possível conhecer o número de fases presentes e a composição de cada fase, ou seja, o diagrama informa em que condições experimentais é possível se obter microemulsões e quais são as regiões que as limitam.

Os diagramas de fase se classificam em ternários, quaternários e pseudoternários, que variam com a quantidade de constituintes de cada SME.

No caso dos diagramas ternários, o sistema microemulsionado é formado por três componentes e a sua representação é feita em um diagrama triangular equilátero (Figura 13.a) onde cada vértice do triângulo corresponde a um constituinte puro (água, óleo e tensoativo).

Quando se trabalha com quatro constituintes (água, óleo, tensoativo e cotensoativo), utiliza-se um tetraedro (Figura 13.b) para representar as regiões de microemulsão e cada vértice desse diagrama corresponde a um dos quatro componentes puros, assim como no sistema ternário. No entanto essa representação é pouco prática e de difícil visualização e interpretação. Sendo assim, como alternativa fixa-se uma razão entre dois componentes, geralmente tensoativo/cotensoativo o que resulta em um sistema 'falso' de três componentes. Tal medida permite voltar a utilizar um diagrama triangular, que será chamado de diagrama pseudoternário, conforme Figura 13.c (SILVA, 2006).

Figura 13: Representação de diagramas: a) ternário; b) quaternário; c) pseudoternários

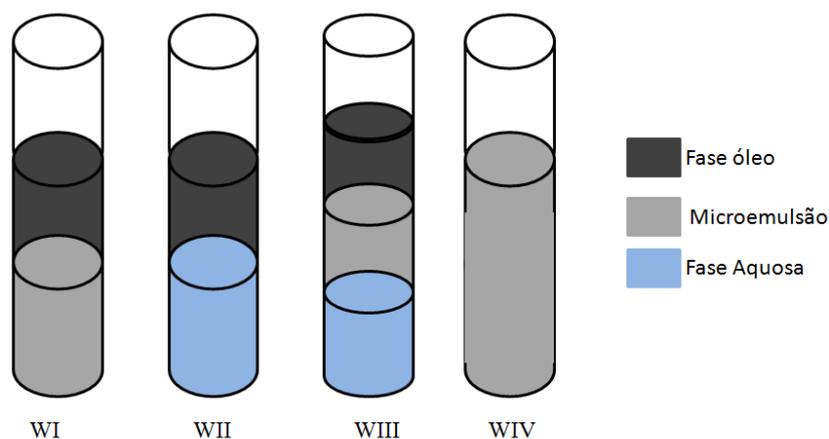


Fonte: Rossi *et al.* (2007)

3.2.4 Classificação de Winsor

Diante das diferentes fases que um sistema microemulsionado (SME) pode assumir em equilíbrio com os demais constituintes, Winsor em 1948, definiu classificações que estabelece quatro tipos de sistemas, como mostra a Figura 14 (MABERRY, 2013).

Figura 14: Classificação dos sistemas baseados no critério de Winsor.



Fonte: Adaptado de ROSSI *et al.* (2007).

O sistema de Winsor I (WI) ocorre quando a fase microemulsionada se encontra em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso. Nesse caso o surfactante é preferencialmente solúvel em água, sendo assim, a fase aquosa rica em tensoativo, coexiste com a fase óleo, onde a molécula anfifílica está presente na forma de monômeros e em baixas concentrações.

O sistema de Winsor II (WII) ocorre quando a fase microemulsionada se encontra em equilíbrio com a fase aquosa em excesso. Para esses casos, tem-se que o tensoativo é preferencialmente solúvel na fase orgânica apresentando nessa fase, uma alta concentração de surfactante coexistindo com a fase aquosa pobre em surfactante.

O sistema de Winsor III (WIII), diferente das demais, é caracterizada por um sistema de três fases, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa e outra orgânica ao mesmo tempo.

O sistema de Winsor IV (WIV) também difere das demais, pois apresenta uma única fase, em escala macroscópica, constituída apenas por microemulsão.

3.3 ARGILAS BENTONÍTIICAS

De acordo com Santos (1989) *apud* Barbosa et al. (2006), as argilas são materiais naturais, formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, de granulação fina. As partículas cristalinas que as constitui são extremamente pequenas, de diâmetro inferior a 2 μm , compostas por um número restrito de minerais conhecidos como argilomineral. Uma argila qualquer ainda pode conter matéria orgânica, calcita, sais solúveis, partículas de quartzo e outros minerais residuais. Sendo essa composição mineralógica dos argilominerais os responsáveis pelas propriedades da argila.

No caso particular das argilas bentoníticas, tais argilas são constituídas basicamente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Geologicamente ela é considerada como um produto de alteração de cinzas vulcânicas, no entanto, atualmente já é aceito como bentonita qualquer argila esmectítica que possua propriedades semelhantes as bentonitas estrangeiras originárias de cinzas vulcânicas (FERREIRA, 2009). No entanto tal definição pode mudar de acordo com a formação técnica e científica de quem a utiliza (geólogos, químicos, engenheiros etc).

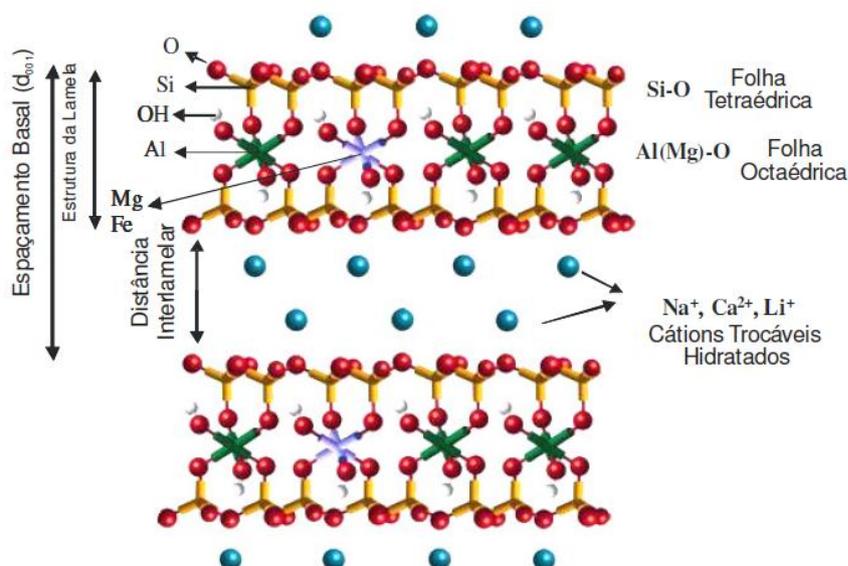
As bentonitas, em geral, possuem forma dioctaédrica de estrutura em camada 2:1, como cartas de um baralho, onde as placas são constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são interligadas entre si por átomos de oxigênio, como pode ser observado na Figura 15. Cada camada tem um comprimento de aproximadamente 200 nm, espessura de 1 nm e o espaçamento entre as camadas de 1 nm. No contato com a água, esta penetra entre suas camadas e os pacotes de argila vão se separando, podendo aumentar em várias vezes o seu volume inicial. Além disso, são capazes de formar géis tixotrópicos em meios aquosos a partir de concentrações muito baixas em torno de 2% em massa (WAN *et al.*, 2003 *apud* ZANINI, 2013). Os espaços entre as camadas são ocupados por cátions trocáveis (Na^+ ou Ca^{2+}). A troca iônica desses cátions por cátions orgânicos, permite a modificação da superfície através de um processo chamado de organofilização.

3.3.1 Argilas organofílicas

Através de tratamentos específicos com tensoativos as argilas bentoníticas (de natureza hidrofílica) podem ser modificadas. A alta capacidade de troca iônica dos cátions interlamelares, que podem ser observados na Figura 15, torna a superfície das lamelas

individuais hidrofóbica. Permite-se dessa forma, a aplicação deste material em um maior leque de aplicações industriais. Uma dessas aplicações é na formulação de fluidos de perfuração não aquosos. Nesse caso, a argila deve inchar em meio orgânico, fornecendo as propriedades físicas características desse argilomineral.

Figura 15: Estrutura da argila bentonítica "in natura".



Fonte: PAIVA, MORALES e DIAZ (2008) Adaptado por FERREIRA (2009)

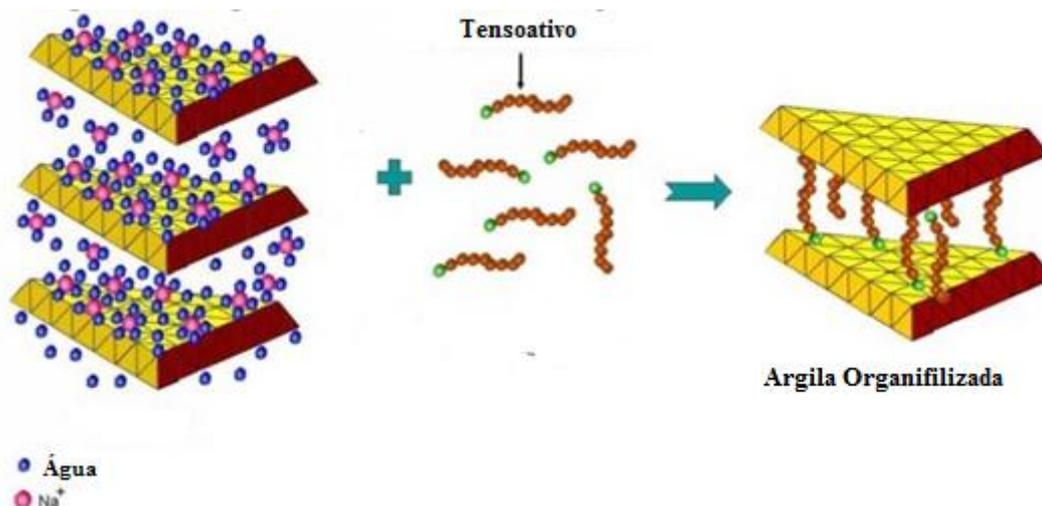
Pode-se dizer então, que as argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais e segundo Ferreira (2009), as principais técnicas para a ocorrência dessa modificação são: através de íon-dipolo, o qual ocorre por fixação das moléculas orgânicas mediante ligações de hidrogênio (interações mais fracas), sem existir reação química; ou por troca de íons, onde ocorre devido a uma reação química estequiométrica de dupla troca, sendo esta última, a mais utilizada, desde 1926, e a trabalhada nesse projeto.

Não existem condições de processamento definidas para preparação das argilas organofílicas pela técnica de troca de íons. De acordo com Paiva et al. (2008), vários procedimentos de preparação são utilizados, mas basicamente eles consistem em dispersar a argila em água, acrescentando o surfactante previamente dissolvido, mantendo em agitação constante durante determinado período, para, em seguida, lavar, a fim de remover o excesso de tensoativo que não reagiu, filtrar, secar e, por fim, macerar o material obtido.

A substituição do cátion existente nas lamelas (entre as placas), altera a distância interplanar basal da montmorilonita, como pode ser verificado na Figura 16. Tal fato pode ser constatado pela difração de raios X, onde observa-se as intensidades e deslocamentos

provocados pela intercalação dos cátions, aliado ao teste de inchamento de Foster, que possibilita enxergar a compatibilidade dessas argilas com o meio dispersante (FERREIRA, 2009).

Figura 16: Esquema da organofilização de uma argila, onde moléculas do tensoativo foram introduzidas entre as lamelas.



Fonte: MARTINS (2007) *apud* SILVA (2016)

3.4 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

De acordo com Baird (2011), a toxicidade é a capacidade de uma substância química produzir um efeito nocivo quando interage com um organismo vivo.

A atividade de perfuração apresenta grandes riscos de impactos ambientais pela natureza das operações e pelo grande volume de resíduos produzidos. Dentre esses pode-se destacar os cascalhos e fluidos de perfuração como os resíduos que caracterizam a atividade de perfuração. O gerenciamento de tal problema tem se tornado o grande desafio da atualidade, tanto para a indústria petrolífera quanto para os órgãos ambientais.

Conforme a legislação vigente, se o fluido usado na perfuração for de base água, o descarte desses cascalhos gerados juntamente com o fluido associado é realizado sem problemas. No entanto, para os fluidos de base não aquosa, ou seja, base óleo ou sintética só é permitido o descarte no meio marinho quando impregnados aos cascalhos apresentando teor de base orgânica aderida inferior a 6,9% em peso úmido de cascalhos. Enquanto que o fluido em excesso pode ser reaproveitado após o processo de separação e aditivação para recuperar suas propriedades (NOTA TÉCNICA N°03/08, 2008).

Além da possibilidade de descarga *offshore*, os cascalhos de perfuração impregnados por fluidos oleosos, podem ainda ser destinados a re-injeção *offshore* onde os cascalhos são moídos para pequenos tamanhos de partículas e re-injetados em formações subterrâneas permeáveis, ou por eliminação *onshore* onde os cascalhos são recolhidos e transportados para tratamento, se necessário, e encaminhado à destinação final por técnicas como aterros ou injeção (RANGEL, 2015).

A avaliação científica do destino e dos potenciais impactos ambientais da lama de perfuração descarregada no meio marinho e terrestre podem servir de base para uma tomada de decisão prudente a fim de minimizar danos ao meio ambiente. O grau de efeito irá depender do tipo, dosagem e duração da exposição destes produtos químicos (EZEMONYE et al., 2008). Apenas as análises químicas do fluido de perfuração não conseguem retratar totalmente o impacto ambiental causado pelos seus agentes poluentes, isso porque tais testes não demonstram os efeitos sobre o ecossistema. Sendo assim, somente os organismos podem detectar os efeitos tóxicos das substâncias.

No caso dos **testes ecotoxicológicos**, os organismos indicadores utilizados são os microcrustáceos e esses são expostos a diferentes concentrações do agente tóxico, por um determinado período de tempo ¹ no qual a toxicidade limite é analisada. Sendo assim, é possível avaliar os impactos provocados a curto prazo nas comunidades marinhas e colher informações dos efeitos das substâncias tóxicas na biota marinha (SIL et al., 2012).

Para o conhecimento dos efeitos tóxicos na biota terrestre, é realizado o **teste fitotóxicológico** que tem por objetivo analisar a toxicidade do fluido no desenvolvimento das plantas. Nesse ensaio diferentes concentrações da solução do fluido é colocada em contato com sementes, previamente escolhida, e após cinco dia de incubação diversos parâmetros podem ser estudados, tais como: o índice de germinação e o comprimento relativo da raiz. Tais informações proporcionam uma base para avaliar sua aceitabilidade ambiental, no caso de um possível descarte terrestre (SILVA et al., 2010 e SILVA et al., 2014).

¹ Disponível em <acquaconsulting.com.br/material/ecotox.pdf>. Acessado em: 13 fev. 2017

4 METODOLOGIA

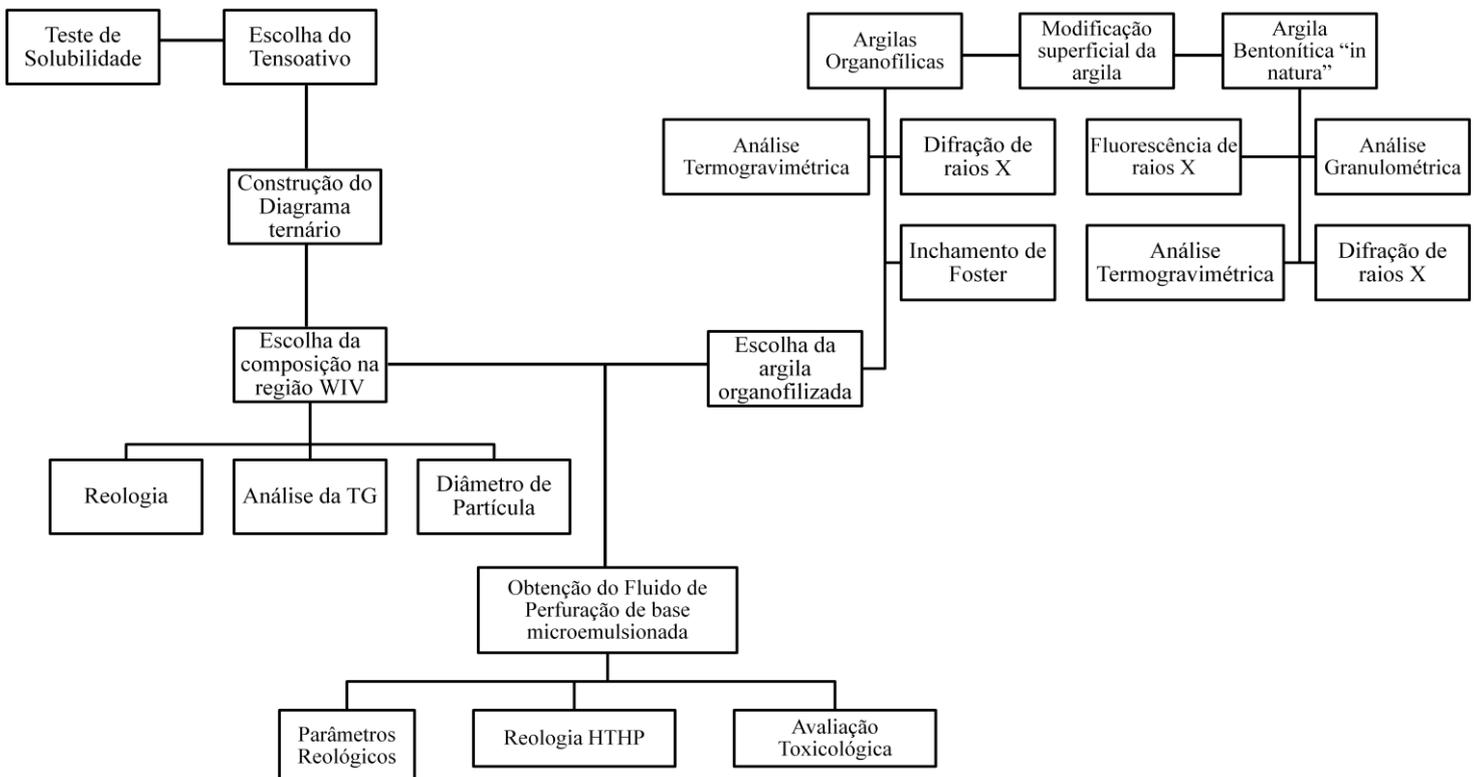
4.1 EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Ao longo dos experimentos foram utilizados os reagentes n-parafina, utilizada como fase oleosa da microemulsão; os surfactantes testados para microemulsão foram os tensoativos não iônicos, cedidos pela Oxiteno, (Ultranex 40 e Ultranex 60), além de também ter-se realizado testes de solubilidade com o Liomul RT; e a salmoura com 2% NaCl usada na fase aquosa da microemulsão. No processo de organofilização utilizou-se a argila bentonítica sódica da Brasgel com os seguintes responsáveis pela troca dos cátions interlamelares: Tween 80, Ultranex 40, Praepagen WB e Ultramina 150. A bentonita organofilizada foi produzida e utilizada como viscosificante e para aumentar o peso do fluido foi empregado a baritina.

Os equipamentos utilizados foram: balança analítica; centrífuga; agitador magnético; agitador Hamilton Beach; Estufa; Balança de lama; Viscosímetro Fann 35A; Kit Retorta óleo e água; Viscosímetro HPHT model 7500.

O procedimento experimental está apresentado no fluxograma abaixo (Figura 17).

Figura 17: Fluxograma do estudo.



4.2 CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES

Antes da construção do diagrama de fases fez-se necessário o teste de solubilidade a fim de encontrar pontos de solubilidade entre as fases aquosa e oleosa e o tensoativo. Para tanto foram testados, inicialmente, os tensoativos Ultranex 40, Ultranex 60 e Liomul RT cujo objetivo era determinar o tensoativo que admitisse uma maior fração da fase aquosa. Já que todos os tensoativos testados apresentam HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) menor que 10, o que caracteriza surfactantes mais hidrofóbicos.

Para a obtenção do diagrama de fases utilizou-se a metodologia da titulação da fração mássica que inicia-se com a fixação de dois componentes do diagrama, sendo eles bilaterais o que permite a titulação com o terceiro componente, não fixado, permitindo varrer toda a extensão do diagrama, delimitando as regiões de microemulsão segundo a classificação de Winsor. É sabido que nos três vértices do diagrama, encontram-se os componentes puros, salmoura (2% NaCl), tensoativo e n-parafina.

Em seguida, após a construção do diagrama ternário e suas regiões delimitadas foi escolhido um ponto dentro da região de microemulsão, no qual considerou-se o desejo de se trabalhar com uma fração oleosa superior a fração aquosa, todavia mantendo níveis baixos da n-parafina. Após a escolha do ponto as percentagens mássicas de cada constituinte são conhecidas, determinando a composição necessária para a preparação da base do fluido de perfuração estudado.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MICROEMULSÃO

Escolhida a composição da microemulsão, foram realizados testes para sua caracterização.

4.3.1 Diâmetro de partícula

A microemulsão foi submetida ao espalhamento dinâmico de luz (DLS-Dynamic Light Scattering) através do equipamento Zeta Plus para determinar o diâmetro de partícula médio presente no sistema, com o objetivo de verificar se o mesmo encontra-se na faixa de 10 - 300 nm, citada por (AUM, 2016 e Langevin, 1988 *apud* Damasceno, 2010), caracterizando dessa forma o sistema como uma microemulsão.

O equipamento incide um feixe de luz sobre a partícula da solução, ao atingir a partícula a luz propaga-se em todas as direções sem perda ou ganho de energia. O espalhamento dinâmico de luz detecta as flutuações da intensidade de espalhamento devido ao movimento Browniano das partículas em solução (SOUZA, 2013).

Para realização da análise, aproximadamente 2 mL da microemulsão foi adicionada em uma cubeta de vidro que, em seguida, foi colocada no equipamento. As medidas foram realizadas em 5 corridas, por um período de 30 segundos. A cada corrida era realizado as medidas seguido do cálculo da média dos diâmetros encontrados. O ensaio foi realizado no Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG II) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.3.2 Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimétrica derivada (DTG)

Nesta análise teve-se como objetivo principal verificar a estabilidade térmica da microemulsão na faixa de temperatura de 65 a 80°C correspondente as temperaturas encontradas na maioria dos poços de petróleo. A análise térmica (TG) permite conhecer as faixas de temperatura nas quais ocorrem as perdas de massa, ou seja, através de suas curvas é possível observar a mudança de massa de uma substância à medida que decorre um aquecimento a velocidade constante. No caso da curva de DTG é possível analisar picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra (SEGOVIA; DUTRA, 2009 *apud* BRASILEIRO, 2018).

Estas curvas termoanalíticas foram obtidas pelo Analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo, modelo TGA Q50, da TA Instruments, encontrado no Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba, com rampa de aquecimento de 15°C/min, atmosfera de nitrogênio e cadinho de platina. A temperatura máxima para a análise da microemulsão foi de 300°C.

4.3.3 Parâmetros reológicos da microemulsão

O estudo reológico da microemulsão teve como objetivo determinar: a viscosidade aparente (VA), a viscosidade plástica (VP), o limite de escoamento (LE) e as medidas de gel inicial (G_0) e gel final (G_F), para assim ser possível estudar o seu comportamento e encontrar qual classificação e modelo melhor se ajusta.

Foram efetuadas as medidas de viscosidade no viscosímetro Fann 35 A no qual o fluido a ser analisado foi colocado no espaço anular entre dois cilindros. O cilindro externo (rotor) é impulsionado a uma velocidade de rotação constante, já o cilindro interno (bob) fica preso a uma mola de torção que restringe o seu movimento bruto. Conectado a mola está um mostrador que mede o movimento do bob, ou seja, indica o deslocamento angular do mesmo.

O ensaio foi realizado utilizando velocidades de rotação de 300 e 600 rpm conforme Norma API 13B que, por sua vez, determina que a leitura da deflexão a 600 rpm (R_{600}) deve ocorrer dois minutos depois do ligamento do viscosímetro. Em seguida, deve-se alterar a velocidade de rotação para 300 rpm e esperar por 1 minuto para realizar a leitura da deflexão a 300 rpm (R_{300}).

Para os casos em que se utiliza o viscosímetro Fann, a leitura feita através do mostrador é determinada pela Equação 13, conforme Baker Hughes (2006) no seu manual de referência de fluidos de perfuração.

$$R = LE + VP \left(\frac{N}{300} \right) \quad (13)$$

Em que R é a leitura do mostrador, LE é o limite de elasticidade, VP é a viscosidade plástica e N é a velocidade de rotação. Baseado na norma, os valores de VP e LE são determinados a partir das leituras de deflexão em 300 rpm e 600 rpm, fornecendo as Equações 14 e 15.

$$R_{600} = LE + VP \left(\frac{600}{300} \right) = LE + 2VP \quad (14)$$

$$R_{300} = LE + VP \left(\frac{300}{300} \right) = LE + VP \quad (15)$$

Subtraindo a Equação 14 da Equação 15, encontra-se a expressão para o cálculo da viscosidade plástica (VP) apresentado pela Equação 16.

$$VP = R_{600} - R_{300} \quad (16)$$

Em que VP é expressa em cP (centipoise), R_{600} é o valor (em graus de deflexão) indicado pelo mostrador do viscosímetro a 600 rpm e R_{300} a leitura, em 300 rpm também expressa em graus de deflexão.

O cálculo do limite de elasticidade (LE) é dado pela reorganização da Equação 16. A Equação 17 o fornece com um termo constante de 0,48 que corresponde à conversão de 100lb/ft² para Pascal (Pa).

$$LE = 0,48 * (R_{300} - VP) \quad (17)$$

Já o cálculo da viscosidade aparente (VA) é dado pela Equação 18 e a mesma é expressa em centipoises, cP o que equivale a milipascal segundo (mPa.s).

$$VA = \frac{R_{600}}{2} \quad (18)$$

Os testes de resistência gel têm como objetivo analisar a capacidade que o fluido tem de reter os detritos quando são necessárias as pausas na perfuração. Para a força gel inicial, dada em lbf/100ft², que mede a resistência para colocar o fluido em fluxo, o tempo de repouso é de 10 segundos até iniciar o cisalhamento. Nesse caso, o fluido é submetido a uma velocidade de 600 rpm durante 1 minuto, depois é mantido em repouso por 10 segundos e, em seguida, adiciona-se uma velocidade de 3 rpm, realizando a leitura da máxima deflexão mostrada no indicador. Em contrapartida, a força gel final (lbf/100ft²), que mede a resistência do fluido reiniciar o fluxo, tem tempo de repouso de 10 minutos, até iniciar o cisalhamento, também em uma velocidade de 3 rpm registrando a maior deflexão mostrada no indicador (NORMA API 13B e SHIROMA, 2012).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA BENTONÍTICA

A argila bentonítica estudada neste projeto foi cedida pelo Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (Lapama) da Universidade Federal da Paraíba. Essas esmectitas foram caracterizadas antes da organofilização pelos seguintes métodos: análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (ATD). E após a organofilização pelos métodos de difração de raios X, inchamento de Foster, TG e ATD.

4.4.1 Modificação superficial da argila bentonítica

A metodologia utilizada para a organofilização da bentonita foi proposta por Ferreira (2009) cujo objetivo é aumentar a distância interlamelar. Foram preparadas dispersões contendo 500 mL de água destilada e 4,16% de bentonita sódica. A argila foi adicionada lentamente, sob agitação constante no agitador Hamilton Beach de 10000 rpm e em seguida manteve-se a agitação por 20 minutos. Uma solução de tensoativo, previamente preparada, foi adicionada junto a bentonita em concentrações de 20 e 30%, e mantidas em agitação por mais 20 minutos. Os tensoativos estudados nesse processo são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Os tipos e a natureza dos tensoativos utilizados na organofilização.

Tensoativo	Tipo	Natureza
Tween 80	Não-iônico	Ácido oleico
Ultranex 40	Não-iônico	Nonilfenol etoxilado
Praepagen WB	Catiônico	Sal quaternário de amônio
Ultamina 150	Não-iônico	Amina graxa etoxiladas

Para os tensoativos não-iônicos foi necessário adicionar algumas gotas de HCl 2M até atingir pH igual a 7, garantindo, dessa forma uma maior facilidade na filtração. O material obtido foi lavado para retirada do surfactante em excesso e filtrado por um funil de Buchner com kitassato acoplado a uma bomba de vácuo (Figura 18). Os aglomerados obtidos na filtração foram secos em estufa a 60°C por um período de 48h. Em seguida, com o auxílio de um almofariz, os aglomerados foram macerados até a obtenção de partículas muito finas. Para garantir a homogeneidade granulométrica das partículas, estas foram submetidas ao peneiramento em peneiras ABNT nº200 (0,074 mm) e assim posteriormente caracterizadas.

Figura 18: Esquema para a filtração da argila após processo de organofilização.



4.4.2 Análise granulométrica por difração à laser

Esta análise opera com o método de Espalhamento de Luz Laser de Baixo Ângulo - LALLS (Low Angle Laser Light Scattering) que consiste em passar um laser pela amostra das partículas e obter os dados da intensidade de luz em diferentes ângulos de distribuição. Dessa forma, a distribuição do tamanho das partículas é obtida através da comparação das diferentes intensidades de luz nos diferentes ângulos (BRASILEIRO, 2018). Essa diferença de dimensões das partículas é o que permite a classificação da amostra, desde as frações grosseiras (calhaus e cascalho), frações intermediárias (areia) e frações finas (siltes e argila) (SANTANA, 2017), conforme determinado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) através da Norma Brasileira (NBR 7181/84b) e apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação das frações de solo em relação ao diâmetro de partículas.

Descrição	Diâmetro das Partículas (mm)
Argila	<0,002
Silte	0,002 a 0,06
Areia Fina	0,06 a 0,2
Areia Média	0,2 a 0,6
Areia Grossa	0,6 a 2,0
Pedregulho	2,0 a 60

Fonte: ABNT NBR 7181 (1984)

Como metodologia do ensaio, realiza-se inicialmente o peneiramento da argila em peneira ABNT n° 200 (0,074mm) que em seguida é dispersa em água destilada, já na cuba do equipamento CILAS 1090LD. A dispersão é mantida sob agitação mecânica e bombeamento peristálticos contínuo em modo úmido até atingir 15% de obscuração, no qual o dispersor ultrassônico de 30 W permanece ligado. Após a dispersão, o dispersor é desligado e a coleta de dados é feita durante 1 minuto ainda sob agitação mecânica e bombeamento peristáltico contínuo.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal da Paraíba.

4.4.3 Fluorescência de raios X

A Espectrometria de fluorescência de raios X permite determinar qualitativamente e quantitativamente a composição química da esmectita possibilitando, desta forma, a classificação do argilomineral. Essa técnica identifica os elementos presentes, na forma de óxidos, através da exposição do mesmo a um feixe de radiação gama ou radiação X de alta energia que, por sua vez, provoca a excitação dos átomos e a consequente detecção da radiação fluorescente resultante de cada um dos elementos químicos presentes na amostra (DANTAS, 2013 e FERREIRA, 2009).

A amostra de argila foi passada em peneira ABNT n° 200 (0,074 mm) e em seguida, prensada para formação das pastilhas e secas em estufa, por 24h, para posterior análise. O ensaio foi realizado no equipamento FRX-1800 da Shimadzu, pelo método quali-quant, com tensão de 40kV e 95mA e a geração de raios X foi feita por um tubo com alvo de Rh. O experimento foi realizado no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba.

4.4.4 Difração de raio X (DRX)

Com o objetivo de determinar o aumento do espaçamento basal, após o processo de organofilização, foram feitas análises de DRX na bentonita sódica "in natura" e nas organofilizadas, para cada um dos tensoativos apresentados na Tabela 1. O equipamento utilizado foi o XRD 6000 da Shimadzu que opera através da análise do cristal que, por sua vez, é feita quando um feixe de radiação difrata em um cristal de estrutura desconhecida e a medida dos ângulos da difração dos raios fornece a distância dos planos no cristal, obedecendo a lei de Bragg (MORAIS et al., 2017).

A lei de Bragg é representada pela Equação 19, a qual permite calcular a distância interplanar (d), através do ângulo de difração (θ), do número inteiro (n) e do comprimento de onda dos raios X incidentes (λ) das argilas "in natura" e organofílicas.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (19)$$

A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu, a uma corrente de 30mA e tensão de 40kV. Esse processo foi feito usando uma velocidade do goniômetro de 0,5°/min e um passo de 0,02°. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba e no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

4.4.5 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG)

As análises termogravimétricas TG e DTG, assim como para a microemulsão, também são úteis para determinar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massa da argila bentonítica, sendo assim, foram realizadas análises na argila organofilizada pelo tensoativo que provocou a maior distância interlamelar e teve a maior compatibilidade com o meio dispersante utilizado nesse projeto, conseqüentemente o escolhido para tratar a bentonita sódica. As curvas termogravimétricas foram obtidas por meio do Analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo, modelo TGA Q50, da TA Instruments, com rampa de aquecimento de 15°C/min, atmosfera de nitrogênio e cadinho de platina. A temperatura máxima para os casos estudados foi de 800°C. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba.

4.4.6 Inchamento de Foster

As medidas de inchamento de Foster foram realizadas nos seguintes meios dispersantes: n-parafina e microemulsão (com fase oleosa de n-parafina). Este teste permite avaliar a compatibilidade dos agentes dispersantes com as argilas organofilizadas obtidas com os diversos tensoativos. Seguindo a metodologia proposta por Foster (1953) *apud* Ferreira (2009), em uma proveta de 100 mL é adicionado 1g da argila organofílica em 50 mL dos

dispersantes estudados. O sistema foi deixado em repouso por 24 h e então efetuada a leitura do inchamento sem agitação. Após a leitura sem agitação o sistema é agitado mecanicamente e deixado em repouso também por 24 h, por fim é efetuada a leitura com agitação. O inchamento pode ser considerado: não inchamento, baixo, médio e alto inchamento. Os valores para identificar esses níveis estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 3: Valores para identificação do inchamento de Foster.

Tipo de Inchamento	Valores (mL/g)
Não inchamento	Igual ou inferior a 2
Baixo	Acima de 2 a 5
Médio	Acima de 5 a 8
Alto	Acima de 8

Fonte: Adaptado de PEREIRA et al. 2007 *apud* DANTAS, 2013.

4.5 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO

4.5.1 Preparação do fluido

Pelo diagrama de fases foi possível escolher o ponto, dentro da região de microemulsão, que mais se aproxima da composição desejada, ou seja, com a máxima fração de fase aquosa (salmoura a 2% de NaCl), contudo sem perder a característica de um fluido sintético devido a maior fração orgânica (n-parafina).

A bentonita, já organofilizada, foi adicionada a microemulsão sob agitação, durante cinco minutos. A fim de adicionar o adensante (baritina), fez-se necessário, previamente, determinar a densidade do fluido para então, por um balanço de massa, determinar a quantidade de baritina que deve ser acrescentada. Logo após a adição da baritina o fluido foi deixado durante 10 minutos no agitador Hamilton Beach numa rotação de 17.000 rpm. Essa ativação da microemulsão foi o que permitiu a obtenção do fluido de perfuração microemulsionado.

4.5.2 Densidade do fluido

A balança de lama é o instrumento comumente utilizado para a determinação da densidade de fluidos de perfuração e tem precisão de 0,01g/mL ou 0,1lb/gal. Tal equipamento é composto por um copo ligado a uma viga e o equilíbrio se dá por um contrapeso fixo na extremidade da viga. No braço da balança existe uma escala graduada e preso a ele um contrapeso de deslizamento que permite a obtenção do equilíbrio e a determinação exata da massa específica, como pode ser observado na Figura 19.

Figura 19: Balança de lama.



4.5.3 Adição da Baritina

Conhecida a densidade do fluido foi possível determinar através da Equação 20 a quantidade de baritina necessária para elevar a densidade do fluido.

$$\rho V + \rho_B V_B = \rho_D V_D \quad (20)$$

Em que ρ é a massa específica do fluido obtido, V é o volume do fluido obtido, ρ_D é massa específica desejada do fluido, V_D é o volume final do fluido ($V_B + V$), ρ_B é a massa específica da baritina e V_B é o volume necessário de baritina. O balanço de massa fornece o volume de baritina, calculando-se a massa pela Equação 21.

$$m_B = \rho_B V_B \quad (21)$$

Por fim, a massa de baritina calculada foi adicionada ao fluido no misturador, continuando com a agitação para total mistura do sistema.

4.5.4 pH

O pH do fluido foi medido através de um aparelho pHmetro (Figura 20). Esse equipamento é constituído de um eletrodo de vidro eletrônico o qual é submerso na amostra e mede o seu potencial hidrogeniônico que, por sua vez, indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade da amostra em questão.

Figura 20: pHmetro utilizado.



4.5.5 Reologia do fluido de perfuração

O estudo reológico do fluido de perfuração de base microemulsionada teve como objetivo determinar: a viscosidade plástica (VP), o limite de escoamento (LE) e a viscosidade aparente (VA), conforme apresenta as Equações 16, 17 e 18, para assim ser possível estudar o comportamento da lama e encontrar qual classificação e modelo ajusta melhor.

Foram efetuadas as medidas de viscosidade no viscosímetro Fann 35 A, em temperatura e pressão ambiente e pelo viscosímetro HPHT model 7500 da Chandler Engineering (Figura 22) que permite a simulação das condições (pressão e temperatura) reais do poço. As pressões e temperaturas escolhidas para essa simulação estão apresentadas na Tabela 3 e são referentes a um poço de 3660 m de profundidade, conforme API 10B (1997). As análises em altas pressões e altas temperaturas foram realizadas no Laboratório de Cimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Tabela 4: Pressões e temperaturas escolhidas para simular o comportamento do fluido desenvolvido nesse projeto.

PONTOS	TEMPERATURA		PRESSÃO	
	(°C)	(°F)	Psi	KPa
1	27	80	700	4800
2	40	104	1900	13100
3	61	142	3800	26200
4	80	176	5500	37900
5	101	214	7500	51700

Fonte: API 10B (1997).

4.5.6 Medição dos valores de tensão e deformação

A partir do estudo da reologia é possível determinar o tipo de fluido e em quais modelos matemáticos ele melhor se ajusta. Para isso, é necessário construir o gráfico que apresente o comportamento da tensão de cisalhamento (τ) em relação à taxa de deformação (γ) do cilindro interno do viscosímetro, esse gráfico é chamado de curva de consistência ou modelo de fluxo. No entanto, os equipamentos fornecem apenas a leitura da deflexão e da velocidade de rotação, sendo necessário aplicar a Equação 22 para calcular as tensões de cisalhamento, em Pa, e a Equação 23 para encontrar as taxas de cisalhamento, em s^{-1} (SHIROMA, 2012).

$$\tau = 0,51. R \quad (22)$$

$$\gamma = 1,703. N \quad (23)$$

Em que, R são as leituras das deflexões indicadas pelo viscosímetro e N é a velocidade de rotação, em rpm, do cilindro externo.

Baseado na Norma API 13B, a metodologia para esse tipo de análise se dá da seguinte forma: o fluido depois de agitado no agitador mecânico Hamilton Beach será conduzido ao Viscosímetro Fann 35A e ao Viscosímetro HPHT model 7500 (Figura 21) submetido a uma velocidade de 600 rpm. Após dois minutos, efetua-se a leitura de deflexão (R_{600}). Em seguida altera-se a velocidade para 300 rpm e depois de 1 minuto ler-se-á (R_{300}) e assim sucessivamente para as velocidades de 200, 100, 6 e 3 rpm.

Figura 21: Viscosímetro HPHT model 7500



4.5.7 Ensaio de retorta para as concentrações de óleo, água e sólidos

Este ensaio mede a quantidade de água, óleo e sólidos que são liberados de uma amostra de fluido de perfuração não aquoso. O conhecimento dessas concentrações permite o controle sobre o fluido, como suas propriedades e o seu teor de sólidos. Nesse ensaio, um volume conhecido do fluido em estudo é aquecido, até 500°C, no equipamento de retorta a fim de vaporizar os seus componentes líquidos, tais vapores são condensados e depositados em uma proveta graduada.

4.6 AVALIAÇÕES TOXICOLÓGICAS

4.6.1 Teste ecotoxicológico

Os ensaios ecotoxicológicos foram realizados com o micro crustáceo *Artemia salina* (Figura 22) que foi utilizado como indicador de toxicidade. Os cistos (Figura 23) de tal

organismo foram obtidos em uma loja local. O cultivo foi feito em água do mar e ambiente iluminado, usou-se um período de incubação de 2 dias.

Seguindo a metodologia proposta por Rufino et al. (2014) e Silva et al. (2014), após os ovos eclodirem, era-se contado dez unidades de larvas e essas direcionadas a tubos de ensaio, contendo 5 mL de água do mar e mais 5 mL da solução tóxica nas concentrações de 50, 110, 180, 290, 300 e 500 mg/L. O teste foi realizado em triplicata e a toxicidade limite foi definida como a menor concentração que matou todos os organismos-teste em um período de 24 horas.

Figura 22: *Artemia Salina* adulta.



Fonte: Warren Photographic² (2018).

Figura 23: Cistos de *Artemia Salina*.



² Disponível em: < <https://www.warrenphotographic.co.uk/fnd/1/artemia-salina>>. Acessado em 19 de fev. 2018.

4.6.2 Teste fitotóxicológico

A fitotoxicidade do fluido proposto foi avaliada no teste por germinação e alongamento radicular da semente de maxixe (*Cucumis anguria*).

Inicialmente foram preparadas soluções do fluido com água destilada nas concentrações de 100, 300 e 500 mg/L. Os ensaios foram realizados em placas de Petri esterilizadas contendo papel filtro.

Conforme metodologia proposta por Rufino et al. (2014) e Silva et al. (2014) dez unidades da semente foram colocadas na placa Petri e banhadas com 10 mL das soluções tóxicas, anteriormente preparadas e um controle banhado com 10 mL de água destilada. Em seguida as amostras foram incubadas, no escuro, por 5 dias e após esse tempo foram analisadas a germinação relativa das sementes (GS), o comprimento relativo da raiz (CR), superior ou igual a 5 mm, e a taxa de germinação (GI), que foram determinadas como mostra as Equações 24, 25 e 26, respectivamente.

$$GS(\%) = \frac{n^{\circ} \text{ de sementes germinadas no extrat}}{n^{\circ} \text{ de sementes germiadas no controle}} \times 100 \quad (24)$$

$$CR(\%) = \frac{\text{Comprimento real da raiz no extrato}}{\text{Comprimento real da raiz no controle}} \times 100 \quad (25)$$

$$GI(\%) = \frac{(\% \text{ de GS}) \times (\% \text{ de GR})}{100} \quad (26)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTE DE SOLUBILIDADE

Através de testes de solubilidade foi possível escolher, dentre os tensoativos testados, o que apresentou maior solubilidade com a fase aquosa. O Ultranex NP 40 apresentou a maior solubilidade na fase aquosa, sendo assim o escolhido para compor a microemulsão. Ele é um tensoativo não iônico, obtido através da reação de nonilfenol com óxido de eteno. O seu balanço hidrófilo-lipófilo (HLB) é de 8,9 caracterizando uma molécula mais hidrofóbica³.

Além da vantagem do Ultranex NP 40 conseguir solubilizar a fase oleosa e a aquosa, ele também apresenta, por pertencer à classe dos tensoativos não iônicos, uma biodegradabilidade maior que 80% (ROMANELLI, 2004). Tal fator mostra o potencial desse surfactante como componente de uma microemulsão que será desenvolvida a fim de diminuir a toxicidade e aumentar a biodegradabilidade do fluido base sintética de n-parafina.

5.2 DIAGRAMA DE FASES

Selecionado o tensoativo, o diagrama ternário composto por Ultranex NP 40, n-parafina e salmora a 2% de NaCl, foi construído conforme ilustra a Figura 24.

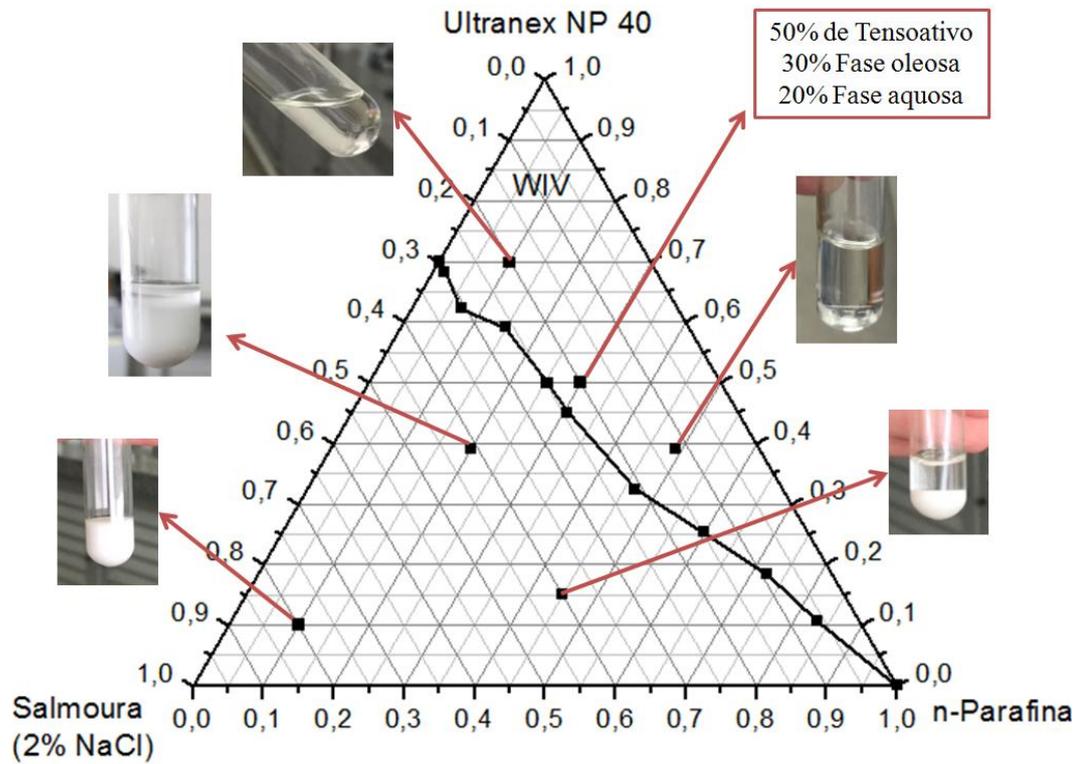
A região WIV, observada na Figura 24, representa de acordo com a classificação de Winsor a região de microemulsão, tal figura ainda apresenta dois pontos de frações mássicas distintas que foram escolhidos para exemplificar esta região monofásica. As imagens na outra região do diagrama exemplificam que os pontos ali presentes não mais se enquadram na classificação de WIV, podendo apresentar duas ou três fases.

O diagrama encontrado apresenta região de WIV com maiores valores para a fração da fase aquosa, quando comparado ao diagrama obtido por Cunha Filho (2015). A escolha do ponto combinou com o objetivo de se trabalhar com uma fração de óleo superior a fração aquosa, no entanto, mantendo a baixa quantidade do primeiro, para garantir uma menor toxicidade e maior biodegradabilidade do fluido. Sendo assim, o ponto da região de microemulsão escolhido, para realização da caracterização da microemulsão e posterior

³ Disponível em: < http://flybit.com.br/trabalhos/produquim/ultranex_np.pdf>. Acessado em 24 de fev.2017.

utilização, como base do fluido desenvolvido, foi de 20% de fase aquosa, 30% de fase orgânica e 50% de tensoativo.

Figura 24: Diagrama referente ao sistema: Ultranex NP 40, n-parafina e salmoura (2% NaCl).



5.3 CARACTERIZAÇÃO DA MICROEMULSÃO

5.3.1 Diâmetro de partícula

As cinco corridas realizadas pelo equipamento ZetaPlus geraram cinco diferentes diâmetros de partícula, como apresenta a Tabela 4.

Tabela 5: Diâmetro de partícula efetivo para cada varredura no equipamento ZetaPlus.

Corridas	Diâmetro Efetivo (nm)
1	139
2	129
3	125
4	115
5	131

A partir de uma média aritmética foi possível chegar ao diâmetro médio da microemulsão que foi 128 nm. Essa análise apresentou um diâmetro de partícula que confirma segundo Langevin (1988) *apud* Damasceno (2010) e Aum (2016) a existência de uma microemulsão, uma vez que, esses sistemas devem apresentar tamanho de gotícula entre 10 - 300 nm.

5.3.2 Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A curva da TG e da DTG da microemulsão está representada na Figura 25. Pode-se visualizar por essa figura que a curva da TG se comporta de forma decrescente e contínua até a temperatura de aproximadamente 115°C, causando uma perda de massa de 26,35%. Esse primeiro evento está representado pela DTG e a temperatura máxima da decomposição do evento I é 74,20°C. Entre a temperatura de 115°C até 150°C observa-se, tanto pela TG como, mais claramente, pela DTG, a máxima perda de massa, chegando a temperatura de 150°C com apenas 50% de sua massa inicial. Para o evento II a temperatura máxima de decomposição encontrada é de 133,36°C.

Contudo, a região térmica de interesse é aquela encontrada comumente em poços de petróleo onde as temperaturas variam de 65 a 80°C. Para essas condições a microemulsão apresenta uma perda de massa, entre 9,7% a 15,99%. A principal perda de massa nessa faixa de temperatura é a decomposição da água (fase aquosa), entretanto, sabe-se que este fenômeno, para o sistema em estudo, não afeta a estabilidade da microemulsão (observe-se a Figura 26).

Figura 25: Curva da TG/DTG da microemulsão.

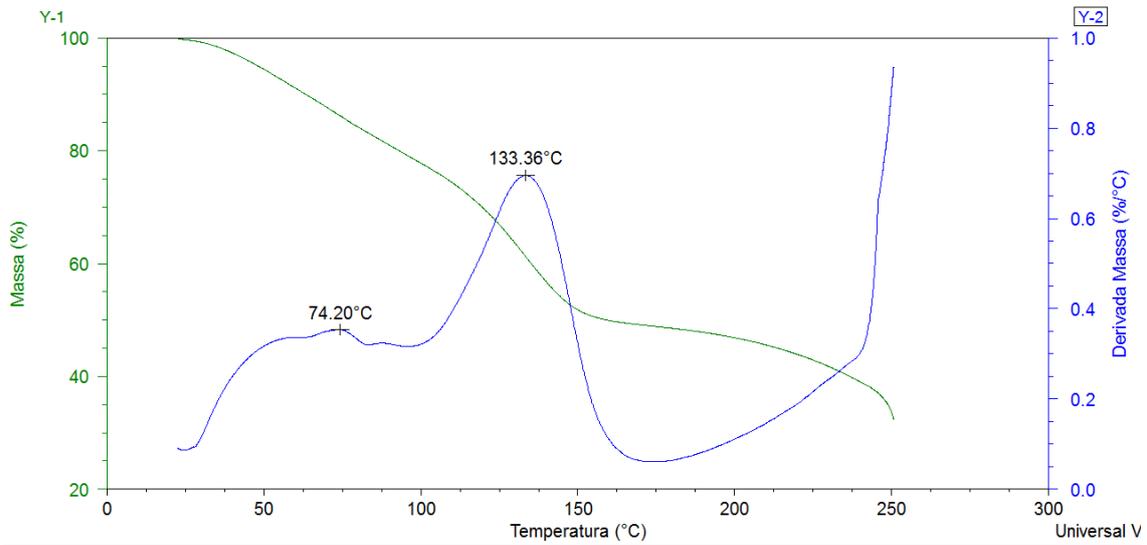
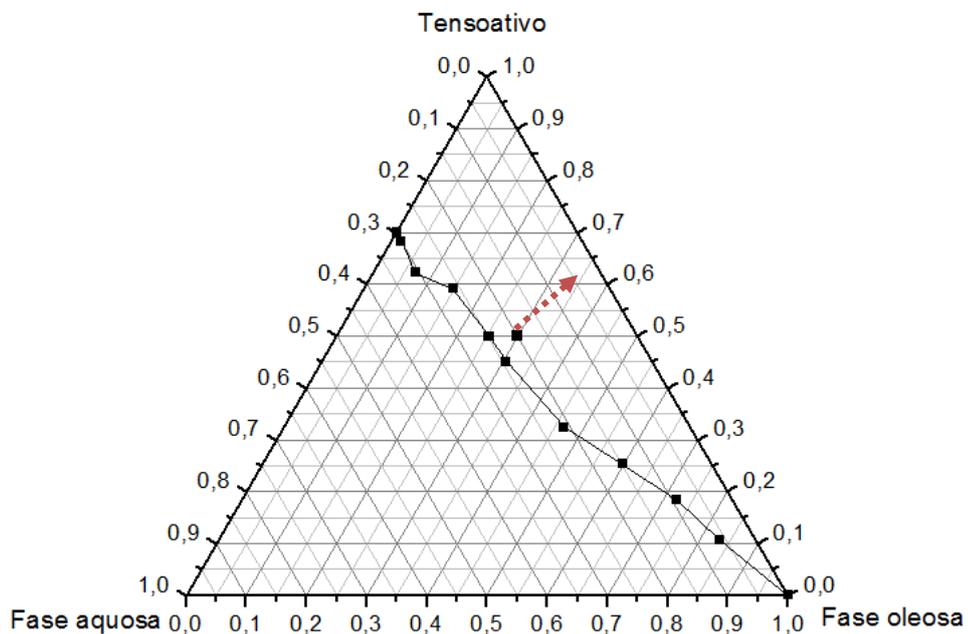


Figura 26: Diagrama ternário da microemulsão de n-parafina.



A Figura 26 reforça a afirmação anterior, visto que, na medida em que a microemulsão perde fase aquosa e, conseqüentemente, o ponto em destaque se afasta da fronteira WIV o mesmo ainda permanece na região de microemulsão, conservando as suas propriedades o que caracteriza a estabilidade do sistema estudado.

5.3.3 Reologia

De acordo com a norma API 13B para o viscosímetro Fann, determinou-se a viscosidade plástica (VP), em cP, o limite de escoamento (LE), em Pa, e a viscosidade aparente (VA), em cP, conforme as Equações 16, 17 e 18, respectivamente. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 6, juntamente com parâmetros de força gel inicial e final. Esses valores serão necessários para uma posterior comparação, com os resultados teóricos.

A curva de consistência (Figura 27) foi obtida a partir das leituras de deflexões, θ , onde pôde-se calcular as tensões de cisalhamento, τ (N/m²), e com suas respectivas velocidades de rotação, N (rpm), calculou-se a taxa de cisalhamento, γ (s⁻¹), como expressam as Equações 22 e 23, respectivamente.

Tabela 6: Propriedades da amostra de microemulsão.

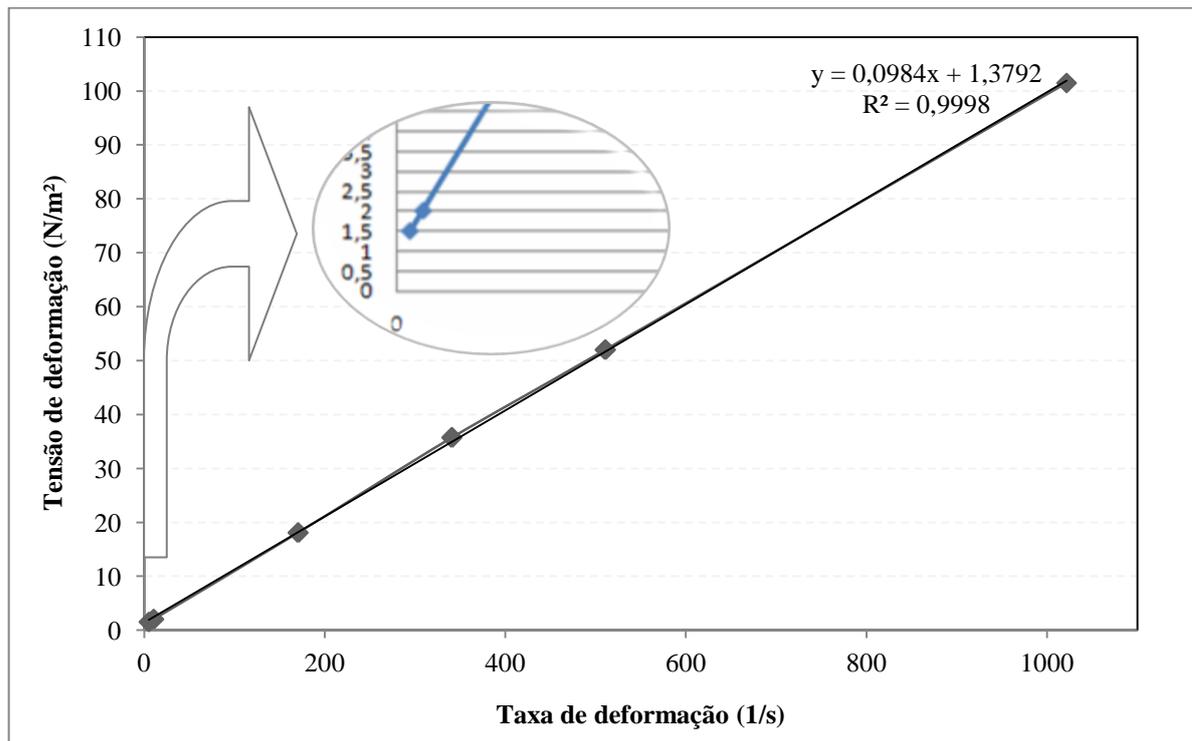
	Viscosidade Plástica (cP)	Limite de escoamento (Pa)	Viscosidade Aparente (cP)	Gel inicial (lbf/100ft ²)	Gel final (lbf/100ft ²)
Microemulsão	97	2,4	99,5	4	6

Observando a Figura 27 percebe-se a existência de uma tensão de corte inicial e uma linearidade na curva de fluxo, indicando um comportamento de um fluido não Newtoniano Plástico de Bingham (Equação 5). Esta classificação foi comprovada através da aplicação do modelo de Herschel-Bulkley (Equação 10) aos dados experimentais de τ (N/m²) e γ (s⁻¹), quando foi encontrado o valor de $n = 1,012$. A aproximação do índice de fluxo (n) ao valor de 1 e uma tensão de corte inicial $\tau_0=1,3$ N/m² (Figura 26), indicam a existência de um fluido Plástico de Bingham.

Ainda utilizando o modelo de Herschel-Bulkley foi possível verificar a aproximação do índice de consistência $K = 0,076$ N s /m² ao valor da viscosidade plástica do modelo de Bingham, $VP= 0,0984$ N s/m² (Figura 27). Observando que esta comparação é possível quando o índice de fluxo tende a 1, ou seja, quando o modelo de Herschel-Bulkley aproxima-se do Plástico de Bingham.

Além dessas comparações também foi verificada pela semelhança do valor da viscosidade plástica calculada pela norma API 13B (Tabela 6), $VP= 97 \text{ cP}$ ($0,097 \text{ N s/m}^2$) com o valor obtido pelo ajuste dos dados experimentais, τ (N/m^2) e γ (s^{-1}), $VP= 0,0984$ (N s/m^2) a classificação do sistema microemulsionado como Plástico de Bingham.

Figura 27: Curva de consistência obtida para a Microemulsão, com zoom na região da tensão de corte inicial.

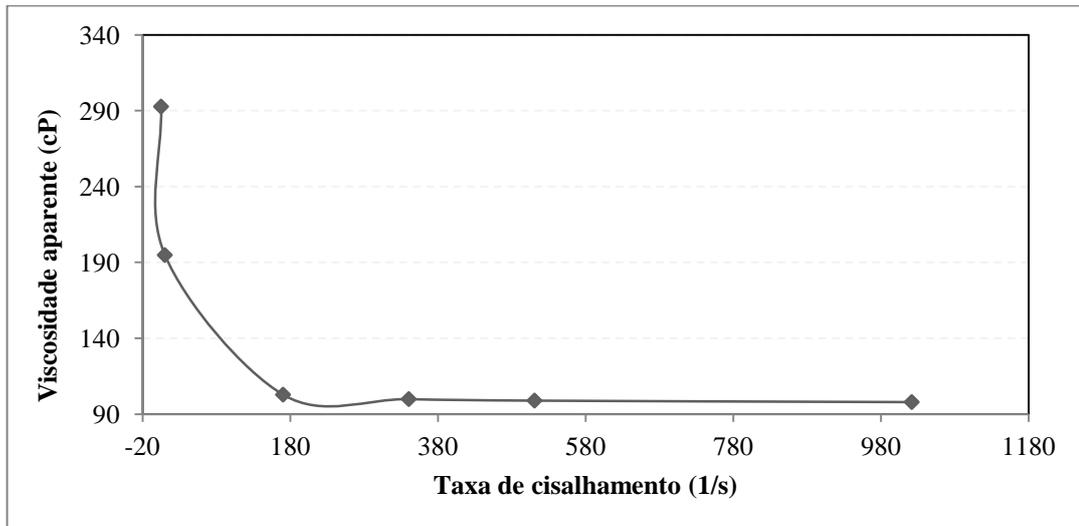


A Equação 27 representa o modelo de Bingham proposto para o sistema microemulsionado.

$$\tau = 0,0984\gamma + 1,3792 \quad (27)$$

A partir da combinação das equações 4 e 27 calculou-se os valores da viscosidade aparente (Figura 28).

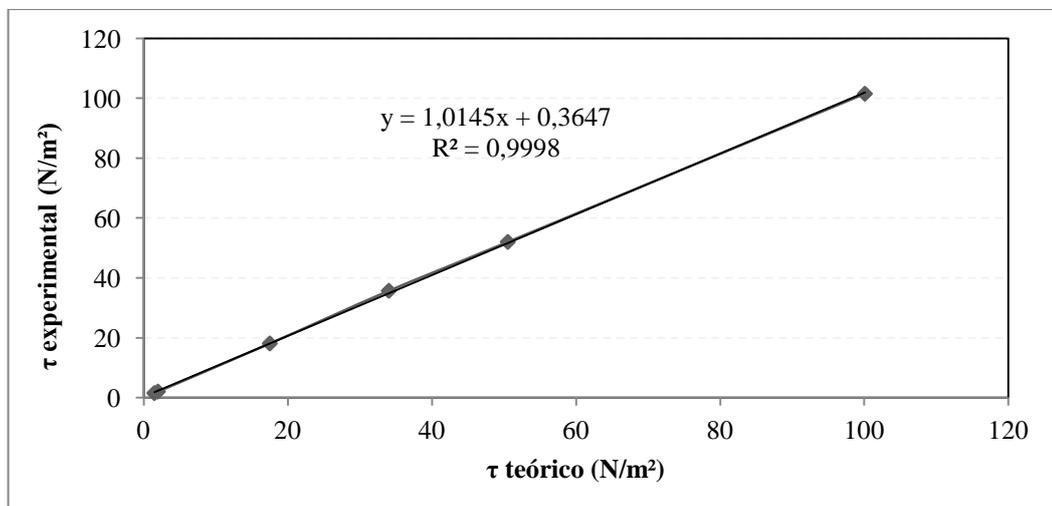
Figura 28: Curva de viscosidade para o modelo de Bingham.



Na Figura 28 o comportamento da viscosidade é semelhante aos de fluidos plásticos, a qual diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Isso acontece, pois estes tipos de suspensões possuem materiais que em repouso mantêm uma ordem irregular, causando uma alta resistência interna contra o fluxo. Já com o aumento da taxa de cisalhamento, as partículas dispersas, se alinham na direção do fluxo, facilitando o seu deslizamento e consequentemente reduzindo a viscosidade (MACHADO, 2002).

A Figura 29 representa a comparação dos dados de tensões de cisalhamento experimentais com os obtidos pelo modelo de Bingham proposto (Equação 27).

Figura 29: Comparação da tensão de cisalhamento experimental versus a tensão de cisalhamento encontrada pelo modelo de Bingham.



Como apresentado por esta figura observa-se que o modelo proposto para o sistema microemulsionado é satisfatório, sendo comprovado pela análise estatística aplicada pela ferramenta ANOVA com 95% de confiança, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7: Análise estatística através da ANOVA para o sistema microemulsionado proposto.

Modelos	R ²	Erro padrão	Valor-p	Limites (inf. e sup.)
Bingham	0,9999	0,5682	4,35E ⁻¹¹	Significativos

Analisando a Tabela 7, percebe-se que todos os modelos apresentaram significância nos limites inferiores e superiores e nos valores-p, já que esses foram inferiores ao nível de significância, $\alpha(0,05)$.

Finalmente é importante destacar que a microemulsão estudada seja um fluido não newtoniano, pois ela será a base do fluido de perfuração proposto neste trabalho e com tal, necessita apresentar comportamento não proporcional entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, ou seja, de um fluido não newtoniano também (BRASILEIRO,2018).

5.4 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA BENTONÍTICA

5.4.1 Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG)

Na Figura 30 e na Tabela 8 estão apresentados os resultados da análise granulométrica por difração a laser da argila Brasgel.

Figura 30: Resultado da distribuição do tamanho de partículas da argila.

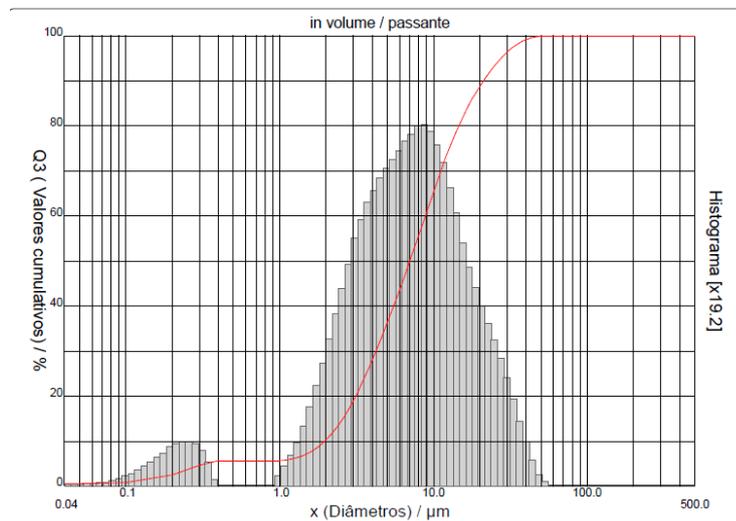


Tabela 8: Diâmetro de partículas das argilas.

Amostra	Diâmetro da partícula a 10% (μm)	Diâmetro da partícula a 50% (μm)	Diâmetro da partícula a 90% (μm)	Diâmetro médio das partículas (μm)
Brasgel	1,96	7,03	21,17	9,55

Ao analisar a Figura 29, pelo histograma, observa-se a existência de uma distribuição de partícula bimodal as quais apresentam uma maior concentração de partículas entre 0,2 e 0,3 μm e entre 8 e 10 μm . Ainda na Figura 30, em relação ao volume acumulado, percebe-se que cerca de 10% da amostra apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm que corresponde a fração argila e para 50% e 90% da amostra, o diâmetro médio equivalente se encontra entre 7 a 21,17 μm que corresponde a fração silte, como mostrado pela Tabela 2. Em concordância com a Figura 31 está a Tabela 8 que também apresenta esses resultados para diâmetro de partícula a 10%, 50% e 90%. O equipamento CILAS 1090LD também mostrou que o valor do diâmetro médio das partículas é de 9,55 μm (Tabela 8). Pode-se justificar o alto valor do diâmetro médio, em relação ao previsto para argilas, devido a formação de aglomerados ou agregados que podem ser entendidos como partículas individuais.

Santana (2017) em seu estudo de análise granulométrica, observou que o caulim (material predominantemente argiloso) se encontrava dentro de classificações de argila, silte e areia (conforme Tabela 2), percebeu-se desta forma, a não eficiência da etapa de dispersão, principalmente para partículas de dispersão coloidais (0,001 μm a 1 μm) que apresentam uma maior área superficial e, conseqüentemente forte forças atrativas de origem eletrostática que as mantém unidas.

Em 2009, Ferreira também analisou a granulometria a laser da argila Brasgel e encontrou um valor de diâmetro médio de partículas de 6,06 μm , esse que pode ser considerado próximo ao observado neste trabalho.

5.4.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 9 mostra a composição química da argila Brasgel peneirada em #200 (0,074 mm) e obtida por FRX.

Tabela 9: Composição química da argila Brasgel.

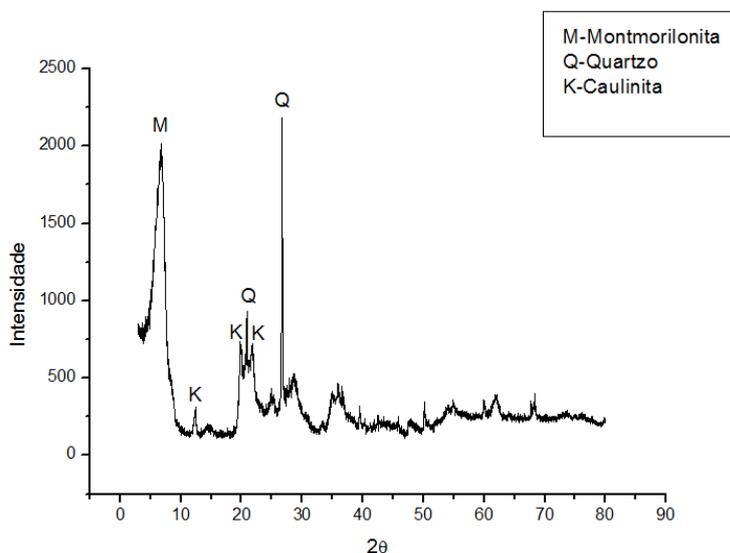
Óxidos	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	Outros óxidos (%)
Brasgel	65,50	16,70	11,17	2,38	2,07	1,32	0,45	0,41

Ao analisar os resultados da tabela de composição química da Brasgel, foi identificado que os teores de SiO₂ e Al₂O₃ apresentam valores típicos de um argila bentonítica. Já o teor de Na₂O evidencia a presença de sódio, característica da argila bentonítica sódica e a presença de CaO, mesmo em pouca quantidade, evidencia a origem geológica policatiônica da argila (PAIVA, 2007). A presença de MgO, Na₂O e CaO não garante que os mesmos estejam na forma de cátions trocáveis, essa avaliação por FRX ,é incerta, pois não é possível afirmar que os cátions presentes nos resultados estão nas posições de troca (SANTOS, 1989).

5.4.3 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 31 está apresentado o resultado da difração de raios X da argila utilizada no processo de organofilização. Pelo difratograma observa-se que a amostra de bentonita sódica apresenta um pico em 6,77° 2θ, característico das montmorilonitas, confirmando a natureza da mesma. Além desse pico, outros são verificados como os em 12,37°, 19,9°, 20,9°, 21,74° e 26,7° 2θ, que por sua vez, representam a presença de quartzo e caulinita, identificados na Figura 31. Estas angulações estão em concordância com o encontrado por Santos et al. (2002) para o mesmo argilomineral.

Figura 31: Difração de raio X da argila cálcica in natura.



Pelas Figuras 32 e 33 é possível observar a mudança no ângulo de difração da argila organofílica com a mudança de tensoativos (nas concentrações de 20% e 30%, respectivamente) em relação ao difratograma da argila in natura e, por consequência, ocorre alteração na distância interlamelar. A qual foi calculada pela Lei de Bragg (Equação 19) como apresentado pela Tabela 10.

Figura 32: Comparação da difração de raio X da argila in natura com as organofilizadas pelos tensoativos: Ultranex NP40, Tween 80, Praepagen e Ultramina 150, a 20%

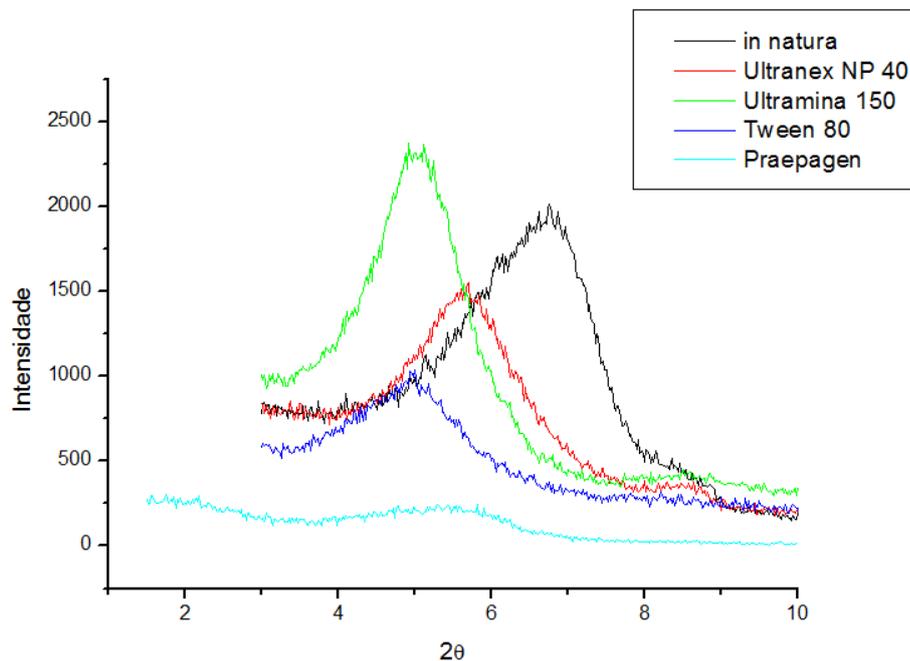


Figura 33: Comparação da difração de raio X da argila in natura com as organofilizadas pelos tensoativos: Ultranex NP40, Tween 80, Praepagen e Ultramina 150, a 30%

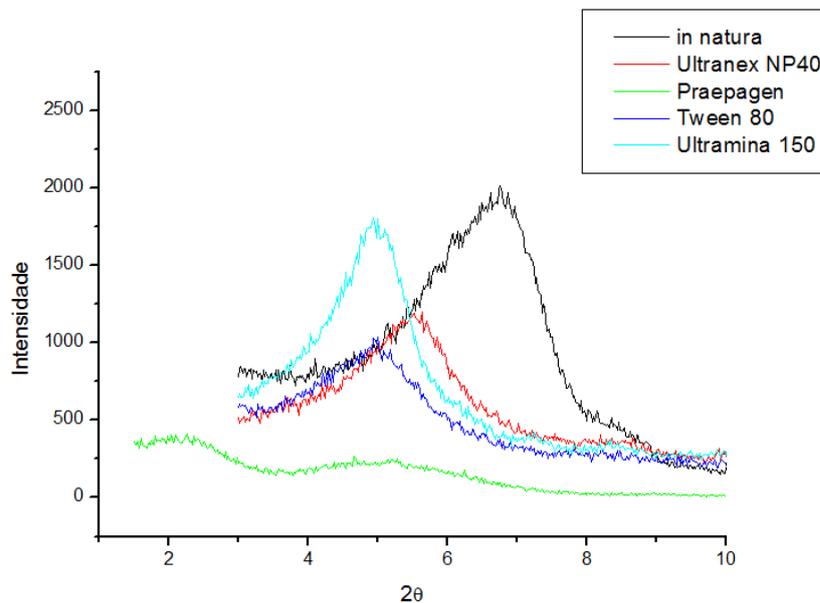


Tabela 10: Resultados da DRX para os tensoativos estudados, em uma concentração de 30%.

TENSOATIVO	30%		20%	
	2 θ	DISTÂNCIA INTERPLANAR (Å)	2 θ	DISTÂNCIA INTERPLANAR (Å)
In natura	6,79	14,46	6,79	14,46
Ultranex NP 40	5,58	17,60	5,72	17,16
Tween 80	4,95	19,83	5,05	19,48
Praepagen	2,20	44,62	2,0	49,08
Ultramina 150	5,00	19,63	5,05	19,48

Para a análise da distância interplanar é considerado apenas o primeiro pico das curvas, sendo assim, é possível observar nas Figuras 32 e 33 que a curva da argila organofilizada com Praepagen encontra-se mais deslocada para esquerda, ou seja, com um menor ângulo de difração. Pela Equação 19, tem-se que o ângulo de difração é inversamente proporcional a distância interlaminar, logo, pode-se afirmar que todos os tensoativos testados conseguiram organofilizar a argila bentonítica, contudo, tanto pelos difratogramas (Figura 32 e 33) quanto pela Tabela 10, o Praepagen provocou um significativo espaçamento basal, para as duas concentrações estudadas.

De acordo com Paiva et al. (2008) a alta distância basal alcançada pelo Praepagen pode ser justificada pelo fato de tal surfactante ser catiônico, permitindo assim a substituição do sódio, presente nas argilas sódicas, pelo sal quaternário de amônio. Como os outros tensoativos são não iônicos, ocorreu a impossibilidade da síntese da organofilização pela troca catiônica. No caso desses tensoativos a organofilização se dá pelo fenômeno da adsorção, onde as pontes de hidrogênio são consideradas a principal força motriz para esse processo (SILVA et al., 2012).

5.4.4 Inchamento de Foster

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados dos inchamentos de Foster, com e sem agitação, das argilas organofílicas tratadas com os tensoativos Ultranex NP40, Tween 80,

Ultranex 150 e Praepagen, nos meios parafina e microemulsão de parafina. Pelos resultados da DRX, escolheu-se as argilas organofilizadas na concentração de 20% dos tensoativos, uma vez que as suas distâncias interplanares não apresentaram grandes variações, quando comparadas as argilas organofilizadas na concentração de 30% dos tensoativos.

Tabela 11: Inchamento de Foster das argilas organofílicas.

TENSOATIVO	PARAFINA	CLASSIFICAÇÃO	MICROEMULSÃO DE PARAFINA	CLASSIFICAÇÃO
Ultranex NP 40	SA	2 mL/g	Não inchamento	-
	CA	2 mL/g	Não inchamento	39 mL/g
Tween 80	SA	2 mL/g	Não inchamento	-
	CA	2 mL/g	Não inchamento	30 mL/g
Praepagen	SA	2 mL/g	Não inchamento	-
	CA	2,5 mL/g	Não inchamento	79 mL/g
Ultranex 150	SA	2 mL/g	Não inchamento	-
	CA	2 mL/g	Não inchamento	28 mL/g

Em que SA representa as leituras sem agitação após 24 h da adição da argila organofilizada e CA representa as leituras com agitação após 48 horas.

As leituras SA para a microemulsão não foram realizadas pois a microemulsão apresentou viscosidade elevada, o que impossibilitou a sedimentação da bentonita. Por esse motivo realizou-se apenas as leituras CA.

Analisando a Tabela 8, verifica-se a baixa afinidade pelo meio dispersante de parafina, o que já era previsto por Ferreira (2009) e Silva et al. (2012) que, por sua vez, analisaram a afinidade da parafina com diversos tipos de argilas bentoníticas, organofilizadas por diferentes tensoativos (iônico e não iônico). Já com a microemulsão, como meio dispersante, foram observados valores de inchamento muito elevados, essa magnitude dos resultados pode ser justificado pela alta viscosidade do meio. No entanto é perceptível através dos resultados que a argila modificada com praepagem apresenta uma sensível afinidade com esse meio (Figura 34), concordando com a maior distância interplanar indicada pela difração de raios X.

Como discutido, a parafina pura mostra-se incompatível com as argilas organofílicas, o que leva-se a concluir que a afinidade das argilas modificadas com o meio microemulsionado, ocorre principalmente pela interação com o tensoativo da microemulsão (ultranex NP 40) que é por natureza hidrofóbico como apresentado na seção 5.1.

Sendo assim, a argila organofilizada com praepagen foi a escolhida para compor o fluido de perfuração base microemulsionada.

Figura 34: Teste de inchamento de Foster com argila bentonita organofilizada com Praepagen em meio dispersante de microemulsão.



5.4.5 Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimétrica derivada (DTG)

As Figuras 35 (a) e 35 (b) mostram as curvas de TG e DTG da bentonita in natura e modificada com Praepagen, respectivamente.

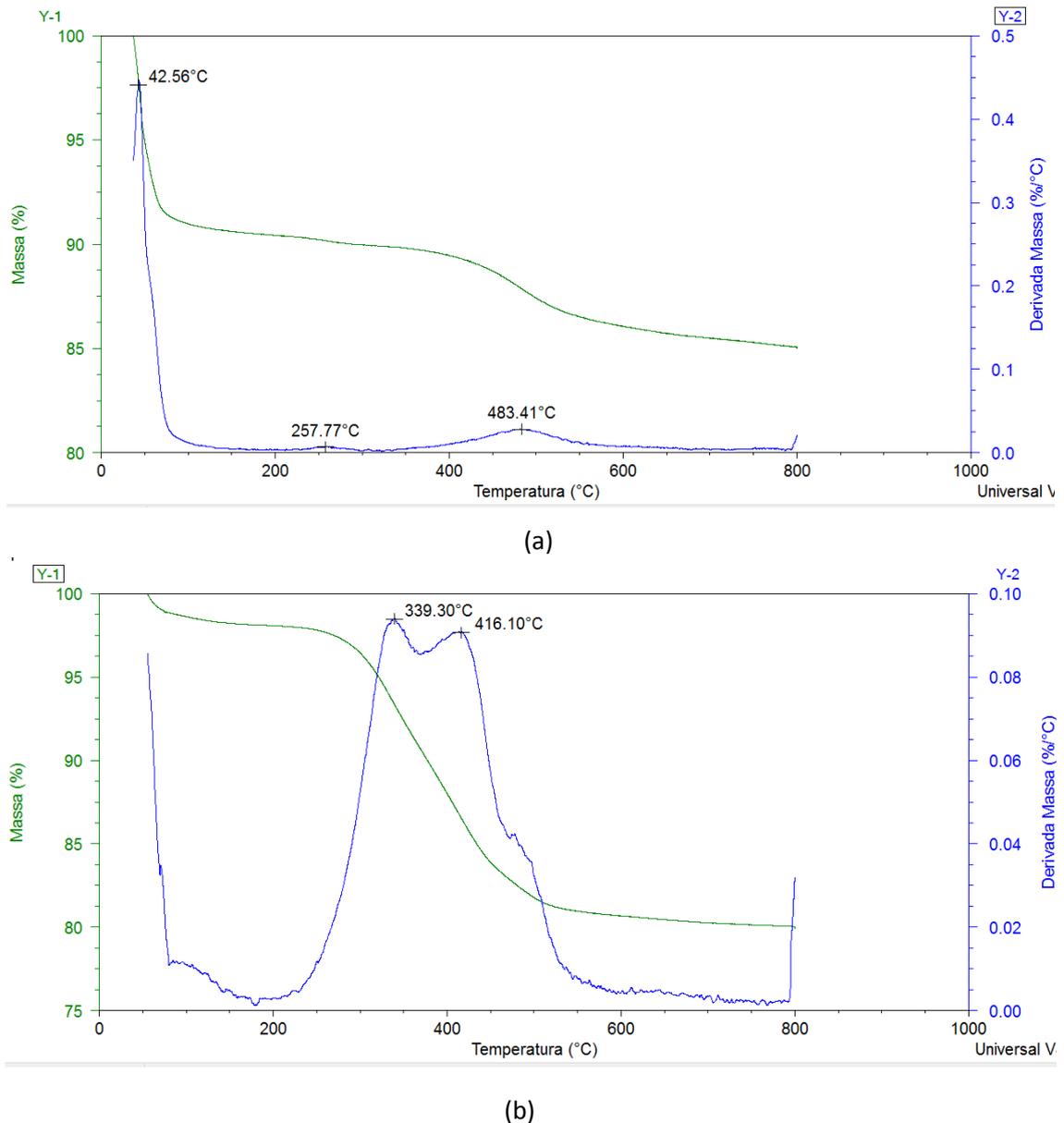
Observa-se, pela TG, que a argila bentonita in natura (Figura 35 a) apresenta uma etapa de decomposição que ocorre na faixa de 30°C a aproximadamente 100°C, correspondente à perda de água adsorvida, e outra na faixa de 430 °C a 630 °C correspondente à desidroxilação do argilomineral. Ou seja, um pouco acima da temperatura ambiente a água retida nos espaços vazios entre as partículas é retirada, enquanto que para a eliminação da água de hidroxilas é necessário uma temperatura superior a 400°C (SHIROMA, 2012). Esse comportamento também é observado na curva DTG, com máxima de 42,56°C correspondente a primeira perda de água e 483,41°C característico da perda de hidroxilas. Ainda pela TG verifica-se que até a temperatura máxima da análise (800°C) ocorre uma perda de massa total de 15%.

A curva da TG para a argila modificada com Praepagen (Figura 35 b) apresenta uma perda de massa na faixa de 250°C a aproximadamente 500°C, correspondente à decomposição

do sal quaternário de amônio. Quanto à DTG verifica-se as temperaturas máxima da decomposição desse evento 339°C e 416°C, que correspondem à decomposição do teor orgânico. Devido a este comportamento, pode-se analisar uma maior faixa de estabilidade térmica quando a argila é modificada com Praepagen. Esse resultado está em concordância com os resultados encontrados por Barbosa et al. (2006) que analisaram as curvas de TG de argilas modificadas por quatro diferentes sais quaternários de amônio, sendo o Praepagen e o Cetremide os que apresentaram maior faixa de estabilidade térmica.

Ainda é possível observar que a bentonita modificada teve perda de massa de 20% o que evidência a incorporação dessa quantidade de tensoativo no argilomineral.

Figura 35: Curvas de TG e DTG da argila bentonita in natura (a) e da argila modificada com Praepagen à 20% (b).



5.5 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO

5.5.1 Obtenção do fluido

O fluido proposto foi obtido a partir da preparação de 300g de microemulsão, a qual tinha a seguinte fração mássica: 50% de tensoativo, 30% de fase oleosa e 20% de fase aquosa, os aditivos foram adicionados em seguida obedecendo a ordem da Tabela 12.

Tabela 12: Função e quantidade dos aditivos utilizados no preparo do fluido.

Aditivos	Quantidade	Função
Bentonita organofílica	6 g	Viscosificante
Baritina	75 g	Adensante

O fluido foi preparado com a adição da bentonita modificada, sob agitação, durante 5 minutos, em seguida a dispersão foi deixada em repouso por 24 h. Após esse período a baritina foi adicionada, seguida de 10 minutos de agitação.

O fluido desenvolvido foi submetido a análises de densidade, pH, ensaios de retorta, termogravimétricas e reologia.

5.5.2 Densidade, ensaio de retorta e pH

A massa específica do fluido obtido foi de $1,1\text{g/cm}^3$, encontrando-se dentro dos limites desejados, de 1 a 2 g/cm^3 , conforme Sousa (2016). Ainda segundo Sousa (2016) o teste de retorta apresentou valor desejável pois o volume total foi de 9,0 mL, indicando uma porcentagem de sólidos suspensos no fluido de 10%.

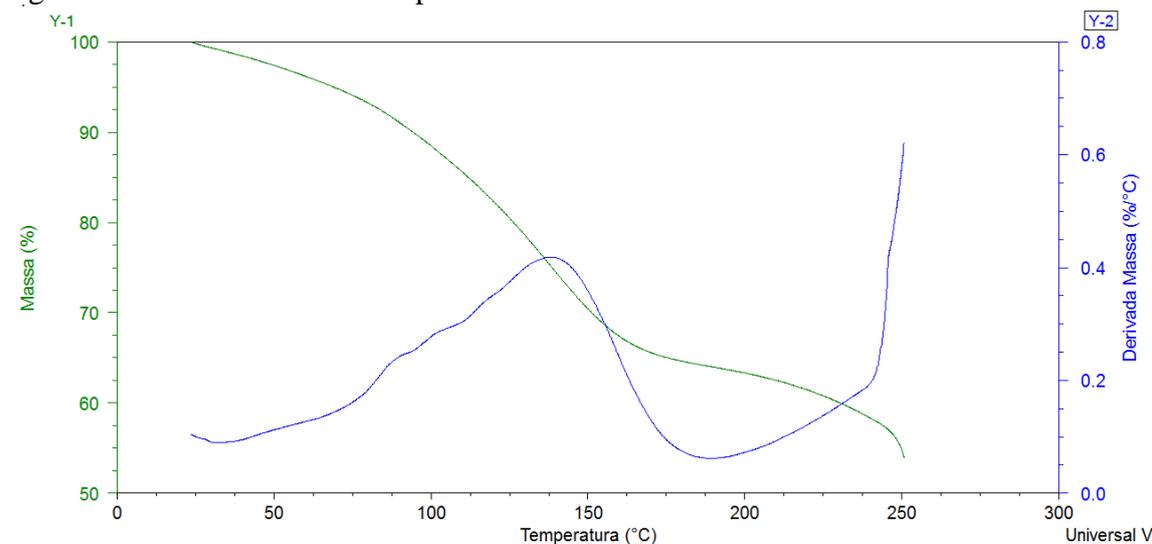
Para o pH obteve-se o valor de 7,34 que de acordo com Guimarães e Rossi (2007), o pH das lamaz de perfuração devem ser mantidos entre 6,5 e 9,0.

5.5.3 Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Analisando a curva termogravimétrica do fluido desenvolvido (Figura 36), observa-se uma perda de massa que variou de 4,5% a 6,88% na faixa de temperatura de 65 a 80°C . A decomposição do material continua com o aumento da temperatura e pela curva da DTG visualiza-se a máxima degradação que ocorreu na temperatura de aproximadamente 138°C

atingindo uma perda, correspondente, a 25% de massa. Quando se compara a Figura 25 com a Figura 36, é possível verificar que após a ativação da microemulsão, sendo agora caracterizada como fluido de perfuração, houve um aumento nas temperaturas de degradação, conferindo ao fluido maior estabilidade térmica.

Figura 36: Curva da TG e DTG para o fluido desenvolvido.



5.5.4 Reologia do fluido

No estudo reológico o fluido foi submetido tanto a condições de temperatura e pressão ambiente, como a altas pressões e temperaturas (HTHP) simulando, desta forma, as condições de poço. Deste modo, realizaram-se ensaios em condições ambiente no Viscosímetro Fann 35A e nas cinco regiões HTHP no Viscosímetro HPHT model 7500.

Determinou-se a viscosidade plástica (VP), em cP, o limite de escoamento (LE), em Pa, e a viscosidade aparente (VA), em cP, conforme as Equações 16, 17 e 18, respectivamente, para cada condição adotada e os valores calculados estão apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13: Valores da VP, VA e LE encontrados para condições de temperatura e pressão ambiente, utilizando o Viscosímetro Fann 35.

Ponto	Temperatura (°C)	Pressão (psi)	Viscosidade Plástica (cP)	Limite de escoamento (Pa)	Viscosidade Aparente (cP)
0	28	14,7	118	7,68	126

Ao comparar a Tabela 13 com a Tabela 6, que fornece os valores do estudo reológico feito apenas com a microemulsão, é possível perceber o aumento nas viscosidades plásticas, limite de escoamento e viscosidade aparente, esse aumento é justificado pela presença do viscosificante no sistema.

Tabela 14: Valores da VP, VA e LE encontrados para condições de temperatura e pressão HTHP, utilizando o Viscosímetro HTHP modell 7500.

Ponto	Temperatura (°C)	Pressão (psi)	Viscosidade Plástica (cP)	Limite de escoamento (Pa)	Viscosidade Aparente (cP)
1	27	700	154,5	-3,65	150,7
2	40	1900	127	-3,84	123,0
3	61	3800	32,7	3,02	35,90
4	80	5500	23,3	2,40	25,80
5	101	7500	13,7	2,54	13,35

Analisando a Tabela 14 é possível perceber uma considerável queda das viscosidades, devido ao aumento da pressão e temperatura. Uma preocupação em relação à queda da viscosidade aparente seria em não atingir o mínimo requerido pela norma para fluidos base óleo, conforme padrão Petrobras EP-1EP-00023-A (2011). De acordo com a norma, a argila organofílica deve apresentar-se isenta de aglomerados e materiais estranhos e cumprir com os requisitos contidos da Tabela 15.

Tabela 15: Requisitos mínimos de VA para fluido de perfuração base óleo utilizando a argila organofilizada como viscosificante.

Massa do Produto em g/420mL da Lama-Base	Mínimo da Viscosidade Aparente (cP)
2,4	6,0
6,0	8,0
9,6	11,0
13,2	16,0

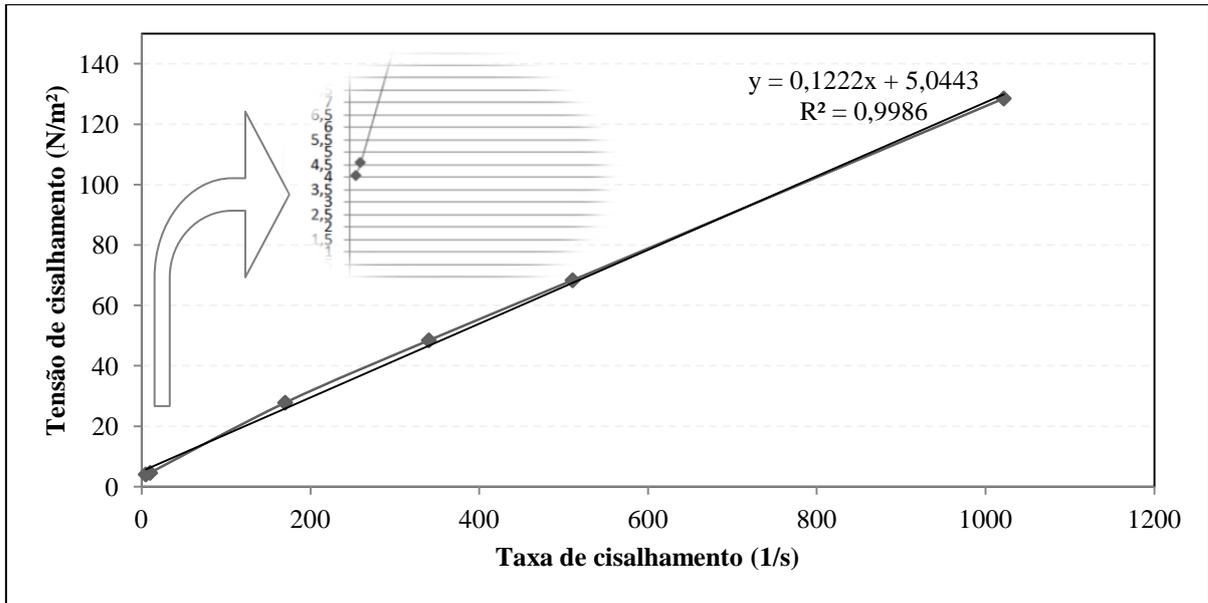
Fonte: PETROBRAS EP-1EP-00023-A (2011).

De acordo com a bentonita adicionada no fluido e realizando uma interpolação, com os dados da Tabela 15, foi encontrado que a mínima viscosidade aparente que o fluido proposto pode assumir é 10,17cP. Logo, os resultados apresentados na Tabela 14 mesmo nas condições mais extremas, encontram-se dentro dos limites. No entanto, essa normatização se refere apenas ao óleo diesel marítimo, que por sua vez, está em desuso devido aos danos causados ao meio ambiente. Mesmo assim, tal norma foi utilizada como base, pois a Petrobras ainda não possui limites pré-estabelecidos, para o tipo de fluido desenvolvido neste trabalho.

Curva de consistência

A Figura 37 mostra a curva de consistência obtida para o fluido proposto neste trabalho.

Figura 37: Curva de fluxo obtida em condições de temperatura e pressão ambiente.



Observando a Figura 38 percebe-se que o fluido desenvolvido apresenta uma tensão de corte inicial, $\tau_0=3,5\text{N/m}^2$, e uma linearidade da curva de fluxo, indicando um comportamento de um fluido não Newtoniano descrito pelo modelo de Bingham. O que confirma a existência de uma tendência à reprodução do comportamento reológico da microemulsão (Figura 26), no caso de fluidos que a utilizem como base.

Apesar do comportamento claramente Binghamiano, utilizou-se a Equação 12, do modelo de Herschel-Bulkley, para comprovar pelo índice de fluxo calculado, $n=0,982$, a aproximação com o plástico de Bingham, já que quanto mais próximo da unidade estiver este parâmetro (n), mais o modelo de Herschel-Bulkley tende ao modelo Bingham.

Ainda utilizando o modelo de Herschel-Bulkley foi possível verificar a aproximação do índice de consistência $K = 0,15$ ($\text{N s} / \text{m}^2$) ao valor da viscosidade plástica do modelo de Bingham, $VP = 0,122$ N s/m^2 (Figura 34).

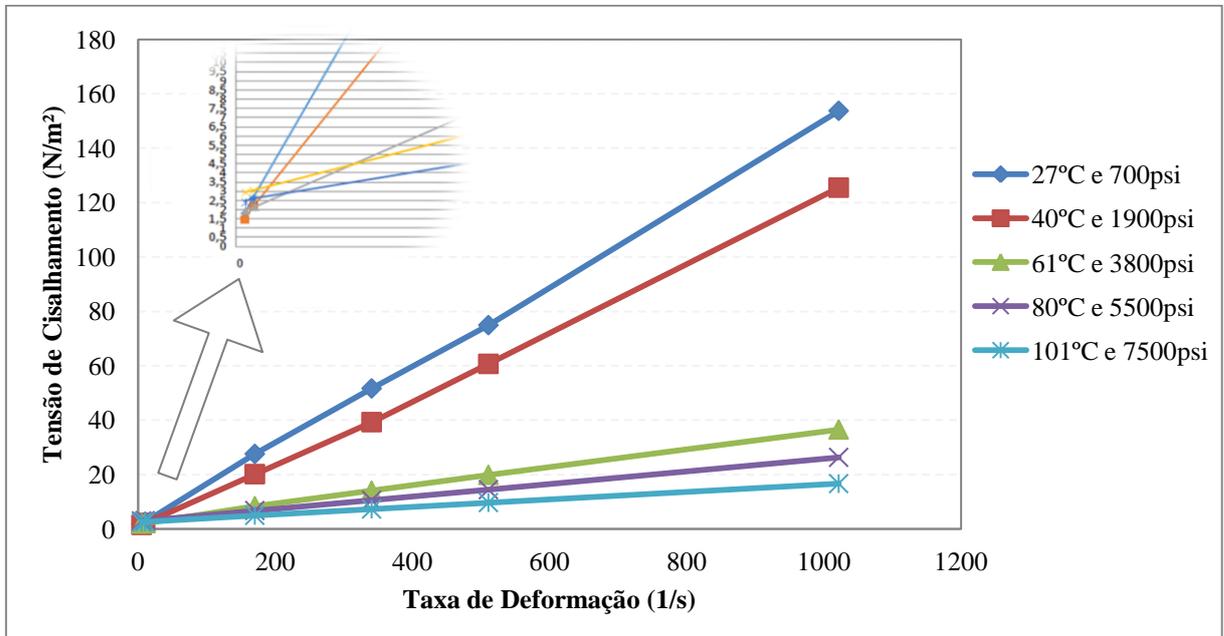
As viscosidades plásticas encontradas tanto pela norma API 13B (Tabela 13) como pelo tratamento dos dados experimentais (Figura 36), 118 cP ($0,118$ N.s/m^2) e $0,122$ N.s/m^2 , respectivamente, apresentam valores semelhantes o que confirma a proximidade com o modelo adotado.

A Equação 28 representa o modelo de Bingham proposto para o fluido de perfuração.

$$\tau = 0,122\gamma + 3,5 \quad (28)$$

A Figura 38 apresenta as curvas de consistência obtidas para o fluido proposto neste trabalho em condições de temperatura e pressão diferentes das ambientais.

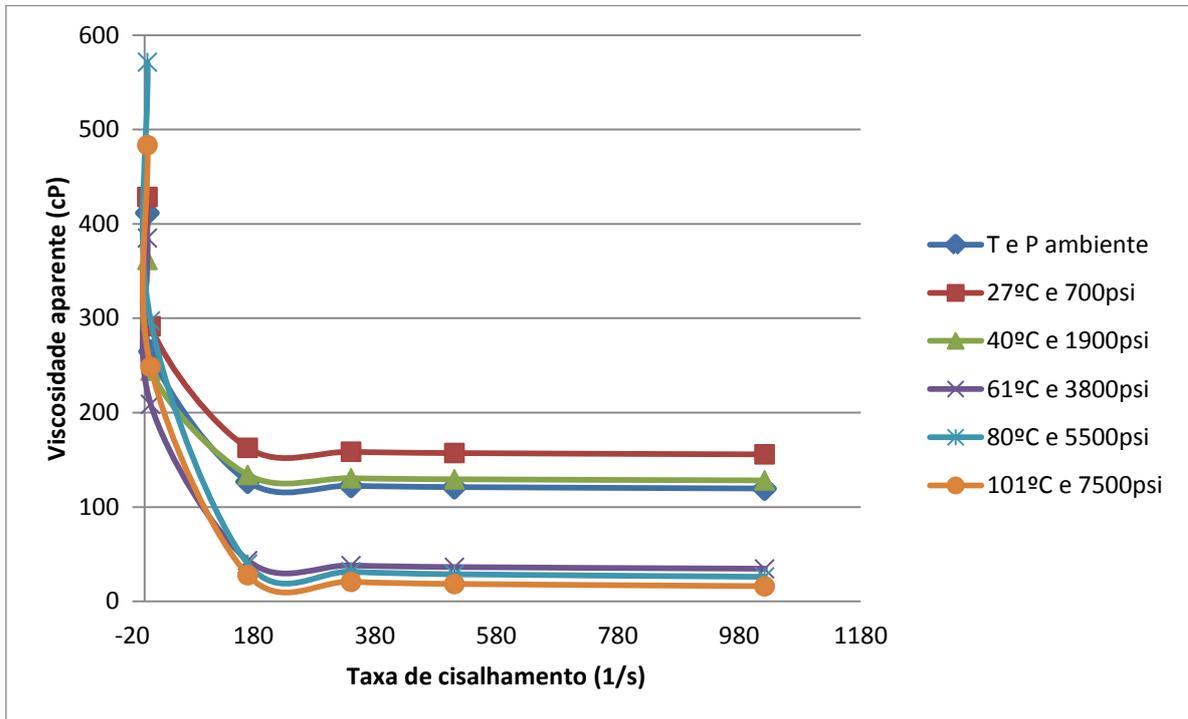
Figura 38: Curva de fluxo obtida em condições HTHP.



Analisando a Figura 38 é possível observar que a curva de fluxo continua a indicar a tendência do fluido desenvolvido, se comportar como plástico de Bingham, independente da temperatura e pressão a qual é submetido.

A Figura 38 foi obtida a partir da combinação da Equação 4 com a Equação geral 5 do modelo de Bingham aplicada a cada par de temperatura e pressão estudados.

Figura 39: Curva de viscosidade para o modelo de Bingham.



O comportamento das curvas de viscosidade (Figura 39) se assemelha aos de fluidos plásticos, os quais diminuem a viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Tal fenômeno é conhecido como afinamento por cisalhamento e normalmente é uma propriedade desejável para fluidos de perfuração, isso porque a viscosidade efetiva será mais baixa em altas taxas de cisalhamento, condição essa que prevalece no tubo de perfuração, reduzindo assim as pressões de bombeamento, e em baixas taxas de cisalhamento, condição que prevalece no espaço anular, ocorre um relativo aumento da viscosidade, aumentando assim a capacidade de carreamento dos cascalhos (SOUSA, 2016). Segundo Machado (2002) para fluidos Binghamianos, a velocidade de sedimentação é inversamente proporcional aos parâmetros reológicos (VP e LE). Isto é, quanto maior esses parâmetros, menor será a velocidade de sedimentação, ou seja, menor será a velocidade de queda e, conseqüentemente, maior será a capacidade de carreamento do fluido.

Ainda analisando a Figura 39 é possível perceber uma tendência a redução da viscosidade com o aumento da temperatura e pressão, isso pode ser justificado pelo aumento do movimento aleatório das partículas (movimento Browniano) e uma conseqüente redução das forças de coesão, o que reduz as interações eletrostráticas, e, portanto, a viscosidade.

A Tabela 15 mostra os valores obtidos para a análise estatística da ANOVA com 95% de confiança para o fluido proposto em todas as condições de temperatura e pressão estudadas.

Tabela 16: Análise estatística através da ANOVA para o fluido estudado em diferentes condições de temperatura e pressão.

Pontos	Modelos	R²	Erro padrão	Valor-p	Limites (inf. e sup.)
0	Bingham	0,998962	1,971521	1,18E-08	Significativos
1	Bingham	0,99979	1,152882	2E-10	Significativos
2	Bingham	0,999274	1,761648	4,82029E-09	Significativos
3	Bingham	0,999496	0,450025	1,93599E-09	Significativos
4	Bingham	0,999972	0,077868	1,42942E-12	Significativos
5	Bingham	0,999892	0,09999	4,11413E-11	Significativos

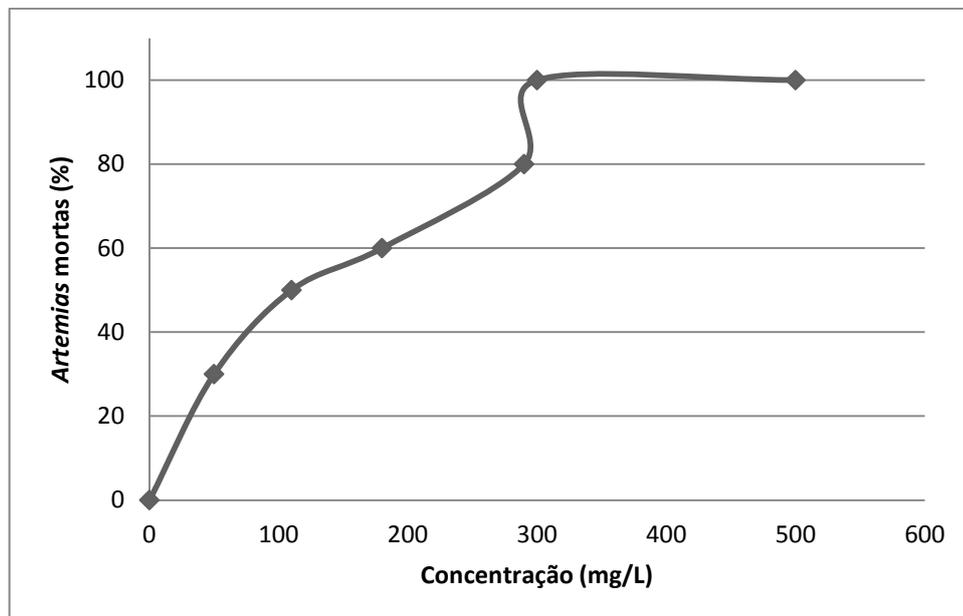
Os resultados da ANOVA, como apresentados na tabela 15, confirmam, através dos valores do Erro Padrão, a classificação do fluido proposto como Plástico de Bingham.

5.6 AVALIAÇÕES TOXICOLÓGICAS

5.6.1 Teste Ecotoxicológico

A partir do teste de toxicidade, foram encontrados os resultados apresentados na Figura 40 a qual apresenta a porcentagem de *artemias salinas* mortas em relação ao aumento da concentração da solução do fluido de base microemulsionada.

Figura 40: Relação da mortalidade dos organismos teste com o aumento da concentração da solução tóxica.



Através da Figura 40 foi possível determinar a concentração para a toxicidade limite que foi de 300 mg/L. Essa concentração torna-se aceitável, pois o descarte, no mar, de fluidos oleosos é feito apenas quanto impregnados aos cascalhos, resultando em uma baixa concentração da solução tóxica nas águas marinhas (NOTA TÉCNICA CGPEG/DILIC/IBAMA N°03/08, 2008).

5.6.2 Teste Fitotoxicológico

Em todas as concentrações das soluções tóxicas estudadas, foram encontradas 100% das sementes de maxixe germinadas, após o ensaio de fitotoxicidade, como mostra a Figura 41. Com a ajuda de uma régua foi possível determinar o comprimento da raiz e, como esperado, para a concentração de 100mg/L, observou-se maior alongamento da raiz, seguida da concentração de 300 mg/L e por último a concentração de 500 mg/L que apresentou uma inibição ao crescimento da raiz de 55%. Utilizando as Equações 24, 25 e 26, foi possível calcular o índice de germinação para cada concentração estudada (Tabela 16), as quais retrataram o menor índice de germinação no valor de 45% para a concentração de 500 mg/L e o maior índice de germinação no valor de 49% para a concentração de 100 mg/L.

Figura 41: Germinação das sementes de maxixe, após cinco dias de incubação em contato com diferentes concentrações da solução tóxica: 0 mg/L (a), 100 mg/L (b), 300 mg/L (c) e 500 mg/L (d).

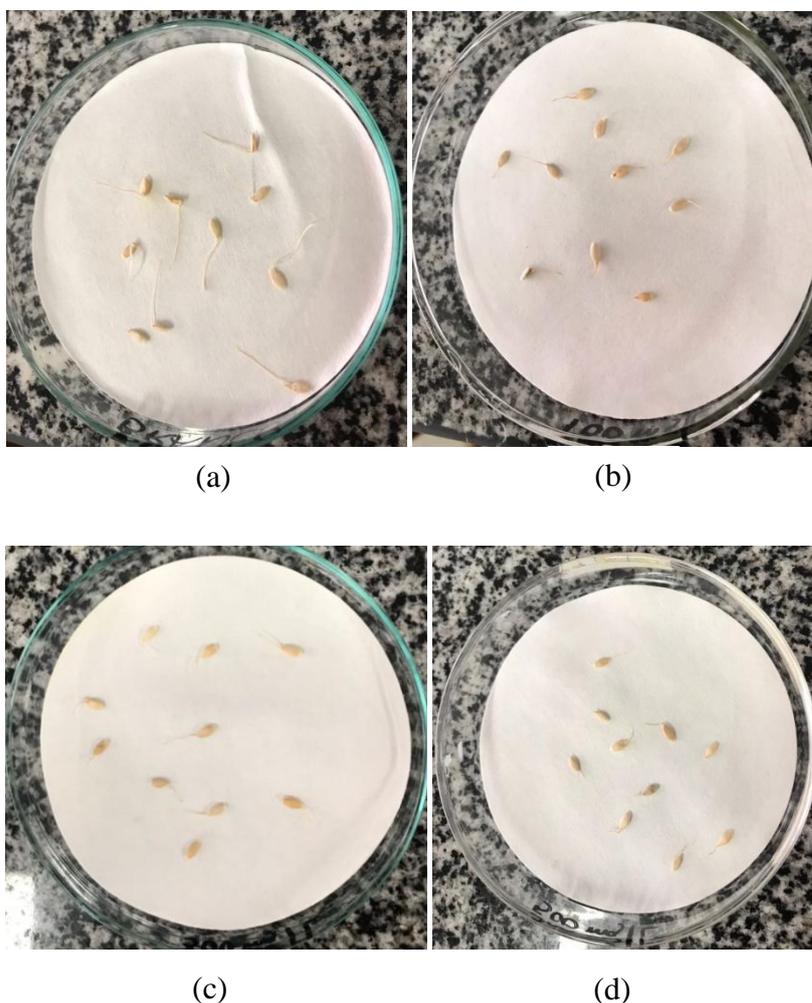


Tabela 17: Índice de germinação para as diferentes concentrações estudadas.

Amostras	GS(%)	CR(%)	GI(%)
100 mg/L	100	49	49
300 mg/L	100	46	46
500 mg/L	100	45	45

Os resultados mostraram-se aceitáveis, mesmo com a indicação da existência de fitotoxicidade, pois levando em consideração que os fluidos oleosos não são descartados (exceto quando aderidos aos cascalhos) a existência desses no ambiente terrestre será em baixas concentrações.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados neste estudo, foram obtidos as seguintes conclusões:

O tensoativo Ultranex 40 apresentou maior faixa de solubilidade com a fase aquosa, sendo esse escolhido para compor a microemulsão.

O sistema microemulsionado, composto de n-parafina, Ultranex 40 e Salmora (2% de NaCl), mostrou-se eficiente como base na formulação do fluido desenvolvido nesse trabalho. O emprego de tal sistema em fluidos de perfuração possibilita a redução no uso da parafina, comumente empregada em fluidos de base sintética, o que reduz a sua toxicidade.

A organofilização da argila bentonítica, foi satisfatória com o tensoativo Praepagen. E a escolha se deu devido ao maior espaçamento basal e inchamento provocado pela argila modificada com este tensoativo, sendo assim, utilizada como viscosificante do fluido.

O fluido de perfuração microemulsionado desenvolvido apresentou pH, densidade e teor de sólidos desejáveis, além do comportamento plástico. Os parâmetros reológicos, em HTHP, mostraram-se aceitáveis indicando a sua utilização em poços HTHP. Em relação ao modelo matemático, o Modelo de Bingham foi o que se ajustou de maneira significativa.

As avaliações toxicológicas realizadas, apontaram para a aceitável utilização do fluido proposto, uma vez que o mesmo não pode ser descartado, exceto quando aderido aos cascalhos, e devido a isso, sua concentração na biota marinha ou terrestre é baixa, não ocasionando, nessas condições, maiores danos ao meio ambiente.

Finalmente, pode-se concluir que o fluido desenvolvido neste trabalho é biodegradável, visto que todos seus constituintes o são e apresenta um baixo índice de toxicidade, ou seja, um fluido ambientalmente correto.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Glossary of drilling fluid and associated terms**, 2^o edição, Bulletin D 11, 1979.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Recommended practice for testing well cements**, 10B, 1997.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Recommended practice for field testing oil-based drilling fluids**, 13A, 2012.
- ALBERTO, H. T. J. **Análisis de los fluidos de perforación en la industria petrolera**. Monografia (Graduação em Engenharia Elétrica). Universidade de Veracruz, Xalapa/México, 2010.
- ALMEIDA, R. D. F.; SILVA, W. G. A. L; **Avaliação de fluido de perfuração de base aquosa contendo poliglicóis modificados**. 2010. 62 f. Trabalho Final de Curso- Curso de Engenharia do Petróleo. UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181: Solo - Análise Granométrica**. Rio de Janeiro, 1984. Disponível em: <<https://engenhariacivilfsp.files.wordpress.com/2015/03/nbr-7181.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2018.
- AZEVEDO, C. T. **Efeito da contaminação por hidróxido de cálcio nas propriedades de fluidos de perfuração aquoso**. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- AUM, Y. K. P G., **Sistemas microemulsionados visando à remoção de depósitos parafínicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- BAKER HUGHES. **Drilling fluids reference manual**. 2006. p.775
- BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria Brasileira**. Rio de Janeiro, 2014. p.25.
- BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., DE OLIVEIRA, A. D., DE MELO, T. J. A. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional**. Revista Cerâmica, 2006.
- BARROS, R. M. **Influência da densidade de carga e da massa molar da poliácridamida na reologia de sistemas microemulsionados**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil, 2014.
- BOLETIN TÉCNICO DA OXITENO. Disponível em:<http://flybit.com.br/trabalhos/produquim/ultranex_np.pdf>. Acessado em: 25 out. 2017.
- BOURGOYNE JR., A. T.; MILLHEIM, K.; CHENEVERT, M. E.; YOUNG JR., F. S. **Applied Drilling Engineering**. SPE Richardson, 1986.
- BRASILEIRO, C. T. **Otimização da ativação com carbonato de lítio (Li₂CO₃) através de diferentes métodos na reologia da argila verde lodo purificada para fluidos de perfuração base água e base óleo**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB, Brasil, 2018.
- BURKE, C. J.; VEIL, J. A. Synthetic-Based Drilling Fluids Have Many Environmental Pluses, **Oil & Gas Journal** 27, 59-64 (1995).
- CAENN, R.; CHILLINGAR, G.V. Drilling Fluids: State of the Art, **Journal of Petroleum Science and Engineering** 14, 221-230 (1996).

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. **Fluidos de perfuração e completção: composição e propriedades**. 1. Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014

CHILINGAR G. V.; CHILINGARIAN G. V.; VORABUTR, P. **Drilling and drilling fluids**. New York: Elsevier Science Ltd. 1983.

CUNHA FILHO, F. J. V. **Estudo reológico de um fluido de perfuração à base de n-parafina, utilizando argila modificada com tensoativo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil, 2015.

CUNHA FILHO, F. J. V. **Obtenção de microemulsão, utilizando nonilfenoletoxilado, empregada na preparação de um fluido de perfuração base óleo: avaliação das propriedades reológicas**. Monografia (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil, 2013.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DAMASCENO, B. P. G. L., SILVA., J. A., OLIVEIRA, E. E., SILVEIRA, W. L. L., ARAÚJO, J. B., OLIVEIRA, A. G., EGITO, E. S. T. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences**, 2010.

DANTAS, S. L. A. **Influência da rota alcoólica no processo de organofilização de argilas bentonitas para uso em fluidos de perfuração não aquosos**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais, João Pessoa, 2013.

DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Fifth Edition, **Gulf Publishing Company**, Houston, Texas, 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.

DeINUNZLO, M. J. Tensoativos e suas aplicações básicas. **Aerosol &Cosméticos**, p.14-22, 1990.

DIAZ. E. **Reologia aplicada a revestimentos de papel**. Curso de especialização em papel e celulose. 2002.

DUARTE, R. G. **Avaliação da Interação Folhelho-Fluido de Perfuração para Estudos de Estabilidade de Poços**. Junho 2004. 123 pg. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2004.

EZEMONYE, L. I. N.; OGELEKA, D. F.; OKIEIMEN, F. E. Lethal toxicity of industrial chemicals to early life stages of *Tilapia guineensis*. **Jornal of Hazardous Materials**, 2008.

FARIAS, K. V. **Influencia de umectante aniônico na reologia e espessura do reboco de fluidos hidroargilosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2005.

FÉLIX, T. F.; VIDAL, E. L. F.; GARCIA, R. B.; COSTA, M.; GIRÃO, J. H. S.; PEREIRA, H. **Desenvolvimento de fluidos de perfuração à base de água com alta capacidade de inibição e alta lubrificidade**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de química, Natal, Outubro de 2007.

FERREIRA, H. S., **Otimização de processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processo), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

FIGUERÊDO, L. P. ; NILIN, J.; Silva, A.Q. ; DAMASCENO, E. P. ; Loureiro, S.; COSTA-LOTUFO, L. V. Zinc and nickel binary mixtures act additively on the tropical mysid *Mysidopsis juniae*. **Marine and Freshwater Research**, 2015.

FISHER, P. W. **Conductive oil-base drilling fluids**. US 1952/2696468 A. 25 de Abril de 1952. UNITED STATES PATENT OFFICE.

FOSTER, M. D., **Geochemical studies of clay minerals. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite**, 1953.

GATES, J. I.; WALLIS, W. M. **Emulsion fluid for drilling wells**. US 1951/2557647 A. 19 de Junho de 1951. UNITED STATES PATENT OFFICE.

GUIMARÃES, I.B., ROSSI, L. F. S. **Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta**. 4º PDPETRO, Campinas/SP, 2007.

HAYES, J. B.; HAWS, G. W.; GOGARTY, W. B. Water-in-oil microemulsion drilling fluids. US 1997/4012329 A. 15 de março de 1997. UNITED STATES PATENT.

HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydromicelle. **Nature**, v.152, p.102-105, 1943.

HO, H. O., HSIAO, C. C., SHEU, M. T. Preparation of microemulsions using polyglycerol fatty acid esters as surfactant for the delivery of protein drugs. **J Pharm Sci**, 1996.

LANGEVIN, D. Microemulsions. **Acc Chem Res**, 1998.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. **Drilling fluids optimization a practical field approach**. PennWell Publishing Company. Tulsa, Oklahoma, 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. V., **Reologia e escoamento de fluidos**, Rio de Janeiro: Interciência, 2002. p.257.

MAHTO, V., SHARMA, V.P., **Rheological study of a water based oil well drilling fluid**, Journal of Petroleum Science and Engineering, 2004.

MELO, K. C. **Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil, 2008.

MORAIS, R. B., SILVA, A. S., SILVA, D. C. **Utilização da difração de raios X na caracterização de uma amostra de argilomineral**. Congresso nacional de pesquisa e ensino em ciências, 2017.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S; FERREIRA H. C.; NEVER, G. A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. **4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Campinas/SP, Brasil, 2007.

MOURA, M. C. P. A. **Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsão no Extrator Morris**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil, 1997.

MOORE, P. L. Drilling Practices Manual. 2ª Edição: **Pennwell Publishing**, Tulsa, 1986.

MUNRO, P. D.; MOFFAT, C. F.; STAGG, R. M. Biodegradation of base fluids used in synthetic drilling muds in a solid-phase test system. In: SPE/UKOOA EUROPEAN ENVIRONMENTAL CONFERENCE, SPE 37861., 1997, Aberdeen, Scotland, UK.

NOTA TÉCNICA N°03/08 da Coordenação geral de petróleo e gás (CGPEG), Diretoria de licenciamento ambiental (DILIC) e do Instituto brasileiro do meio ambiente e dos recursos naturais renováveis (IBAMA). **Projeto de controle da poluição**. Rio de Janeiro/RJ, 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 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 3 a 7 de junho de 2007, Salvador, BA.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., Diaz, F. R. V., **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**. Revista Cerâmica, 2008.

PANDOLFELLI, V. C., PILEGGI, R. G., STUDART, A. R., OLIVEIRA, I. R **Dispersão e empacotamento de partículas, princípios e aplicações em processos cerâmicos**, São Paulo: Fazendo arte, 2000. p.224.

PEREIRA, K. R. O; CABRAL, S. B.; RODRIGUES, M.G. F.; VALENZUELA DIAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos**; Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2007.

PETROBRAS, Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo - especificação e método de ensaio, EP-1EP-00023-A, 2011.

PETROBRAS. Manual de Fluidos de Perfuração. Rio de Janeiro, CENPES, 1991.

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.

RANGEL, N. S. **Gerenciamento de resíduos da perfuração de poços de petróleo e gás offshore: fluídos e cascalhos de perfuração**. Monografia (Graduação em Engenharia de Campo SMS). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória/ES, Brasil, 2015.

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

ROMANELLI, M. F. **Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS e LAS submetidos à irradiação com feixes de elétrons**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo/SP, Brasil, 2004.

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**. Universidade Rural, Rio Janeiro, v. 26, n.1-2, p. 45-66, 2007.

SANTANA, G. L. **Estudo comparativo através da análise de variância para determinação da distribuição granulométrica pelas técnicas de sedimentação e difração à laser**. Nonografia (Bacharelado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB, Brasil, 2017.

- SANTANNA, V. C. **Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil, 2003.
- SANTOS, C. P. F., MELO, D. M. A., MELO, M. A. F., SOBRINHO, E. V. **Caracterização e uso de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução**. Revista Cerâmica, 2002.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo/SP, 1989.
- SCHRAMM, G. A practical Approach to Rheology and Reometry. 2ª Ed. **Gbreeder HAAKE GmbH, Karlsruhe**, Federal Replubic of Germany, 1988.
- SCHULMAN, J.H.; STOECKENIUS, W.; PRINCE, L.M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v.63, n.10, p.1677-1680, 1959.
- SEGOVIA, D. B.; DUTRA, W. E. **Análise Térmica - Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**. Texto Didático. Universidade Federal do Espírito Santo, 2009.
- SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e cmc: influência na concentração do NaCl**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo/ SP, Brasil, 2012.
- SIL, A.; WAKADIKAR, K.; KUMAR, S.; BABU, S. S.; SIVAGAMI, S. P. M.; TANDON, S.; KUMAR, R.; HETTIARATCHI, P. Toxicity Characteristics of Drilling Mud and Its Effect on Aquatic Fish Populations. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, 2012.
- SILVA, A. C. M. **Microemulsões aplicadas ao tratamento de óleos isolantes**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil, 2006.
- SILVA, A. R. V. e FERREIRA, H. C. **Esmectitas Organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2008.
- SILVA, C. T. **Desenvolvimento de fluidos de perfuração a base de óleos vegetais**. Monografia (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil, 2003.
- 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. **Revista Cerâmica**, 2012.
- SILVA NETO, M. A. **Contribuição técnica de um sistema de emulsão inversa a base de óleos vegetais para fluidos de perfuração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil, 2002.
- SILVA, N. M. P. R., RUFINO, R. D., LUNA, J. M., SANTOS, V. A., SARUBBO, L. A. Screening of *Pseudomonas* species for biosurfactant production using low-cost substrates. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, 2014.
- SILVA, S. N. R. L., FARIAS, C. B. B., RUFINO, R. D., LUNA, J. M., SARUBBO, L. A. Glycerol as substrate for the production of biosurfactant by *Pseudomonas aeruginosa* UCP0992. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 2010.
- SILVA, R. P. **Estudo de tensoativos na organofilização de argila bentonítica para uso em fluido de perfuração à base de óleo**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil, 2016.

SON, M.O. **Use of micellar dispersions as drilling fluids**. US 1973/3734856A. 22 de maio de 1973. UNITED STATES PATNT OFFICE.

SOUSA, R. P. F. **Obtenção e estudo de um fluido de perfuração microemulsionado**. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SOUZA, T. T. C. **Nanoemulsões aplicadas à recuperação avançada de petróleo**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2013.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, PETROBRAS, 2001.

VAQUEIRO, R.L.C. **Avaliação do potencial de contaminação de aquíferos porosos a partir da perfuração de poços de petróleo utilizando fluido n-parafina**. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

VAZ, C. **Desenvolvimento de metodologia para teste de toxicidade crônica com *Mysidopsis juniae* (SILVA, 1979) para aplicações em análises de ambientes marinhos**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

WAN, C., QIAO, X., ZHANG, Y., ZHANG Y. **Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites**. Polymer Testing, 2003.

WINSOR P. A. **Hydrotropy, Solubilisation and Related Emulsification Processes**. Trans Faraday Soc, 1948.

ZANINI, A. E. **Seleção, purificação e modificação de argilas para aplicação em nano-sistemas 1D**. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.