



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

RAPHAEL RIBEIRO DA SILVA

MICROEMULSÃO INIBIDORA DE FORMAÇÕES REATIVAS
APLICADA EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE
PETRÓLEO E GÁS

JOÃO PESSOA - PB

2021

RAPHAEL RIBEIRO DA SILVA

**MICROEMULSÃO INIBIDORA DE FORMAÇÕES REATIVAS
APLICADA EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE
PETRÓLEO E GÁS**

JOÃO PESSOA - PB

2021

RAPHAEL RIBEIRO DA SILVA

**MICROEMULSÃO INIBIDORA DE FORMAÇÕES REATIVAS APLICADA EM
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO E GÁS**

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

Orientadora: Profa. Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo
Coorientador: Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica

JOÃO PESSOA - PB

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586m Silva, Raphael Ribeiro da.

Microemulsão inibidora de formações reativas aplicada em fluidos de perfuração de poços de petróleo e gás / Raphael Ribeiro da Silva. - João Pessoa, 2021.
208 f. : il.

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

1. Interação rocha-fluido de perfuração. 2. Formações reativas. 3. Folhelhos. 4. Tensoativos não-iônicos. 5. Inibição de inchamento. I. Curbelo, Fabíola Dias da Silva. II. Garnica, Alfredo Ismael Curbelo. III. Título.

UFPB/BC

CDU 544.27(043)

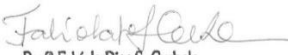
RAPHAEL RIBEIRO DA SILVA

MICROEMULSÃO INIBIDORA DE FORMAÇÕES REATIVAS APLICADA EM
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO E GÁS

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

Aprovada em 04 de agosto de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof^a Fabíola Dias S. Curbelo
Mat. 2453534

**Profa. Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo – PPGEQ/CT/UFPB
(Orientadora)**



**Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva- PPGEQ/CT/UFPB
Examinador Interno**



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

Aos meus pais, Roberto Ribeiro e Maria
Goreti, e em memória do Prof. Dr.
Alfredo Ismael Curbelo Garnica,

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que em momento algum durante essa jornada me deixou só.

Aos meus pais, Roberto e Goreti Ribeiro, que sempre me apoiaram, e com muito amor me ensinaram que a educação é a maior riqueza que poderiam me deixar, e à minha irmã Roberta Ribeiro por fazer parte de minha trajetória.

Ao meu companheiro de vida e esposo, Nelson Jr., que sempre foi abrigo e amor para mim.

Aos meus queridos professores e orientadores, Profa. Dra Fabiola Curbelo e Prof. Dr. Alfredo Garnica (em memória), pelas palavras de força e sabedoria, e acima de tudo, pela amizade.

Aos professores Dr Júlio Cezar Freitas, Dr. Francisco Cezar Nogueira, e Dr. João Adauto de Souza, e ao amigo Alex Barros pelo suporte de materiais e uso de laboratório.

À amiga Giovanna Laís, pelo apoio durante a pesquisa, e também a toda a equipe do LAPET-UFPB.

De maneira especial, agradeço a Lana Melo, Oclávio Coutinho, Gerberson Félix, pela cooperação na construção deste trabalho.

Aos amigos João Victor da Cunha, Augusto da Silva e Melina Rodrigues, por toda as contribuições realizadas.

Agradeço a minha família, em especial as minhas tias Fátima Silva e Maria José Tavares, e prima Andrezza Karla, por todo o suporte nesta etapa.

Aos amigos da Wizard Cajazeiras, pelo apoio.

À equipe incrível da MID4U.

Às amigas Luara Ribeiro e Juliana Barreto, que durante esses anos sempre estiveram ao meu lado.

Aos amigos que percorreram esta etapa comigo, sempre com paciência e acreditando em mim.

Por fim, agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba (PPGEQ/UFPB), e em especial a Fabricio Alexandre por toda ajuda nesse processo.

RESUMO

O crescente aumento da produção de hidrocarbonetos a partir de reservatórios não-convencionais, em especial formações sensíveis a água, levou ao surgimento de tecnologias necessárias para manter a estabilidade dos poços. O fluido de perfuração deve estar sempre adequado as necessidades apresentadas por tais formações, visto que sérios problemas podem ser gerados devido ao mau planejamento dos fluidos. Nesse cenário, as microemulsões surgem com vantagens sobre os tradicionais fluidos já utilizados pela indústria em razão de sua estabilidade termodinâmica e facilidade no preparo, além de apresentarem caráter ambientalmente aceitável. Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de inibição de fluidos de perfuração base microemulsão adicionados de sais de potássio. Inicialmente, 2 amostras de folhelhos de bacias sedimentares do Nordeste do Brasil foram caracterizadas utilizando testes de FRX, DRX, TGA e DTA. Em seguida, quatro sistemas de fluidos de perfuração foram preparados, cujas formulações foram baseadas em um planejamento fatorial 2^3 , com réplica no ponto central, totalizando onze fluidos em cada conjunto (com duplicatas). As microemulsões foram formuladas a partir de um diagrama de fases ternário, na qual uma solução de água/glicerina (1:1 em massa) foi utilizada como fase aquosa, óleo vegetal de pinho, como fase oleosa, e dois tensoativos não iônicos, Ultranex NP100 e Alkest Tween 80, foram utilizados, separadamente, nos sistemas formulados. Utilizaram-se também o citrato de potássio (INIB1) e o sulfato de potássio (INIB2) para inibição de inchamento de formações reativas. A fim de se avaliar o comportamento dos fluidos de perfuração, ensaios de reologia, pH, volume de filtrado, espessura e permeabilidade do reboco foram avaliados. Análises estatísticas, foram realizadas com o objetivo de visualizar a influência dos fatores concentração de tensoativo (%) (A), concentração da fase oleosa (%) (B) e concentração do inibidor de inchamento (g) (C), assim como suas interações (AB, AC, BC e ABC) sobre os sistemas. Uma otimização multiobjetiva utilizando Algoritmos Genéticos (AG) foi realizada para os quatro sistemas. Por fim, os sistemas de fluidos de perfuração foram testados quanto a capacidade de inibição e dispersão de folhelhos. Além dos sistemas compostos pelo INIB1 e INIB2, o cloreto de potássio (KCl) (INIB3) também foi avaliado, assim como um sistema sem inibidor de inchamento (SI). Observou-se que as amostras de folhelho apresentaram argilominerais do grupo das esmectitas, que representam maior interação com água para inchamento de formações hidratáveis. Os fluidos de perfuração apresentaram comportamento reológico seguindo modelo de Herschel-Bulkley, e observou-se que existe uma variabilidade de interações nos fluidos com relação às concentrações de tensoativo, fase oleosa e inibidor de inchamento, com maiores respostas associadas ao aumento na concentração do tensoativo na microemulsão. Os fluidos de perfuração analisados apresentaram uma inibição de inchamento significativa, com destaque para o fluido formulado a partir do tensoativo Ultranex NP100 e INIB2, apresentando variação de inchamento de 6,9 %. Excelentes resultados em relação à dispersibilidade também foram alcançados, sendo o fluido NP100_INIB1 a menor dispersão de cascalhos (0,075% e 0,215%). De modo geral, observou-se que os fluidos de perfuração base microemulsão foram eficientes na inibição de inchamento, apresentando comportamento reológico e de filtração satisfatórios.

Palavras-chave: Interação rocha-fluido de perfuração; formações reativas; folhelhos; tensoativos não-iônicos; inibição de inchamento.

ABSTRACT

The increasing production of hydrocarbons from unconventional reservoirs, particularly water-sensitive formations, has led to the emergence of technologies necessary to maintain wellbore stability. The drilling fluid must always be adequate to the needs presented by such formations since serious problems may be generated due to inadequate fluid planning. Microemulsions appear in this scenario with advantages over the traditional fluids already used by the industry due to their thermodynamic stability and ease of preparation, in addition to being environmentally acceptable. This work aimed to evaluate the inhibition capacity of microemulsion-based drilling fluids added with potassium salts. Initially, two samples of shales from sedimentary basins in Northeastern Brazil were characterized using FRX, DRX, TGA, and DTA tests. Then, four drilling fluid systems were prepared, whose formulations were based on a 2^3 factorial design, with a rejoinder at the central point, totaling eleven fluids in each set (with duplicates). The microemulsions were formulated from a ternary phase diagram, in which a water/glycerin solution (1:1 by mass) was used as the aqueous phase, pine vegetable oil as the oil phase, and two nonionic surfactants, UltraneX NP100 and Alkest Tween 80, were used separately in the formulated systems. Potassium citrate (INIB1) and potassium sulfate (INIB2) were also used to inhibit the swelling of reactive formations. In order to evaluate the behavior of drilling fluids, rheology tests, pH, filtrate volume, filter cake thickness, and permeability were considered. Statistical analyzes were performed in order to visualize the influence of the factors surfactant concentration (%) (A), oil phase concentration (%) (B) and swelling inhibitor concentration (g) (C), as well as their interactions (AB, AC, BC, and ABC) on the systems. A multiobjective optimization using Genetic Algorithms (GA) was performed for the four scenarios. Finally, drilling fluid systems were tested for shale inhibition and dispersion capabilities. In addition to systems composed of INIB1 and INIB2, potassium chloride (KCl) (INIB3) was also evaluated, as well as a system without swelling inhibitor (SI). It was observed that the shale samples presented clay minerals from the smectite group, which represent a more significant interaction with water for swelling of hydratable formations. Drilling fluids showed rheological behavior following the Herschel-Bulkley model. It was observed that there is a variability of interactions in the fluids concerning the concentrations of surfactant, oil phase, and swelling inhibitor, with more significant responses associated with increased concentration of the surfactant in the microemulsion. The drilling fluids analyzed showed a significant swelling inhibition, especially the fluid formulated from the surfactant UltraneX NP100 and INIB2, with a 6.9% swelling variation. Excellent results concerning dispersibility were also achieved, with the NP100_INIB1 fluid being the lowest dispersion of cuttings (0.075% and 0.215%). In general, it was observed that microemulsion-based drilling fluids were efficient in inhibiting swelling, showing good rheological and filtration behavior.

Keywords: Rock-drilling fluid interaction; reactive formations; shales; non-ionic surfactants; swelling inhibition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura esquemática de um a) tetraedro, b) octaedro.	24
Figura 2.2 – Típico sistema de circulação de fluidos de perfuração.	33
Figura 2.3 – Remoção dos cascalhos com fluidos de perfuração.	34
Figura 2.4 – Classificação dos fluidos de perfuração.	36
Figura 2.5 – Representação de uma molécula de tensoativo.	42
Figura 2.6 – Representação esquemática de formação de micelas.	44
Figura 2.7 – Aplicações dos tensoativos na indústria e dia-a-dia.	45
Figura 2.8 – Esquema representativo de microemulsões (a) O/A, e (b) A/O.	49
Figura 2.9 – Diagrama de fases com os comportamentos das microemulsões segundo Winsor.	51
Figura 2.10 – Microemulsão O/A na formulação de fluidos aplicados em campo.	52
Figura 2.11 – Representação de inibição de plaquetas de argila Na-montmorilonita.	54
Figura 2.12 – Efeito do tamanho dos cátions na migração em uma camada intermediária de argila.	56
Figura 3.1 – Amostras de folhelho: (a) Bacia do Araripe (FOL1); (b) Bacia do Rio do Peixe (FOL2).	59
Figura 3.2 – Fluxograma geral das etapas desenvolvidas.	62
Figura 3.3 – Representação esquemática da medição da espessura do reboco (ER).	67
Figura 3.4 – Reômetro Brookfield DVIII Ultra com banho termostático.	68
Figura 3.5 – Esquema de um Algoritmo Genético.	71
Figura 3.6 – (a) Estufa Roller Oven da marca Fann modelo 705 ES; (b) Células de aço inoxidável.	73
Figura 3.7 – Equipamento Linear Swell Meter de quatro canais.	74
Figura 3.8 – Compactador hidráulico da marca Fann e plug de argila após compactação.	75
Figura 4.1 – Padrão difratométrico do folhelho da bacia do Araripe (folhelho 1).	78
Figura 4.2 – Padrão difratométrico do folhelho da bacia do Rio do Peixe (folhelho 2).	79
Figura 4.3 – Curvas TGA e DTG para os folhelhos das bacias do Araripe e Rio do Peixe obtidas sob atmosfera de N ₂ e taxa de 10°C.min ⁻¹	81
Figura 4.4 – Curvas DTA para os folhelhos das bacias do Araripe e Rio do Peixe obtidas sob atmosfera de N ₂ e taxa de 10°C.min ⁻¹	82
Figura 4.5 – Diagrama ternário obtido para formulação dos fluidos de perfuração.	83
Figura 4.6 – Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração do sistema 1.	86
Figura 4.7 – Rebocos formados após ensaio de filtração estática para o sistema 1.	91

Figura 4.8 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para PV, sistema 1.	93
Figura 4.9 – Superfícies de resposta para PV fixando: (a) concentração da fase oleosa em 10%; (b) concentração de INIB1 em 20 g.	94
Figura 4.10 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para AV, sistema 1.	95
Figura 4.11 – Superfícies de resposta para AV fixando a concentração da fase oleosa em: (a) 10%; e (b) 5%.	95
Figura 4.12 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para YP, sistema 1.	96
Figura 4.13 – Superfícies de resposta para YP fixando: (a) concentração da fase oleosa fixada em 5 %; (b) concentração do tensoativo fixada em 55 %	97
Figura 4.14 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para pH, sistema 1.	97
Figura 4.15 – Superfícies de resposta para pH fixando INIB1 em (a)16 g; (b) 20 g.....	98
Figura 4.16 – (a) Curvas de fluxo; (b) Viscosidade vs Taxa de cisalhamento sistema 2.	100
Figura 4.17 – Rebocos formados após ensaio de filtração estática para o sistema 2.	104
Figura 4.18 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para PV, sistema 2.	106
Figura 4.19 – Superfícies de resposta para PV fixando a concentração da fase oleosa em: (a) 5%; e (b) em 10%.	106
Figura 4.20 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para YP, sistema 2.	107
Figura 4.21 – Superfícies de resposta para YP fixando: (a) concentração do tensoativo em 55 %; (b) concentração do INIB2 em 20 g.....	108
Figura 4.22 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para ER, sistema 2.	108
Figura 4.23 – Superfícies de resposta para ER fixando a concentração (a) INIB2 em 18g; (b) tensoativo em 50%.	109
Figura 4.24 – (a) Curvas de fluxo; (b) Viscosidade vs Taxa de cisalhamento sistema 3.	111
Figura 4.25 – Rebocos formados após ensaio de filtração estática para o sistema 3.	114
Figura 4.26 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para AV, sistema 3.	116
Figura 4.27 – Superfícies de resposta para AV fixando: (a) concentração de tensoativo em 45 %; e (b) concentração de INIB1 em 20 g.	116
Figura 4.28 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para YP, sistema 3.	117
Figura 4.29 – Superfícies de resposta para YP fixando a concentração da fase oleosa em: (a) 10 %; e (b) 5 %.....	117
Figura 4.30 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para YP, sistema 3.	118
Figura 4.31 – Superfícies de resposta para pH fixando a concentração do INIB1 em: (a) 16g; (b) 20g.	118
Figura 4.32 – (a) Curvas de fluxo; (b) Viscosidade vs Taxa de cisalhamento sistema 4.....	120

Figura 4.33 – Rebocos formados após ensaio de filtração estática para o sistema.	123
Figura 4.34 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para YP, sistema 4.	125
Figura 4.35 – Superfícies de resposta para YP fixando a concentração da fase oleosa em: (a) 5%; (b) 10%.....	125
Figura 4.36 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para FL, sistema 4.....	126
Figura 4.37 – Superfícies de resposta para VF fixando a concentração (a) da fase oleosa em 5%; (b) do tensoativo em 50%.	126
Figura 4.38 – Otimizações dos sistemas (a) 1; (b) 2.	127
Figura 4.39 – Otimizações dos sistemas (a) 3; (b) 4.	129
Figura 4.40 – Curvas de fluxo para os fluidos de perfuração formuladas com tensoativo: (a) Ultranex NP100; (b) Alkest Tween 80.	131
Figura 4.41 – Gráfico de viscosidade vs. taxa de cisalhamento para fluidos de perfuração com (a) Ultranex NP100; (b) Alkest Tween 80.....	133
Figura 4.42 – Plugs de argila bentonítica após 24h de ensaio de inchamento linear.	134
Figura 4.43 – Inchamento da amostra (%) em função do tempo (Ultranex NP100).....	135
Figura 4.44 – Inchamento da amostra (%) em função do tempo (Alkest Tween 80).....	136
Figura 4.45 – Representação da inibição de argilas por tensoativos.	138
Figura 4.46 – Resultados dos ensaios de dispersibilidade para os fluidos do sistema 1.	139
Figura 4.47 – Resultados de caracterização do DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido NP100_INIB1 (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.	140
Figura 4.48 – Resultados de caracterização do DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido NP100_INIB2 (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.	141
Figura 4.49 – Resultados de caracterização do DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido NP100_INIB3 (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.	141
Figura 4.50 – Resultados de caracterização do DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido NP100_SI (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.....	141
Figura 4.51 – Resultados dos ensaios de dispersibilidade para os fluidos do sistema 2.	142
Figura 4.52 – Resultados de caracterização do DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido T80_INIB1 (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.....	143
Figura 4.53 – Resultados de caracterização por DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido T80_INIB2 (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.....	144
Figura 4.54 – Resultados de caracterização por DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido T80_INIB3 (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.....	144
Figura 4.55 – Resultados de caracterização por DRX das amostras antes e após o ensaio de	

dispersibilidade com o fluido T80_SI (a) folhelho 1; (b) folhelho 2. 144

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Modelos reológicos mais utilizados.	39
Tabela 3.1 – Classificação dos sistemas de fluidos de perfuração utilizados na etapa 2.	60
Tabela 3.2 – Aditivos utilizados na formulação dos fluidos de perfuração.	61
Tabela 3.3 – Classificação dos fluidos de perfuração base microemulsão utilizados na etapa 3.	61
Tabela 3.4 – Propriedades reológicas e equações utilizadas.	65
Tabela 3.5- Fatores e níveis codificados.	68
Tabela 3.6- Matriz do planejamento experimental.	69
Tabela 4.1 – FRX dos folhelhos das bacias do Araripe e do Rio do Peixe.	76
Tabela 4.2 – Distâncias interplanares basais para o folhelho da bacia do Araripe (folhelho 1).	80
Tabela 4.3 – Distâncias interplanares basais para o folhelho da bacia do Rio do Peixe (folhelho 2).	80
Tabela 4.4 – Parâmetros reológicos para os fluidos de perfuração do sistema 1.	85
Tabela 4.5 – Densidade e força gel (G_0 e G_f) para o sistema 1.	88
Tabela 4.6 – Resultados dos ensaios reológicos, pH e de filtração para o sistema 1.	88
Tabela 4.7 – Análise de Variância (ANOVA) para o sistema 1.	92
Tabela 4.8 – Parâmetros reológicos para os fluidos de perfuração do sistema 2.	99
Tabela 4.9 – Densidade e força gel (G_0 e G_f) para o sistema 2.	101
Tabela 4.10 – Resultados dos ensaios reológicos, pH e de filtração para o sistema 2.	102
Tabela 4.11 – Análise de Variância (ANOVA) para o sistema 2.	104
Tabela 4.12 – Parâmetros reológicos para os fluidos de perfuração do sistema 3.	110
Tabela 4.13 – Densidade e força gel (G_0 e G_f) para o sistema 3.	112
Tabela 4.14 – Resultados dos ensaios reológicos, pH e de filtração para o sistema 3.	112
Tabela 4.15 – Análise de Variância (ANOVA) para o sistema 3.	114
Tabela 4.16 – Parâmetros reológicos para os fluidos de perfuração do sistema 4.	119
Tabela 4.17 – Densidade e força gel (G_0 e G_f) para o sistema 4.	121
Tabela 4.18 – Resultados dos ensaios reológicos, pH e de filtração para o sistema 4.	121
Tabela 4.19 – Análise de Variância (ANOVA) para o sistema 4.	124
Tabela 4.20 – Resultados de otimização para o sistema 1.	128
Tabela 4.21 – Resultados de otimização para o sistema 2.	128
Tabela 4.22 – Resultados de otimização para o sistema 3.	129
Tabela 4.23 – Resultados de otimização para o sistema 4.	129

Tabela 4.24 – Parâmetros reológicos para os fluidos da etapa 3.....	131
---	-----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVO GERAL	21
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	22
2.1	INSTABILIDADE DE FORMAÇÕES REATIVAS E MECANISMOS DE INCHAMENTO	22
2.1.1	Argilas e Argilominerais	22
2.1.2	Folhelhos	26
2.1.3	Interações folhelho/fluidos de perfuração e a instabilidade de poços	27
2.1.4	Mecanismos de Inchamento	30
2.2	FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	32
2.2.1	Definição e Funções	32
2.2.2	Classificação dos Fluidos de Perfuração	36
2.2.3	Reologia dos fluidos de perfuração	38
2.2.4	Viscosidade.....	40
2.2.5	Limite de escoamento	40
2.2.6	Força gel e tixotropia.....	40
2.2.7	Propriedades de filtração dos fluidos de perfuração.....	41
2.3	TENSOATIVOS	42
2.3.1	Classificação dos Tensoativos.....	46
2.4	MICROEMULSÕES	47
2.5	DIAGRAMA DE FASES	50
2.6	INIBIDORES DE INCHAMENTO.....	52
2.6.1	Sais de potássio	55
3	METODOLOGIA.....	59
3.1	MATERIAIS.....	59
3.2	MÉTODOS	61
3.2.1	Etapa 1- Caracterização das amostras de folhelho	62
3.2.2	Etapa 2- Estudo dos fluidos de perfuração base microemulsão	63
3.2.3	Etapa 3- Avaliação inibitiva dos fluidos de perfuração base microemulsão	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FOLHELHO (ETAPA 1)	76
4.1.1	Fluorescência de Raios-X.....	76
4.1.2	Difração de Raios-X	77
4.1.3	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial.....	81

4.2	ESTUDO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE MICROEMULSÃO (ETAPA 2)	83
4.2.1	Sistema 1	84
4.2.2	Sistema 2	98
4.2.3	Sistema 3	109
4.2.4	Sistema 4	119
4.2.5	Otimização do processo.....	127
4.3	PROPRIEDADES INIBITIVAS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE MICROEMULSÃO INIBIDORA DE FORMAÇÕES REATIVAS (ETAPA 3).....	130
4.3.1	Inchamento linear	134
4.3.2	Ensaio de Dispersibilidade.....	138
	CONCLUSÕES.....	146
	REFERÊNCIAS	148
	APÊNDICE A-1	179
	APÊNDICE A-2.....	185
	APÊNDICE A-3.....	189
	APÊNDICE A-4.....	194
	APÊNDICE B.....	198
	APÊNDICE C-1	201
	APÊNDICE C-2.....	204

1 INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração caracterizam-se como um elemento essencial e usual no processo de perfuração de poços exploratórios de petróleo e gás natural, e devem apresentar características físico-químicas compatíveis aos tipos de formações a serem perfuradas. A incompatibilidade do fluido de perfuração pode aumentar significativamente o custo total da perfuração, causando uma redução na eficiência do poço e resultando em baixa produtividade (REED, 1989; BENNION *et al.*, 1994; BENNION *et al.*, 1996; ZHOU *et al.*, 1997; TARE *et al.*, 1999; KNOX e JIANG, 2005; QIANSHENG, SHUJIE E XINGJIN, 2010; KHODJA *et al.*, 2010; DENNEY, 2011; QIU *et al.*, 2011; QUTOB e BYRNE, 2015; ELKATATNY *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2019).

Segundo Guo e Liu (2011), tipos diferentes de fluidos são utilizados em operações de perfuração, baseados especialmente no comportamento reológico destes. A maior parte dos fluidos de perfuração são suspensões coloidais ou emulsões, que se comportam como fluidos plásticos ou não-Newtonianos (GATLIN, 1960; CLARK, 1995; COUSSOT, BERTRAND e HERZHAFT, 2004; SORGUN e OZBAYOGLU, 2011; BALHOFF *et al.*, 2011; FOLAYAN *et al.*, 2017). De maneira geral, os fluidos de perfuração são classificados como base água ou base óleo, dependendo do caráter da fase contínua do fluido, sendo misturas complexas de agentes químicos (GUICHARD, WOOD e VONGPHOUTHONE, 2008; FINK, 2012).

Entre as funções do fluido de perfuração, espera-se que este circule ao longo do poço, remova os cascalhos ou fragmentos de rochas gerados pela broca de perfuração, transporte-os pelo espaço anular da coluna de perfuração do poço e permita sua separação na superfície. Ao mesmo tempo, o fluido de perfuração deve resfriar a broca e a coluna de perfuração, reduzir o atrito entre a coluna e as paredes do poço, e manter a estabilidade deste (PATEL *et al.*, 2004; CAENN *et al.*, 2011; CRAFT e HAWKINS, 2015).

O fluido de perfuração também deve formar uma fina camada de baixa permeabilidade, denominada reboco, que sela os poros e outras aberturas nas formações causadas pela broca, minimizando assim a perda de filtrado em formações permeáveis (DIAS, SOUZA e LUCAS, 2015). A invasão do filtrado nas zonas permeáveis das formações podem causar, entre outros problemas, o inchamento de rochas hidratáveis (VAN OORT, 2003; GHOLAMI *et al.*, 2021). A invasão do filtrado em um reservatório aumentará a saturação de água em zonas próximas ao poço, diminuindo, assim, a saturação de óleo nesta zona. Conseqüentemente, a permeabilidade efetiva da formação diminuirá (WINDARTO *et al.*, 2011). Como resultado, a resistência ao fluxo de óleo para o poço aumentará. Além disso, os

fluidos de perfuração devem exercer uma pressão hidrostática sobre a formação suficiente para manter a estabilidade no poço, evitando o influxo de fluidos (*kick*) (CIVAN, 2007; AIRD, 2019, BRIDGES e ROBINSON, 2020).

Por estar em constante contato com as formações rochosas, espera-se também que os fluidos de perfuração sejam capazes de inibir ou retardar o fenômeno de inchamento de formações reativas, causado pela interação entre ambos. Estas formações hidratáveis, denominados folhelhos são amplamente conhecidas como o tipo de rocha mais problemática em aplicações de engenharia por apresentarem fissilidade e alta capacidade de hidratação quando em meio aquoso (HUANG, AUGHENBAUGH e ROCKAWAY, 1986; WANG, HUANG e SPECK, 1994; GUO *et al.*, 2012; LYU *et al.*, 2015). Os folhelhos são rochas sedimentares siliciclásticas de granulação muito fina, geradas a partir da compactação de siltes e argilominerais, constituindo cerca de 50% de todas as rochas sedimentares (BOGGS, 2001; LEE e KIM, 2019).

A crescente descoberta de novos reservatórios, em especial reservatórios formados por formações hidratáveis, traz o desafio para a indústria no que se refere à formulação de novos fluidos de perfuração e de inibidores de inchamento. A curto prazo, a interação do folhelho com água pode causar o fenômeno de inchamento, levando à instabilidade do poço. Guancheng *et al.* (2016), utilizaram polietilenoimina (PEI) como inibidor de inchamento de folhelhos, e obtiveram menores taxas de inchamento, destacando o caráter ambientalmente correto deste inibidor.

Ji *et al.* (2012) utilizaram nanopartículas em fluidos de perfuração base água como inibidores físicos de inchamento de folhelhos, diferindo dos químicos já utilizados pela indústria, fornecendo uma abordagem totalmente diferente dos já apresentados pela indústria. Outros tipos de inibidores podem ser encontrados em estudos realizados por Sloat (1989), Zaitoun e Berton (1990), Kubena, Whitebay e Wingrave (1993), Smith e Thomas (1995), Stowe *et al.* (2002), Youngson e Temple (2006), Heller *et al.* (2007), Balaban, Vidal e Borger (2015), entre outros. Neste contexto, os tensoativos surgem como potenciais inibidores de inchamento neste tipo de formação reativa.

Tensoativos, estruturas anfifílicas naturais ou sintéticas, desempenham um importante papel na inibição de formações hidratáveis. Estes são moléculas que, por meio da redução de tensões interfaciais entre óleo e água, estabilizam misturas bifásicas. Em fluidos de perfuração, a adição dessas moléculas pode controlar problemas relacionados a instabilidade de poços, prisão diferencial, além de servirem como detergentes para os cascalhos na broca de perfuração (QUINTERO, 2002).

Os tensoativos mais aplicados como inibidores de inchamento são os do tipo catiônico e não-iônico (AHMED, KAMAL e AL-HARTHI, 2019). Tensoativos catiônicos e não-iônicos são adsorvidos nas superfícies das argilas hidratáveis devido, especialmente, ao grupo silanol e a cargas negativas presentes nas intercamadas (CUI e VAN DUIJNEVELDT, 2010). O tensoativo adsorvido, o qual apresenta, em geral, longa cadeia (Muhammed *et al.*, 2021), reprime o efeito de inchamento das argilas e utiliza a cadeia hidrofóbica da molécula para repelir a absorção de água. Liu *et al.* (2019) avaliaram que a mistura dos tensoativos não iônicos Span 20 e Tween 60 pode aumentar a hidrofobicidade do folhelho, formando uma membrana hidrofóbica na superfície da formação, o que reduziu e enfraqueceu o número de ligações de hidrogênio entre a água e a formação, reduzindo significativamente a quantidade de água entrando no folhelho. Murtaza et al (2020) avaliaram o tensoativo diatônico de amônio quaternário com ligações fenil, avaliando que as formulações base tensoativo apresentaram alta taxa de redução de inchamento bentonítico, e máxima redução na taxa de inchamento linear.

Outros trabalhos com o uso de tensoativos na inibição de inchamento podem ser encontrados na literatura, como em Shadizadeh, Moslemizadeh e Dezaki (2015), Yue *et al.* (2018), Aggrey *et al.* (2019), Aghdam *et al.* (2019), Ghasemi *et al.* (2019), Rana, Saleh e Arfaj (2019), Gupta, Rai e Sondergeld (2020), Muhammed *et al.* (2021), Ahmad *et al.* (2021), entre outros. No entanto, pouca atenção tem sido dada ao uso de microemulsões na inibição de inchamento de formações hidratáveis.

As microemulsões são misturas termodinamicamente estáveis e transparentes, compostas de ao menos três componentes, sendo estes uma fase oleosa, uma fase aquosa e um tensoativo (NAJJAR, 2012). Dependendo das proporções entre os componentes, a microestrutura das microemulsões variam de gotículas de água muito pequenas dispersas na fase oleosa (microemulsão A/O) a gotículas de óleo dispersas na fase aquosa (microemulsão O/A).

Em fluidos de perfuração, as microemulsões foram observadas por Hayes *et al.* (1977), Davies *et al.* (1997), Quintero *et al.* (2009), Numkam e Akbari (2019), e Okoro, Dosunmu e Iyuke (2020). De maneira geral, os autores encontraram vantagens, especialmente quanto a lubricidade, e a formação de um reboco fino e permeável, o que propicia uma melhor qualidade nas etapas de perfuração de poços, diminuindo as chances de problemas como prisão diferencial. Outro importante fator a ser considerado é o caráter ambientalmente aceitável promovido por microemulsões. Essas misturas, em geral, apresentam como fase oleosa óleos vegetais, o que contribui para um menor impacto às regiões próximas ao poço (CARRETI *et al.*, 2007; ARPORNPOONG *et al.*, 2015)

1.1 OBJETIVO GERAL

Considerando o exposto, este trabalho teve como principal objetivo a avaliação da interação e inibição de inchamento de folhelhos-fluidos de perfuração base microemulsão adicionados de sais de potássio como inibidores químicos. Para tal, quatro sistemas de fluidos de perfuração foram utilizados, compostos por uma fase aquosa (solução água/glicerina), uma fase oleosa (óleo vegetal de pinho), e foram analisados dois tensoativos não-iônicos, o Ultranex NP100 e o Alkest Tween 80. Além disso, utilizou-se os sais citrato de potássio, sulfato de potássio e cloreto de potássio.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a realização deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Caracterizar mineralologicamente e quimicamente duas amostras de folhelhos de bacias sedimentares do Nordeste do Brasil;
- Construir diagramas de fase ternários tendo como fase aquosa uma solução de água/glicerina em proporções mássicas de 1:1, óleo vegetal de pinho, como fase oleosa, e dois tensoativos não-iônicos, sendo eles o Ultranex NP100 e o Alkest Tween 80;
- Formular fluidos de perfuração base microemulsão a partir de sistemas microemulsionados óleo em água (O/A);
- Realizar um planejamento fatorial completo 2^3 para verificar a influência das concentrações de tensoativo, óleo de pinho e inibidor de inchamento nos sistemas;
- Determinar as propriedades físico químicas dos fluidos de perfuração, por meio de ensaios de reologia, filtração estática, pH e densidade;
- Obter uma otimização de respostas utilizando uma otimização multiobjetiva por meio de Algoritmos Genéticos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 INSTABILIDADE DE FORMAÇÕES REATIVAS E MECANISMOS DE INCHAMENTO

Problemas de instabilidade em poços de petróleo devido ao inchamento de folhelhos são amplamente conhecidos na indústria como uma das principais fontes de aumento de custo de operação, tanto durante a perfuração como na completação de poços de petróleo (NESBITT, KING e THURBER, 1985). Estima-se que este tipo de formação representa cerca de 75% das formações perfuradas (COLLINS, 1961; TAN *et al.*, 1997; BERRY *et al.*, 2008; FARROKHROUZ e ASEF, 2013), principalmente devido ao fato de ser reconhecida tanto como rocha geradora como também potencial rocha reservatório (reservatório não convencional) (CAINENG *et al.*, 2010; HAZRA *et al.*, 2019).

A perfuração em folhelhos é a causa de mais de 90% dos problemas de instabilidade de poços (Steiger e Leung, 1989), e tal instabilidade deriva, entre outros fatores, da inadequação do fluido de perfuração utilizado ao se perfurar esta formação, visto, principalmente, na interação rocha-fluido de perfuração base água (SIMPSON e DEARING, 2000).

A seguir, serão descritas brevemente algumas características apresentadas pelos folhelhos, sendo iniciada pelas argilas e argilominerais, por serem a principal composição mineralógica desta formação. Em seguida, será apresentada uma breve descrição da interação entre os fluidos de perfuração e os folhelhos, e dos mecanismos de inchamento.

2.1.1 Argilas e Argilominerais

O termo argila se refere a um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que, quando misturado a uma certa quantidade de água, adquire plasticidade (GRIM, 1968; SOUSA SANTOS 1969; PETTIJOHN, 1975; GUGGENHEIM e MARTIN, 1995). Operacionalmente, 'plasticidade' pode ser definida como a capacidade de um material (neste caso, argiloso) de ser moldado em uma determinada forma sem romper quando a tensão é aplicada. Esta nova forma mantém-se retida após a remoção da tensão (Bergaya *et al.*, 2006), e é bastante afetada pela composição química do material (GUGGENHEIM e MARTIN, 1995). Análises químicas de argilas mostram que estas são compostas essencialmente por silício, alumínio e água, e, frequentemente por quantidades apreciáveis de ferro e de metais alcalinos e alcalino-terrosos (GRIM 1968, SOUSA SANTOS, 1969; BERGAYA *et al.*, 2006). Materiais

argilosos também podem exibir quantidades variadas de partículas de minerais não argilosos, tais como quartzo e calcita, podendo estes influenciar fortemente nas propriedades físicas do material (GRIM, 1962).

Argilas são materiais terrosos abundantes na superfície da Terra, o qual apresenta uma grande aplicabilidade e propriedades que são fortemente dependentes de suas estruturas e composições mineralógicas (MURRAY, 2006). Para um melhor entendimento sobre as argilas, os termos básicos relacionados a argilas e argilominerais devem ser diferenciados (SOUSA SANTOS 1969).

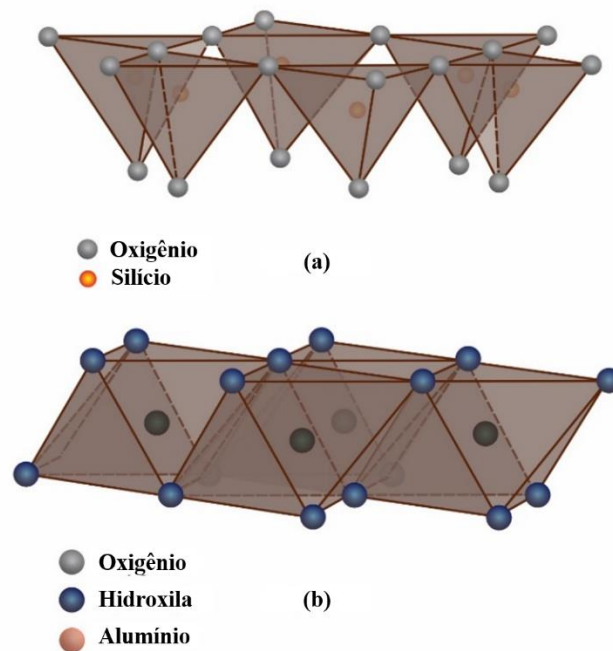
O termo argila é empregado tanto para formações rochosas como para referenciar tamanho de partículas em uma faixa especificada de valores (WEAVER, 1989). O tamanho de partículas é um parâmetro chave na definição de argilas; no entanto, não se encontra na literatura um limite superior geralmente aceito. Segundo Moore e Reynolds (1997), na geologia, sedimentologia e geo-engenharia, este limite se encontra na faixa de $<4 \mu\text{m}$, enquanto que para cientistas de argila utiliza-se, como limite superior, frações $<2 \mu\text{m}$. Esse limite varia, portanto, para diferentes campos de estudo. Para uma maior compreensão da mineralogia de argilas, deve-se ressaltar o pequeno diâmetro apresentado por seus grãos e sua tendência cristalográfica de deposição, a qual assemelha-se a folhas (VELDE, 1992). Estes dois fatores fornecem às argilas grande área específica (área superficial), definida como a área da superfície externa das partículas referida à unidade de massa.

Segundo Grim (1968), argilas são essencialmente compostas por um pequeno conglomerado de partículas cristalinas extremamente pequenas de um ou mais membros de um grupo de minerais comumente conhecidos como argilominerais. O termo argilomineral refere-se a minerais de filossilicato e a minerais que conferem plasticidade à argila e que endurecem após secagem ou queima (GUGGENHEIM e MARTIN, 1995; WEAVER, 1989). As composições destes argilominerais estão relacionadas a abundância relativa e a identidade dos argilominerais presentes no material argiloso (HENDRICKS, 1945). Dependendo da estrutura desenvolvida no curso da formação mineral, diferentes argilominerais apresentarão comportamentos físico, químico e mecânico diferentes uns dos outros (GRIM, 1962). Por exemplo, na presença de água livre, os argilominerais do tipo montmorilonita incharão, aumentando muitas vezes o seu volume inicial como resultado da absorção de água entre as camadas unitárias individuais da argila, enquanto os do tipo caulinita permanecerão essencialmente inalterados.

O conhecimento e identificação dos argilominerais presentes em um material argiloso são essenciais para um melhor entendimento e avaliação de suas propriedades físicas (GRIM,

1962; MURRAY, 2000). Duas unidades básicas compõem, primordialmente, a estrutura atômica dos argilominerais, a tetraédrica e a octaédrica, e a disposição espacial destas estruturas, juntamente a suas ligações de camadas, determinarão o comportamento do material (BRINDLEY e BROWN, 1980). A primeira unidade é composta por um cátion de silício cercado por quatro ânions de oxigênio (em que três destes são compartilhados com outras unidades tetraédricas) ou, possivelmente, hidroxilas, organizadas em formato tetraédrico com o silício ao centro (Figura 2.1a) (POTTER, MAYNARD e DEPETRIS, 2005). A união de vários tetraedros formará uma folha tetraédrica. A segunda unidade consiste em uma estrutura formada por seis íons de oxigênio, ou hidroxila, cercando um alumínio (ou magnésio), na qual a combinação de várias unidades octaédricas formará uma folha octaédrica (Figura 2.1b).

Figura 2.1 – Estrutura esquemática de um a) tetraedro, b) octaedro.



Folhas tetraédricas e octaédricas são combinadas em diferentes proporções, formando estruturas hexagonais (BAILEY, 1980, BAILEY, 1984; WEAVER, 1989; FARROKHROUZ e ASEF, 2013). Ao serem formadas, estas estruturas deixam uma grande proporção de carga elétrica não balanceada, em que diferentes cátions e dipolos de água contrabalanceiam estas cargas elétricas.

Diferentes combinações destas estruturas e ligações formam os argilominerais. A junção de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica é chamada de camada 1:1, na qual, são compartilhados os oxigênios ou hidroxilas apicais (por exemplo, caulinita). Por sua vez, uma camada 2:1 consiste em uma folha octaédrica impressada entre duas folhas tetraédricas (por

exemplo, argilas do grupo das esmectitas).

Os principais argilominerais, isto é, aqueles de estruturas cristalinas mais conhecidas experimentalmente, são os dos grupos das caulinitas, esmectitas, sepiolitas, ilitas, cloritas e de camadas mistas. A bentonita é uma argila do tipo montmorilonita, do grupo das esmectitas de granulação muito fina e de estrutura 2:1. Esta apresenta brilho semelhante à cera ou perolado e é caracterizada por apresentar um tato untoso (GRIM e GÜVEN, 1978). É constituída por duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2) e uma folha octaédrica de alumina (AlO_3), unidas por oxigênios comuns às folhas.

Este argilomineral apresenta também extensiva substituição isomórfica em ambas folhas tetraédricas e octaédrica. Cátions como H^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc., ficam entre as camadas de silicato. Eles são facilmente trocáveis e formam Na-montmorilonita, Ca-montmorilonita, etc., que são identificados com base em seus cátions trocáveis dominantes. A absorção de água pelas camadas de bentonitas evidenciam que a capacidade de hidratação destas depende fortemente dos cátions trocáveis (ODON, 1984; KAUFHOLD, DOHRMANN e KLINKENBERG, 2010; WAN *et al.*, 2020).

Devido às fracas forças de ligação entre as camadas da unidade trioctaédricas deste tipo de mineral, água e outras moléculas prontamente penetram em suas intercamadas, dando origem ao fenômeno de inchamento (GÜNGÖR e KARAOĞLAN, 2001). A capacidade de adsorção de água nas argilas é justificada pela sua grande área específica, sendo esta uma característica comum a todos materiais de grãos finos. As argilas, portanto, atraem moléculas de água para sua superfície.

Enquanto todos os tipos de argilas atraem água para sua superfície (adsorção), algumas delas incorporam água em suas estruturas (absorção). Absorção é a incorporação de moléculas dentro dos grãos cristalinos. A capacidade de absorção de água ou de outros íons polares por certos tipos de argilas caracteriza a propriedade de inchamento, o que permite uma importante classificação entre minerais propícios ou não ao inchamento (VELDE, 1992). Ohen e Civan (1993) apontaram que a migração de finos e o inchamento de argilas são as principais razões para os danos à formação medidos como comprometimento da permeabilidade.

Em perfurações de formações argiláceas, as interações físico-químicas entre o filtrado de lama e as argilas presentes nos horizontes de produção podem restringir a produtividade do poço se o tipo errado de fluido de perfuração for usado. Tudo isso aponta a necessidade de conhecimento da mineralogia da argila (KARPIŃSKI e SZKODO, 2015).

2.1.2 Folhelhos

Folhelhos são amplamente conhecidos como o tipo de rocha mais problemática em aplicações de engenharia. Um design de engenharia eficiente nem sempre é alcançado quando se trabalha com folhelhos devido ao fato de um bom conhecimento da geologia do local da perfuração e as propriedades mecânicas das rochas nem sempre são suficientes quando comparados a outros tipos de formações como arenitos e calcários para se obter uma operação bem sucedida (FARROKHROUZ e ASEF, 2013).

Outro importante aspecto a ser avaliado em folhelhos são as suas propriedades químicas que desempenham um papel fundamental em seu comportamento (MORAD e ESHETE, 1990; FJAER *et al.*, 2002). Devido a este fato, as propriedades químicas de qualquer fluido disponível (fluidos de poros, fluido de perfuração etc.) podem afetar as propriedades de resistência e rigidez de folhelhos. Além disso, o comportamento de folhelhos é delicado, pois sua transição para uma situação instável pode ocorrer de maneira rápida e fácil. Por exemplo, as suas interações com o fluido de perfuração ou o movimento do fluido de perfuração na matriz porosa podem ocorrer dentro de algumas horas, levando a enormes problemas práticos, como a instabilidade do poço perfurado.

Folhelhos são rochas sedimentares siliciclásticas de granulação muito fina, geradas a partir da compactação de siltes e argilominerais, constituindo cerca de 50% de todas as rochas sedimentares (BOGGS, 2001; LEE e KIM, 2019). O termo folhelho tende a ser utilizado na engenharia de perfuração de poços de maneira mais ampla, referindo-se a qualquer rocha sedimentar de granulação fina composta principalmente por partículas de argilominerais e grãos de tamanho silte, apesar de apresentarem muitas vezes características diferentes (PETERS *et al.*, 2016). Uma importante característica deste tipo de formação é a fissilidade, ou seja, a tendência a facilmente quebrar-se ao longo de planos paralelos, o que o diferencia de outras rochas sedimentares (SUGUIO, 1998)

Os folhelhos apresentam em sua estrutura uma considerável quantidade de argilominerais tais como montmorilonita, illita, esmectita e caolinita, contendo também partículas minerais clásticas como quartzo, feldspato, e partículas orgânicas (AHMED e MEEHAN, 2016; LEE e KIM, 2019). O tamanho de poros em reservatórios de folhelhos varia de nanômetros a micrômetros, e a composição de argilominerais e suas estruturas porosas afetam diretamente a capacidade de armazenamento de petróleo neste tipo de reservatório (ARINGHERI, 2004). Este tipo de formação compõe cerca de três quartos de todas as formações perfuradas.

Segundo Hazra *et al.* (2019), os folhelhos, até recentemente avaliados principalmente como rochas geradoras de reservatórios convencionais, são atualmente amplamente considerados tanto como rocha geradora quanto reservatório não convencional de óleo e gás. Estes apresentam características petrofísicas distintas quando comparados à reservatórios convencionais (LEE e KIM, 2019).

Folhelhos, assim como depósitos de carvão mineral, depósitos de arenito de baixa permeabilidade e reservatórios de hidratos de gás natural, são caracterizados como não convencionais, ou seja, requerem uma entrada de energia para que a produção seja feita dentro de vias economicamente viáveis (LI *et al.*, 2015; PETERS *et al.*, 2016; WOOD e HAZRA, 2017).

Estima-se que o custo anual de instabilidade de poços envolvendo a perfuração de folhelhos custe à indústria de petróleo milhões de dólares a cada ano (CHEN *et al.*, 2003). De um ponto de vista operacional, é de extrema importância o reconhecimento dos diferentes tipos de folhelho. Como exemplo, folhelhos macios e hidratáveis são propensos ao colapso, levando ao estreitamento dos poços perfurados.

Depósitos de folhelhos podem ser encontrados em várias profundidades abaixo da superfície. Esta formação ocorre em quase 100 depósitos principais em 27 países em todo o mundo (DYNI, 2003; KNAUS *et al.*, 2010; LENHARD, ANDERSEN e COIMBRA-ARAÚJO, 2018). É geralmente encontrado em profundidades rasas de menos de 900 metros, enquanto zonas geológicas mais profundas e mais quentes são necessárias para formar o petróleo convencional. Alguns depósitos estão próximos à superfície em camadas relativamente finas. Outros depósitos podem ser encontrados mais profundamente abaixo da superfície em camadas muito espessas (300 metros ou mais de espessura).

Pelo menos nove depósitos de folhelhos variando dos períodos Devoniano ao Terciário foram relatados em diferentes partes do Brasil (PADULA, 1969; DONG *et al.*, 2014). Destes, dois depósitos receberam mais rentabilidade: o folhelho betuminoso lacustre de idade terciária no Vale do Paraíba, no Estado de São Paulo, e o da Formação Permiana Iratí, uma unidade difundida na parte sul do país.

2.1.3 Interações folhelho/fluidos de perfuração e a instabilidade de poços

Os principais fatores que afetam a estabilidade de poços de petróleo são divididos a partir da existência (parcial ou total) ou ausência de controle no projeto de perfuração. Segundo Hawkes *et al.* (2000), o comportamento de inchamento de folhelhos se encaixa nas duas

categorias, pois, apesar de suas características iniciais serem predeterminadas pela mineralogia e textura da rocha, a maneira como estas propriedades mudam com o tempo podem ser controladas pelos aditivos utilizados nos fluidos de perfuração e pelas práticas de perfuração.

Para o controle da instabilidade em poços, uma das práticas de maior uso em campo é o aumento da densidade do fluido de perfuração (DARVISHPOUR *et al.*, 2019). No entanto, esta técnica baseia-se na hipótese de que a pressão fornecida pela alta densidade do fluido de perfuração pode ser mantida. O problema dos folhelhos é que, por apresentarem baixa permeabilidade matricial (Civan, 2007), o volume de penetração de fluidos ao perfurar com excesso de equilíbrio é tão baixo que um bom reboco não pode se formar como faria em uma rocha permeável. Como a água é um fluido relativamente rígido, mesmo o pequeno volume de filtrado de lama que penetra no folhelho pode causar progressivamente um aumento significativo da pressão dos poros. A consequência disso é uma deterioração da estabilidade do poço com o tempo (ANDERSON *et al.*, 2010).

Ao perfurar folhelhos, a escolha do fluido de perfuração é de extrema importância. Fluidos de perfuração base óleo são geralmente superiores a fluidos de perfuração base água para a maior parte dos tipos de folhelhos (VAN OORT, 2003). No entanto, o uso de fluidos base óleo encontra obstáculos devido ao seu caráter não ambientalmente aceitável, requerendo autorizações especiais, além de um aumento no custo no descarte de cascalhos contaminados, fazendo-se necessário o uso de fluidos base água (SANTARELLI e CARMINATI, 1995; ANDERSON *et al.*, 2010).

Não se tem ainda a resposta exata do porquê fluidos base óleo serem superiores aos fluidos base água para perfuração em folhelhos (DEWERS, HEATH e SÁNCHEZ, 2019). No entanto, pesquisas nos últimos anos vêm reconhecendo que a tensão interfacial entre o primeiro e a água dos poros de um folhelho úmido pode impedir que o fluido de perfuração penetre na formação (HAWKES *et al.*, 2000; FJÆR *et al.*, 2008). Muitos folhelhos são ricos em argilominerais sensíveis à hidratação (por exemplo, argilominerais do grupo das esmectitas).

O fluxo de fluido (por exemplo, água dos poros ou filtrado) e soluto (por exemplo, íons ou moléculas dissolvidas) para dentro ou fora dos folhelhos pode ter uma grande influência nas pressões dos poros do poço próximo, tensões, deformações e resistência das rochas. Portanto, compreender as forças que conduzem o fluxo de fluido e soluto é de importância crítica ao considerar os mecanismos de instabilidade do poço nessas rochas. Em geral, o inchamento de argilominerais é categorizado em tipos intercrystalinos e osmóticos (MADSEN e MULLER-VONMOOS, 1989).

As camadas da estrutura são sempre deficientes em cargas positivas devido à

substituição catiônica, e os cátions intercalares são necessários para equilibrar a carga da camada negativa (ZHOU *et al.*, 1996). Os cátions intercalares são intercambiáveis e a troca é reversível para cátions simples. A distância entre duas camadas da estrutura, ou seja, o espaçamento $d(001)$, depende da natureza (tipo) do cátion trocável, da composição da solução e da composição argilomineral (CIVAN, 2007). O inchamento de argilas deriva diretamente do aumento do espaçamento 'd' e da expansão do volume quando os cátions trocáveis são hidratados em solução aquosa, sendo necessária a utilização de aditivos inibidores para mitigação do inchamento. O inchamento de formações reativas é um resultado direto do aumento do espaçamento interplanar em partículas de argilominerais (ZHOU, GUNTER e JONASSON, 1995).

Um grande número de aditivos de fluidos de perfuração foi introduzido em sistemas a base de água para ajudar a manter as condições impermeáveis da parede do poço ao longo do tempo, por exemplo silicatos de sódio (VAN OORT *et al.*, 1996), e moléculas de grande cadeia (glicerina, polímeros, etc.) (TWYNAM *et al.*, 1994; REID, DOLAN e CLIFFE, 1995).

Vários estudos têm sido conduzidos para o desenvolvimento de inibidores de inchamento de folhelhos com desempenho máximo, sem afetar as propriedades dos fluidos de perfuração. Vários aditivos orgânicos e inorgânicos podem minimizar as interações argila-fluido e reduzir efetivamente a hidratação dos minerais da argila (FINK, 2012). Polímeros orgânicos catiônicos também são usados como aditivos para estabilização e inibição de inchamento de argilas. Os polímeros orgânicos mais comumente usados são as poliaminas quaternárias e poliacrilamidas quaternárias. Os fluidos de perfuração à base de silicato de sódio estão entre os poucos fluidos de perfuração à base de água que podem corresponder às propriedades de inibição de folhelhos de fluidos de perfuração à base de óleo (MCDONALD, 2015).

Os tensoativos têm desempenhado papel importante nessas formulações personalizadas. No caso de fluidos à base de óleo, o principal esforço tem sido identificar tensoativos que geram emulsões estáveis de água em óleo (A/O) sem causar alterações significativas na molhabilidade de zona(s) de produção (QUINTERO, 2002). Além disso, novos tipos de tensoativos e fluidos de perfuração de base microemulsão estão sendo desenvolvidos na indústria com a finalidade de inibir a hidratação de folhelhos e prevenir a instabilidade causada pelo inchamento deste tipo de formação (SHADIZADEH *et al.*, 2015; MIRCHI *et al.*, 2015; GHASEMI *et al.*, 2019; AGGREY *et al.*, 2019). Tensoativos não iônicos e catiônicos fornecem um desempenho atraente para a inibição do inchamento de argilas, por sua capacidade de interagir com as superfícies negativamente carregadas de argilas (CUI e

VAN DUIJNEVELDT, 2010).

A instabilidade dos folhelhos ricos em argila é profundamente afetada por suas complexas interações físico-químicas com os fluidos de perfuração. A otimização dos parâmetros do fluido de perfuração, como peso da lama, concentração de sal e temperatura, é essencial para aliviar os problemas de instabilidade durante a perfuração através dessas seções. A seleção de parâmetros de lama adequados pode se beneficiar de análises que consideram processos de instabilidade significativos envolvidos em interações dos fluidos de perfuração e folhelhos (LAL, 1999).

2.1.4 Mecanismos de Inchamento

Embora todos os minerais argilosos absorvam água, as esmectitas concentram quase toda a atenção devido ao maior volume de água que absorvem, em comparação com os outros minerais (SANTOS, 1997). Para explicar a expansão da argila, teorias foram desenvolvidas com base no comportamento de um sistema de partículas de argila individuais imersas em uma determinada solução de água e a resposta desse sistema foi extrapolada para testemunhos de folhelhos de fundo de poço.

Segundo Al-Bazali (2005) e Al-Bazali, Al-Mudhi e Chenevert (2011), os minerais argilosos presentes nos folhelhos desempenham um papel importante no comportamento físico-químico deste tipo de formação, especialmente quando expostos a soluções aquosas. A análise de difração de raios-X é a técnica mais amplamente utilizada para a identificação de minerais de grãos finos, especialmente argilas presentes no folhelho.

O tipo de substituições e os cátions trocáveis adsorvidos na superfície do cristal afetam muito o inchamento da argila, que é uma propriedade importante primária na indústria de fluidos de perfuração. Os estudos de laboratório mostraram que o inchamento da argila ocorre principalmente por mecanismos de inchamento cristalino e osmótico (MEHLICH, 1948; ALEXIADES e JACKSON, 1965).

O inchamento cristalino, também conhecida como hidratação superficial, resulta da adsorção de camadas monomoleculares de água nas superfícies dos cristais basais - tanto na parte externa quanto nas superfícies intercalares. Ocorre quando as argilas são expostas a salmouras concentradas ou a soluções aquosas contendo grandes quantidades de cátions bivalentes ou multivalentes. Os tipos de cátions trocáveis encontrados em minerais de argila têm um impacto significativo na quantidade de inchamento.

O inchamento osmótico é o segundo tipo de inchamento observado em estruturas argiláceas. Este fenômeno deriva da alta concentração de íons mantida por forças eletrostáticas nas proximidades de superfícies de argila. Onde a concentração de cátions entre camadas unitárias em um mineral de argila é maior do que na água circundante, a água é osmoticamente atraída entre as camadas unitárias e o espaçamento d é aumentado. Embora nenhuma membrana semipermeável esteja envolvida, o mecanismo é essencialmente osmótico, porque é governado por uma diferença na concentração de eletrólitos. O inchamento osmótico resulta em maiores aumentos de volume geral do que a hidratação da superfície, mas apenas algumas argilas, como a montmorilonita sódica, incham dessa maneira (HANCOCK e TAYLOR, 1978). Esses fenômenos criam forças repulsivas para separar as camadas de argila umas das outras.

Segundo Mohan e Fogler (1997), existe uma descontinuidade no valor do espaçamento interplanar conforme a concentração de sal varia. Os autores ainda definiram a região como a concentração crítica de sal. O inchamento cristalino ocorre acima da concentração crítica de sal, enquanto o inchaço osmótico ocorre abaixo deste ponto.

Outros importantes fenômenos devem ser levados em consideração ao se estudar o inchamento de formações reativas: o efeito capilar e a pressão de inchamento. A primeira é observada quando amostras da formação reativa são levadas à superfície, introduzindo uma segunda fase nos poros da rocha: vapor. O segundo fenômeno é explicado quando os argilominerais da formação, principalmente esmectita, absorvem água presente no sistema. Chenevert (1969) propõe uma equação do potencial de pressão de inchamento como função da atividade da água no folhelho (Equação 1.1).

$$p_s = \frac{-RT}{V} \ln \frac{p}{p_0} \quad (1.1)$$

Onde p_s é a pressão de inchamento (atm); T, temperatura absoluta (K); V é o volume molar parcial da água (litros / mol); R é a constante universal dos gases (litro atmosfera/mol K); e $\frac{p}{p_0}$ é a pressão relativa do vapor de água em equilíbrio com o folhelho, que é aproximadamente igual à atividade da água no folhelho.

De acordo com van Oort (2003), a pressão de inchamento está sempre presente em folhelhos ricos em argila, atuando como uma força de tração nas plaquetas de argila. Assim não se desenvolve repentinamente quando os folhelhos são contatados por fluidos de perfuração. No entanto, alterações químicas causadas por interações com fluidos de perfuração de folhelhos podem mudar sua magnitude benéfica ou adversamente.

2.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

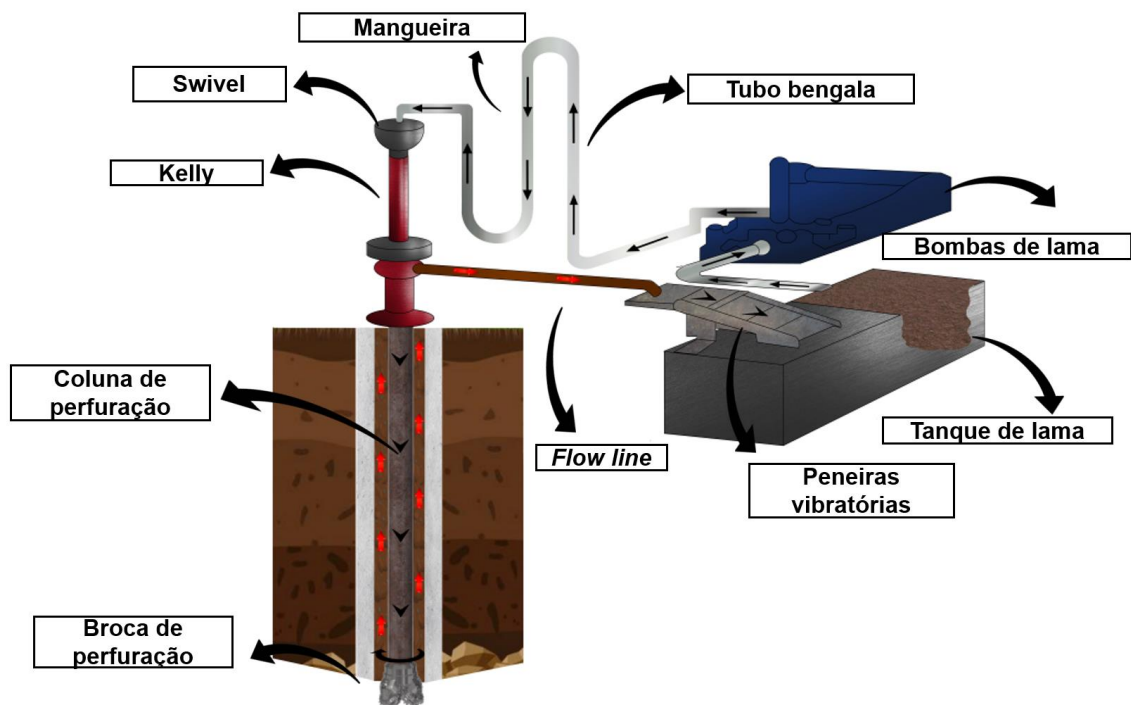
2.2.1 Definição e Funções

O fluido de perfuração, também chamado de lama de perfuração, é um sistema composto de diferentes constituintes líquidos (água, óleo) e/ou gasosos (ar ou gás natural) contendo em suspensão outros aditivos minerais e orgânicos (argilas, polímeros, tensoativos, cascalhos, cimento, etc.). Estes fluidos são especialmente projetados para circular no interior de um poço de petróleo, conforme este é perfurado, facilitando, assim, a operação de perfuração.

Segundo o Instituto Americano de Petróleo (API), principal órgão regulamentador da indústria, este é definido como um fluido circulante usado na perfuração rotativa para executar uma ou todas as várias funções necessárias nas operações de perfuração. Nas sondas de perfuração, estes fluidos compõem o sistema de circulação, um dos sistemas de maior contato com as formações rochosas.

A Figura 2.2 mostra um típico sistema de circulação de fluido de perfuração. Segundo Lyon *et al.*, 2009, o início do ciclo dos fluidos de perfuração se dá a partir dos tanques de lama. O fluido de perfuração segue dos tanques de lama para as bombas, podendo estas serem duplex ou triplex; das bombas, os fluidos passam através do tubo bengala e mangueira, indo então para o *swivel* e o *kelly*. O fluido então é injetado na coluna de perfuração, que consiste em tubos e o conjunto de fundo de poço (comandos), com um comprimento principal de colares de perfuração. O fluido passa então através dos jatos da broca e é elevado à superfície pelo espaço anular entre a coluna de perfuração e o poço (seções abertas e revestidas), carreando os cascalhos gerados pela broca de perfuração. Quando em superfície, o fluido de perfuração é levado aos equipamentos de remoção de contaminantes, e na sequência retornam ao tanque de lama, onde se reinicia o processo. O equipamento de remoção de contaminantes pode incluir peneiras vibratórias (*shale shaker*), desgaseificadores, hidrociclones (desareizador e dessiltador) e centrífugas.

Figura 2.2 – Típico sistema de circulação de fluidos de perfuração.



A circulação contínua de um fluido de perfuração foi a principal razão para o sucesso da utilização da perfuração rotativa, especialmente em áreas consideradas não perfuráveis (GATLIN, 1960). Este sucesso atribuído a esse tipo de perfuração e seu custo, dependem substancialmente de fatores como: a) a taxa de penetração da broca de perfuração na formação; b) a limpeza da face da broca, assim como a limpeza do fundo do poço; e c) a sustentação do poço perfurado. Os fluidos de perfuração afetam diretamente os três fatores mencionados (EUSTES III, 2011; GALINDO *et al.*, 2015; ABALTUSOV *et al.*, 2020). É frequentemente dito que a maior parte dos problemas em operações de perfuração são ligados, de alguma maneira, ao mau planejamento dos fluidos de perfuração (HOSSAIN e ISLAM, 2018).

O sistema de fluidos de perfuração está em permanente contato com o poço durante toda a operação de perfuração, e este deve atender a determinadas funções (MAGCOBAR, 1972; ADAMS, 1985; GROWCOCK e HARVEY, 2005; BELLARBY, 2009; MITCHEL e MISKA, 2011). Espera-se que o fluido de perfuração circule ao longo do poço, remova os cascalhos ou fragmentos de rochas gerados abaixo da broca de perfuração, transporte-os pelo espaço anular da coluna de perfuração do poço e permita sua separação na superfície usando equipamento de controle de sólidos (Figura 2.3)

Figura 2.3 – Remoção dos cascalhos com fluidos de perfuração.



Segundo Adams (1985), a remoção de cascalhos por baixo da broca é uma das funções mais importantes de um fluido de perfuração. A remoção de cascalhos é controlada por fatores como o efeito de retenção de cascalhos da lama, fluxo cruzado do fluido, viscosidade do fluido, densidade dos cascalhos, tamanho dos cascalhos, densidade do fluido e velocidade do fluido. Um fluido precisa apresentar uma certa viscosidade e uma certa tensão de escoamento para ser capaz de transportar cascalhos de perfuração para fora do furo. Isso geralmente é obtido pela adição de agentes de controle de viscosidade, por exemplo, argilas como bentonita, atapulgita ou sepiolita (BURGOYNE *et al.*, 1991).

Ao mesmo tempo, o fluido de perfuração deve resfriar a broca e a coluna de perfuração, reduzir o atrito entre a coluna e as paredes do poço, e manter uma boa lubrificidade. Uma quantidade considerável de calor devido ao atrito entre a coluna de perfuração e as paredes do poço é gerada durante a operação de perfuração. Os fluidos de perfuração atuam nesta função, transmitindo esse calor para a superfície, bem como lubrificando o poço. Vários aditivos estão disponíveis para ajudar a lubrificar o poço (GROWCOCK *et al.*, 1999; PATEL *et al.*, 2013; SÖNMEZ, KÖK e ÖZEL, 2013; KANIA *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2021). Poços profundos ou altamente desviados podem exigir fluidos de perfuração base óleo ou de emulsão invertida para fornecer a redução necessária de torque e arrasto resultante do atrito.

Espera-se também que o fluido de perfuração forme uma fina camada de baixa permeabilidade chamada de reboco. A estabilidade das seções não revestidas do poço é alcançada por este reboco formado pelo fluido de perfuração nas paredes do poço. Muitos mecanismos podem causar danos à formação e entre eles a perda de filtrado. A perda de filtrado do fluido de perfuração pode entrar na zona de produção e causar inchamento de argila

intersticial, resultando em reduções de permeabilidade (QUEIROZ, 2010; ADEBAYO e BAGERI, 2020). Sólidos coloidais, barita ou argila podem ser perdidos na formação e causar um efeito de obstrução, sendo evitados pela deposição desta estrutura. O reboco também sela os poros e outras aberturas nas formações causadas pela broca, minimizando assim a perda de filtrado em formações permeáveis.

Os fluidos de perfuração também devem exercer uma pressão hidrostática sobre a formação suficiente para manter a estabilidade no poço. As zonas nas formações que apresentam pressões de formação anormalmente altas requerem que o sistema de fluido de perfuração seja capaz de fornecer pressões suficientes para igualar ou exceder a pressão de formação. A pressão hidrostática do sistema de lama atinge esse propósito. O controle de pressão insuficiente pode levar ao influxo de fluidos da formação, gerando assim *kicks* e/ou *blowouts* (TALABANI, CHUKWU e HATZIGNATIOU, 1993).

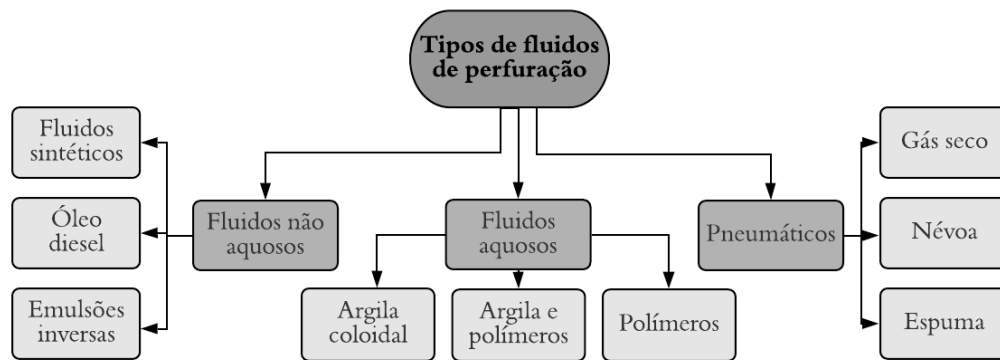
Segundo Duarte (2004), a problemática de instabilidade de poços de petróleo é fortemente relacionada ao tipo de fluido de perfuração escolhido, influenciando nos custos e tempo de operação. Para desempenhar suas funções fundamentais, os fluidos de perfuração devem possuir várias características desejáveis, o que aumenta muito a eficiência da operação de perfuração. Tais características, segundo Melbounci e Sau (2008), incluem propriedades reológicas desejadas (viscosidade plástica, viscosidade elástica, limite de escoamento e força gel), prevenção de perda de fluidos, estabilidade sob várias condições operacionais de temperatura e pressão e estabilidade contra fluidos contaminantes.

O fluido de perfuração é uma parte essencial do sistema de perfuração rotativo. A maioria dos problemas encontrados durante a perfuração de um poço estão direta ou indiretamente relacionados à lama. Até certo ponto, as conclusões bem-sucedidas de um poço de hidrocarboneto e seu custo dependem das propriedades do fluido de perfuração. O custo da lama de perfuração em si não é muito alto, no entanto, o custo aumenta abruptamente de acordo com a escolha certa e para manter a quantidade e qualidade adequadas de fluido durante as operações de perfuração. A seleção, as propriedades e a qualidade corretas da lama estão diretamente relacionadas a alguns dos problemas de perfuração mais comuns, como baixa taxa de penetração, aprisionamento de coluna de perfuração, perda de circulação, entre outros (LAVROV, 2016; HOSSAIN e ISLAM, 2018). Além disso, a lama afeta a integridade da formação e a eficiência de produção subsequente do poço.

2.2.2 Classificação dos Fluidos de Perfuração

Historicamente, os fluidos de perfuração evoluíram de uma simples mistura de água e argila, comumente chamada de lama, para sistemas cada vez mais complexos compostos de água ou óleo com uma quantidade de aditivos considerável, a fim de que as características exigidas e os problemas encontrados sejam atendidos. Os fluidos de perfuração são fluidos complexos classificados de acordo com a natureza de seus constituintes básico (DEVEREUX, 1998; GROWCOCK e HARVEY, 2005). Tradicionalmente, os fluidos de perfuração foram classificados em três categorias de acordo com o fluido base utilizada na sua preparação: ar, água ou óleo (CAENN e CHILLINGAR, 1996). Outra classificação, segundo Growcock e Harvey (2005), é mostrada Figura 2.4.

Figura 2.4 – Classificação dos fluidos de perfuração.



As propriedades exigidas das lamas de perfuração são múltiplas e às vezes podem até ser contraditórias. O fluido deve ser, por exemplo, viscoso suficiente para garantir o carregamento ascendente dos cascalhos, mas a viscosidade não deve ser muito alta, a fim de limitar as perdas de pressão devido ao fluxo e a fim de evitar o fraturamento da formação. Muitos componentes multifuncionais são, portanto, adicionado à lama para dar-lhe as propriedades desejadas.

Os fluidos de perfuração de base inteiramente líquida podem ser amplamente classificados de acordo com seus fluidos base (fase contínua) em fluidos base água (FCBA), base óleo (OBMs) e fluidos de base sintética (SBMs). Os dois últimos são conhecidos coletivamente como fluidos de perfuração não aquosos (FCBNA).

A base utilizada nos fluidos FCBA pode ser água doce, água do mar ou água salgada, podendo conter óleo na forma dispersa. FCBA podem ser divididos em fluidos à base de polímero e fluidos à base de argila, dependendo dos agentes usados para construir a reologia do

fluido. A estrutura construída no fluido por partículas de argila carregadas (ou por moléculas de polímero) aumenta a viscosidade de baixa taxa e cria a tensão de escoamento. À medida que a taxa de cisalhamento aumenta, a estrutura se quebra e o fluido se torna pseudoplástico.

Já os fluidos de perfuração base óleo podem apresentar como fase contínua óleo cru, óleo diesel ou óleo mineral. Um FCBNA também pode conter água na forma dispersa. Se o teor de água neste exceder 5%, a lama é classificada como uma lama de emulsão invertida (água em óleo, A/O) (QUINTERO, 2012).

Em comparação com os FCBA, os fluidos não aquosos (FCBNA) são superiores em termos de propriedades de lubrificação, inibição de folhelhos, taxa de penetração, danos à formação reduzidos, aprisionamento diferencial reduzido, corrosão reduzida e estabilidade térmica aprimorada. Eles também têm melhor resistência a contaminantes como sais, H₂S e CO₂ (AMANI, AL-JUBOURI e SHADRAVAN, 2012). Seu uso, no entanto, é restrito por regulamentações ambientais. Os fluidos base água são normalmente considerados mais ecológicos, no entanto, seu uso em poços HPHT requer que sua estabilidade térmica seja melhorada, e isso pode exigir o uso de aditivos que comprometem seu baixo impacto ambiental.

Segundo Lavrov (2010), FCBNA, além de seu impacto ambiental, podem ter um efeito prejudicial em certos equipamentos de subsuperfície. Eles também afetam o desempenho de ferramentas de perfilagem de formação que fazem uso de fluido de perfuração condutivo no poço. A sedimentação dos sólidos nos fluidos é mais severa em fluidos base óleo do que em fluidos base água. Fluidos de perfuração não aquosos (OBM e SBM) são conhecidos por serem consideravelmente mais compressíveis do que FCBA (SAWYER *et al.*, 2011; YIN, PENG e LIU, 2014; INDULKAR *et al.*, 2018). A estabilidade térmica de fluidos não aquosos é normalmente superior, mas suas propriedades, em particular a viscosidade, geralmente são fortemente afetadas pela temperatura e pressão. A estabilidade térmica de fluidos de perfuração não aquosos os torna a escolha preferível em poços HPHT.

No entanto, a detecção de *kicks* de gás é mais difícil com fluidos de perfuração não aquosos do que com FCBA devido a solubilidade do gás nos fluidos FCBNA. Como resultado, o controle do poço se torna mais difícil com este tipo de fluidos de perfuração (REHM *et al.*, 2008). Além disso, os custos iniciais destes são mais elevados do que os dos FCBA. Os fluidos FCBNA são, portanto, normalmente usados em formações rochosas onde os custos elevados de lama e os custos de descarte de cascalhos são compensados pelos benefícios apresentados por estes tipos de fluidos. Exemplos são formações de folhelho (Deville, Fritz e Jarret, 2011; Middleton *et al.*, 2015) ou sal (Amer *et al.*, 2016; Da *et al.*, 2016; Growcock e Patel, 2011; Alcázar-Vara e Cortés-Monroy, 2018), formações de alta temperatura, zonas de produção onde

os danos à formação devem ser minimizados, etc. Muitas das deficiências dos fluidos de perfuração não aquosos mencionados acima podem ser compensadas por aditivos especialmente projetados (GROWCOCK e PATEL, 2011). Isso, no entanto, provavelmente aumentará o custo do fluido.

2.2.3 Reologia dos fluidos de perfuração

Em operações de perfuração, o termo reologia se refere à relação da tensão e taxa de cisalhamento do fluido de perfuração. Geralmente, as propriedades reológicas são usadas para projetar e avaliar a hidráulica do poço e avaliar o desempenho dos fluidos de perfuração. Os modelos reológicos são ferramentas úteis para descrever matematicamente a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento de um determinado fluido (GUO e LIU, 2011; MUHEREI, 2016; GAUTAM e GURIA, 2020).

Muitos trabalhos são encontrados na literatura acerca do comportamento reológico de fluidos de perfuração. Estes são frequentemente suspensões coloidais que apresentam comportamento complexo e variável, dependendo de sua composição e das condições de uso. Em sua maioria, fluidos de perfuração apresentam comportamento não newtoniano, viscoso ou viscoelástico, possivelmente tixotrópico (NGUYEN, 1993). Muitos modelos reológicos foram propostos e tratados na indústria do petróleo por diversos autores (PRANDTL, 1928; EYRING, 1936; SISKI, 1958; PHILIPPOFF, 1962; CROSS, 1965; SUTTERBY, 1966; ELLIS, LANHAM e PANKHURST, 1967; TAYLOR e SMALLING, 1973; ROBERTSON e STIFF, 1976; GRAVES e COLLINS, 1978; LAUZON e REID, 1979; GAVIGNET e WICK, 1987; HEMPHILL, CAMPOS e PILEHVARI, 1993; WEIR e BAILEY, 1996; AL-ZHARANI, 1997; BUI e TUTUNCU, 2016, SARMA, 2020).

O principal objetivo dos estudos reológicos é caracterizar e quantificar os efeitos das interações entre partículas nas propriedades macroscópicas das suspensões (BUSCALL e WHITE, 1987). Dependendo da composição dos fluidos, as curvas de fluxo dos fluidos de perfuração podem ser de vários tipos. O comportamento mais simples é o de fluidos com viscosidade constante, que são os fluidos Newtonianos. Óleos puros, água, álcoois, suspensões ou emulsões fracamente concentradas estão entre esses fluidos.

Os mais comuns são o modelo Plástico de Bingham e o de Lei de potência (PARIGOT, 1968; KHODJA, 2008). O primeiro, considera uma proporcionalidade direta entre a tensão e taxa de cisalhamento com um excesso de escoamento. Esses dois modelos são bastante utilizados devido a simplicidade apresentada por estas. No entanto, segundo Hemphill, Campos e Pilehvari (1993), esses modelos não simulam muito bem o comportamento do fluido por todo

espectro reológico, particularmente na faixa de baixa taxa de cisalhamento. Além disso, o modelo de Bingham falha em definir o caráter não linear dos fluidos considerados (GUCUYENER, 1983)

O modelo de três parâmetros de Herschel–Bulkley é atualmente considerado mais preciso na previsão do comportamento da grande maioria dos fluidos de perfuração quando comparado aos modelos de dois parâmetros (KELESSIDIS *et al.*, 2006). Este modelo calcula mais precisamente o limite de escoamento do que o modelo de Plástico de Bingham, e também melhor caracteriza o comportamento do fluido por toda a faixa de taxa de cisalhamento. As equações dos principais modelos descritivos do comportamento reológico dos fluidos de perfuração são mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Modelos reológicos mais utilizados.

Modelo	Autor (es)	Equação
Modelo Newtoniano		$\tau = \mu\gamma$
Plástico de Bingham	Bingham (1922)	$\tau = \tau_0 + \mu_p\gamma$
Lei de Potência	Skelland (1967), Govier e Aziz (1972)	$\tau = k\gamma^n$
Casson	Casson (1959)	$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\mu\gamma)^{1/2}$
Herschel-Bulkley	Herschel e Bulkley (1926)	$\tau = \tau_0 + k\gamma^n$
Robertson-Stiff	Robertson e Stiff, 1976	$\tau = A(\gamma + C)^B$

Do ponto de vista de equipamentos, vários trabalhos (Bingham, 1922; Waele, 1923; Farrow e Lowe, 1923; Ostwald, 1925) estabelecem modelos de fluxo de fluido de perfuração através de viscosímetros rotativos específicos. A API recomenda o uso do viscosímetro Fann 35 A. No caso de poços profundos, falha em prever as propriedades dos fluidos por simulação numérica se deve a conhecimento insuficiente sobre a variação das propriedades de fluidos em função da temperatura (BEIRUTE, 1991). Diante dessa situação, o avanço da tecnologia de fluidos de perfuração foi acompanhado por um desenvolvimento significativo de ferramentas de avaliação e controle de propriedades. As características mais utilizadas e recomendadas pelo API são viscosidade, limite de escoamento e tixotropia (KHODJA *et al.*, 2010).

2.2.4 Viscosidade

A viscosidade dos fluidos de perfuração depende principalmente do teor de sólidos e da presença de polímeros. Um aumento na viscosidade, portanto, só pode ser combatido por remoção de sólidos (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017). Do ponto de vista prático, definimos dois tipos de viscosidade, ambas expressas em cP: uma viscosidade aparente (VA) e uma viscosidade plástica (VP) frequentemente ligada ao tamanho do partículas e sua forma. Desta forma, VP é sensível à concentração de sólidos, e indica os requisitos de diluição.

Segundo Growcock e Harvey (2005), em campo, as ferramentas disponíveis para controlar a reologia do fluido de perfuração são de dois tipos. O primeiro é o viscosímetro Marsh, uma ferramenta ainda muito utilizada, o segundo é um Reômetro Fann 35, realizando uma medição de tensão para 2 ou 6 valores de cisalhamento de acordo com equipamento. Por outro lado, a circulação no poço impõe altos valores de pressão e temperatura, é, portanto, necessário medir ou prever a reologia de fluidos em altas temperaturas e pressões, bem como a resistência dos aditivos sujeitos a essas condições (NGUYEN, 1993).

2.2.5 Limite de escoamento

Os sólidos presentes no fluido de perfuração influenciam um parâmetro diferente da viscosidade plástica, que é o limite de escoamento, LE (expressa em Pa ou em lb/100 ft²).

O limite de escoamento representa a resistência inicial a ser superada para que o fluido esco. Esta resistência é devida às forças eletrostáticas atrativas localizadas na superfície das partículas. É uma medida dinâmica. O limite de escoamento depende do tipo de sólidos presentes e suas cargas de superfície a concentração desses sólidos, e o tipo e concentração de outros íons ou sais opcionalmente presentes. Esta propriedade é sensível ao ambiente eletroquímico, sendo um bom indicador da necessidade de um tratamento químico (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017).

2.2.6 Força gel e tixotropia

Um fluido de perfuração deixado em repouso gradualmente constrói uma estrutura que aumenta sua rigidez e que pode ser reduzida por agitação. Chama-se de tixotropia o fato de que este fenômeno é não instantâneo e reversível (KHODJA *et al.*, 2010). O caráter tixotrópico de um fluido é avaliado medindo-se o gel inicial (G_0) e o gel final (G_f). G_0 representa a resistência

do gel imediatamente após a agitação do fluido, sendo medido usando o viscosímetro Fann 35 a uma rotação de 3rpm e expresso em lb/100 ft². G_f representa a resistência do gel após um repouso de 10 minutos.

O gel inicial varia praticamente como a viscosidade plástica, PV, enquanto o gel final como o limite de escoamento, LE, apresentando uma sensibilidade particular aos tratamentos químicos.

O conhecimento das propriedades reológicas é de grande importância para a resolução de problemas de perfuração e torna possível recomendar e prever o comportamento dos fluidos a perfuração de poços exploratórios. Frequentemente, é necessário chegar a um meio-termo entre as características dos fluidos, por exemplo, uma viscosidade máxima melhora a suspensão de cascalhos e reduz a infiltração e a erosão, enquanto uma baixa viscosidade facilita o bombeamento de fluido, melhora a lubricidade e reduz a queda de pressão, acelerando o andamento da perfuração. Além disso, um valor significativo do limite de escoamento permite uma boa limpeza do poço e melhor suspensão dos sólidos (HALE, MODY e SALISBURY, 1993; BOL *et al.*, 1994; SIMPSON, WALKER e JIANG, 1995; HORSRUD *et al.*, 1998).

2.2.7 Propriedades de filtração dos fluidos de perfuração

A filtração do fluido de perfuração ocorre sob o efeito da pressão diferencial (diferença entre a pressão do fluido e a da formação) quando o fluido está em contato com uma parede porosa e permeável. Quando a pressão do poço é maior do que a da formação, o filtrado do fluido de perfuração entra na formação enquanto os sólidos da lama são depositados (reboco). Dois tipos de filtração ocorrem durante a perfuração: filtração estática, quando o fluido de perfuração não circula no poço, e o reboco cresce nas paredes do poço sem perturbações de fluxo, e a filtração dinâmica, que ocorre quando há fluxo de lama, limitando assim o crescimento do reboco nas paredes do poço pela ação erosiva do fluido de perfuração (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017).

As propriedades de filtração dos fluidos de perfuração também devem ser avaliadas e monitoradas por testes recomendados pela API (API Recommended Practice 13B, 1978). Estes são testes em regime estático usando um filtro prensa padronizado, portanto, não sendo um guia seguro para a filtração no fundo do poço. Segundo Bourgoyne *et al.* (1991), este teste é um indicativo da taxa na qual formações permeáveis são seladas pela deposição do reboco após serem penetradas pela broca de perfuração. Essas medições podem ser feitas em condições de alta pressão e alta temperatura (AP-AT), ou baixa pressão e baixa temperatura (BP-BT), na qual

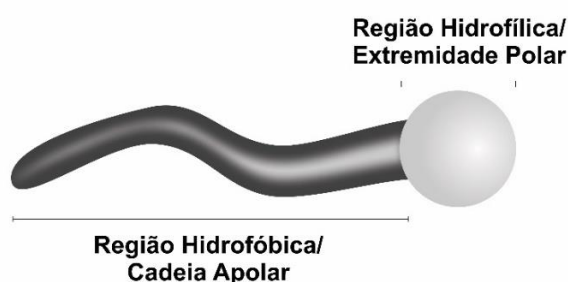
se utiliza uma pressão de 100 psi a temperatura de 28 °C.

A filtração de fluido de perfuração através das paredes do poço pode ter consequências importantes. Por um lado, no andamento da operação de perfuração (estabilidade das paredes do poço, avanço de equipamentos de subsuperfície, aprisionamento da coluna de perfuração devido ao diferencial de pressão, em particular em áreas inclinadas); por outro lado, ao atingir o reservatório, podendo causar danos às zonas produtoras. Em ambos os casos, o aumento no tempo de perfuração ou a diminuição na produtividade tem efeitos econômicos adversos.

2.3 TENSOATIVOS

Os tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas cujas moléculas têm a chamada estrutura anfifílica, apresentando uma parte de sua estrutura hidrofóbica (afinidade pela fase orgânica de um sistema) e outra hidrofílica (afinidade pela fase aquosa do sistema) (Figura 2.5) (KARSA, 2007; KRONBERG, HOLMBERG e LINDMAN, 2014; DALVIN, 2011). Essas moléculas são compostas por i) uma cabeça polar, ionizada ou não, capaz de desenvolver interações do tipo Van der Waals, ácido-base de Lewis (Brochette, 1999), e possivelmente interações entre cargas elétricas de Coulomb, quando uma função ionizável está presente. Esta parte hidrofílica tem uma afinidade com superfícies carregadas e líquidos com forte caráter polar, como a água; e ii) uma parte não polar, tipicamente uma cadeia de hidrocarboneto (ou "gordurosa") capaz apenas de desenvolver interações de Van der Waals e, portanto, tendo pouca afinidade com a água (BROCHETTE, 1999).

Figura 2.5 – Representação de uma molécula de tensoativo.



Os termos tensoativos ou surfactantes são amplamente utilizados para descrever moléculas que são ativas em certas superfícies, o que implica dizer que estes reduzem a energia livre de tais superfícies e interfaces (limite entre duas fases imiscíveis), ou seja, atuam na redução das tensões superficiais e interfaciais por meio de atividade superficial (SCHRAMM e

MARANGONI, 2000; KRONBERG, HOLMBERG e LINDMAN, 2014). Quando esse limite é coberto por moléculas de tensoativo, a tensão superficial (ou a energia necessária para expandir a interface) é reduzida. Quanto mais denso o empacotamento de tensoativo na interface, maior é a redução da tensão superficial (TADROS, 2014).

Ao se tratar de atividade superficial, refere-se a um processo termodinâmico movido a energia livre que faz com que certos tipos de compostos químicos migrem preferencialmente ou espontaneamente para ou se localizem em limites ou interfaces entre diferentes materiais ou fases em massa (ROSEN e LIU, 1996; BERNHARD *et al.*, 2000; PARA *et al.*, 2010). A propensão dos tensoativos de migrarem para estas interfaces se dá ao caráter ambivalente desta molécula. O termo geral usado para tais fenômenos é adsorção. O processo geralmente resulta na formação de um filme na interface.

Esse caráter ambivalente ocorre em materiais que incluem dois grupos moleculares quimicamente distintos ou funcionalidades diferentes (MYERS, 2020). As forças opostas dentro da mesma molécula, essencialmente acarretadas pelas porções hidrofóbica e hidrofílicas, resultam em dois fenômenos, a adsorção e a agregação (micelização) (KARSA e HOUSTON, 2007).

A tendência a adsorção em interfaces configura-se como uma característica fundamental dos tensoativos. A capacidade de adsorção dos tensoativos pode ser observada em várias interfaces ar-água ou óleo-água. Esta química específica permite que os tensoativos se concentrem nas interfaces líquido-líquido (cada grupo vai para o líquido com o qual tem maior afinidade) e nas interfaces líquido-gás ou líquido-sólido (o líquido empurra para fora os grupos que têm uma tendência oposta) (PUISIEUX e SEILLER, 1983).

A adsorção é um fenômeno de superfície que se origina da não compensação em todas as direções das atrações intermoleculares nas interfaces. Isso resulta em forças residuais direcionadas para dentro, que são atenuados quando estruturas anfifílicas se fixam à superfície (ISRAELACHVILI e WENNERSTROEM, 1992). As informações sobre este fenômeno são obtidas determinando a tensão superficial das soluções e as quantidades de adsorção termodinâmicas que variam dependendo da temperatura (CHRISTIAN *et al.*, 1999; EUVERARD e HURLEY, 2002)

A propensão a acumular-se em interfaces é uma propriedade fundamental de um tensoativo. Em princípio, quanto mais forte esta tendência, melhor se configura o tensoativo. A tendência de acumular-se em um limite depende da estrutura do surfactante e também da natureza das duas fases que se encontram na interface. Portanto, não existe um tensoativo universalmente ótimo, adequado para todos os usos, dependendo, assim, diretamente da

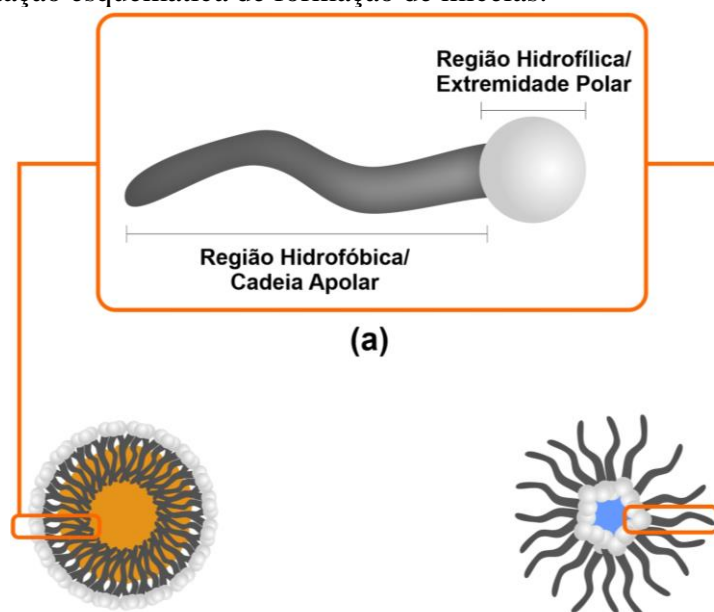
aplicação.

A tendência à agregação dos monômeros em soluções configura-se como uma segunda propriedade fundamental dos agentes tensoativos. Acima de certas concentrações, as moléculas de tensoativos tendem a agregar-se formando o que se conhece como micelas. As micelas são formadas rapidamente a baixas concentrações de tensoativos. Este limite no qual acima dele se formam essas estruturas é chamado de concentração micelar crítica (CMC). Os menores agregados de surfactantes aparecem espontaneamente acima destas concentrações críticas.

Segundo Schramm e Marangoni (2000), a CMC não é uma propriedade exclusiva do tensoativo, sendo também influenciado por outros fatores como forças térmicas e eletrostáticas. A formação de micelas, ou micelização, pode ser vista como um mecanismo alternativo a adsorção nas interfaces, a fim de remover a cauda hidrofóbica do contato com a água, reduzindo assim a energia livre do sistema.

Em uma micela, a cauda hidrofóbica do tensoativo encontra-se no interior da estrutura e a cabeça polar é direcionada para o solvente. A micela, portanto, é um agregado polar de alta solubilidade em água e sem atividade de superfície. Quando o tensoativo adsorve de uma solução aquosa em uma superfície hidrofóbica, normalmente sua cauda direciona-se para esta superfície, e expõe seu grupo polar (cabeça) para a água, e como resultado, a tensão interfacial entre a superfície e a água é reduzida. Os dois tipos de micelização são mostrados na Figura 2.6. A adsorção em superfícies hidrofílicas frequentemente resulta em conjuntos mais complexos.

Figura 2.6 – Representação esquemática de formação de micelas.



Em uma concentração menor que a CMC, os tensoativos são geralmente encontrados como monômeros. Acima deste valor, as micelas são formadas com um equilíbrio dinâmico entre os monômeros e as micelas (CHITOUR, 1979; PINNA, 2003; CANSÉLIER e POUX, 2004). Um baixo valor de CMC é favorecido ao se aumentar a massa molecular da parte lipofílica das moléculas de tensoativo, diminuindo a temperatura e adicionando eletrólitos. A importância de se conhecer o valor de CMC dos tensoativos encontra-se no fato de que as propriedades físico-químicas dos tensoativos variam fortemente abaixo e acima deste valor (MYERS, 1988; ROSEN, 1987; WASAN, GINN e SHAH, 2017)

As aplicações de tensoativos na ciência e na indústria são inúmeras, variando de processos primários, como a recuperação e purificação de matérias-primas nas indústrias de mineração, até melhorar a qualidade de produtos acabados, como tintas, cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentos e, finalmente, ajudando a tornar possíveis novas tecnologias e novos usos para tecnologias antigas com base em um controle mais preciso das interações interfaciais. A Figura 2.7 mostra uma breve visão da variedade de aplicações dos tensoativos na indústria.

Figura 2.7 – Aplicações dos tensoativos na indústria e dia-a-dia.



Quanto à indústria do petróleo, segundo Schramm e Marangoni (2000), os tensoativos podem ser aplicados ou encontrados em todos os estágios da recuperação e processamento do óleo, da perfuração de poços, injeção em reservatórios não produtivos, na produção, e em plantas de processamento. Eles se tornaram importantes na etapa de cimentação de poços, fraturamento, acidificação de matriz, demulsificação, inibição de corrosão, transporte, limpeza, injeção de água, de produtos químicos, de espuma e de vapor, além da proteção ambiental (BHARDWAJ e HARSTLAND, 1993).

Quintero (2002), Sagir *et al.* (2020), entre outros autores, apontam que o maior e mais complexo uso de tensoativos no campo de petróleo está nos fluidos de perfuração. Os tensoativos atuam como *thinners*, emulsificantes, lubrificantes, espumantes, antiespumantes e inibidores de corrosão. Os *thinners* são adicionados ao fluido para ajudar a dispersar o componente de argila. Ao manter a argila dispersa, os tensoativos ajudam a controlar a perda de fluido para a formação que está sendo perfurada. No caso de fluidos de perfuração base óleo,

o maior esforço tem sido em identificar tensoativos que gerem emulsões de água em óleo (A/O) estáveis, sem causar mudança significativa de molhabilidade na (s) zona (s) de produção.

Vários trabalhos podem ser encontrados na literatura sobre as aplicações de tensoativos especialmente em fluidos de perfuração a exemplo de Srivatsa e Ziaja, 2011; Shettigar, Misra e Patel, 2018; Zhang *et al.*, 2017; Yunita, Irawan e Kania, 2016; Mahmoud e Dardir, 2010; Ratkiewicz *et al.*, 2017; Ballard e Dawe, 1988; Burdyn e Wiener, 1956; Miriana-Perez *et al.*, 1986; Teeters *et al.*, 1988; Patel e Growcock, 1999, entre outros.

2.3.1 Classificação dos Tensoativos

Uma classificação simples de tensoativos com base na natureza do grupo hidrofílico é comumente usada. Quatro classes principais podem ser distinguidas, nomeadamente aniônica, catiônica, anfotérica e não iônica (PORTER, 1991; GECOL, 2006; TADROS, 2014; MYERS, 2020). Alguns parâmetros devem ser levados em consideração ao se estudar as propriedades físico-químicas dos tensoativos, como o grau de ramificação da cadeia apolar, o comprimento desta e a posição e natureza do grupo polar.

- a) Tensoativos Aniônicos: Este tipo de tensoativo apresenta uma carga negativa na região polar (cabeça da molécula). Os principais exemplos destes são o sulfato, os sulfonatos e o fosfato. Estes se classificam como os mais amplamente usados na indústria devido a sua simplicidade e baixo custo (KLAUSS, 2011, DALVIN, 2011);
- b) Tensoativos Catiônicos: Geralmente mais caros que os aniônicos, o uso deste tipo de tensoativo limita-se geralmente a quando não se tem substituto mais economicamente viável. Estes são positivamente carregados em sua parte polar quando em solução. Aminas e tensoativos à base de amônio quaternário são exemplos comuns deste tipo de tensoativo;
- c) Anfóteros: Quando uma única molécula de tensoativo exhibe dissociações aniônicas e catiônicas, esta é denominada anfotérica ou zwitteriônica. É o caso de produtos sintéticos como betaínas ou sulfobetaínas e substâncias naturais, como aminoácidos e fosfolipídios. Esses surfactantes são fortemente dependentes do pH, o que afeta suas propriedades. Devido ao seu alto preço, eles são os menos usados na indústria;
- d) Não-iônicos: Os tensoativos não iônicos são a segunda maior classe utilizada pela indústria. O grupo polar não carrega carga positiva nem negativa. Ao passo que as moléculas de tensoativos aniônicos e catiônicos atraem as moléculas de água intensamente, as não-iônicas interagem de uma forma mais sutil, o que pode influenciar

no processo de inchamento de folhelhos, visto que estes recebem moléculas de água para suas intercamadas.

2.4 MICROEMULSÕES

Com o advento de novas concepções de fluidos de perfuração, faz-se necessária a busca por formulações que sejam termodinamicamente estáveis, visto as grandes profundidades atingidas em perfurações de poços de petróleo. As microemulsões surgem no cenário mundial como uma solução para esta problemática.

Inicialmente observadas por Schulman (1943) e Winsor (1954), as microemulsões foram extensivamente pesquisadas entre os anos 1970 e 1980, motivada por duas crises de petróleo em 1973 e 1979, respectivamente, mas historicamente o primeiro uso foi feito por Rodawald em 1928, na forma de ceras líquidas (PRINCE, 1977; SHARMA *et al.*, 2016). Shulman observou uma mistura visualmente transparente e termodinamicamente estável por meio da adição de álcool. Wilson, por sua vez, induziu a transição de uma mistura estável rica em óleo para uma mistura estável rica em água através da variação de salinidade. No entanto, foi apenas na década de 1970 que a pesquisa no campo começou a se desenvolver de forma apreciável, quando foi reconhecido que as microemulsões poderiam melhorar a recuperação do petróleo bruto e quando os preços do petróleo atingiram níveis a partir dos quais os métodos de recuperação avançada (EOR) se tornaram lucrativos (NAZAR, SHAH e KLOSA, 2011).

Microemulsões são misturas macroscopicamente isotrópicas, compostas por ao menos um componente hidrofílico, um hidrofóbico e um anfifílico. Elas podem ser definidas como sistemas de alta agregação, nas quais água e óleo são homogeneamente misturados devido à presença de substâncias anfifílicas chamadas de tensoativos (SOTTMANN e STUBENRAUCH, 2009; SILVA, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2004). Segundo Brege *et al.* (2012), as microemulsões são soluções termodinamicamente estáveis, transparentes, compostos por uma mistura isotrópica de ao menos três componentes (hidrófilo, hidrófobo e anfifílico) com um raio aproximado entre 2-20 nm.

Além da estabilidade termodinâmica apresentada por este sistema, o fácil preparo, a espontaneidade de formação, e a facilidade na solubilização de diversos compostos (baixa constante dielétrica), tornam este sistema atrativo.

As microemulsões, de um modo geral, se comportam como fluidos newtonianos (LAPASIN, GRASSI e COCEANI, 2001; ŠPICLIN *et al.*, 2003; PESTANA *et al.*, 2008; LANGASCO *et al.*, 2018; LANGEVIN, 2020). Sua viscosidade é comparável à da água,

mesmo em altas concentrações de gotículas, devido à coalescência reversível das gotículas. Em algumas pesquisas, porém, foi percebido que algumas microemulsões podem se comportar de acordo com o modelo não newtoniano, especialmente devido a alterações de temperatura do sistema e à interação com polímeros (BENNETT *et al.*, 1981; SAIDI *et al.*, 1990; MORENO, BALLESTEROS e FRUTOS, 2003; NACEUR *et al.*, 2012; entre outros). Na verdade, as microestruturas evoluem constantemente devido às trocas de constituintes. Esta importante característica afeta fortemente as propriedades dinâmicas de microemulsões e tem consequências em suas aplicações, em particular aquelas que dependem de finalidades de encapsulamento.

Devido aos pequenos tamanhos de dispersão, as microemulsões são termodinamicamente estáveis, ao contrário das emulsões. Segundo Langevin (2020) tal fato é devido às tensões interfaciais muito baixas entre o óleo e a água. Quando essas tensões estão abaixo de cerca de 10^{-2} mN/m, pode-se mostrar que a energia da superfície pode ser compensada pela entropia de dispersão, minimizando assim a energia livre total.

Comparando com as emulsões, as microemulsões diferem não apenas pelo aspecto físico, que é homogêneo do ponto de vista macroscópico, mas também pelas características termodinamicamente estáveis e fáceis de preparar, uma vez que se formam espontaneamente pela solubilização de polos e compostos apolares pela ação de moléculas tensoativas na forma de micelas, quando pouca ou nenhuma energia é fornecida ao sistema (SCHULMAN *et al.* 1959; DANIELSSON e LINDMAN, 1981; FANUN 2008; ZHONG *et al.*, 2009; GOSHEN e MAGDASSI, 2012; MA e ZHONG, 2015)

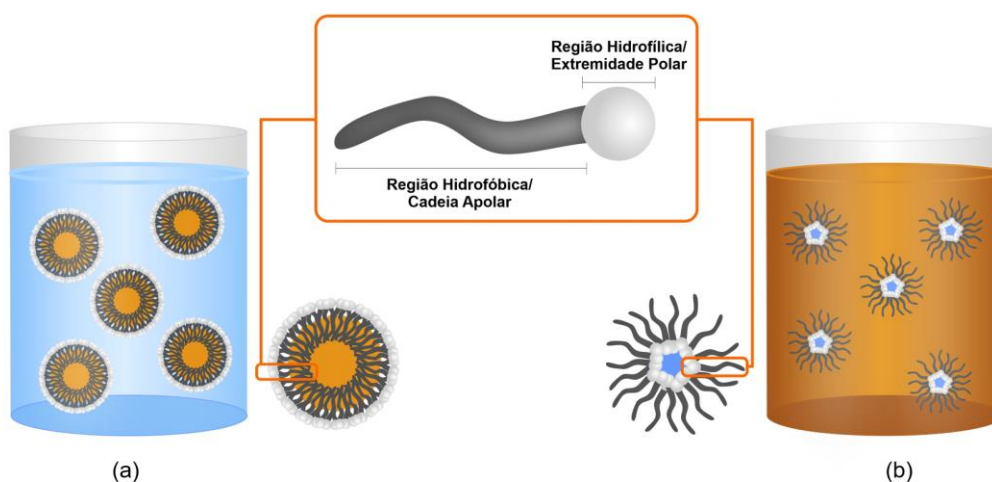
A propriedade mais importante e relevante em aplicações técnicas de microemulsões é a baixa ou até mesmo ultrabaixa tensão interfacial entre a fase com excesso de água e a fase com excesso de óleo na presença de uma fase microemulsionada. (SCHRAMM e KUTAY, 2000). No entanto, alguns tensoativos não conseguem reduzir as tensões interfaciais entre o óleo e a água a esses valores ultrabaixos. Um cotensoativo, como o álcool de cadeia curta, é frequentemente necessário. O requisito de uma tensão interfacial ultrabaixa explica o porquê, quando óleo, água e tensoativo são misturados, as emulsões são muito mais comumente encontradas do que as microemulsões.

Em sistemas microemulsionados, várias fases podem existir em equilíbrio; entretanto, o objetivo principal é identificar as composições de fase aquosa, fase oleosa, tensoativo e, por vezes, co-tensoativos (geralmente álcoois de cadeia curta) que formam uma única fase quando misturadas (CURBELO *et al.*, 2021). Dependendo das características do tensoativo, especialmente relacionados com o BHL, as microemulsões formadas podem ser água em óleo

(A/O) ou óleo em água (O/A) (SCHULMAN *et al.*, 1959; DALTIM, 2011; BURGUERA e BURGUERA, 2012; BERA e MANDAL, 2015).

O primeiro tipo é quando as gotas de água são dispersas na fase oleosa. Este tipo de microemulsão é favorecida por um BHL do tensoativo geralmente entre 4 e 6 (BOS e VAN VLIET, 2001; PICHOT, SPYROPOULOS e NORTON, 2010; NG e ROGERS, 2019). O segundo tipo, (O/A), é quando as gotas de óleo são dispersas na fase aquosa, ou água em óleo e os tensoativos com BHL variando entre 8 e 18, em geral, estabilizam este tipo de interação (GRACIAA *et al.*, 1983; HOUSAINDOKHT e POUR, 2012; YEW e MISRAN, 2016). A Figura 2.8 mostra um esquema representativo de microemulsões O/A (Figura 2.8a) e A/O (Figura 2.8b).

Figura 2.8 – Esquema representativo de microemulsões (a) O/A, e (b) A/O.



Curbelo *et al.* (2021) mostram que os sistemas base microemulsão estão sendo usados com mais frequência em vários processos industriais, devido, entre outros fatores, à sua solubilidade em substâncias polares e apolares, estabilidade termodinâmica, e capacidade de reduzir a tensão interfacial. As aplicações podem ser vistas na indústria do petróleo (SANTANNA *et al.*, 2009; QUINTERO, JONES e PIETRANGELI, 2011; BERA e MANDAL, 2015; SANTOS *et al.*, 2017; SHAFIEE NAJAFI *et al.*, 2017; CURBELO *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.*, 2018; CARVALHO *et al.*, 2019; HERNANDEZ, EHLERT e TRABELSI, 2019; PAL *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2020), na indústria de alimentos (ZHONG *et al.*, 2009; MA e ZHONG, 2015; ABBASI e RADI, 2016; UCHIYAMA *et al.*, 2019; MENDONÇA *et al.*, 2020) e na indústria de cosméticos e farmacêutica (HUANG *et al.*, 2003; NAOUI *et al.*, 2011; DEBBIH, *et al.*, 2017; SOLANS e GARCÍA-CELMA 2017; VOLPE *et al.*, 2018; DAS *et al.*, 2020).

2.5 DIAGRAMA DE FASES

A formação de microemulsões termodinamicamente estáveis requer que uma quantidade adequada dos componentes correspondentes seja misturada. Determinação destas composições adequadas é uma questão importante neste campo para obter as microemulsões com as propriedades necessárias. Para tanto, deve-se preparar misturas com diferentes composições dos componentes e verificá-las quanto ao tipo e número de fases presentes no sistema. Os diagramas resultantes, que mostram o número/ou tipo de fases presentes no sistema associadas a cada composição específica, são chamados de diagramas de fases.

Uma série de diferentes metodologias têm sido usadas para a determinação dos diagramas de fase. A importância da obtenção deste diagrama se dá ao fato de que a partir destes se pode identificar a extensão da região de microemulsão e a relação com as outras fases (BAKER *et al.*, 1984).

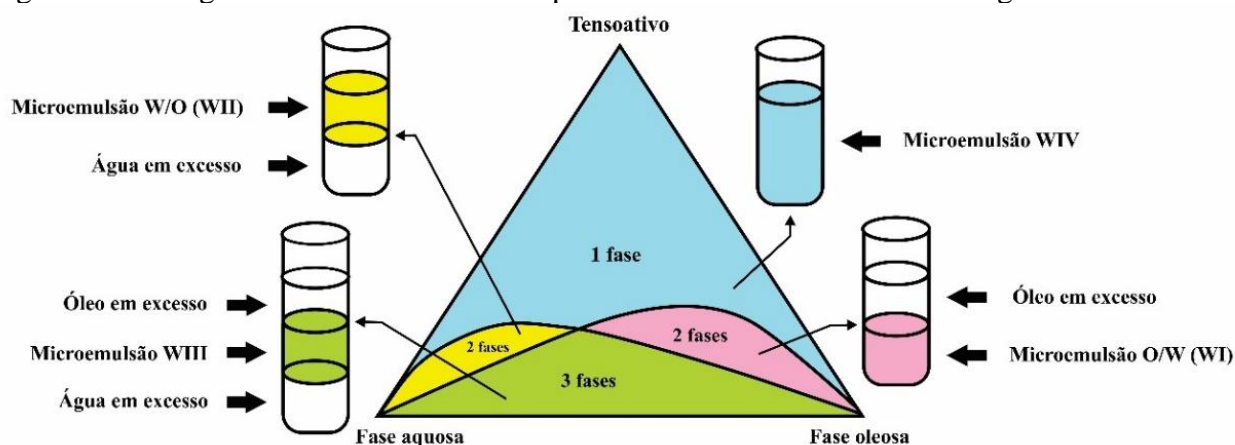
Segundo Fribergg e Aikens (2009), os diagramas de fase das microemulsões têm sido tradicionalmente apresentados de duas formas. O original foi construído com base nos resultados de Ekwall (1975) sobre as estruturas de associação de sistemas anfifílicos e foi baseado nas associações da combinação água-tensoativo. De acordo com esta abordagem, o desenvolvimento das estruturas de microemulsão foi resultado das modificações estruturais trazidas pela adição de anfifílicos com menor tendência de interação com o meio aquoso, como álcoois. Os hidrocarbonetos nas microemulsões foram considerados solubilizados nesta metodologia e seu efeito na estrutura foi considerado de importância secundária. A abordagem foi muito bem-sucedida para microemulsões A/O, fornecendo uma ferramenta simples para a sua formulação.

A abordagem do diagrama de fase para microemulsões seguindo Ekwall é caracterizada por uma seção através do diagrama tridimensional. Por essa metodologia, vários experimentos são realizados para verificar o comportamento das fases presentes quando 3 ou 4 componentes são misturados, dependendo da fração mássica desses componentes no sistema e da identificação por meio de diagramas de fase ternários (3 componentes) ou diagramas de fase pseudo-ternários (4 componentes) (ACHARYA e HARTLEY, 2012; MOGHIMIPOUR, SALIMI e LEIS, 2012; MA e ZHONG, 2015; MITSOU *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2020). As frações mássicas de cada ponto são calculadas por balanço de massa a partir das quantidades de cada componente obtidas experimentalmente através da metodologia de titulação.

A Figura 2.9 mostra um típico diagrama de fases com as identificações das regiões de

Winsor. Os equilíbrios da microemulsão, de acordo com a classificação de Winsor (Friberg e Bothorel, 1988), variam de acordo com a natureza das fases envolvidas. Esta classificação estabelece quatro tipos de sistemas: Winsor I (WI), na qual a fase de microemulsão está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso; Winsor II (WII), a fase de microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso; Winsor III (WIII), a fase de microemulsão está em equilíbrio com as fases aquosa e orgânica (sistema trifásico); e Winsor IV (WIV), que é um sistema monofásico, em escala macroscópica.

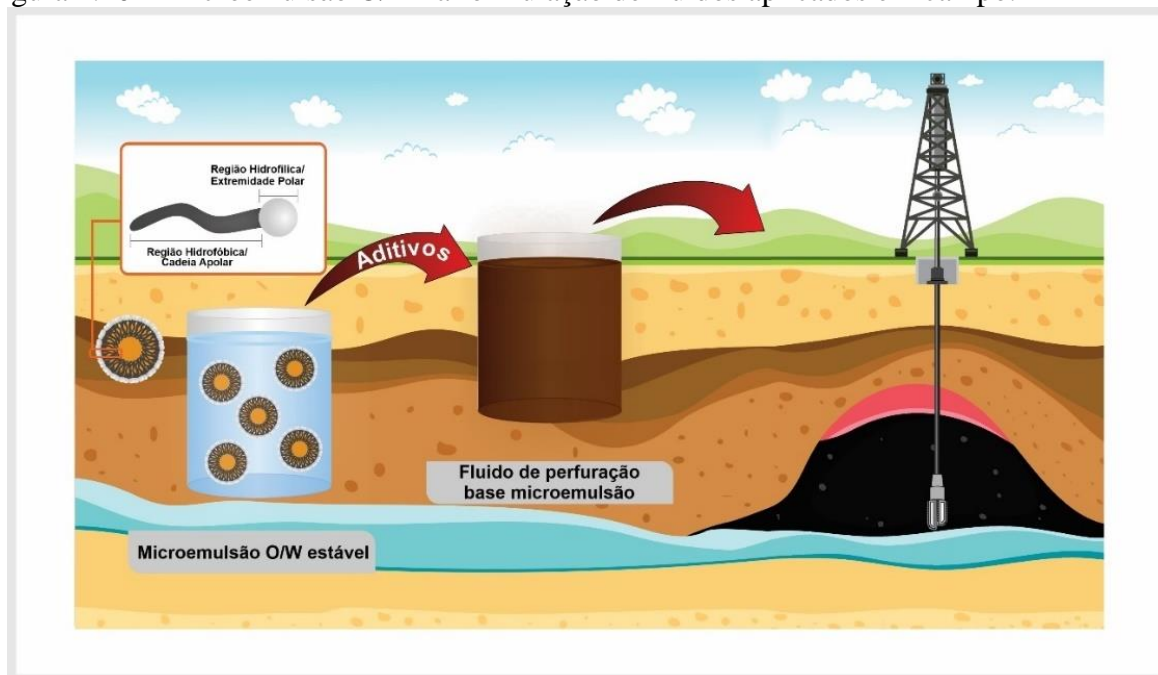
Figura 2.9 – Diagrama de fases com os comportamentos das microemulsões segundo Winsor.



A utilização de sistemas microemulsionados é uma boa alternativa para a obtenção de fluidos de perfuração e vem sendo estudada por alguns pesquisadores, como Hayes *et al.* (1977), Davies *et al.* (1997), Quintero *et al.* (2009), Numkam e Akbari (2019) e Okoro, Dosunmu e Iyuke (2020), que apresentaram vantagens de estabilidade em uma ampla gama de condições salinas, resistência à corrosão, boas características de lubricidade, força de gel, formação de reboco menos permeável e fino, baixa tensão interfacial e alta detergência.

Estas são características importantes para o desempenho das funções do fluido de perfuração em diferentes condições operacionais, de forma a garantir um processo de perfuração eficiente e seguro. Dependendo do tipo de microemulsão obtida, é possível formular fluidos de perfuração sintéticos base óleo (microemulsão A/O) e fluidos base de água (microemulsão O/A), a última sendo representada na Figura 2.10 (HAYES *et al.*, 1977; DAVIES *et al.*, 1997; AGARWAL *et al.*, 2013; JHA *et al.*, 2015; DIAS, SOUZA e LUCAS, 2015; GARNICA *et al.*, 2018; SOUSA *et al.*, 2020; GARNICA *et al.*, 2020; LEAL *et al.*, 2020).

Figura 2.10 – Microemulsão O/A na formulação de fluidos aplicados em campo.



2.6 INIBIDORES DE INCHAMENTO

À medida que a operação de perfuração avança em campo, os fluidos utilizados devem estar adequados para a formação encontrada, logo se faz necessária a constante verificação das propriedades destes. Uma das propriedades a ser verificada nos intervalos de perfuração é a capacidade de inibição de inchamento de formações reativas. A necessidade de se recorrer a determinados aditivos é evidente nestes tipos de formações, visto que a interação dos fluidos de perfuração inadequados pode causar mais pausas nesta etapa e problemas como a instabilidade dos poços, o que causa um aumento no custo da operação.

O desenvolvimento de inibidores de inchamento com melhor desempenho técnico e ambiental representa um desafio para a química orgânica e inorgânica do campo petrolífero devido à natureza complexa e heterogênea dos minerais de argila e ao equilíbrio necessário de propriedades que devem ser mantidas para que um fluido de perfuração seja eficaz. Este campo de pesquisa tem despertado grande interesse, visto a necessidade de se desenvolver novas formulações de fluidos de perfuração capazes de inibir eficazmente o inchamento de folhelhos, mantendo as propriedades reológicas necessárias, e capazes de atender uma legislação ambiental cada vez mais exigente.

Assim, os inibidores de inchamento são aditivos bastante utilizados pela indústria do petróleo quando são perfuradas formações sensíveis a água. Esses aditivos são especialmente válidos quando se perfura utilizando fluidos de perfuração aquosos, pois não apresentam

qualquer capacidade de retração dos folhelhos por si só. Por outro lado, fluidos de perfuração não aquosos (FCBNA) apresentam uma boa capacidade de inibição de inchamento, especialmente pelo fato de muitos deles apresentarem tensoativos em suas formulações (CARLSON, 1992; FRIEDHEIM e CONN, 1996). No entanto, junto com essa vantagem, estes fluidos apresentam desvantagens, como alto custo, problemas com o descarte dos fluidos, limitações ambientais, entre outras (PATEL *et al.*, 2007)

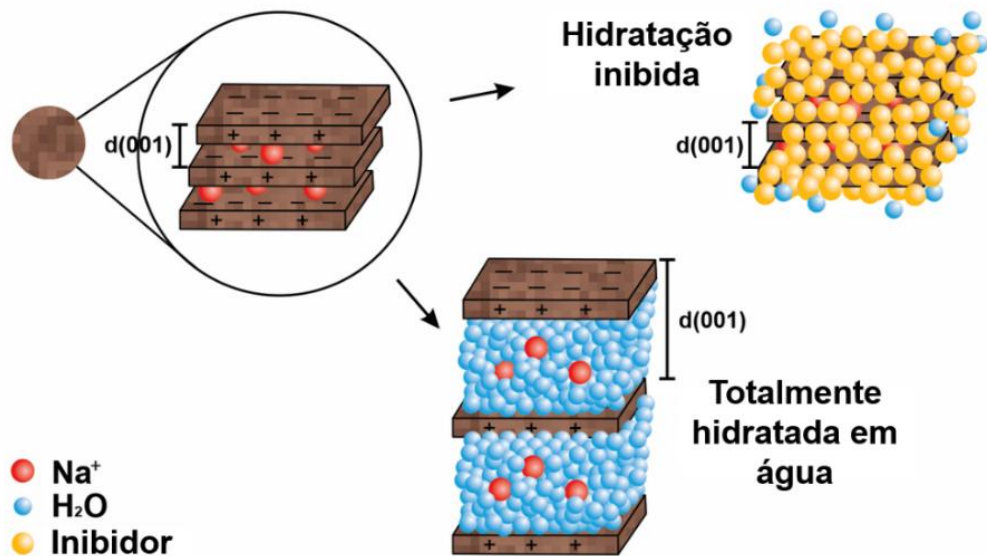
O incentivo ao fim do uso de fluidos emulsionados à base de óleo por razões ambientais tem motivado o desenvolvimento de tecnologias de outros fluidos que também oferecem vantagens econômicas (KHODJA *et al.*, 2010). O grande problema no uso de algumas formulações, como fluidos aquosos, permanece ligado à instabilidade dos poços, principalmente devido às interações de argilas de formação com água, porém várias soluções aceitáveis vêm sendo pesquisadas. Atualmente, um grande número de sistemas de fluidos é oferecido por empresas especializadas. De fato, muitos desses produtos comercializados são semelhantes, apesar de apresentarem nomes distintos para usos diferentes.

Segundo Fink (2012), inibidores de inchamento agem por um mecanismo químico e não de maneira mecânica. Eles alteram a força iônica e o comportamento de transporte dos fluidos para as argilas. Tanto os cátions quanto os ânions são importantes para a eficiência da inibição do inchamento de formações reativas. Anderson *et al.* (2010) e Suter *et al.* (2011) mencionam em seus trabalhos dois mecanismos nos quais o inchamento e a dispersão de argilas podem ser inibidos durante o processo de perfuração. O primeiro é através da intercalação de espécies inibidoras nas intercamadas de argilominerais. O segundo é por meio do encapsulamento de partículas de argila por polímeros de peso molecular muito alto, como poliacrilamidas. Por outro lado, percebe-se que existe também uma inibição física do inchamento em formações hidratáveis

Os inibidores de inchamento devem atender não só a redução de hidratação das formações, mas também devem ser ambientalmente aceitáveis e apresentar baixo custo total ao processo de perfuração. Estes aditivos químicos têm sido muito utilizados nas últimas décadas para inibição de estruturas sensíveis à hidratação, especialmente devido ao grande número de reservas de petróleo encontradas em folhelho, que compõe cerca de 75% das formações perfuradas (COLLINS, 1961; KARPINSKI e SZKODO, 2015).

Entre os métodos iniciais e mais amplamente utilizados está o uso de altas concentrações salinas, tais como cloreto de potássio, cloreto de sódio e salmouras divalentes. Por meio de uma variedade de mecanismos, pode-se afirmar que esses sais retardam de alguma forma o inchamento (Figura 2.11) (PATEL *et al.*, 2007).

Figura 2.11 – Representação de inibição de plaquetas de argila Na-montmorilonita.



O desenvolvimento inicial de fluidos de perfuração inibidores de inchamento inclui fluidos com soluções de NaCl/amido (GRAY e GILL, 1974), fluidos com silicatos (VAN OORT *et al.*, 1996), fluidos de perfuração base água saturados com cal (JENA, DASH e RATH, 2019) e fluidos base sulfato de cálcio (GRAY e CARL, 1960). Aditivos de natureza inorgânica, tais como KCl, NaCl, e sais quaternários de amônia são os mais comumente utilizados na indústria do petróleo para a prevenção de inchamento das formações sensíveis a água. No entanto, em altas concentrações, tais aditivos se tornam ambientalmente inviáveis.

Métodos eficazes e mais ambientalmente aceitáveis de inibir o inchamento de argilas são agora normalmente alcançados através do uso de polímeros orgânicos e tensoativos que incorporam grupos funcionais apropriados que interagem favoravelmente com as argilas para reduzir a interação folhelho/água (QUINTERO, 2002). Acredita-se que após a intercalação dessas moléculas dentro das camadas de argila, as regiões hidrofóbicas impedem o ingresso adicional de água, enquanto as regiões hidrofílicas aumentam a ligação de cátions de sódio altamente hidratáveis à argila, evitando sua hidratação.

Vários aditivos de fluidos de perfuração foram empregados como inibidores de inchamento nas últimas décadas para melhorar as propriedades de inibição de fluido de perfuração. Alguns dos mais tradicionalmente utilizados são sais inorgânicos, que incluem o cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de cálcio (CaCl₂), cloreto de amônia (NH₄Cl), e soluções de salmouras de eletrólitos divalentes (MUHAMMED *et al.*, 2021). Apesar da aplicação desses sais ser eficiente na inibição de inchamento, por outro lado, alguns resultados mostraram floculação dos minerais de argila, o que pode afetar diretamente nas

propriedades operacionais desses fluidos, causando alto volume de filtrado e tixotropia (AKHATARMANESH, SHAHRABI e ATASHNEZHAD, 2013; QUAINOO *et al.*, 2020).

Murtaza *et al.* (2020) reportam que outros inibidores de folhelho relatados na literatura incluem: polímeros (AHMAD *et al.*, 2018a; AHMAD *et al.*, 2018b; AHMAD *et al.*, 2020), sais inorgânicas (BALABAN, VIDAL e BORGER, 2015); nanocompósitos poliméricos (MUDASER AHMAD *et al.*, 2018, AHMAD *et al.*, 2020), glicóis (XU *et al.*, 2018; IŞÇI *et al.*, 2017), aminas (BAI *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2017), assim como seus derivados, aminas poliméricas e dendrímeros de amina (ZHONG *et al.*, 2016a; ZHONG *et al.*, 2016b), nanopartículas (AHMAD *et al.*, 2017), nanopartículas com superfícies modificadas (WU *et al.*, 2017), e tensoativos (YOUNG e FRIEDHEIM, 2013; SUN *et al.*, 2019).

A aplicação de tensoativos como inibidores de inchamento foi recentemente sugerido por Quintero (2002) para estabilização de folhelhos durante a perfuração de poços. Ouellet-Plamondon *et al.* (2014) relatam que os tensoativos podem ser aplicados para ajustar o espaçamento basal de minerais de argilas hidratáveis.

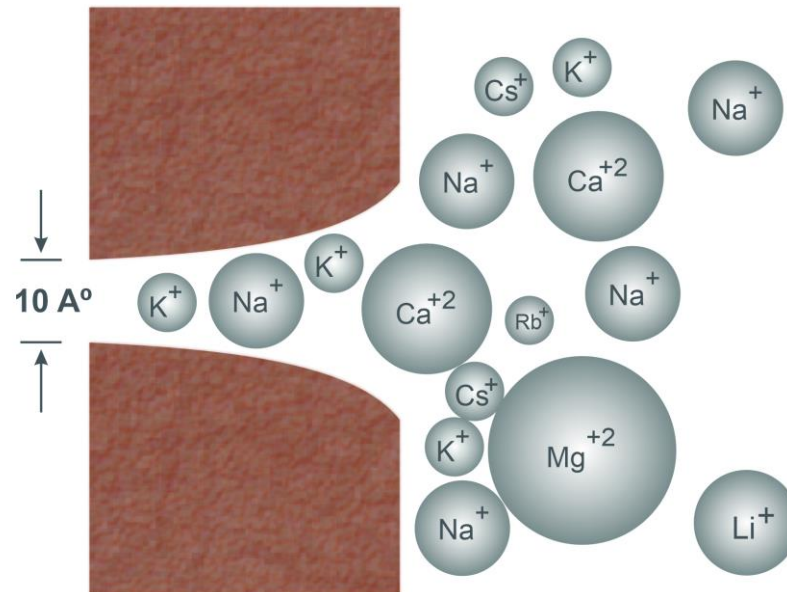
2.6.1 Sais de potássio

No início dos anos 1970, cloreto de potássio (KCl) começou a ser utilizado pela indústria com o objetivo de retardar o inchamento de folhelhos (O'BRIEN e CHENEVERT, 1973; MCDANIEL e LUMMUS, 1971; ALLRED e MCCALEB, 1973; CHESSER e PERRICONE, 1973; MONDSHINE, 1973). A resposta de como o cloreto de potássio funciona está relacionada com a química da argila.

Acredita-se que a eficácia dos íons K^+ na minimização das pressões de inchamento especialmente em argilas do tipo montmorilonita esteja relacionada ao pequeno grau de hidratação desses íons na água, resultando em baixa repulsão iônica (CHRISTENSON *et al.*, 1987; ISRAELACHVILI e WENNERSTROEM, 1992; VAN OORT, 1997; KARABONI *et al.*, 1996). Os íons de potássio penetram na porosidade do folhelho, criando uma membrana semipermeável, que impede a água de entrar no folhelho (KHODJA *et al.*, 2010).

Um outro importante fato sobre os cátions K^+ é que em altas concentrações estes propiciam que as plaquetas de argila permanecem intactas, visto que o cátion K^+ apresenta tamanho pequeno em comparação a outros, podendo assim penetrar mais facilmente nas camadas intermediárias de formações argiláceas e manter as plaquetas das intercamadas juntas (MONDSHINE, 1973 e CHILINGARIAN e VORABUTR, 1981), como mostrado na Figura 2.12.

Figura 2.12 – Efeito do tamanho dos cátions na migração em uma camada intermediária de argila.



O K^+ é do tamanho adequado para caber no espaço entre as camadas tetraédricas de plaquetas de argila, que são carregadas negativamente devido a substituição isomorfa na camada octaédrica. Quando o íon potássio está no espaço da rede com a ajuda da troca catiônica, ele está o mais próximo possível do centro de cargas negativas. De modo que, ao contrário de outros cátions trocáveis, as argilas são mantidas com uma energia de ligação maior, isto é, o K^+ pode manter as plaquetas carregadas negativamente juntas.

O uso de fluidos de perfuração com soluções de KCl/polímeros se tornou popular no final dos anos 1960 e início dos anos 1970 (CLARK *et al.*, 1976; BLOYS *et al.*, 1994). Uma variedade de polímeros em combinação com o KCl foi avaliada para atingir um alto grau de inibição de folhelhos, comparado com fluidos formulados apenas com KCl. Segundo Patel *et al.* (2007) poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) de alto peso molecular em conjunto com o KCl foi mais efetivo a baixas concentrações de polímero. Estes fluidos contêm cerca 2% a 8% de concentração de KCl na mistura.

Testes de exposição de folhelhos foram realizados por Horsrud *et al.* (1998) em condições simuladas de poço. Eles observaram que a exposição ao KCl causou redução da matriz de folhelho e um aumento na permeabilidade. Esta redução pode estar associada ao fato de que os íons K^+ substituem os cátions trocáveis previamente adsorvidos na superfície da argila, levando à compactação da estrutura da argila (HORSRUD *et al.* 1998; OKORO e

ADEWALE 2014). A taxa de influxo de água na formação de folhelho diminui com a concentração de sal devido ao potencial químico do fluido injetado no poço ser inferior ao da formação. Isso eventualmente leva a uma taxa mais lenta de aumento da pressão dos poros, aumentando assim a estabilidade do folhelho (TAN *et al.*, 1996).

O cloreto de potássio também foi utilizado em combinação com glicol e poliglicol, e um sistema KCl/polímero em campo durante os anos 1990 (TWYNAM, CALDWELL e MEADS, 1994). Os autores mostraram que os sistemas analisados foram extremamente bem-sucedido com uma redução no tempo de perfuração, eliminação de problemas com encerramento de broca, redução na ocorrência de inchamento de folhelhos, eliminação de aprisionamento de coluna de perfuração e excelentes taxas de diluição. No entanto, os resultados encontrados pelos autores têm aplicação limitada a certas regiões.

Fluidos com composição de silicatos também foram utilizados a partir do início dos anos 1990 com a adição de KCl (VAN OORT *et al.*, 1996). Esta formulação de fluidos de perfuração contendo uma alta concentração de potássio/sílica foi amplamente aplicada em campo em várias regiões ao redor do mundo. O nível de inibição utilizando esta alta concentração foi considerada eficiente, no entanto, alguns problemas como alto torque devido a precipitação da sílica no fluido, pH elevado, e limitações com a própria formulação do fluido restringiu seu uso.

Lucena, Lira e Amorim (2016) utilizaram inibidores de inchamento de base potássica isentos de cloro em fluidos de perfuração aquosos, sendo eles o citrato, sulfato e acetato de potássio. Os autores mostram uma superioridade destes inibidores quando comparados ao KCl, sendo o citrato de potássio o que apresentou melhores resultados. Este inibidor químico consiste no sal de potássio totalmente neutralizado do ácido cítrico, contendo 38,28% de potássio em massa. Dantas *et al.* (2014) e Leite, Dantas e Amorim (2016) também utilizaram este aditivo químico como inibidor de inchamento, em diferentes formulações de fluidos de perfuração, obtendo resultados satisfatórios.

Em sua patente, Pomerleau (2015) utilizou o inibidor sulfato de potássio associado com PHPA em emulsões de glicerina, compreendendo 95:5 a 20:80 em volume de solução de glicerina: água, capaz de estabilizar formações sensíveis à hidratação durante a perfuração. Os resultados mostraram que a formulação do fluido foi capaz de inibir o inchamento das formações, além de promover estabilidade reológica ao sistema.

O sulfato de potássio (K_2SO_4) é um sal solúvel em água, sendo apresentado como um estabilizador de folhelhos extremamente eficiente ao perfurar formações hidratáveis. A inibição é produzida através da troca de camadas; o íon de potássio entra entre as camadas de argila

individuais no folhelho, para que sejam mantidas juntas, eliminando assim a entrada de água do fluido de perfuração. Liu *et al.* (2013) mostram a eficiência do sulfato de potássio como inibidor de inchamento de formações argilosas e sua capacidade de não alterar a reologia do fluido de perfuração. O sulfato de potássio cobre a superfície do folhelho, evitando que este absorva água e se expanda.

Lintott, Robbins e Neumann (2003) estudaram os impactos ambientais de sistemas de fluidos de perfuração base sulfato de potássio em concentrações de 3% e 1,5% de K_2SO_4 na formulação. Os autores propuseram que os limites para descarte dos fluidos de perfuração contendo o sulfato de potássio fossem baseados conforme a condutividade elétrica dos solos receptor e da mistura de fluidos descartados. Os resultados mostraram efeitos tóxicos no teste de espécies em condutividade superior a 4 dS/m².

Sulfato de potássio pode ser adicionado diretamente a um sistema de fluido de perfuração para aumentar sua qualidade inibidora e pode ser usado como um agente adensante que varia em densidades de 1,005 sg (8,4 lb/gal) a 1,075 sg (8,95 lb/gal). A solução de K_2SO_4 torna-se saturada perto de 1,075 sg (8,95 lb/gal), portanto, a porcentagem máxima que pode ser usada com este sal é de 9% com o sal se tornando menos solúvel próximo ao ponto de saturação (AMC Mud, 2017).

Outras formulações de fluidos de perfuração com sais de base potássica podem ser encontradas na literatura, como em Naeimavi *et al.* (2019), que utilizaram sorbato de potássio como substituinte ao KCl, Zhou e Nasr-El-Din (2017), que utilizaram nitrato de potássio (KNO_3) como estabilizante de formações hidratáveis, e Sun *et al.* (2019), que mostram a utilização do poliacrilato de potássio (KPAM) na formulação de fluidos de perfuração.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Duas amostras de folhelho foram estudadas, identificadas como folhelho 1 (Figura 3.1a), cedido pelo Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), e folhelho 2 (Figura 3.1b), cedido pelo Grupo de Pesquisa em Exploração Petrolífera, da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Figura 3.1 – Amostras de folhelho: (a) Bacia do Araripe (FOL1); (b) Bacia do Rio do Peixe (FOL2)



A primeira amostra foi coletada na Mina MP Gesso, na cidade de Ipubi (PE), de onde se extrai gipsita para produção de gesso (Polo Gesseiro do Araripe). Pertence à formação homônima desta cidade, constituída por um pacote de rochas sedimentares, tendo esses folhelhos na base (até 5 m de espessura) e uma camada de evaporitos no topo (15 - 20 m de espessura; Gipsita, com Anidrita subordinada), na área da Bacia Sedimentar do Araripe.

A segunda amostra de folhelho foi retirada na Bacia do Rio do Peixe (PB), a qual é uma bacia sedimentar formada durante a separação e desagregação dos continentes africano e sul-americano. A bacia é composta por três sub-bacias, representando três meios-grabens denominados, de oeste para leste, de sub-bacias Brejo das Feiras, Sousa e Pombal, separadas por soerguimento de embasamento. As principais zonas de cisalhamento que ligam a Bacia do Rio do Peixe são Portalegre, Malta e Rio Piranhas.

Para as avaliações reológicas e de filtração, quatro sistemas de fluidos de perfuração foram formulados a partir de microemulsões óleo em água (O/A) contendo tensoativos não iônico, Ultralex NP100 ou Alkest Tween 80, fornecidos pela empresa Oxiteno. Uma solução

de água e glicerol, na proporção mássica de 1:1, foi utilizada como fase aquosa, e óleo de pinho vegetal como fase oleosa, sendo estes os três componentes das microemulsões utilizadas.

As fases aquosa e oleosa das microemulsões permaneceram as mesmas para os quatro sistemas. Dois aditivos químicos foram utilizados para inibição do inchamento de formações hidratáveis, sendo estes sais de base potássica isentos de cloro: citrato de potássio (INIB1), e sulfato de potássio (INIB2), variando conforme o sistema trabalhado.

Os sistemas utilizados são mostrados em detalhes na Tabela 3.1. Os quatro sistemas foram baseados também em um planejamento fatorial 2^3 , onde um total de 44 fluidos de perfuração de base microemulsão foram preparados em duplicata.

Tabela 3.1 – Classificação dos sistemas de fluidos de perfuração utilizados na etapa 2.

Sistema	Inibidor de inchamento	Tensoativo
1	$C_6H_5K_3O_7$ (INIB1)	Ultranex NP100
2	K_2SO_4 (INIB2)	Ultranex NP100
3	$C_6H_5K_3O_7$ (INIB1)	Alkest Tween 80
4	K_2SO_4 (INIB2)	Alkest Tween 80

O tensoativo Ultranex NP100 é resultado da reação entre nonilfenóis com óxido de etileno, no qual a parte hidrofóbica da molécula vem do nonilfenol e a parte hidrofílica da cadeia do óxido de etileno. Aumentando o grau de etoxilação, aumenta-se também a natureza hidrofílica da molécula, apresentando alto valor do balanço hidrofílico lipofílico (13,3), o que favorece a solubilização em água. O tensoativo Alkest Tween 80 também apresenta alto valor de BHL (15,0). Por sua vez, este tensoativo é composto por ésteres de sorbitan etoxilados.

Quanto aos inibidores de inchamento, estes são de base potássica e isentos de cloro, o que favorece o caráter ambientalmente aceitável dos fluidos de perfuração em substituição ao KCl. O sal de potássio mais comumente utilizado na inibição de inchamento de folhelhos é o KCl, no entanto, este sofre restrições ambientais. Lucena (2011) utilizou os inibidores citrato de potássio e sulfato de potássio em quantidades de 16, 18 e 20 g em testes de inchamento de argilas, resultando em valores nulos de inchamento. Os aditivos utilizados na preparação dos fluidos de perfuração, com suas respectivas funções e concentrações, são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Aditivos utilizados na formulação dos fluidos de perfuração.

Aditivo	Função	Quantidade (/350 mL de microemulsão)
Microemulsão (g)	Fase contínua	350
Calcita (g)	Selante	11,7
HP-Amido (g)	Redutor de filtrado	1,2
Cloisite 20A (g)	Redutor de filtrado	4,7
Goma xantana (g)	Viscosificante	0,6
Sal de potássio (g)	Inibidor de inchamento	16 - 20
Baritina (g/350 mL)	Adensante	58,3
Água (mL)	Solvente	250

Com base nos resultados dos ensaios de reologia e filtração, um fluido de cada sistema foi escolhido e utilizado na avaliação inibitiva em formações argiláceas. A fim de se comparar os resultados dos fluidos inibidos com citrato e sulfato de potássio, dois novos sistemas de fluidos foram utilizados: um sistema de fluidos de perfuração base microemulsão com inibidor KCl (INIB3), e um sistema de fluidos sem inibidor (SI). Um total de 8 fluidos de perfuração foram utilizados nesta etapa, seguindo a sequência mostrada na Tabela 3.3.

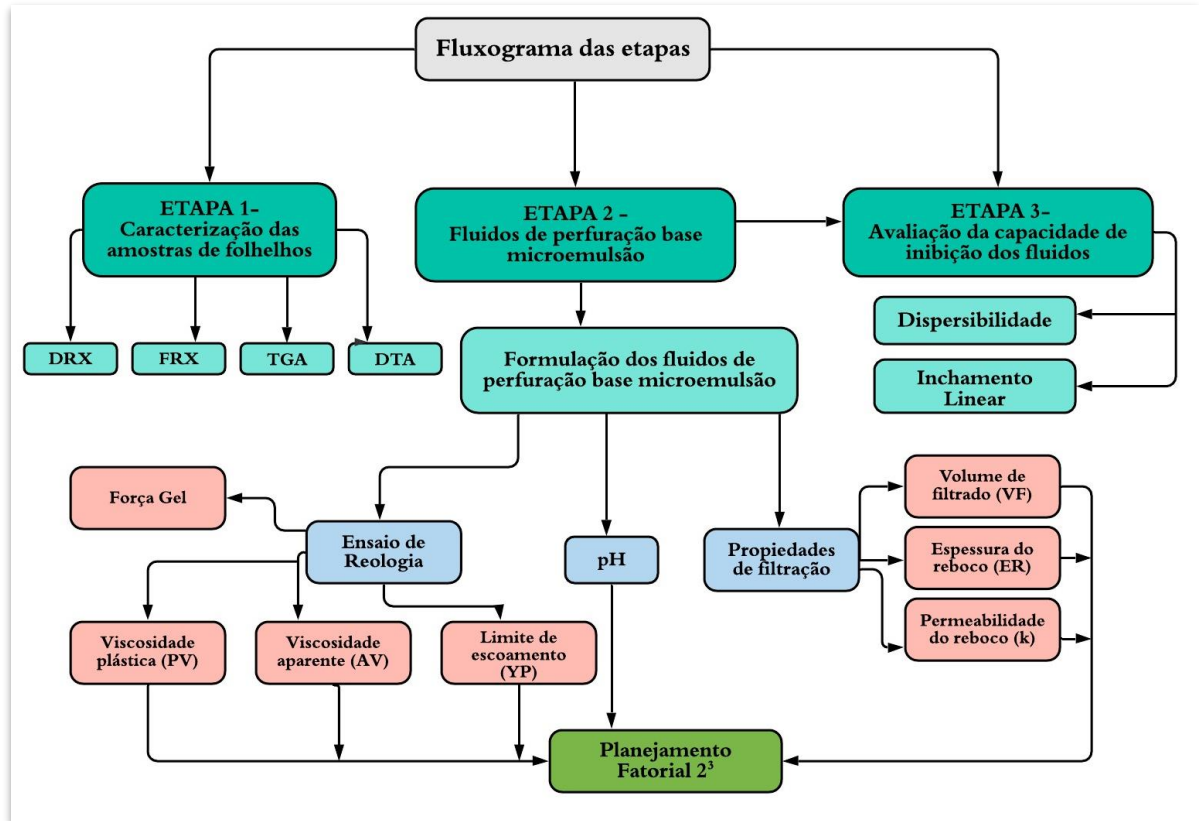
Tabela 3.3 – Classificação dos fluidos de perfuração base microemulsão utilizados na etapa 3.

Sistema	Fluido de perfuração	Tensoativo	Inibidor de inchamento
1	NP100_INIB1	Ultranex NP100	Citrato de potássio
	T80_INIB1	Alkest Tween 80	
2	NP100_INIB2	Ultranex NP100	Sulfato de potássio
	T80_INIB2	Alkest Tween 80	
3	NP100_INIB3	Ultranex NP100	Cloreto de potássio
	T80_INIB3	Alkest Tween 80	
4	NP100_SI	Ultranex NP100	Sem inibidor
	T80_SI	Alkest Tween 80	

3.2 MÉTODOS

Para o estudo da eficiência de inibição dos fluidos de perfuração de base microemulsão foram utilizadas as etapas mostradas na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Fluxograma geral das etapas desenvolvidas.



3.2.1 Etapa 1- Caracterização das amostras de folhelho

3.2.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

Para identificação as fases cristalinas, utilizou-se difratômetro SHIMADZU Modelo LabXRD-6000, equipamento pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG – Campus Campina Grande, utilizando radiação $K\alpha$ do Cu (40 kV/30 mA), com goniômetro do tipo θ - 2θ rotacionando em velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$, na faixa de 5 a 60° .

3.2.1.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para mapear quantitativamente os elementos químicos, utilizou-se um espectrômetro de energia dispersiva SHIMADZU Modelo EDX-720, equipamento pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG – Campus Campina Grande, onde a geração de raios-X é realizada por meio de tubo com alvo de Rh.

A técnica de fluorescência de raios-X (FRX) é uma ferramenta avançada que revela a

composição química de amostras de folhelho em um curto tempo de medição, o que torna a análise possível e econômica (GROMET *et al.*, 1984; BAIG e URBANCIC, 2010; LENTZ *et al.*, 2014). Numerosos estudos foram conduzidos e indicam que o FRX pode refletir uma resolução mais alta de variabilidade na composição de folhelhos do que outras técnicas comuns, como difração de raios-X (DRX), devido a um intervalo de medição menor e mais candidatos de elemento disponíveis para uma análise abrangente (TJALLINGII *et al.*, 2007; TURNER, MOLINARES-BLANCO e SLATT, 2015; ZHANG, 2016; TURNER, TRÉANTON, 2016).

3.2.1.3 *Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)*

Para avaliar o comportamento térmico das amostras dos folhelhos, utilizou-se equipamento simultâneo (TGA/DTA) SHIMADZU Modelo DTG-60H, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG – Campus de Campina Grande, acondicionando as amostras em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de 10°C/min e fluxo de 50 mL/min em cadinho de alumina, obedecendo o intervalo de temperatura variando de 28 °C até 1000 °C.

3.2.2 Etapa 2- Estudo dos fluidos de perfuração base microemulsão

3.2.2.1 *Diagramas de fase ternários*

Inicialmente, dois diagramas de fase ternários foram elaborados utilizando a mesma fase aquosa, solução de água/glicerina (1:1 em massa), e fase oleosa, óleo vegetal de pinho. Dois tensoativos não iônicos foram utilizados, Ultranex NP100 e Alkest Tween 80. Os diagramas foram obtidos por titulação, onde o tensoativo é adicionado a uma mistura de fase aquosa e fase oleosa com composição mássica inicialmente conhecida, até a formação de uma única fase límpida, caracterizando a microemulsão.

O método de titulação consiste em fixar a proporção de 2 componentes do diagrama, como por exemplo, o lado binário tensoativo/fase oleosa, e titular com o terceiro componente, a fase aquosa. Segundo Sottmann *et al.* (2000), o diagrama de fases do sistema binário óleo - tensoativo não iônico é quase tão simples quanto o binário água-óleo.

A titulação ocorreu até que se foi verificada a solubilidade das misturas ternárias em toda a região do diagrama, observando a formação ou desaparecimento da região de microemulsão (sistema monofásico), ou de outras fases do sistema. A observação visual das

propriedades macroscópicas das amostras, como número de fases e estado físico, possibilita a determinação dos limites entre microemulsão e regiões de duas e três fases. Nestes experimentos, foram utilizados uma centrífuga para separação das fases, uma balança analítica e agitadores magnéticos para mistura dos componentes. A temperatura dos experimentos foi de 28 °C. A partir dos diagramas elaborados, 5 pontos foram escolhidos na região de microemulsão e utilizados com fase contínua dos fluidos de perfuração.

3.2.2.2 *Preparação dos fluidos de perfuração base microemulsão*

Os fluidos de perfuração foram, então, preparados tendo como fase contínua as microemulsões preparadas anteriormente, e sendo acrescentados os aditivos sólidos mostrados na Tabela 3.2, seguindo a ordem de adição apresentada naquela. As misturas foram agitadas em um agitador *Hamilton Beach*, da marca Fann, com intervalos de 10 minutos entre cada adição. Um total de 44 fluidos de perfuração base microemulsão (com duplicata) foram preparados, de acordo com os sistemas mostrados na Tabela 3.3 apresentada anteriormente. Cada sistema contém 11 fluidos com base em um planejamento fatorial 2^3 .

3.2.2.3 *Estudo reológico*

A reologia dos fluidos de perfuração é um importante parâmetro a ser analisado, visto que o comportamento do fluido apresentado no poço depende fortemente das viscosidades, forças gel e tixotropia (ELKATATNY, ZEESHAN e MAHMOUD, 2016; FAKOYA e AHMED, 2018). Power e Zamora (2003) destacam que propriedades reológicas, tais como a viscosidade plástica (PV), limte de escoamento (YP) e forças gel são cruciais nas operações de perfuração de poços. Os efeitos da concentração do tensoativo, da fase oleosa, e da adição do inibidor químico de inchamento foram investigados por meio da análise reológica dos fluidos de perfuração formulados.

Para tal, utilizou-se o viscosímetro rotacional Fann, modelo 35A, e as medidas consistem em aferir a tensão de cisalhamento a 6 velocidades diferentes, sendo estas: 3, 6, 100, 200, 300 e 600 rpm, seguindo a norma API 13B-1. As propriedades reológicas foram, então, calculadas seguindo as equações mostradas na Tabela 3.4. Com os dados de tensão e taxa de cisalhamento, foi possível obter as curvas de fluxo dos fluidos de perfuração base microemulsão.

Tabela 3.4 – Propriedades reológicas e equações utilizadas.

Propriedades	Equações	Unidades	
Viscosidade plástica (PV)	$\theta_{600} - \theta_{300}$	cP	(3.1)
Viscosidade Aparente (AV)	$\theta_{600}/2$	cP	(3.2)
Limite de escoamento (YP)	$\theta_{300} - PV$	lb/100 ft ²	(3.3)
Gel inicial (G ₀)	θ_3 após 10 segundos	lb/100 ft ²	-
Gel Final (G _f)	θ_3 após 10 minutos	lb/100 ft ²	-

Em que: θ_{600} é a leitura no viscosímetro a 600 rpm, θ_{300} é a leitura a 300 rpm, e θ_3 é leitura a 3 rpm.

O modelo reológico dos fluidos foi, então, encontrado por meio de uma regressão não-linear, com o método de mínimos quadrados. Segundo Saaesen e Ytrehus (2020), em práticas atuais, é recomendada a utilização o ajuste pelos mínimos quadrados de todas as medidas de tensão de cisalhamento, valendo-se de seus respectivos valores de taxa de cisalhamento, a fim de se aumentar a precisão dos modelos de viscosidade.

Em relação à obtenção dos coeficientes do modelo de Herschel-Bulkley, modelo este que segundo Zamora e Power (2002) é o que melhor se adequa na investigação de reologia de fluidos de perfuração, um modelo foi proposto. Este método consistiu em uma regressão não-linear utilizando uma função potencial de dois termos (Equação 3.4), com o uso do algoritmo de Trust-Region. Destaca-se que o método foi avaliado conforme os indicadores R^2 , *Root Mean Square Error* (RMSE) e *Sum of Squares for Error* (SSE), o que proporciona uma maior confiabilidade da regressão.

$$\tau(x) = a \cdot x^b + c \quad (3.4)$$

Onde, $\tau(x)$ é a tensão de cisalhamento, em Pa, a, b, e c são os coeficientes da função potencial a serem determinados e x corresponde aos valores da taxa de cisalhamento do fluido, em s⁻¹. As funções SSE e RMSE são apresentadas nas Equações 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$SSE = \sum_1^N (\tau_i - \hat{\tau}_i)^2 \quad (3.5)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-3} \sum_1^N (\tau_i - \hat{\tau}_i)^2} \quad (3.6)$$

Onde, $N (=6)$ é o número de experimentos utilizados para calibração, τ_i é a tensão de cisalhamento medida experimentalmente, e $\hat{\tau}_i$ é a tensão de cisalhamento estimada pelo conjunto de parâmetros propostos pelo ajuste a partir do modelo de Herschel-Bulkley.

O parâmetro reológico τ_y representa a tensão de cisalhamento mínima aplicada a um material para criar um fluxo. Para qualquer tensão de cisalhamento menor que a tensão de escoamento, o material deve agir idealmente como um material sólido.. Este parâmetro é definido como a tensão de escoamento do fluido à uma taxa de cisalhamento igual a zero, e é dado na unidade de lb/100 ft².

O parâmetro n-índice de comportamento de fluxo (adimensional), indica fisicamente o distanciamento do fluido do modelo Newtoniano. O parâmetro k- índice de consistência, é uma propriedade reológica relacionada à coesão das partículas individuais do fluido, de sua capacidade de deformar e sua resistência ao fluxo. Este parâmetro descreve o grau de resistência do fluido ao escoamento e é dado em cP.

O índice de consistência, k, é dependente do expoente de curvatura, n. Portanto, $k = k(n)$. A consequência dessa dependência é que o parâmetro de consistência não pode ser determinado diretamente a partir das medições de fluido. Deve ser identificado por meio de operações algébricas e, além disso, não pode conter sozinho informações sobre dependências físicas para o fluido (SAAESEN e YTREHUS, 2020).

3.2.2.4 *Estudo de filtração*

Após o ensaio de reologia, foram realizados testes de perda de filtrado à baixa pressão e baixa temperatura (BPBT) por filtração estática, a fim de se estimar o volume de fluido que tende a invadir as formações permeáveis. Segundo Bourgoyne *et al.* (1991), este teste é um indicativo da taxa na qual formações permeáveis são seladas pela deposição do reboco após serem penetradas pela broca de perfuração.

Para tal, os fluidos foram agitados previamente em agitador Hamilton Beach. O teste seguiu as normas API (API Recommended Practice 13B-1). O filtro prensa API foi utilizado para determinar a taxa de filtração, e papel filtro Whatman n°50 foi utilizado como meio filtrante. O fluido foi submetido a pressão de 100 psi a 28 °C por 1800 segundos. Após o tempo determinado, os volumes de filtrado (mL) coletados em uma proveta foram medidos.

3.2.2.5 Espessura e permeabilidade do reboco formado

A espessura do reboco, ER, formado após o ensaio de filtração, foi medida utilizando o esquema mostrado na Figura 3.3. Duas placas de vidro, de espessuras conhecidas, foram utilizadas. Os papéis de filtro, coletados após os ensaios de filtração, foram colocados entre as duas placas e, com o auxílio de um paquímetro, a espessura total foi medida, sendo subtraídas as espessuras das placas (FARIAS *et al.*, 2006). Duas medidas foram realizadas em cada lado do conjunto de placas, sendo utilizada a média aritmética das duas medidas.

Figura 3.3 – Representação esquemática da medição da espessura do reboco (ER).



A viscosidade do filtrado foi medida utilizando reômetro Brookfield DVIII Ultra, utilizando o *spindle* CPE52. O reômetro foi acoplado a um banho termostático e a um computador, controlados pelo software Rheocalc 32 (Figura 3.4). Duas temperaturas foram utilizadas nas medições, 30 e 55 °C, a fim de estabelecer uma relação com as diferentes temperaturas dos poços de petróleo.

Figura 3.4 – Reômetro Brookfield DVIII Ultra com banho termostático.



Para o cálculo da permeabilidade do reboco, k , utilizou-se a Equação 3.7 sob as condições de 100 psi, 30 min e área do papel de filtro de 45 cm², na Equação de Darcy.

$$k = VF * ER * \mu * 8.95 * 10^{-5} \quad (3.7)$$

Em que: k é a permeabilidade do reboco formado após o ensaio de filtração estática (mD); VF , é o volume de filtrado (mL); ER , a espessura do reboco (mm); e μ , a viscosidade do filtrado (cP).

3.2.2.6 Planejamento experimental e análise estatística

A fim de se estudar os efeitos e interações das formulações dos fluidos de perfuração nas propriedades reológicas e de filtração, um planejamento experimental fatorial completo de dois níveis (2ⁿ) foi utilizado. O software comercial Statistica foi utilizado a fim de se analisar os dados. Três variáveis independentes foram investigadas (n=3), levando a um planejamento fatorial 2³ em dois níveis (i.e., inferior e superior), com réplica no ponto central. O ponto central foi considerado como uma média aritmética dos níveis (inferior e superior) dos fatores. A Tabela 3.5 mostra os fatores e níveis utilizados no planejamento experimental.

Tabela 3.5- Fatores e níveis codificados.

Fatores	Nomenclatura	Níveis codificados		
		-1	0	+1
Concentração de tensoativo (%)	A	45	50	55
Concentração da fase oleosa (%)	B	5	7.5	10
Concentração de inibidor (g)	C	16	18	20

As viscosidades plástica (PV), aparente (AV) e o limite de escoamento (YP) foram escolhidos como respostas para as propriedades de reologia, enquanto o volume de filtrado (VF), espessura do reboco formado (ER) e permeabilidade do reboco (k) foram analisadas como propriedades de filtração dos fluidos de perfuração. Também foi analisado o pH dos fluidos.

A análise estatística foi feita com o objetivo de se estimar os efeitos significativos entre os fatores e/ou interações. O teste foi baseado em duas hipóteses, H_0 : Não há efeitos principais entre os fatores; H_1 : Há ao menos um efeito principal entre os fatores. Para tal, o teste-f foi utilizado, onde se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, H_1 seria aceito, ou seja, há efeito de ao menos um fator principal e/ou interações, caso não, H_0 seria aceito, significando que não há efeito dos fatores e/ou das interações.

Uma equação fatorial baseada no modelo de primeira ordem com interação de três fatores foi utilizada para adequação do modelo (Equação 3.8).

$$Y = \beta_0 + \boxed{\beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C} + \boxed{\beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{23} BC + \beta_{123} ABC} \quad (3.8)$$

Em que: Y representa a resposta predita; β_0 , representa a média; e β_1 , β_2 , β_3 , β_{12} , β_{13} , β_{23} , e β_{123} representam os coeficientes dos modelos estimados. A, B, e C, são os fatores estudados (Tabela 3.5), sendo estes a concentração do tensoativo, a concentração da fase oleosa e a concentração do inibidor de inchamento, respectivamente. A Tabela 3.6 mostra a matriz de planejamento.

Tabela 3.6- Matriz do planejamento experimental.

Fluido	Concentração do tensoativo	Concentração da fase oleosa	Concentração do inibidor
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9 (C)	0	0	0
10 (C)	0	0	0
11 (C)	0	0	0

C- Ponto central

Para se projetar a significância dos fatores A, B, e C, assim como a interação entre estes, gráficos de Pareto e de médias marginais foram plotados. Também foi aplicada a metodologia de superfície de respostas (RSM) para uma melhor visualização dos resultados.

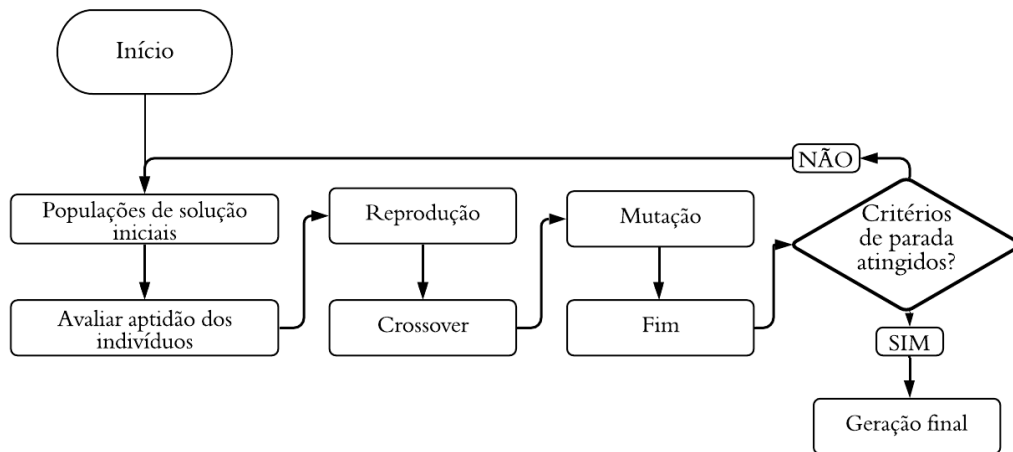
3.2.2.7 Otimização por Algoritmos Genéticos (AG)

A fim de se obter uma otimização do processo, foi aplicada o método de Algoritmos Genéticos (AG). O método foi selecionado devido a sua capacidade de otimizar múltiplas variáveis de resposta. Considerando que, o objeto de estudo é um problema de otimização multiobjetivo vale destacar que o existem diversas soluções ótimas que minimizam e maximizam simultaneamente o problema.

Algoritmo genético (AG) é uma abordagem usada em diferentes setores com o objetivo de otimizar problemas. Foi desenvolvido pela primeira vez por Holland (1975) para o projeto e o desempenho de sistemas adaptativos robustos (MICHALEWICZ,1996), e usa o princípio da genética natural e da seleção natural como mecanismo de trabalho. AG resolveu funções altamente não lineares encontrando as soluções ótimas com grande espaço de parâmetros com base na probabilidade inversamente aos métodos convencionais, incluindo a regressão não linear (NL), a qual usa regras de transição determinísticas (GOLDBERG 1989; MAN *et al.* 1996).

Conforme mostrado na Figura 3.5, o AG tem ponto de partida com a inicialização da solução populacional seguida pelos estágios de seleção e reprodução (*crossover* e mutação). Em primeiro lugar, uma população inicial representando várias soluções individuais é gerada. As soluções individuais são selecionadas de forma estocástica e de acordo com seus valores de aptidão, que são calculados a partir da função objetivo do problema em questão e suportam operadores genéticos (*crossover* e mutação) para produzir uma nova geração.

Figura 3.5 – Esquema de um Algoritmo Genético.



A soma dos erros quadrados é usada como uma função objetivo e o recíproco desta função objetivo corresponde à aptidão. Dois novos indivíduos são produzidos pelo operador de crossover. Nesse processo, os indivíduos são organizados aleatoriamente em pares e são cortados e divididos aleatoriamente.

Para se evitar que fique preso em mínimos locais, o processo de mutação injeta periodicamente novas informações genéticas. Durante esse processo, as soluções de design são selecionadas e aquelas com aptidão mais fraca são descartadas. Segundo Ouwer, Gareche e Rooki (2018), ao longo de várias gerações, uma evolução artificial da população é esperada e a solução quase ótima será alcançada. De acordo com Goldberg (1989), Man *et al.* (1996) e Michalewicz (1996), o processo de geração deve ser repetido até que uma convergência seja obtida ou um número fixo de gerações seja alcançado.

Neste trabalho, a otimização global é aplicada utilizando AG *toolbox* a uma população derivada dos resultados dos ensaios experimentais de reologia e filtração para as formulações de fluido de perfuração base microemulsão mostradas na Tabela 3.1 em *software* multiuso Matlab, a fim de obter resultados otimizados. Taxa de cisalhamento, dados das equações dos modelos matemáticos obtidos após análise fatorial para PV, AV, YP, VF, ER e k servem como entrada para o conjunto de algoritmos para determinar a otimização dos resultados alcançados anteriormente. Na *toolbox*, os parâmetros AG são alterados automaticamente até atingir os resultados ideais. Para a seleção dos melhores resultados otimizados, uma triagem das otimizações calculadas foi realizada, selecionando 7 otimizações dentre 176, mostradas em forma de tabelas e gráficos radar.

3.2.3 Etapa 3- Avaliação inibitiva dos fluidos de perfuração base microemulsão

Com a finalidade de avaliar a capacidade de inibição de inchamento de formações hidratáveis, fluidos de perfuração foram formulados a partir dos sistemas de microemulsão apresentados na Tabela 3.1. Com base no diagrama de fases das microemulsões e na tabela de planejamento experimental (Tabela 3.6), um ponto, o qual apresentou melhores respostas quanto às propriedades reológicas e de filtração nos quatro sistemas avaliados (etapa 2), foi escolhido.

O inibidor de inchamento cloreto de potássio, KCl, foi também utilizado, visto que este é largamente utilizado em campo, porém apresenta certas limitações, em especial quanto ao caráter ambiental (CLARK *et al.*, 1976; PATEL *et al.*, 2007). Um sistema de fluidos de perfuração sem a presença de inibidores de inchamento também foi utilizado para fins de comparação e validação do caráter de adsorção das moléculas de tensoativo nas superfícies catiônicas das formações argiláceas. A tabela com a nomenclatura dos fluidos de perfuração utilizados nesta etapa é mostrada anteriormente na Tabela 3.3.

3.2.3.1 *Teste de Dispersibilidade*

O teste de dispersibilidade de cascalhos de folhelho foi conduzido com o objetivo de medir a tendência da amostra de folhelho a se desintegrar na presença de fluido de perfuração formulado em uma célula de forno com alta temperatura e rotação contínua. O grau de dispersão experimentado por cascalhos de folhelhos é uma indicação direta das capacidades de inibição de um fluido de perfuração (ARAMENDIZ e IMQAN, 2019). O teste de dispersibilidade consiste em comparar as massas inicial e final de amostras de formações após o contínuo contato com fluidos de perfuração à temperatura e rotação constantes.

Para realizar o teste, foi necessário a preparação das amostras de folhelhos primeiramente. Duas amostras de formações reativas foram utilizadas para este teste, com características mineralógicas e químicas conhecidas. Inicialmente, 20 g de amostras de folhelho foram trituradas entre peneiras ABNT n°4 e n°8, de aberturas 4,75 e 2,36 mm, respectivamente. Foi utilizada a estufa rotativa *Roller Oven*, da marca Fann, modelo 705 ES (Figura 3.6a), assim como células de aço inoxidável de capacidade de 400 mL cada (Figura 3.6b).

Figura 3.6 – (a) Estufa Roller Oven da marca Fann modelo 705 ES; (b) Células de aço inoxidável.



Em seguida, as amostras de folhelho foram adicionadas a 350 mL de fluidos de perfuração (Tabela 3.3), sendo cuidadosamente agitadas utilizando uma espátula. As células foram então rotacionadas 50 rpm e aquecidas à 66 °C constantemente por 16 horas. Ao fim dos ensaios, as células foram resfriadas à 28 °C, e o conteúdo das células foi filtrado peneira ABNT n° 100, com abertura de 0,150 mm, com vazão de água doce de 2 L/min. As amostras de folhelho com granulometria inferior a 100 mesh foram consideradas dispersas, sendo secas em estufa a 60°C até que um peso constante fosse aferido. A dispersibilidade das amostras foi obtida por meio da Equação 3.9.

$$D = \left[\frac{(P_i - P_f)}{P_i} \right] \times 100 (\%) \quad (3.9)$$

Em que: D é o percentual de dispersibilidade (%); Pi é o peso inicial da amostra de folhelho (g); e Pf é o peso final após a dispersão (g). Os testes foram realizados no Laboratório de Petróleo (LAPET) da UFPB- campus de João Pessoa.

Após o cálculo de dispersibilidade, testes de DRX foram realizados nas amostras de folhelho, a fim de serem verificadas as diferenças nos espaçamentos basais, d, das amostras. Para isto, as amostras dispersas foram previamente trituradas em peneira mesh n°200. A configuração de análise por DRX foi a mesma utilizada nas análises iniciais das amostras (etapa 1).

3.2.3.2 *Inchamento Linear*

O inchamento, devido à exposição direta à fluidos de perfuração, sem tensão de confinamento, foi mensurado por meio do teste inchamento linear de amostra de argila bentonítica. Este teste mede a interação entre os fluidos de perfuração e as pastilhas de argila, em função do tempo de exposição das amostras aos fluidos. Para tal, foi utilizado o equipamento *Linear Swell-Meter* (LSM) da marca Fann modelo 2000 com quatro canais do Laboratório de Pesquisa em Petróleo (LAPET), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN, campus Natal (Figura 3.7). Este equipamento é projetado para testar e estudar a reatividade dos folhelhos encontrados na perfuração de poços de petróleo. Em campo, o objetivo é aplicar as informações encontradas a fim de se antecipar e/ou corrigir encontros problemáticos de formações hidratáveis, minimizando os riscos e custos de perfuração causados por esses materiais muitas vezes imprevisíveis. Segundo Koteeswaran *et al.* (2018), muita atenção tem sido dada ao longo dos anos ao desenvolvimento de testes químicos e mecânicos e a métodos de diagnóstico que podem medir a reatividade de um folhelho.

Figura 3.7 – Equipamento Linear Swell Meter de quatro canais.



Inicialmente, 20 g de argila seca, previamente peneiradas em malha mesh 200, foram compactadas (reconstituídas) usando o compactador hidráulico de duas células que complementa o equipamento. A amostra pulverizada foi colocada em um molde cilíndrico e, em seguida, uma pressão de compactação de 10.000 psi foi aplicada e mantida enquanto a compactação ocorria. Os testes indicaram que a esta pressão constante aplicada por 90 minutos resultaram em plugs de amostra satisfatórios, com dimensões de 28,6 mm de diâmetro por 12,7 mm de espessura (Figura 3.8).

Figura 3.8 – Compactador hidráulico da marca Fann e plug de argila após compactação.



Para iniciar o teste, o plug de argila selecionado foi colocado no equipamento LSM e um indicador de expansão, o qual foi conectado a um transformador diferencial variável linear de alta precisão, foi colocado em contato com a peça de Teflon que se localiza no topo da amostra. 250 mL de fluido de perfuração testado foi então despejado no aparelho, de modo que cobrisse completamente o plug de argila, mantendo a imersão por um período de 1440 minutos. Um computador conectado ao equipamento registrou automaticamente o inchamento vertical da amostra em relação ao tempo.

Os testes foram realizados utilizando os sistemas de fluidos de perfuração base microemulsão inibidora mostrados na Tabela 3.3 e foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Petróleo, UFRN- campus de Natal/RN.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FOLHELHO (ETAPA 1)

4.1.1 Fluorescência de Raios-X

Para realizar o ensaio de fluorescência de raios-X, utilizou-se espectrômetro de energia dispersiva SHIMADZU Modelo EDX-720, equipamento pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG – Campus de Campina Grande, com geração de raios-X realizada por meio de tubo com alvo de Rh. A Tabela 1 apresenta o resultado de FRX para os folhelhos 1 e 2.

Tabela 4.1 – FRX dos folhelhos das bacias do Araripe e do Rio do Peixe.

Composição percentual	Folhelho 1 (%)	Folhelho 2 (%)
CaO	52,41	12,65
SiO ₂	29,84	49,82
SO ₃	5,90	0,15
Al ₂ O ₃	5,18	18,03
Fe ₂ O ₃	2,56	8,55
MgO	2,21	3,09
K ₂ O	1,13	3,41
TiO ₂	0,30	1,00
MnO	0,26	0,16
SrO	0,11	–
Na ₂ O	–	2,57
P ₂ O ₅	–	0,43
Outros	0,10	0,14

Pode-se observar, a partir da análise química apresentada na Tabela 4.1, que o folhelho 1 apresenta elevado percentual de CaO (52,41%), sendo um indicativo da provável presença de calcita como argilomineral predominante na amostra. A presença de SiO₂ também é elevada (29,84%), indicando a presença de quartzo no folhelho. As demais concentrações de Al₂O₃ (5,18%) e Fe₂O₃ (2,56%) caracterizam a possível presença de argilominerais pertencentes ao grupo das esmectitas, cujas argilas apresentam maior tendência a inchar quando em contato

com o meio aquoso (AGHAMELU e OKOGBUE 2015). A presença de 1,13% de K_2O pode ser um indicativo da presença do mineral illita.

Quanto ao folhelho 2, observa-se que o SiO_2 é que está em maior proporção na amostra (49,82%), indicando a possível presença de quartzo. Os quantitativos elevados de Al_2O_3 (18,03%), e de CaO (12,65%), indicam a possível presença de argilominerais esmectíticos e de calcita, respectivamente, como já notado na amostra de folhelho 1.

Rodrigues, Silva e Silva (2004), afirmam que minerais com teores apreciáveis de SiO_2 e teor de Al_2O_3 acima de 46% são classificados como aluminossilicatos. Os mesmos autores indicam que teores consideráveis de MgO são indicativos de presença do argilomineral esmectita. Para Motta *et al.* (2008), a sílica ou óxido de silício (SiO_2) está relacionada com os argilominerais feldspatos e quartzo. Uma amostra que apresenta altos teores de SiO_2 e de Al_2O_3 e teores apreciáveis de MgO e CaO , provavelmente, indica a presença do argilomineral esmectita.

O baixo teor de óxidos alcalinos e as altas concentrações de óxidos de alumínio e silício existentes em algumas amostras podem ser atribuídos à presença de caulinita que naturalmente têm uma porcentagem baixa de óxidos alcalinos. As concentrações de MgO , Na_2O , K_2O , respectivamente, variaram de 2,21% e 3,09%, 2,57% (o folhelho 1 não apresentou traços de Na_2O) e 1,13% e 3,41% de K_2O para os folhelhos 1 e 2, respectivamente. Pode-se observar também que as amostras analisadas apresentaram teor de óxido de ferro em suas composições, sendo 2,56% para o folhelho 1 e 8,55% para o folhelho 2.

Ambos os folhelhos, Araripe e Rio do Peixe, devido a presença de cálcio e magnésio (óxidos alcalinos terrosos), podem apresentar comportamento policatiônico, além de indicarem a possível existência de carbonatos nas amostras (LUCENA *et al.*, 2013). Além disso, a presença de K_2O (3,41%) e de Na_2O (2,57%) no folhelho da bacia do Rio do Peixe (folhelho 2) é outro indicativo que a amostra apresente comportamento policatiônico. Lucena *et al.* (2013), relatam que esse caráter pode, possivelmente, estar associado a presença desses óxidos alcalinos. Os resultados são semelhantes aos encontrados por Hazra *et al.* (2016), em que os autores analisaram folhelhos Perminianos.

4.1.2 Difração de Raios-X

Para realizar o ensaio de difração de raios-X, utilizou-se um difratômetro SHIMADZU Modelo LabXRD-6000, equipamento pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG – Campus de Campina Grande, adotando radiação $K\alpha$ do Cu (40kV/30mA),

com goniômetro do tipo θ - 2θ rotacionando em velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$, na faixa de 5 a 60° .

Os argilominerais foram identificados a partir do *software* Jade 5.0, com banco de dados do ICDD, e a distância interplanar basal, para cada pico identificado, foi calculada de acordo com a Lei de Bragg (Equação 4.1). A Figura 4.1 apresenta o padrão difratométrico do folhelho 1 e a Figura 4.2, do folhelho 2.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (4.1)$$

Em que:

λ = Comprimento de onda da radiação incidente, (\AA);

n = Ordem de difração;

d = Distância entre os planos atômicos, (\AA);

θ = Ângulos de incidência.

Figura 4.1 – Padrão difratométrico do folhelho da bacia do Araripe (folhelho 1).

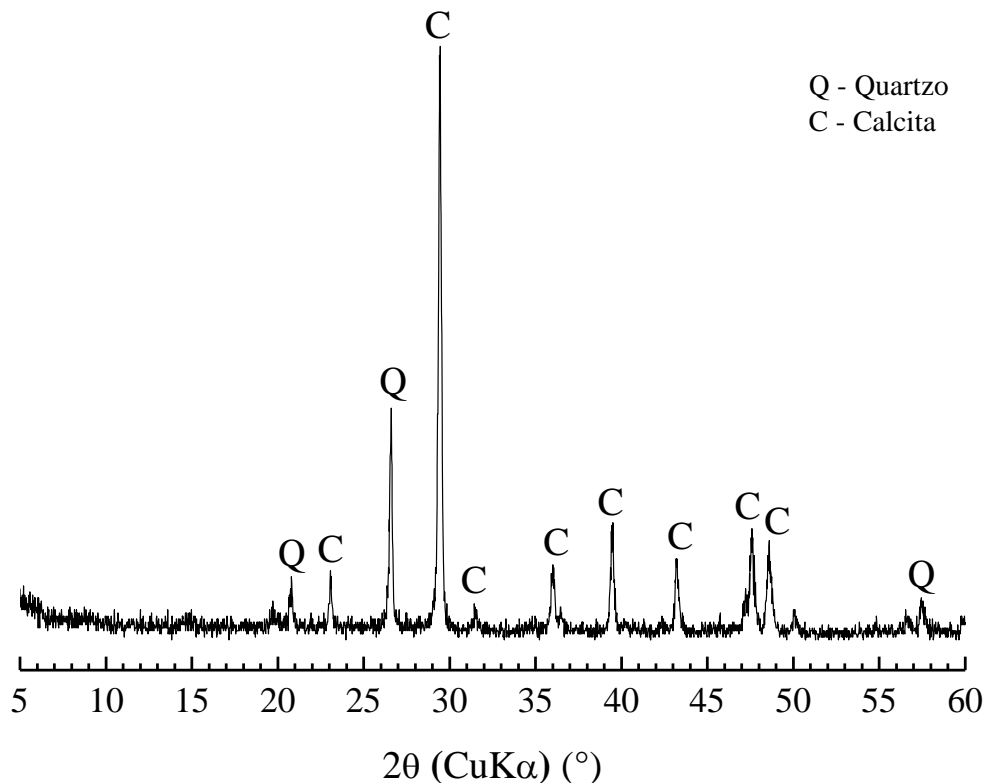
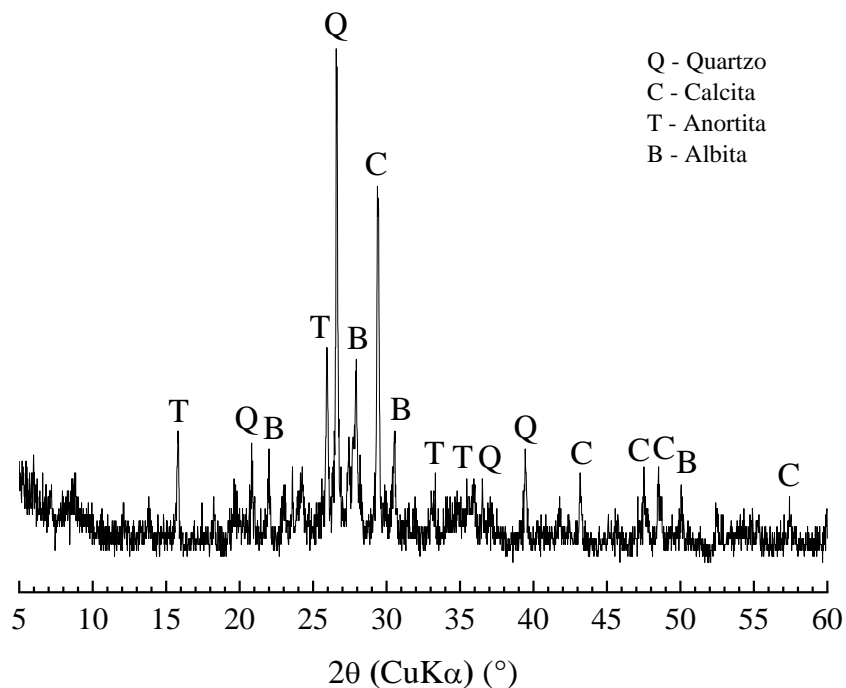


Figura 4.2 – Padrão difratométrico do folhelho da bacia do Rio do Peixe (folhelho 2).



Nota-se, a partir da Figura 4.1, que o folhelho da bacia do Araripe apresenta como fase mineralógica majoritária a calcita (CaCO_3 , PDF # 05-0586), por ser correspondente ao pico de maior intensidade observado no difratograma, o que está em consonância com o elevado percentual de óxido de cálcio observado no FRX. Nota-se, também, a presença de quartzo (SiO_2 , PDF # 46-1045), ratificado pelo elevado percentual de óxido de silício, visto no FRX da amostra.

Na Figura 4.2, o difratograma do folhelho da bacia do Rio do Peixe apresenta pico de maior intensidade correspondente ao quartzo (SiO_2 , PDF # 85-0798), sendo a fase mineralógica majoritária da amostra, e que está de acordo com o elevado percentual de sílica observada no FRX. Os argilominerais acessórios da amostra correspondem aos demais picos de menor intensidade, sendo observada a presença de calcita (CaCO_3 , PDF # 83-0577), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, PDF # 70-0287), e albita ($\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$, PDF # 72-1245), coerentes com os óxidos de alumínio, cálcio, silício e sódio presentes na composição química da amostra.

Como o equipamento de DRX gera os dados dos ângulos em 2θ , para a aplicação da Lei de Bragg todos os ângulos selecionados foram divididos por 2, e as Tabelas 4.2 e 4.3 abaixo apresentam os valores calculados conforme Lei de Bragg, de cada distância interplanar característica, adotando $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (característico do cobre).

Tabela 4.2 – Distâncias interplanares basais para o folhelho da bacia do Araripe (folhelho 1).

Picos	Ângulo	Ângulo	Distância Interplanar
	Observado (2θ)	Calculado (θ)	Basal (Å)
Q	20,85	10,42	4,25
C	23,02	11,51	3,86
Q	26,63	13,31	3,34
C	29,40	14,70	3,03
C	31,41	15,70	2,84
C	35,96	17,98	2,49
C	39,40	19,70	2,28
C	43,14	21,57	2,09
C	47,48	23,74	1,91
C	48,51	24,25	1,87
Q	57,23	28,61	1,60

Tabela 4.3 – Distâncias interplanares basais para o folhelho da bacia do Rio do Peixe (folhelho 2).

Picos	Ângulo	Ângulo	Distância Interplanar
	Observado (2θ)	Calculado (θ)	Basal (Å)
T	15,89	7,94	5,57
Q	20,85	10,42	4,25
B	22,05	11,02	4,02
T	25,93	12,96	3,43
Q	26,63	13,31	3,34
B	27,96	13,98	3,18
C	29,40	14,70	3,03
B	30,50	15,25	2,92
T	33,30	16,65	2,68
T	35,40	17,70	2,53
Q	36,54	18,27	2,45
Q	39,46	19,73	2,28
C	43,16	21,58	2,09
C	47,52	23,76	1,91
C	48,51	24,25	1,87
B	50,09	25,04	1,81

C	57,40	28,70	1,60
---	-------	-------	------

4.1.3 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial

Para realizar os ensaios de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial, utilizou-se o equipamento simultâneo (TGA/DTA) SHIMADZU Modelo DTG-60H, equipamento pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG – Campus de Campina Grande, acondicionando as amostras em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de 10°C/min e fluxo de 50 mL/min em cadinho de alumina, obedecendo o intervalo de temperatura variando de 28 °C até 1000 °C. A Figura 4.3 apresenta as curvas TGA e DTG para os folhelhos das bacias do Araripe e Rio do Peixe, e a Figura 4.4 as curvas DTA de ambos os folhelhos.

Figura 4.3 – Curvas TGA e DTG para os folhelhos das bacias do Araripe e Rio do Peixe obtidas sob atmosfera de N₂ e taxa de 10°C.min⁻¹.

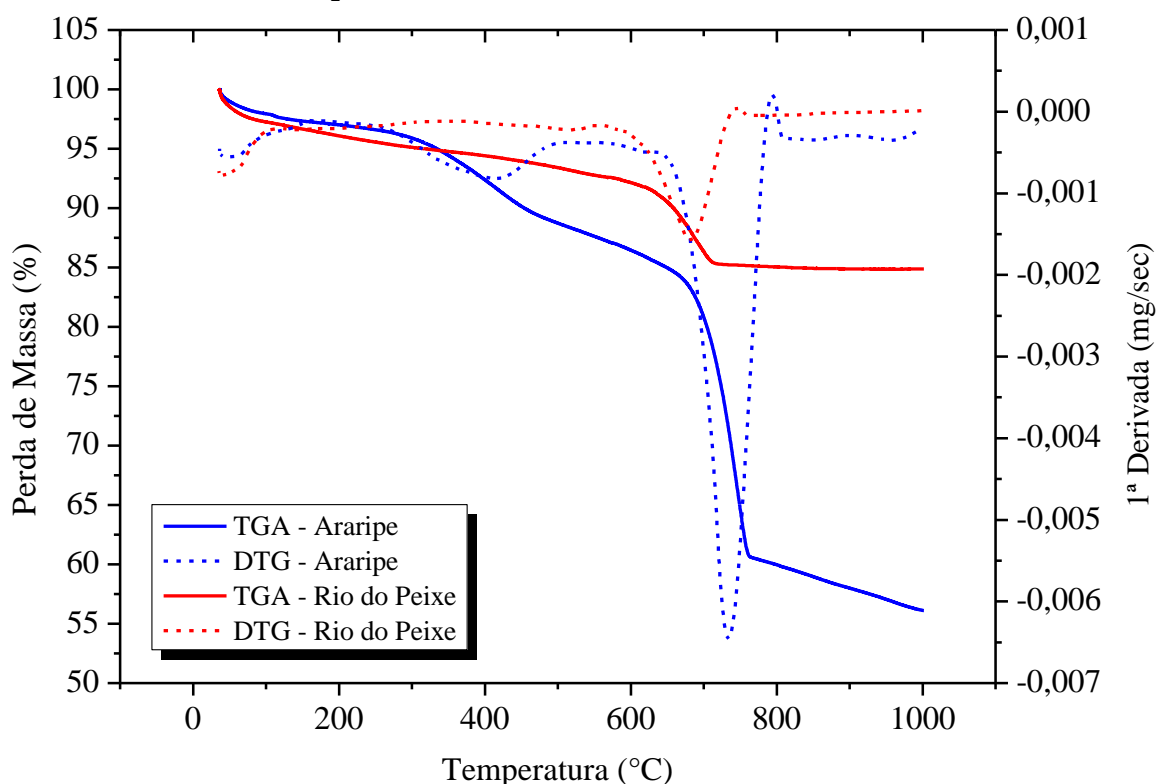
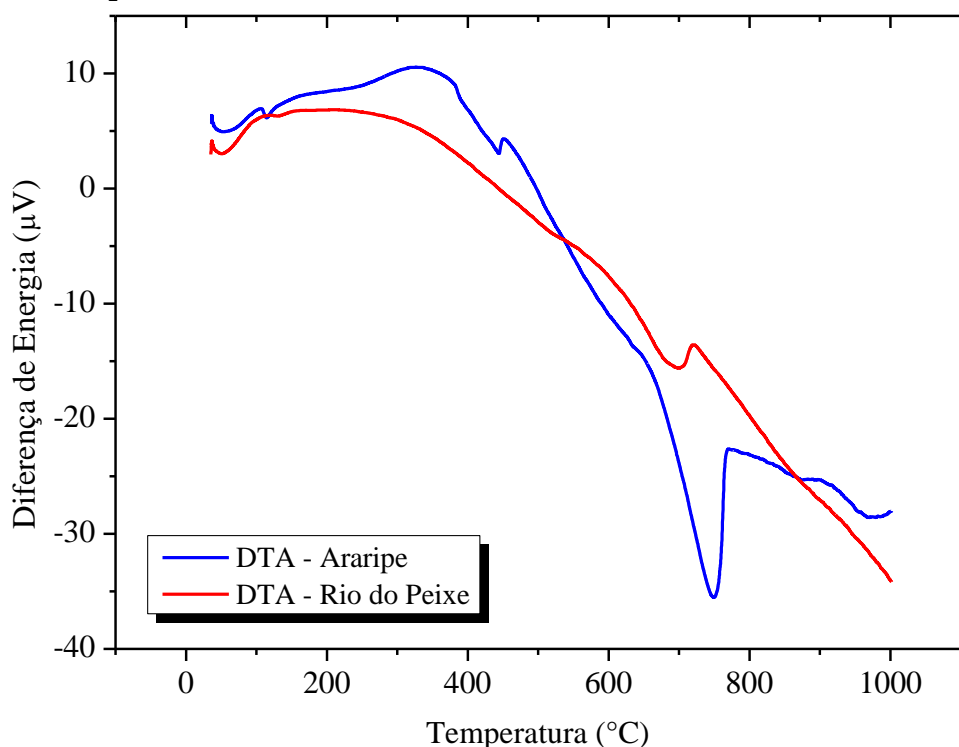


Figura 4.4 – Curvas DTA para os folhelhos das bacias do Araripe e Rio do Peixe obtidas sob atmosfera de N₂ e taxa de 10°C.min⁻¹.



É possível observar, mediante a Figura 4.3, que para o folhelho da bacia do Araripe (folhelho 1), a perda de massa total foi de 43,63%, que ocorreu em 3 eventos de decomposição térmica. O 1º evento de perda de massa ocorreu na faixa de 36,36°C a 108°C, correspondendo a uma perda de 2,02% associada a água livre absorvida pela amostra, representado pela inflexão endotérmica na curva DTA do folhelho, observada na Figura 4.4, na mesma faixa de temperatura.

O 2º evento de perda de massa ocorreu na faixa de 244,43°C a 517,35°C, que corresponde a uma perda de 8,29% associada a queima de matéria orgânica, representada pela banda exotérmica na curva DTA (Figura 4.4), e além disso, o pico endotérmico a 445,29°C pode estar associado a liberação de água quimicamente combinada com o folhelho ou coordenada pelos óxidos de cálcio e magnésio presentes na amostra.

O 3º evento de perda de massa ocorreu na faixa de 636,78°C a 792,71°C, que corresponde a uma perda de 25,28% relacionada com a reação de descarbonatação da calcita, fase mineralógica majoritária do folhelho da bacia do Araripe, que libera CO₂, estando representada pelo pico endotérmico na curva DTA na Figura 4.4.

Quanto ao folhelho da bacia do Rio do Peixe, pode-se observar na Figura 4.3 que sua perda de massa total foi de 14,89%, inferior quando comparada ao folhelho da bacia do Araripe, e que também ocorreu em 3 eventos de decomposição térmica. O 1º evento de perda de massa

ocorreu na faixa de 36,16°C a 108,88°C, correspondendo a uma perda de 2,60% associada a água livre presente na amostra, representado pela inflexão endotérmica na curva DTA do folhelho, observada na Figura 4.4, na mesma faixa de temperatura.

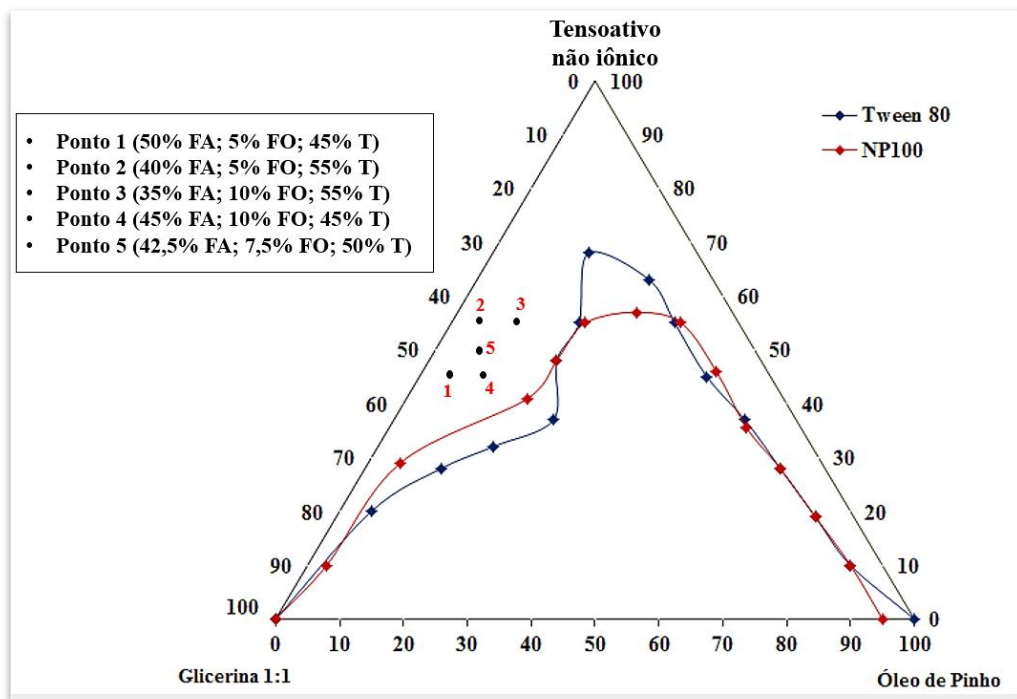
O 2º evento de perda de massa ocorreu na faixa de 342,50°C a 554,59°C, que corresponde a uma perda de 2,08% que está associada, também, a combustão de matéria orgânica, representada pela banda exotérmica na curva DTA (Figura 4.4), e além disso, a leve inflexão endotérmica observada a 519,76°C pode estar associada a liberação de água quimicamente combinada ou coordenada pelos óxidos de cálcio ou sódio presentes na amostra, como também pode estar relacionada a presença de argilas ricas em ferro.

O 3º evento de perda de massa ocorreu na faixa de 554,59°C a 743,52°C, que corresponde a uma perda de 7,53% relacionada à reação de descarbonatação da calcita, argilomineral acessório do folhelho da bacia do Rio do Peixe, liberando CO₂, estando representada pelo pico endotérmico na curva DTA na Figura 4.4.

4.2 ESTUDO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE MICROEMULSÃO (ETAPA 2)

Os diagramas ternários obtidos são mostrados na Figura 4.5. 5 pontos, na região de microemulsão (região acima das curvas), foram seleccionados e utilizados como fase contínua dos fluidos de perfuração.

Figura 4.5 – Diagrama ternário obtido para formulação dos fluidos de perfuração.



Os pontos selecionados são apresentados na Figura 4.5. Os resultados dos ensaios reológicos, filtração, e as análises estatísticas são apresentadas a seguir por sistemas. Os fluidos de perfuração foram formulados utilizando os aditivos apresentados na Tabela 3.2 e obedecendo a ordem de adição mostrada naquela e seguindo o planejamento fatorial 2^3 da Tabela 3.6. Um total de 4 sistemas diferentes foram pré-estabelecidos, variando o tensoativo (Ultranex NP100 ou Alkest Tween 80) da microemulsão e os inibidores de inchamento (INIB 1 e INIB2).

4.2.1 Sistema 1

Tanto no espaço anular entre a parede do poço e a coluna de perfuração, quanto internamente na própria coluna de perfuração, os fluidos experimentam uma taxa de cisalhamento da ordem de $5.11-1022 \text{ s}^{-1}$ (SAAESEN e YTREHUS. 2020). tornando assim a pesquisa sobre os fluidos de perfuração mais aplicáveis nesta região de taxas de cisalhamento. No entanto, taxas maiores que 250 s^{-1} são pouco observados no fluxo anular em campo. Outro importante fator relatado por Zamora e Power (2002) é que dados de viscosidade a baixo cisalhamento são necessários para prever a estabilidade do fluido de perfuração em relação à estabilidade dos fluidos de perfuração, como suspensões de partículas de sedimentação de barita. Dados de alto cisalhamento, juntamente com desempenho extensional, são necessários para prever o desempenho durante o fluxo através da broca. O modelo de Herschel-Bulkley apresenta-se nesta etapa como melhor solução para a modelagem dos fluidos, pois abrange mais parâmetros que os modelos anteriores.

A caracterização reológica foi então realizada medindo a tensão de cisalhamento no estado estacionário em função da taxa de cisalhamento. As medições foram então ajustadas ao modelo Herschel-Bulkley constitutivo da seguinte forma:

$$\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n, \quad (4.2)$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa); τ_y é a tensão de cisalhamento inicial (Pa); K é o índice de consistência ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$); $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento; e n é o índice de comportamento de fluxo. A Tabela 4.4 apresenta os resultados dos parâmetros obtidos, assim como os coeficientes de determinação RMSE, SSE e R^2 .

Tabela 4.4 – Parâmetros reológicos para os fluidos de perfuração do sistema 1.

FPBME	K (Pa•s ⁿ)	n	τ_y (Pa)	SSE	R ²	RMSE
F1	0,29	0,89	5,0	8,957	0,9993	1,728
F2	0,40	0,85	4,9	26,78	0,9982	2,9888
F3	1,62	0,59	4,7	1,31	0,9998	0,6609
F4	0,28	0,90	4,9	0,1786	0,9999	0,244
F5	0,20	0,92	2,6	1,507	0,9998	0,7088
F6	1,54	0,66	0,9	90,64	0,9944	5,497
F7	0,82	0,72	1,8	1,373	0,9999	0,6765
F8	2,03	0,62	2,0	24,34	0,9985	2,467
F9	0,64	0,78	1,7	35,97	0,9976	3,463
F10	0,79	0,75	1,4	22,32	0,9985	2,727
F11	0,72	0,77	1,5	27,23	0,9985	3,013

FPBME= Fluido de perfuração base microemulsão

Pela Tabela 4.4, observa-se que todos os fluidos formulados para este sistema apresentaram comportamento reológico seguindo o modelo de Herschel-Bulkley, visto que n variou entre 0 e 1. Os valores de R², coeficiente de determinação, foram todos acima de 0,99, o que contribui para a constatação da validade do modelo. O limite de escoamento, τ_0 , varia proporcionalmente com o aumento ou diminuição da concentração da fase oleosa na microemulsão. O valor da tensão de escoamento avalia a capacidade do fluido de perfuração de suspender cascalhos perfurados durante a circulação. Acredita-se que um fluido com alta tensão de cisalhamento transporta cascalhos melhor do que fluido com baixo valor para este parâmetro, apresentando valores de densidade semelhantes.

Por sua vez, o índice de consistência, K , e o índice de comportamento de fluxo, n , sofrem uma alteração marginal junto com o aumento na concentração do tensoativo Ultralex NP100. O aumento em K e n pode estar associado à redução da tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa do sistema de microemulsão por adsorção, o que propicia mais estabilidade aos fluidos (NAREH, SHARI e ZAMARI, 2012; KANIA *et al.*, 2021).

O índice de comportamento de fluxo é uma medida do desempenho de diluição de cisalhamento de um fluido em ambos os fluidos pseudoplásticos e com tensão de escoamento; isto é, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Um aumento em n pode acarretar uma redução na velocidade dos cascalhos, visto que se aproxima da região

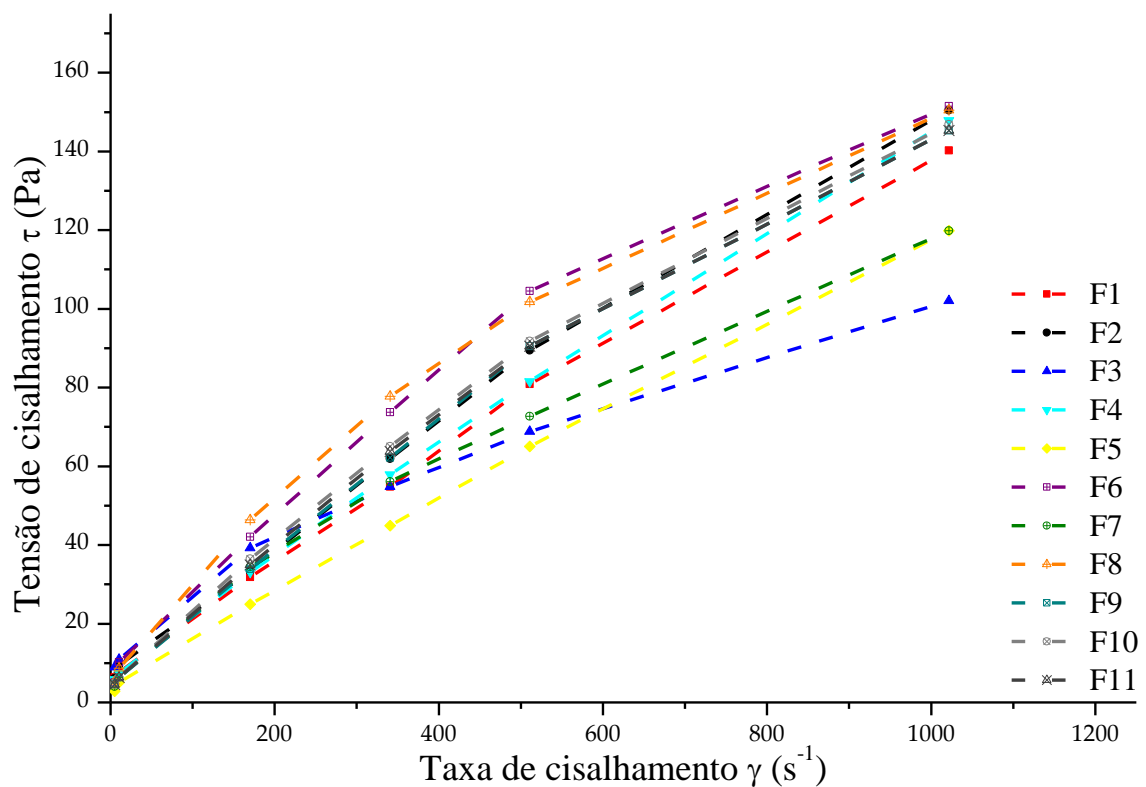
de fluidos dilatantes (VLASAK e CHARA, 2001).

Segundo Ofei (2016) o aumento em K resulta em aumento da velocidade dos cascalhos gerados pela broca dentro do espaço anular. Deve-se notar que K é diretamente proporcional à viscosidade efetiva (μ_0) do fluido. Portanto, os cascalhos viajarão menos em fluidos de baixo K com baixa viscosidade efetiva, pois os cascalhos tendem a se assentar mais rápido na parte inferior do espaço anular devido à gravidade (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

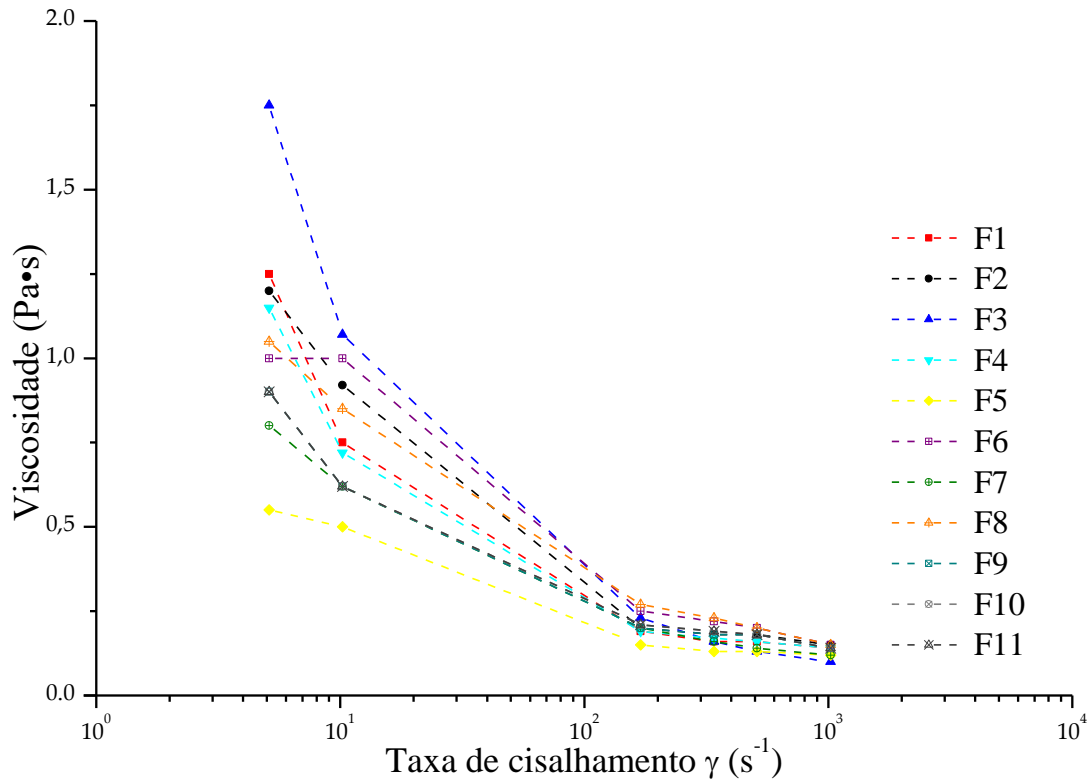
O modelo de Herschel-Bulkley inclui os modelos de dois parâmetros de Plástico de Bingham (PB) e Lei de Potência (LP) como casos especiais (GUO e LIU, 2011). Quando n é igual a 1, o modelo é definido como PB, e se torna LP quando τ_y é igual a zero (JEONG, 2006). Atualmente, este modelo, também conhecido como lei de potência modificado, é considerado mais preciso na previsão do comportamento da grande maioria dos fluidos de perfuração em comparação com os modelos de dois parâmetros que são amplamente aceitos na indústria de petróleo (MUHEREI, 2016; HEMPHILL *et al.*, 1993).

As curvas de fluxo dos fluidos do sistema 1 são apresentadas na Figura 4.6 (a), e o perfil de viscosidade de cada fluido é mostrado na Figura 4.6 (b). Os resultados das duplicatas encontram-se no Apêndice A-1.

Figura 4.6 – Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração do sistema 1.



(a)



(b)

Como visto na Figura 4.6 (a), os valores da taxa de cisalhamento convergem a baixos valores da taxa, e que são diferentes ao se elevar a taxa de cisalhamento a 1022 s^{-1} . Para o sistema 1, o fluido F3, formulado a partir da microemulsão composta por 45% de tensoativo, 10% de óleo de pinho e 45% de fase aquosa, apresentou menor tensão de cisalhamento à taxa de cisalhamento de 1022 s^{-1} . Comportamento similar pode ser observado nos fluidos F5 e F7, ambos formulados com menor concentração de tensoativo. Por outro lado, os fluidos F2, F6 e F8, formulados com maior concentração do Ultralex NP100 (45% na microemulsão), apresentaram maior tensão de cisalhamento à alta taxa de cisalhamento.

Conforme mostrado na Figura 4.6 (b), todos os fluidos de perfuração formulados apresentaram um comportamento pseudoplástico, que é tipicamente observado em fluidos de perfuração aplicadas em campo. Para o sistema 1, o fluido F3 apresentou uma maior viscosidade em uma baixa taxa de cisalhamento; no entanto, a viscosidade pode diminuir à medida que a taxa de cisalhamento aumenta.

Os resultados de densidade dos fluidos de perfuração formulados a partir do sistema 1 encontram-se na Tabela 4.5. Também são apresentados os valores das forças gel inicial (G_0) e gel final (G_f).

Tabela 4.5 – Densidade e força gel (G_0 e G_f) para o sistema 1.

		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
ρ	g/cm ³	1,06	1,07	0,96	1,02	1,05	1,1	0,94	1,02	1,08	1,1	1,08
G_0	lb/100 ft ²	3	4	4	5	7	5	3	4	4	3	4
G_f	lb/100 ft ²	5	6	6	8	10	8	7	8	6	6	6

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de viscosidade plástica, PV (cP), viscosidade aparente, AV (cP), limite de escoamento, YP (lb/100 ft²), pH, volume de filtrado, VF (mL), espessura do reboco, ER (mm), e permeabilidade do reboco, k (mD) a 30 °C e 55 °C. Os resultados destas respostas para as duplicatas encontram-se no Apêndice A-1.

Tabela 4.6 – Resultados dos ensaios reológicos, pH e de filtração para o sistema 1.

FPBME	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	pH	VF (mL)	ER (mm)	k (30°C) (mD)	k (55°C) (mD)
F1	116,5	137,5	42	8,3	3,6	0,7	0,014	0,003
F2	120	147,75	55,5	8,4	3,6	0,6	0,009	0,002
F3	65	100	70	8,2	5,8	0,8	0,026	0,003
F4	130	145	30	8,4	16,6	0,9	0,090	0,011
F5	123	147	48	8,7	4,8	0,9	0,007	0,001
F6	92	148,5	113	8,5	4,8	0,7	0,029	0,005
F7	92,5	117,5	50	8,5	14	1,3	0,078	0,013
F8	95,5	147,5	104	8,2	17,6	1,3	0,128	0,009
F9	107,5	142,5	70	8,5	3	0,8	0,017	0,004
F10	108	144	72	8,5	2,6	0,8	0,014	0,003
F11	107,5	142,5	70	8,5	3	1,2	0,071	0,005

Baseando-se nos resultados apresentados, é possível observar que um aumento na concentração do tensoativo Ultranex NP100 causa também um aumento nas propriedades reológicas dos fluidos formulados para esse sistema. Para a resposta PV, o aumento foi associado também ao aumento para o nível superior de concentração da fase oleosa na microemulsão, visto no fluido F4 (130 cP) e, conseqüentemente, menor concentração da fase aquosa. A viscosidade plástica é definida como a resistência ao fluxo em excesso do valor de

escoamento em um material plástico, de modo que sua resistência é afetada pela concentração de sólidos, tamanho do sólido e viscosidade da fase fluida (RAZI *et al.*, 2013; CAENN *et al.*, 2011).

O tensoativo Ultranex NP100 apresenta BHL alto, aproximadamente 13.3, sendo assim mais solúvel na fase aquosa. A parte hidrofóbica deste tensoativo tem origem no nonilfenol, enquanto a parte hidrofílica é proveniente das moléculas de óxido de etileno. A hidrofilicidade deste tensoativo não iônico é aumentada com o incremento do número de óxido de etileno, o que é equivalente a um crescimento no valor do balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) (SOTTMAN *et al.*, 2002; SCHOMACKER e HOLMBERG, 2009). Baseado nisso, o menor valor de PV foi observado no fluido F3 (65 cP), onde a formulação da microemulsão base do fluido se dá com o nível inferior do tensoativo Ultranex NP100 e o nível superior do óleo de pinho. Esse decréscimo na resposta pode estar associado à baixa concentração do tensoativo em comparação aos outros fluidos, visto que a base do fluido é menos viscosa.

Quanto a viscosidade aparente (AV) e ao limite de escoamento (YP), estas propriedades sofrem mudanças aos níveis máximos de concentração do tensoativo e do inibidor de inchamento, observados no fluido F6 (148,5 cP e 113 lb/100 ft², respectivamente) e F8 (147,5 cP e 104 lb/100 ft², respectivamente). AV apresenta maior influência do tensoativo Ultranex NP100. YP origina-se de forças eletroquímicas entre as partículas (LAHALI e DAIRANIEH, 1989), assim, a interação entre as partículas do tensoativo Ultranex NP100 e do INIB1 é maior do que com a fase oleosa. Em contrapartida, visto que a resposta de AV é diretamente influenciada por PV e/ou YP, o fluido F3 (100 cP) apresentou menor resultado, aliado ao menor resultado de PV, mas não ao menor de YP, sendo este fluido formulado com os níveis mínimos de tensoativo e inibidor.

A resposta da variável pH sofreu uma discreta influência da concentração de inibidor, quando os fluidos são formulados com o nível superior desta variável, observado nos fluidos F5 a F7. Os resultados estão de acordo com o que foi concluído por Gamal *et al.* (2019) e Al-Hameedi *et al.* (2019), os quais mostraram que a reologia dos fluidos de perfuração pode ser alterada com um aumento do pH, devido às interações química entre o inibidor e o tensoativo utilizado. O inibidor citrato de potássio é comumente utilizado na indústria como “alterador” de pH (RUKSHANA *et al.*, 2010). O fluido F8, que também foi formulado com o nível superior do inibidor, apresentou, no entanto, um resultado inferior quando comparado aos acima citados. Isso se deu devido ao fato das outras variáveis estarem em seus níveis superiores, o que mostra que existe uma interação mais significativa da fase oleosa com o tensoativo, do que com o inibidor com relação à resposta pH.

Com relação à perda de filtrado, VF, observa-se pela Tabela 4.6 que os fluidos formulados com os níveis máximos de tensoativo e da fase óleo apresentaram maiores resultados, como mostrado nos fluidos F4 (16,6 mL) e F8 (17,6 mL), assim como em suas duplicatas. Nesses dois casos, a quantidade de água presente na microemulsão interfere na formação do reboco. Uma menor quantidade de água, como é o caso dos fluidos mencionados, não proporcionou uma interação química tão satisfatória de modo a bloquear os poros e formar o reboco. Isto só pode ser observado em quantidade de água maiores, e, conseqüentemente, quantidades de tensoativo e fase oleosa menores na microemulsão, como é o caso dos fluidos F1 (3,6 mL) e F5 (4,8 mL). Os demais fluidos apresentaram baixos volumes de filtrado, o que é desejado em campo, visto que um baixo volume de filtrado significa um menor volume de invasão do fluido à formação (CAENN *et al.*, 2011).

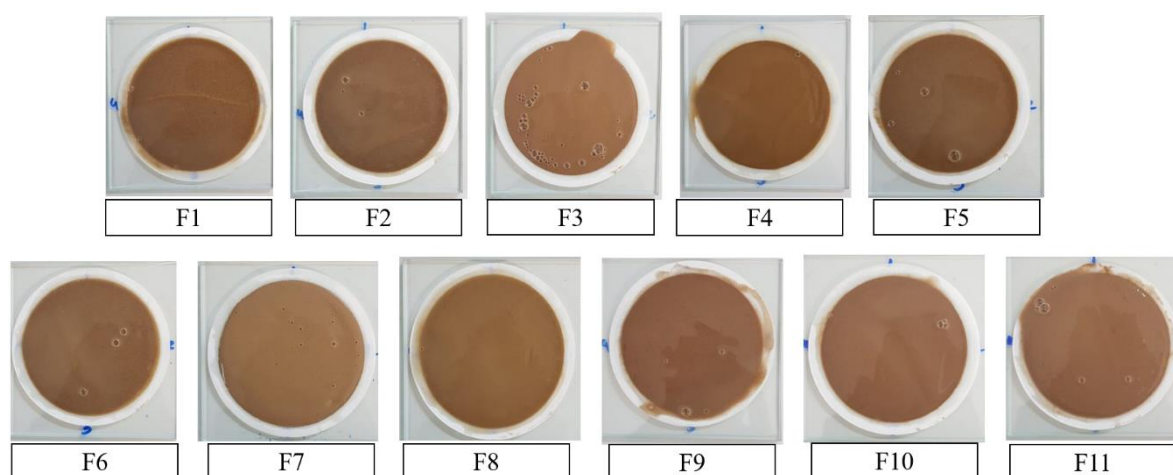
A melhor combinação de resultados é observada com a diminuição na concentração de tensoativo, especialmente para os fluidos F3 e F7. Os baixos valores de perda de filtrado devem-se a uma rápida deposição de sólidos no meio filtrante, o que indica a formação de um reboco de baixa permeabilidade. As propriedades reológicas dos fluidos base microemulsão podem favorecer o baixo volume de filtrado destes. Uma baixa viscosidade do fluido está associada a um maior volume de filtrado, e pode interferir também na capacidade de carrear os cascalhos para os equipamentos de separação na superfície. Os fluidos de perfuração base microemulsão inibidos mostram menores resultados de perda de filtrado, quando comparado a fluidos de perfuração base água (ABDOU e AHMAED, 2010; BAI *et al.*, 2014; DANTAS *et al.*, 2014; OKON, UDOH e PERPETUA, 2014).

Após o ensaio de filtração estática, o papel de filtro Whatman n°50, usado como meio filtrante, foi coletado e a espessura do reboco formado foi medida. Esta espessura é considerada como sendo proporcional à perda de filtrado, portanto, apenas esta propriedade precisa ser especificada (CAENN *et al.*, 2011). Trabalhos na literatura afirmam que a presença de um reboco na parede do poço de petróleo perfurado pode diminuir a probabilidade de propagação de fraturas na formação, prevenindo assim a perda de circulação (SONG e ROJAS, 2006; COOK *et al.*, 2016).

A formação do reboco mais espesso também está associada a um aumento na concentração da fase oleosa. O reboco formado cresceu proporcionalmente ao aumento de nível deste fator. O fluido de perfuração F2 apresentou menor resultado de espessura do reboco (0,6 mm). Este fluido é formulado a partir do ponto 2 do diagrama de fases para a microemulsão com tensoativo Ultranex NP100, o qual apresenta 55% de tensoativo, 40% de fase aquosa e 5% da fase oleosa. Neste caso, o tensoativo proporcionou à microemulsão energia livre suficiente

para encapsular as gotículas de óleo, reduzindo assim a tensão interfacial, propiciando uma maior sinergia com os sólidos do fluido, e, em especial, na superfície dos poros, tamponando-os e bloqueando a passagem do filtrado. Assim, a interação entre a fase aquosa e o tensoativo desta microemulsão favoreceu uma maior obturação no meio filtrante. A Figura 4.7 mostra os rebocos formados para o sistema 1. De maneira geral, percebe-se que os rebocos formados foram finos e homogêneos.

Figura 4.7 – Rebocos formados após ensaio de filtração estática para o sistema 1.



A permeabilidade do reboco formado foi calculada nas temperaturas 30°C e 55°C, utilizando a Equação 3.4, para fins de comparação. Segundo Wilson (2016), a permeabilidade do reboco é o parâmetro fundamental de controle na filtração estática e dinâmica, refletindo mais coesamente no comportamento da filtração no fundo do poço. Portanto, uma baixa permeabilidade do reboco é requerida para prevenir e mitigar a infiltração do fluido (FENG, LI e GRAY, 2018).

Os fluidos base microemulsão com INIB1 apresentaram baixos valores de permeabilidade. O sal de potássio utilizado funcionou como substituinte dos cátions polivalentes nas posições de troca de base na argila, o que dispersou os agregados formados. Os resultados variaram de 0,009 mD (F2) a 0,128 mD (F8), à temperatura de 30°C, e de 0,001 mD (F5) a 0,011 mD (F4), à temperatura de 55°C. Nota-se, também, que há uma influência da temperatura, uma vez que a 55°C os fluidos apresentaram menores valores de permeabilidade. Tal fato mostra que a temperaturas mais elevadas, as microemulsões tendem a apresentar maior sinergia entre as moléculas, propiciando o uso em poços de perfuração mais profundos.

A Tabela 4.7 apresenta a análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental para o sistema 1, e são levados em consideração o teste de hipótese, em que se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$,

a hipótese H_1 é aceita, inferindo que existe significância estatística de ao menos um fator e/ou interação entre fatores. Também se leva em consideração o valor da relação $F_{\text{calculado}}/ F_{\text{tabelado}}$, onde um resultado maior que 10 implica dizer que o modelo encontrado é robusto, não invalidando os resultados caso essa relação seja menor que 10 (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010).

Tabela 4.7 – Análise de Variância (ANOVA) para o sistema 1.

Fonte de variação	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	pH	VF (mL)	ER (mm)	k _{30°C} (mD)	k _{55°C} (mD)
R ²	0,99	0,96	0,98	0,96	0,77	0,81	0,54	0,45
R ² adj	0,97	0,86	0,95	0,86	0,23	0,71	0,49	0,42
F _{calc} / F _{tab}	6,47	1,11	3,1	1,13	0,16	2,8	3,2	3,7

Modelos matemáticos codificados para os fluidos de perfuração base microemulsão inibida do sistema 1

$$PV (cP) = 105,2^{**} + 10,12A^{**} - 17,12B^{**} - 7,12C^{**} + 23,9AB^{**} - 24,1AC^{**} - 6,9ABC^{**}$$

$$AV (cP) = 138,16^{**} + 21,7A^{**} - 17,7B^{**} - 15,8AB^{**}$$

$$YP \left(\frac{lb}{100} ft^2 \right) = 65,9^{**} + 23,1A^{**} + 29,4C^{**} - 16,1AB^{**} + 36,4AC^{**}$$

$$pH = 8,42^{**} - 0,14B^{**} + 0,16C^{**} - 0,19AC^{**}$$

$$VF (mL) = 7,2^{**} + 3,6A^{**} + 9,3B^{**} + 2,9C^{**} + 3,6AB^{**} - 1,8AC^{**} + 1,7BC^{**} - 1,8ABC^{**}$$

$$ER (mm) = 0,78^{**} + 0,39B^{**}$$

$$K_{30^\circ C} (mD) = 0,035^{**} + 0,028A^{**} + 0,049B^{**}$$

$$K_{55^\circ C} (mD) = 0,0045^{**} + 0,0054B^{**}$$

Sendo: A = Concentração de tensoativo (%), B = Concentração da fase oleosa (%), C = concentração de inibidor de inchamento (g)

** Estatisticamente significativa

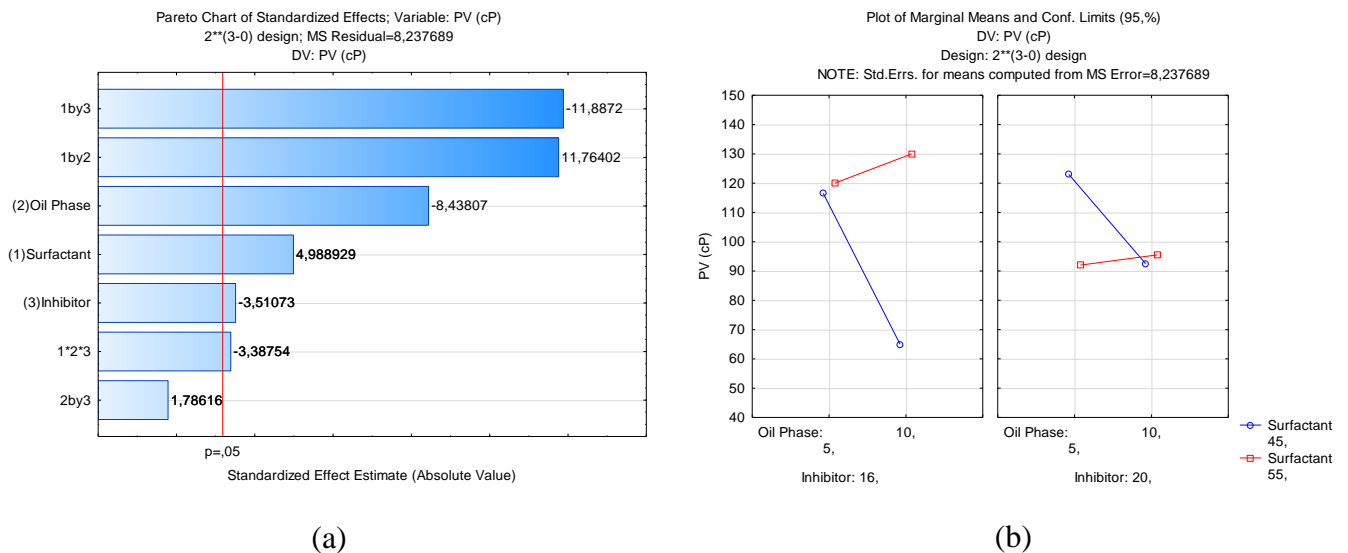
Para os fluidos de perfuração, preparados de acordo com o planejamento experimental, a análise de significância estatística mostra que o coeficiente de variação explicada, R², para as respostas PV, AV, YP e pH apresentaram valores superiores a 0,90 com 95% de confiabilidade. Isto indica que os modelos matemáticos propostos para estas respostas são capazes de explicar de maneira efetiva as variações. A determinação R² quantifica a qualidade do ajuste do modelo, visto que este fornece uma medida da proporção de variação explicada pela regressão em relação à variância total da resposta, variando de 0 a 1 (RODRIGUES e LEMA, 2010). Os modelos para estas respostas ainda apresentaram valores da relação $F_{\text{calculado}}/ F_{\text{tabelado}} > 1$,

mostrando que são estatisticamente significativos.

Para as demais respostas, R^2 apresentou um baixo valor, o que indica que é necessário um ajuste dos modelos. A relação $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ para estes também não mostraram valores significativos (menores que 0,90). Para estas respostas, pode ser indicado um outro tipo de planejamento, porém não limita o objetivo deste trabalho. Os gráficos dos valores preditos e valores observados para todas as respostas do sistema 1 são mostrados no Apêndice A-1, e mostram que, para as respostas PV, AV, YP e pH, uma maior linearidade dos modelos é observada.

A resposta PV apresenta influência de todos os parâmetros e suas interações, com exceção da interação entre as concentrações de óleo de pinho e do inibidor INIB1, observado também pelo gráfico de Pareto (Figura 4.8a). Pela Figura 4.8b, nota-se que as curvas de médias marginais não são paralelas, o que indica que existe interação entre os fatores (CALADO e MONTGOMERY, 2003; MONTGOMERY e RUNGER, 2018). A interação entre os fatores é mais amplamente observada no nível superior da concentração do inibidor, e quando a concentração da fase oleosa se aproxima de seu máximo dentro do planejamento experimental.

Figura 4.8 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para PV, sistema 1.

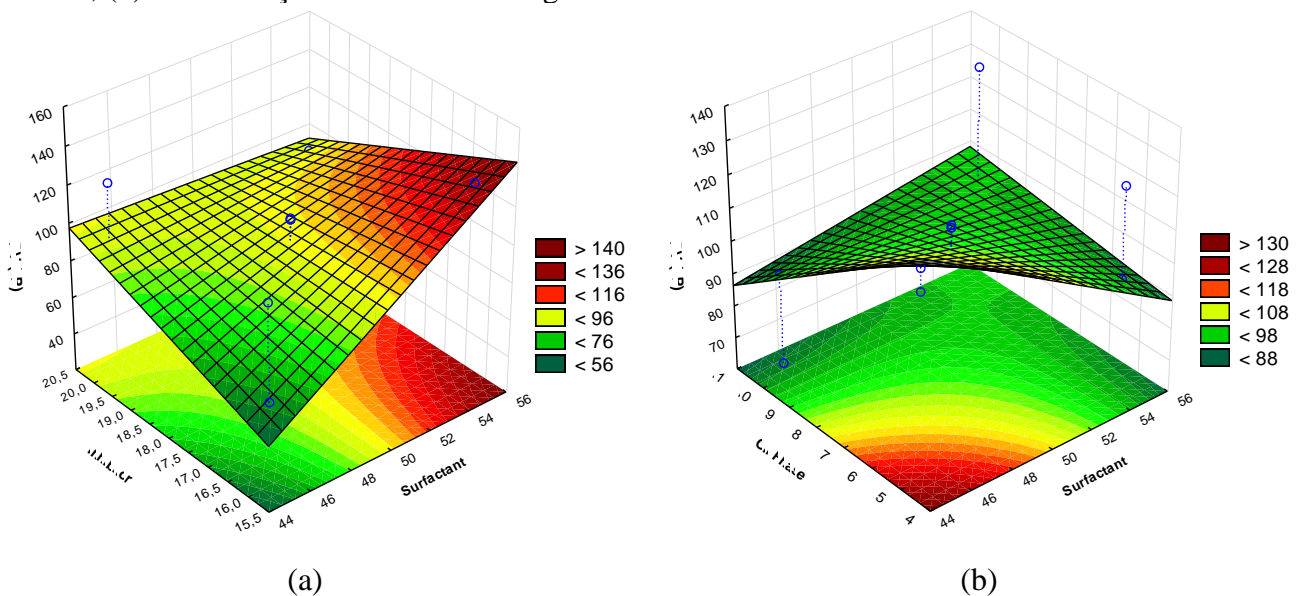


Com relação à equação do modelo matemático obtida, um efeito positivo de um determinado fator e/ou interação indica que a resposta pode ser aumentada, enquanto um efeito negativo do fator reflete que a resposta é diminuída quando o nível deste fator e/ou interação é aumentado (KANIA *et al.*, 2021). Observa-se que, o tensoativo Ultranex NP100 e a interação entre o tensoativo e o óleo de pinho são os que mais influenciam a resposta. Um aumento na concentração do tensoativo resulta em um possível aumento de PV. Por outro lado, em termos

de minimização desta resposta, um aumento na concentração dos fatores óleo de pinho, INIB1, e a interação entre esses dois fatores diminuem a resposta PV.

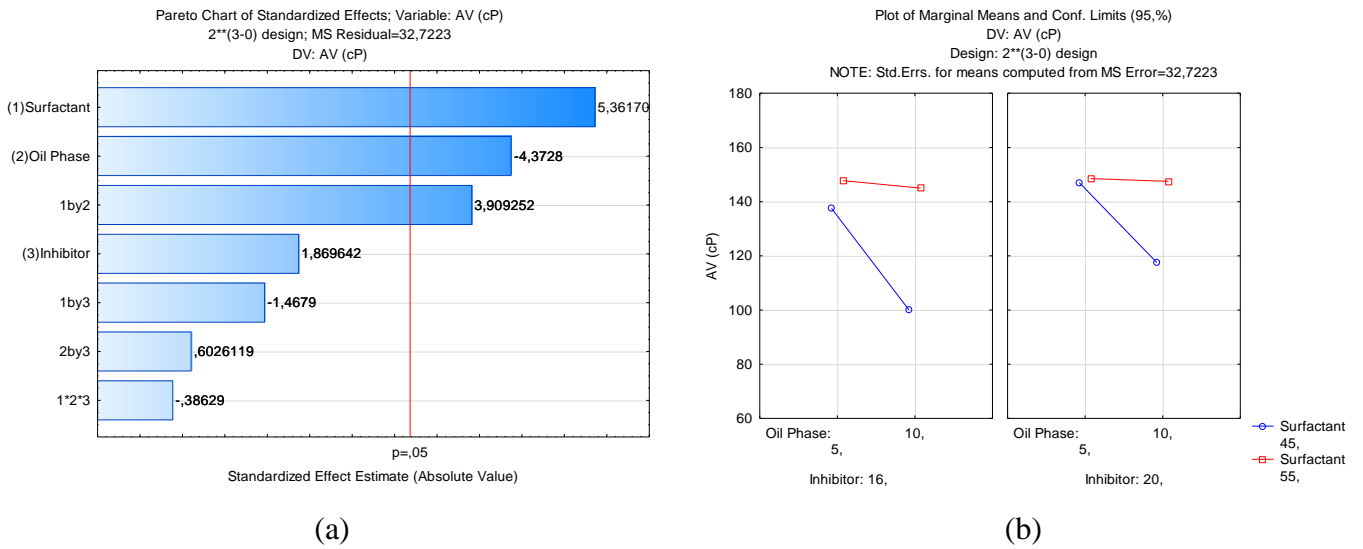
As Figuras 4.9a e 4.9b apresentam as superfícies de resposta para PV, sendo fixado a fase oleosa em 10 % da massa total da microemulsão (a), e 20 g de inibidor citrato de potássio (b). É observado que em (a), maiores resultados de PV são alcançados aumentando a concentração do tensoativo Ultranex NP100 na microemulsão, e em (b), ao se diminuir as concentrações tanto da fase oleosa quanto do tensoativo, maiores resultados da resposta PV são alcançados, o que está de acordo com o que foi discutido anteriormente.

Figura 4.9 – Superfícies de resposta para PV fixando: (a) concentração da fase oleosa em 10%; (b) concentração de INIB1 em 20 g.



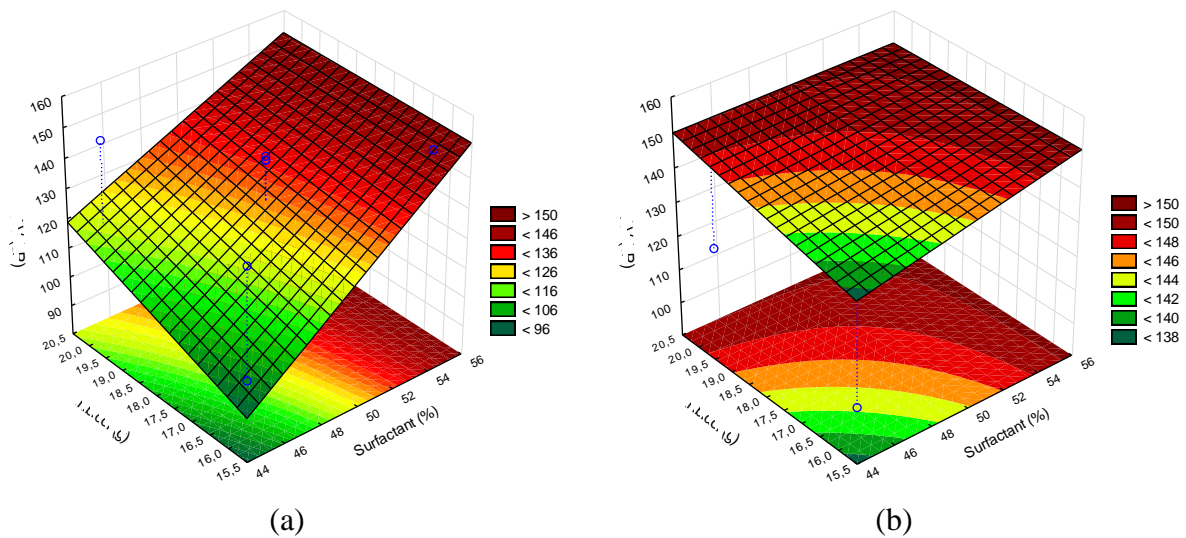
Para a resposta AV, observa-se pelo gráfico de Pareto (Figura 4.10a), que a concentração do tensoativo NP100 apresentou maior influência nesta resposta, seguido pela concentração da fase oleosa e da interação entre os dois fatores. Pela análise da equação do modelo para esta resposta, uma maximização de AV é notada junto com um aumento na concentração do tensoativo. O oposto ocorre ao aumentar a concentração do óleo de pinho no sistema, visto que este é inversamente proporcional à resposta. Pela Figura 4.10b, gráfico de médias marginais, nota-se que as curvas não são paralelas, o que implica dizer que as interações dos fatores afetam esta resposta.

Figura 4.10 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para AV, sistema 1.



As Figuras 4.11a, e 4.11b apresentam as superfícies de resposta para AV, fixando a concentração de óleo de pinho em 10% (a), e 5% (b). É possível observar que para menores concentrações do INIB1 e tensoativo, a resposta AV diminui. Nota-se também que é possível obter menores valores da resposta ao aumentar a concentração da fase oleosa, mas em ambas concentrações, o tensoativo maximiza AV.

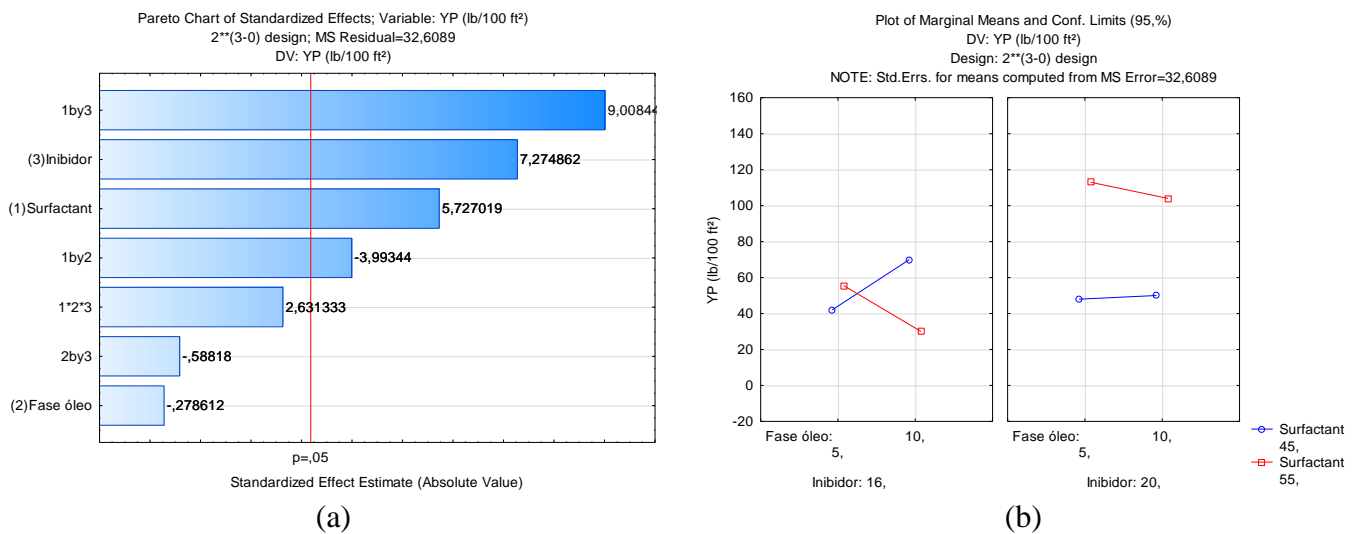
Figura 4.11 – Superfícies de resposta para AV fixando a concentração da fase oleosa em: (a) 10%; e (b) 5%.



A terceira resposta a apresentar modelo estatisticamente significativo foi o limite de escoamento, YP. Pelo gráfico de Pareto (Figura 4.12a), nota-se que a interação do tensoativo e do inibidor apresenta maior influência para esta resposta. Esse resultado pode estar associado ao fato de que o limite de escoamento é sensível ao ambiente eletroquímico, e o inibidor, por

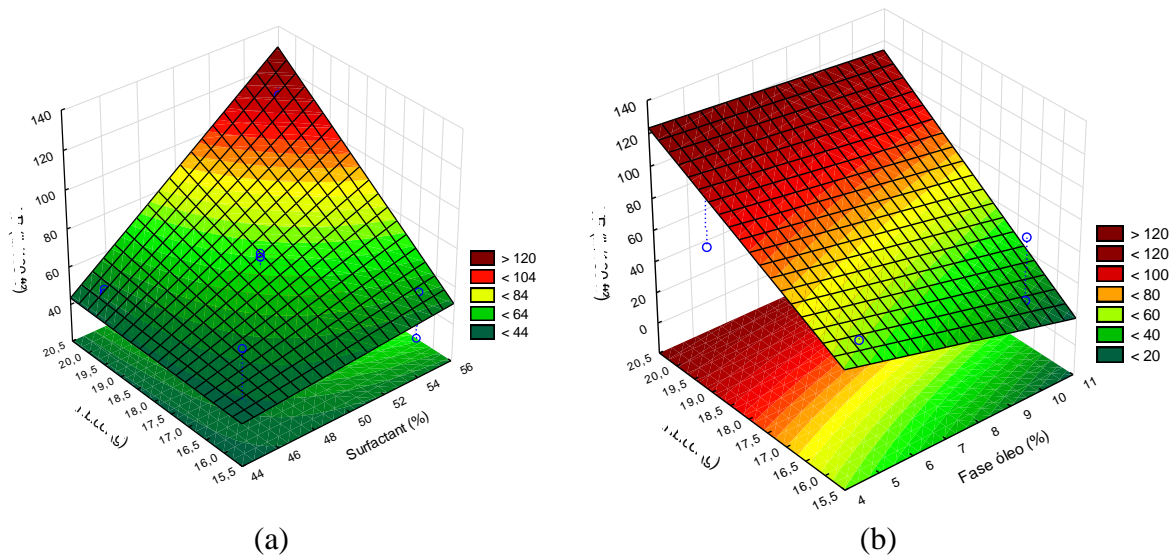
ser um sal, pode contribuir para a formação deste ambiente (CAENN, DARLEY e GRAY, 2017). A equação do modelo mostra que um aumento na concentração do tensoativo e do INIB1 acarreta igualmente em aumento nesta resposta. Por outro lado, o aumento na concentração da fase oleosa pode diminuir esta resposta, visto que a interação deste com o tensoativo se mostrou estatisticamente significativa. As interações podem ser mais notadas ao nível inferior de INIB1 (Figura 4.12b). Por esta figura se observa que há interações entre os fatores.

Figura 4.12 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para YP, sistema 1.



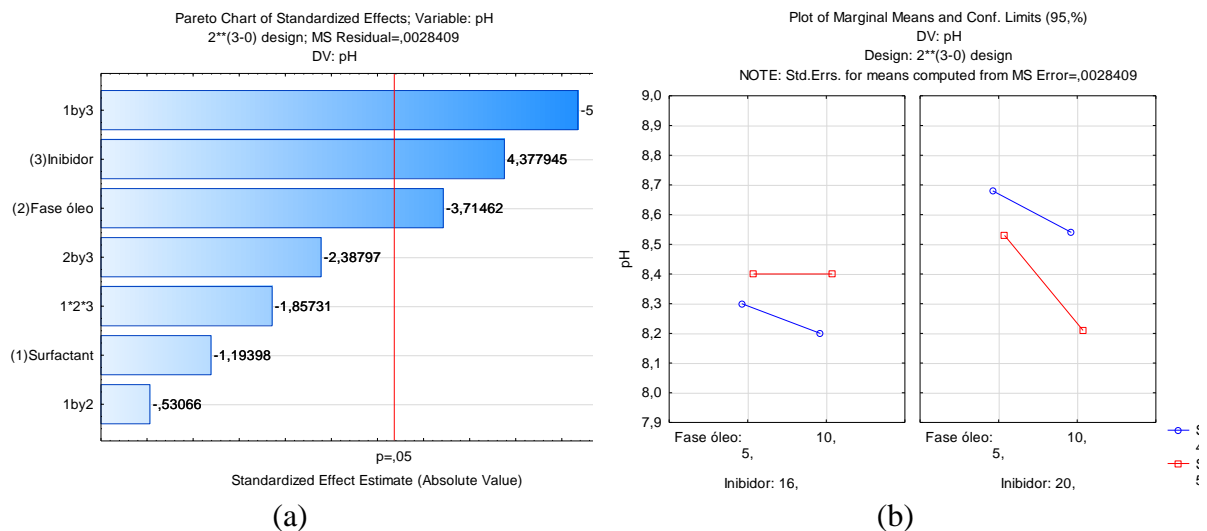
As Figuras 4.13a e 4.13b mostram as superfícies de respostas para YP, onde em (a) o valor da concentração de óleo de pinho foi fixada em 5% (limite inferior), e em (b) a concentração do tensoativo foi fixada em 55% (limite superior). Por 4.11a, é possível visualizar que valores mínimos de YP são obtidos quando se aumenta as concentrações do tensoativo e do INIB1. A fase oleosa não influencia tão fortemente esta resposta, como é notado em 4.11b, onde valores baixos de YP são obtidos em todo o espectro do eixo da superfície.

Figura 4.13 – Superfícies de resposta para YP fixando: (a) concentração da fase oleosa fixada em 5 %; (b) concentração do tensoativo fixada em 55 %.



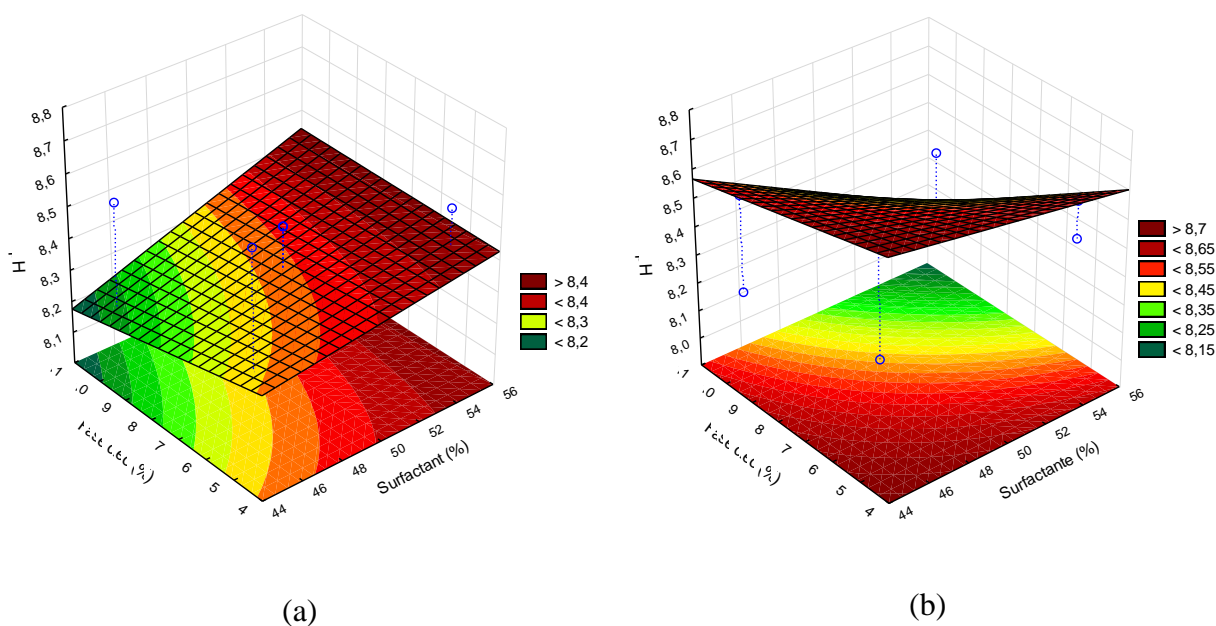
Quanto a resposta pH, que também apresentou modelo estatisticamente significativo pelo teste-f (H_1 foi aceito) e pelo coeficiente de determinação, R^2 (0,96) observa-se que, o INIB 1 apresentou maior influência na resposta. Individualmente, o tensoativo Ultranex NP100 não se mostrou estatisticamente significativo no modelo matemático, porém apresenta significância nas interações com os outros dois fatores (Figura 4.14a). Aumentando a concentração do inibidor de inchamento, conseqüentemente se obtém maiores valores de pH. Para uma melhor estabilidade do sistema, quanto a esta resposta, a concentração de óleo também deve ser aumentada, visto que individualmente e, em interações tanto com o tensoativo, como com o INIB 1, o pH é minimizado. As interações no sistema são mais observadas ao nível superior de concentração de INIB 1 (Figura 4.14b).

Figura 4.14 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para pH, sistema 1.



As Figuras 4.15a e 4.15b apresentam as superfícies de resposta para o pH, fixando a concentração do INIB1 em 16g (a), e 20g (b). As duas concentrações do inibidor geram pH mais elevado, no entanto, em 20 g o pH apresenta valores ainda mais elevados, ao se diminuir as concentrações do tensoativo não iônico Ultranex NP100 e do óleo de pinho.

Figura 4.15 – Superfícies de resposta para pH fixando INIB1 em (a)16 g; (b) 20 g.



As outras respostas não apresentaram modelos estatisticamente significativos seguindo o planejamento fatorial proposto. Apesar de apresentarem fatores estatisticamente significativos, ou seja, a hipótese H_1 é aceita, de uma maneira geral os modelos não apresentaram coeficiente de variação (R^2) e robustez do modelo satisfatórios. Os gráficos de Pareto e de médias marginais para FL, ER, k 30°C e k 55°C são apresentados no Apêndice A-1.

4.2.2 Sistema 2

O segundo sistema no planejamento experimental de fluidos de perfuração base microemulsão inibidora é composto pela mesma base de microemulsão do primeiro sistema: solução água/glicerol (1:1); óleo de pinho; tensoativo não iônico Ultranex NP100), porém com o INIB2 (K_2SO_4). Os demais aditivos sólidos são comuns a todos os fluidos, sendo apresentados na Tabela 3.2.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros reológicos, assim como os coeficientes SSE, RMSE e R^2 . Os resultados da duplicata deste sistema encontram-se

no Apêndice A-2.

Tabela 4.8 – Parâmetros reológicos para os fluidos de perfuração do sistema 2.

FPBME	K (Pa•s ⁿ)	n	τ_y (Pa)	SSE	R ²	RMSE
F12	0,73	0,76	1,31	15,28	0,9989	2,26
F13	0,63	0,79	3,05	15,91	0,9989	2,30
F14	0,83	0,74	3,03	8,94	0,9993	1,73
F15	0,38	0,85	4,46	10,66	0,9992	1,89
F16	0,45	0,82	3,56	9,27	0,9993	1,76
F17	0,92	0,71	2,46	19,51	0,9982	2,55
F18	1,31	0,67	0,90	12,59	0,9999	2,05
F19	0,64	0,78	2,26	0,15	0,9999	0,23
F20	0,78	0,75	2,83	0,77	0,9999	0,51
F21	0,71	0,77	2,27	3,05	0,9998	1,00
F22	0,78	0,75	2,83	0,77	0,9999	0,51

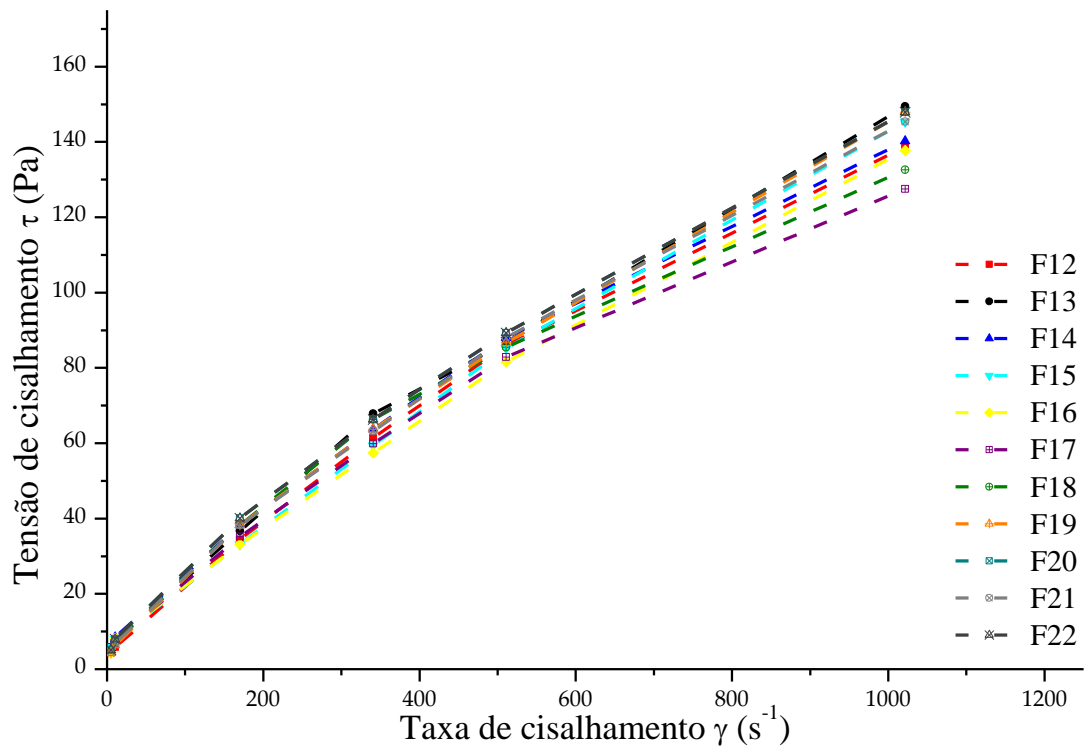
FPBME= Fluido de perfuração base microemulsão

O modelo de Herschel-Bulkley foi adotado para classificação reológica dos fluidos deste sistema, visto que para este modelo o valor do índice de comportamento de fluxo, n, varia entre 0 e 1, e indica o distanciamento do modelo Newtoniano, assim como o coeficiente de determinação apresentou valores altos para todos os fluidos. É importante notar que o ajuste do modelo apresentou baixos resultados para SSE e RMSE, o que mostra que o modelo apresentou um bom ajuste ao proposto.

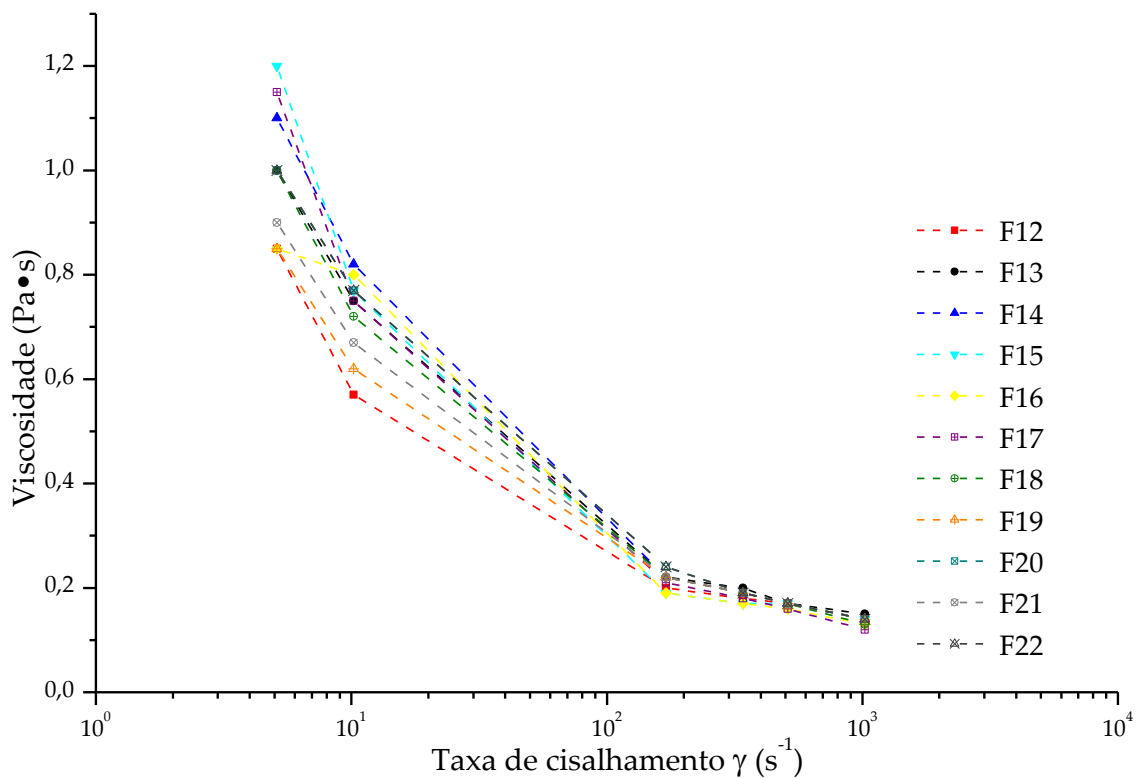
Observa-se, pela Tabela 4.8, que a presença do INIB2 não alterou o índice de consistência n, sendo os resultados similares aos encontrados para o sistema 1. Este fato indica que, os três elementos base da microemulsão são os que controlam mais fortemente este parâmetro.

As Figuras 4.16 (a) e 4.16 (b) apresentam, respectivamente, as curvas de fluxo para os fluidos de perfuração deste sistema, e os perfis de viscosidade versus a taxa de cisalhamento.

Figura 4.16 – (a) Curvas de fluxo; (b) Viscosidade vs Taxa de cisalhamento sistema 2.



(a)



(b)

Pela Figura 4.16 (a), observa-se que os fluidos mostraram comportamentos similares uns com os outros, em especial na faixa de taxa de cisalhamento de 5 a $170 s^{-1}$, continuando com uma pequena divergência à taxa de $1022 s^{-1}$. O fluido F17, composto por 55% de tensoativo

na microemulsão, apresentou menor tensão de cisalhamento à taxa de 1022 s^{-1} , o que se contrapõe ao que foi obtido no sistema 1 onde as menores tensões de cisalhamento foram observadas nos fluidos com menor concentração do Ultralex NP100. A diferença de resultados está associada à interação entre as fases presentes na microemulsão e os inibidores de inchamento utilizados. O tensoativo Ultralex NP100 pareceu interagir menos com o citrato de potássio (INIB1), pois devido a sua alta higroscopicidade há competição pela água presente na mistura levando a uma maior tensão de cisalhamento nos fluidos de perfuração projetados com uma quantidade maior de surfactante. Por outro lado, o sulfato de potássio (INIB2), como é altamente solúvel em água, levou a uma mistura mais homogênea apresentando uma melhor sinergia entre os componentes da microemulsão.

Quanto à viscosidade dos fluidos deste sistema (Figura 4.16 b), todas elas mostraram um comportamento muito semelhante em taxas de cisalhamento mais altas, onde todas convergiram em aproximadamente $0,1 \text{ Pa.s}$. A viscosidade das lamas de perfuração deve ser alta o suficiente sob condições de baixo cisalhamento para suspender e transportar cascalhos de debaixo da broca para a superfície. Além disso, a viscosidade deve ser suficientemente baixa sob altas taxas de cisalhamento para um fluxo adequado.

Os resultados de densidade dos fluidos (ρ) são apresentados na Tabela 4.9. Também são apresentados os valores de gel inicial (G_0) e gel final (G_f).

Tabela 4.9 – Densidade e força gel (G_0 e G_f) para o sistema 2.

	Unidade	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18	F19	F20	F21	F22
ρ	g/cm^3	1,03	1,08	0,92	1,04	1,06	1,07	1,11	1,1	1,09	1,07	1,11
G_0	$\text{lb}/100 \text{ ft}^2$	4	4	5	4	6	4	7	6	5	5	6
G_f	$\text{lb}/100 \text{ ft}^2$	7	6	8	6	9	7	9	8	8	8	9

A Tabela 4.10 apresenta os resultados de viscosidade plástica, PV (cP), viscosidade aparente, AV (cP), limite de escoamento, YP ($\text{lb}/100 \text{ ft}^2$), pH, volume de filtrado, VF (mL), espessura do reboco, ER (mm) e permeabilidade do reboco, k (mD), a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, para os fluidos de perfuração base microemulsão inibidora do sistema 2. Os resultados de duplicata para este sistema encontram-se no Apêndice B-2.

Tabela 4.10 – Resultados dos ensaios reológicos, pH e de filtração para o sistema 2.

Fluido	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	pH	VF (mL)	ER (mm)	k 30°C (mD)	k 55°C (mD)
F12	103,5	136	65	8,04	4,6	0,9	0,021	0,002
F13	123	146,5	47	8,26	4,2	0,9	0,016	0,002
F14	102,5	137,5	70	8,37	9	1,6	0,025	0,003
F15	118	142,5	49	8,26	11,8	1,9	0,113	0,010
F16	110	135	50	8,42	4,4	0,8	0,015	0,002
F17	87,5	125	75	8,52	2,4	0,8	0,011	0,001
F18	92,5	130	75	8,48	9	1,6	0,043	0,006
F19	120	145	50	7,75	10,8	1,1	0,016	0,003
F20	115	145	60	8,01	10,2	1,2	0,062	0,006
F21	112,5	142,5	60	8,06	9,4	0,9	0,054	0,006
F22	115	145	60	8,01	8	0,9	0,036	0,005

Assim como os fluidos de perfuração do sistema 1, o tensoativo Ultranex NP100 influenciou amplamente a propriedade PV. Um aumento no valor desta resposta é observado, ao passo que há um acréscimo na concentração do tensoativo na microemulsão base dos fluidos. Um aumento maior em PV é observado quando a fase óleo e o INIB2 também são elevados ao nível superior, 10% de concentração na microemulsão e 20 g, respectivamente, observado no fluido F19 (120 cP). Isso ocorre pois a viscosidade plástica reflete a quantidade de sólidos presentes no fluido de perfuração. O K₂SO₄ é um material higroscópico (Archer e Kirklin, 2002), apresentando solubilidade em água de 11 g em 100 mL de H₂O a 20°C. Por outro lado, como é possível visualizar nos fluidos F16 e F17, um comportamento não linear é notado, nos quais o nível inferior do tensoativo é utilizado na formulação dos fluidos.

Aumentar PV sem aumentar a densidade do fluido implica, indiretamente, em um aumento na quantidade de partículas ultra finas no fluido de perfuração (ELKATATNY, TARIQ e MAHMOUD, 2016), visto que a densidade dos fluidos deste sistema sofre pouca variação (Tabela 4.9). O mesmo comportamento é considerado na resposta AV, em que uma maior influência do tensoativo pode ser observada, visto que AV é influenciada por PV e/ou YP. Do ponto de vista de minimização de ambas respostas, a melhor combinação de resultados ocorre para os fluidos F17 (87,5 cP e 125 cP, para PV e AV respectivamente) e F18 (92,5 cP e 130 cP, para PV e AV, respectivamente), quando a concentração de inibidor está em seu nível superior, visto que o INIB2 é solúvel na fase aquosa (LARRAÑAGA *et al.*, 2016).

Por outro lado, YP apresentou melhor combinação quando a concentração do INIB2

estava em nível inferior, 16 g, e não apresentou ser amplamente influenciado pela concentração do tensoativo Ultranex NP100, ou seja, as duas variáveis não apresentam significativa sinergia para esta resposta. A melhor combinação de resultados pode ser observada nos fluidos F13 (47 lb/100 ft²) e F15 (49 lb/100 ft²).

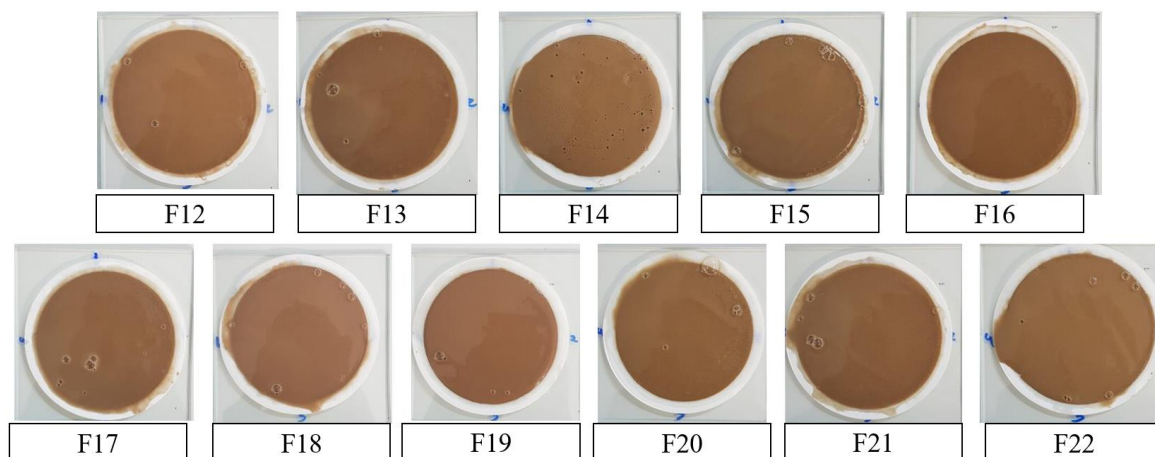
O sulfato de potássio não apresenta em suas características um alto valor de pH, diferentemente do citrato de potássio, variando entre 5 e 8,5. Por isso, os fluidos de perfuração do sistema 2 não apresentaram grande variação de pH, diferenciando entre 7,75 (F19) e 8,52 (F17). Observa-se que, os fluidos formulados com o nível mais alto do INIB2 apresentaram pH mais elevado, com exceção do F19, que pode ter sido influenciado também pelas concentrações superiores do tensoativo e do óleo de pinho.

Os fluidos de perfuração base microemulsão inibidora do sistema 2, assim como os do sistema 1, apresentaram baixos valores de perda de filtrado, estando todos dentro das especificações estabelecidas pelo API-Standard 13B-1. Nota-se que o VF é mais fortemente influenciado pela concentração da fase oleosa no sistema, em que um decréscimo no resultado desta resposta é acompanhado pela diminuição na concentração do óleo de pinho (fluidos F12, F13, F16 e F17).

Os fluidos F15 e F19 apresentaram resultados mais elevados, 11,8 mL e 10,8 mL, respectivamente. Ambos os fluidos apresentam baixa quantidade de fase aquosa no sistema, o que implica dizer que as moléculas de tensoativo, que apresentam tendência de adsorção na interface água-óleo, não promovem o tamponamento dos poros do meio filtrante tão eficientemente quanto os outros fluidos deste sistema, o que gera uma maior invasão de filtrado. Em alternativa, nos fluidos F16 e F17 o inibidor INIB2 contribuiu para um baixo volume de filtrado, particularmente no primeiro, no qual a concentração do tensoativo está em nível máximo, apresentando resultado de 2,4 mL. O sal de potássio propiciou um ambiente eletroquímico favorável para uma maior interação entre os sólidos do fluido e a fase contínua.

Por ser proporcional à perda de filtrado com o meio (CAENN *et al.*, 2011), a espessura do reboco formado após os ensaios de filtração apresentou maior resultado no fluido F15 (1,9 mm), e menor resultado no fluido F17 (0,8 mm). O mesmo resultado de F17 foi encontrado no reboco do fluido F16, que também apresentou um baixo valor de volume de filtrado (4,4 mL). A Figura 4.17 mostra os rebocos formados para este sistema. Observa-se que todos eles apresentaram aparência homogênea e lisa.

Figura 4.17 – Rebocos formados após ensaio de filtração estática para o sistema 2.



Quanto a permeabilidade dos rebocos formados, k , após o ensaio de filtração API, esta resposta apresentou ser amplamente influenciada pela temperatura, assim como no sistema 1. Para as duas temperaturas analisadas, 30 e 55°C, a permeabilidade do fluido F15 apresentou maior valor, 0,113 mD a 30°C, e 0,010 mD a 55°C, e menores valores para o fluido F17 (0,011 e 0,001 mD, respectivamente nas duas temperaturas mencionadas). Para os fluidos de perfuração formulados a partir do menor nível de concentração de óleo de pinho (5% em concentração na microemulsão) (fluidos F12, F13, F16 e F17), k apresentou menores valores. Sendo assim, a concentração da fase oleosa na microemulsão também influencia em maior proporcionalidade nesta resposta. No fluido F19, no entanto, k apresentou resultados de 0,016 e 0,003 mD a 30°C e 55°C respectivamente. A formulação desse fluido está associada ao nível superior dos três fatores estudados, o que implica dizer que pode existir uma interação conjunta significativa para esta resposta.

A Tabela 4.11 apresenta os dados da análise de variância para este sistema, e a análise seguiu a mesma sequência que a apresentada para o sistema anterior.

Tabela 4.11 – Análise de Variância (ANOVA) para o sistema 2.

Fonte de variação	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	pH	VF (mL)	ER (mm)	Continua	
							k 30°C (mD)	k 55°C (mD)
R ²	0,91	0,78	0,99	0,78	0,87	0,94	0,88	0,86
R ² adj	0,71	0,25	0,99	0,30	0,57	0,81	0,60	0,55
F _{calc} / F _{tab}	1,62	0,53	1506,4	0,18	1,05	2,55	0,35	0,86

Modelos matemáticos codificados para os fluidos de perfuração base microemulsão inibida do sistema 2

Tabela 4.11 – Análise de Variância (ANOVA) para o sistema 2.

Conclusão

$$PV (cP) = 109^{**} + 10A^{**} - 9,25C^{**} + 11,5AB^{**} - 7,5AC^{**} + 5,25BC^{**} + 13,50ABC^{**}$$

$$AV (cP) = 139,1^{**} + 5,12A^{**} - 6,9C^{**} + 4,9AB^{**} + 7,62ABC^{**}$$

$$YP (lb/100 ft^2) = 60,1^{**} - 9,75A^{**} + 1,75B^{**} + 4,75C^{**} - 13,25AB^{**} + 9,75AC^{**} - 1,75BC^{**} - 11,75ABC^{**}$$

$$pH = 8,19^{**} - 0,13A^{**} - 0,09B^{**} - 0,29AB^{**} - 0,18AC^{**} - 0,26BC^{**} - 0,12ABC^{**}$$

$$VF (mL) = 7,62^{**} + 6,25B^{**}$$

$$ER (mm) = 1,16^{**} + 0,70B^{**}$$

$$K_{30^{\circ}C} (mD) = 0,037^{**}$$

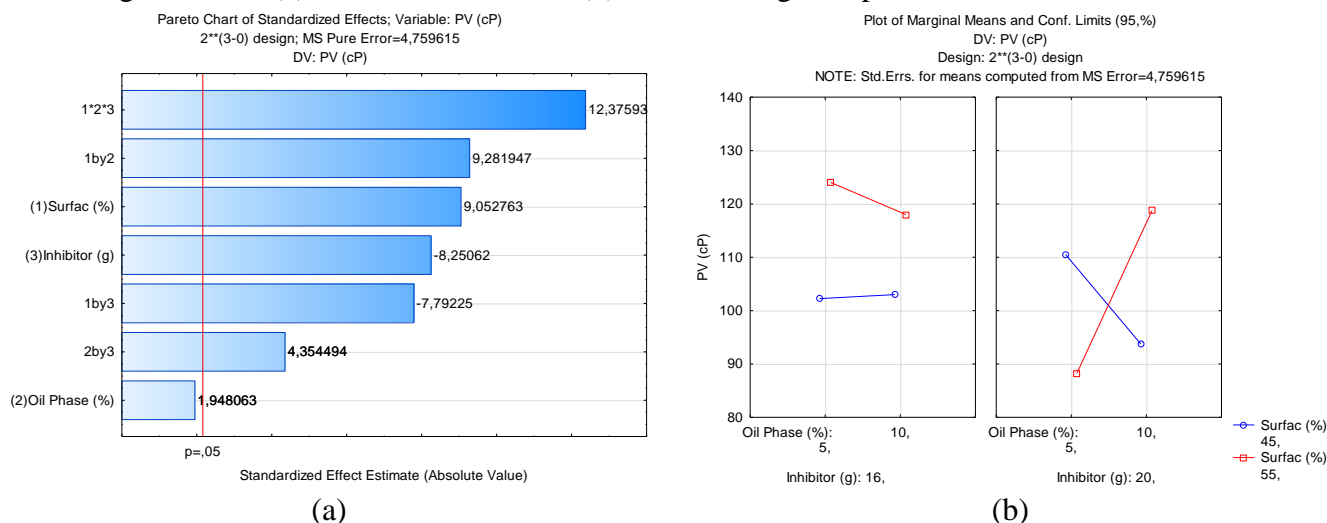
$$K_{55^{\circ}C} (mD) = 0,004^{**} + 0,004B^{**} + 0,003AC^{**} - 0,002ABC^{**}$$

Sendo: A = Concentração de tensoativo (%), B = Concentração da fase oleosa (%), C = concentração de inibidor de inchamento (g)
 ** Estatisticamente significativa

Pelo teste de hipótese, as respostas PV, YP, VF e ER apresentaram modelos estatisticamente significativos, sendo valor-f calculado maior que o tabulado. No entanto, analisando os valores do coeficiente de determinação, R^2 , com 95% de confiabilidade, as respostas PV, YP e ER apresentaram valores satisfatórios, e a análise será limitada a estas respostas. Os gráficos de valores preditos por observados de todas as respostas são apresentadas no Apêndice B-2, onde se pode observar que para PV, YP e ER os gráficos mostram uma maior linearidade.

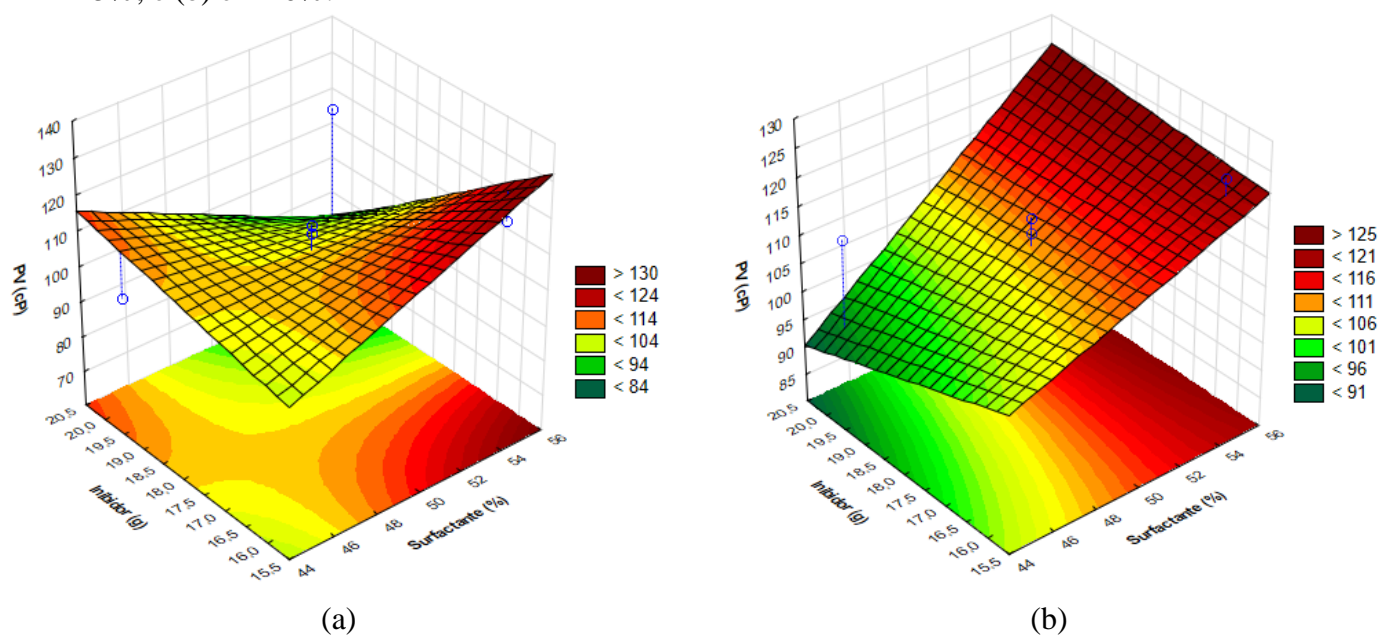
Para a resposta PV, pelo gráfico de Pareto (Figura 4.18a), observa-se que a interação entre os três fatores se mostrou mais significativo, influenciando mais amplamente o sistema. Apenas a concentração da fase oleosa não apresenta valor-p estatisticamente significativo, porém ele se mostra marginalmente significativo. A equação do modelo para essa variável mostra que um aumento na concentração do tensoativo gera também um aumento dessa resposta. Comportamento similar foi observado para PV do sistema 1. Um aumento mais expressivo pode ser observado quando o tensoativo interage com a fase oleosa do sistema, assim como para a fase oleosa e o INIB2, e os três fatores em conjunto. Analisando o gráfico de médias marginais (Figura 4.18b), nota-se que não são paralelas, em especial ao nível superior do INIB2, visto que as curvas se cruzam.

Figura 4.18 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para PV, sistema 2.



As Figuras 4.19a e 4.19b mostram as superfícies de resposta para PV. Pela Figura 4.19a, vê-se que menores valores para esta resposta são obtidas com um aumento conjunto dos fatores tensoativo Ultratex NP100 e inibidor sulfato de potássio, fixando a concentração de óleo no nível inferior. Por outro lado, pela Figura 4.18b, maiores valores de PV são alcançados ao se fixar a concentração do tensoativo em nível superior (55%), e aumentando a concentração do óleo de pinho na microemulsão. Ou seja, a viscosidade plástica para este sistema é influenciada mais amplamente pela concentração do tensoativo, como discutido anteriormente.

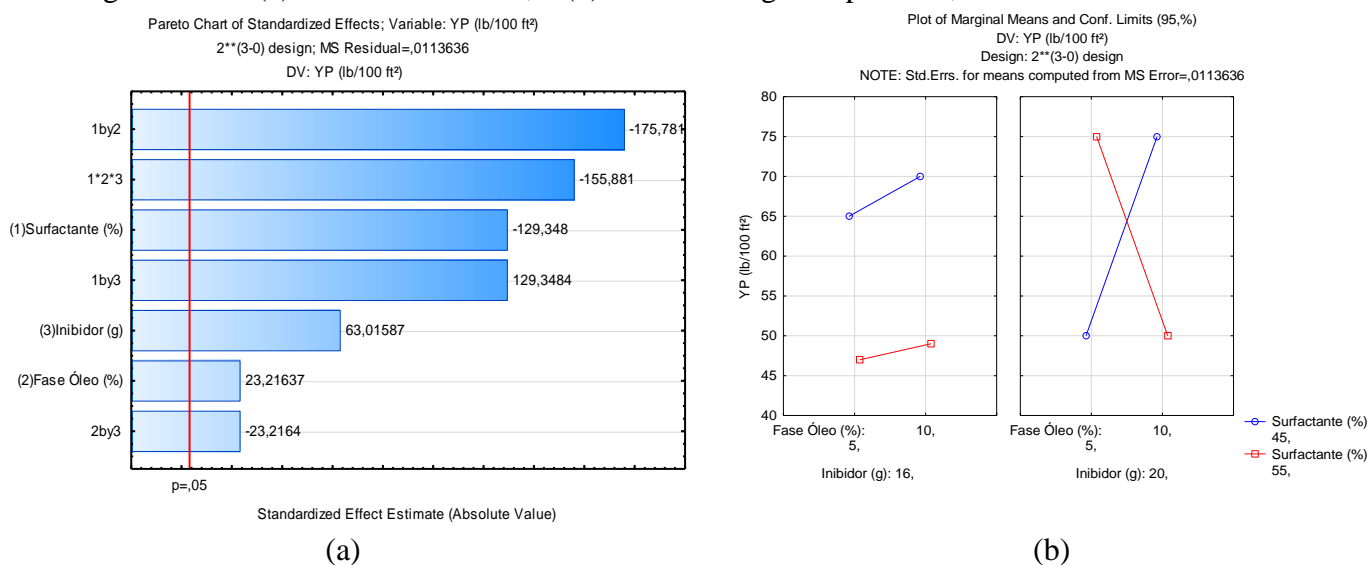
Figura 4.19 – Superfícies de resposta para PV fixando a concentração da fase oleosa em: (a) 5%; e (b) em 10%.



Em relação à resposta YP, esta apresentou valor de R^2 de 0,99, o que, de maneira geral,

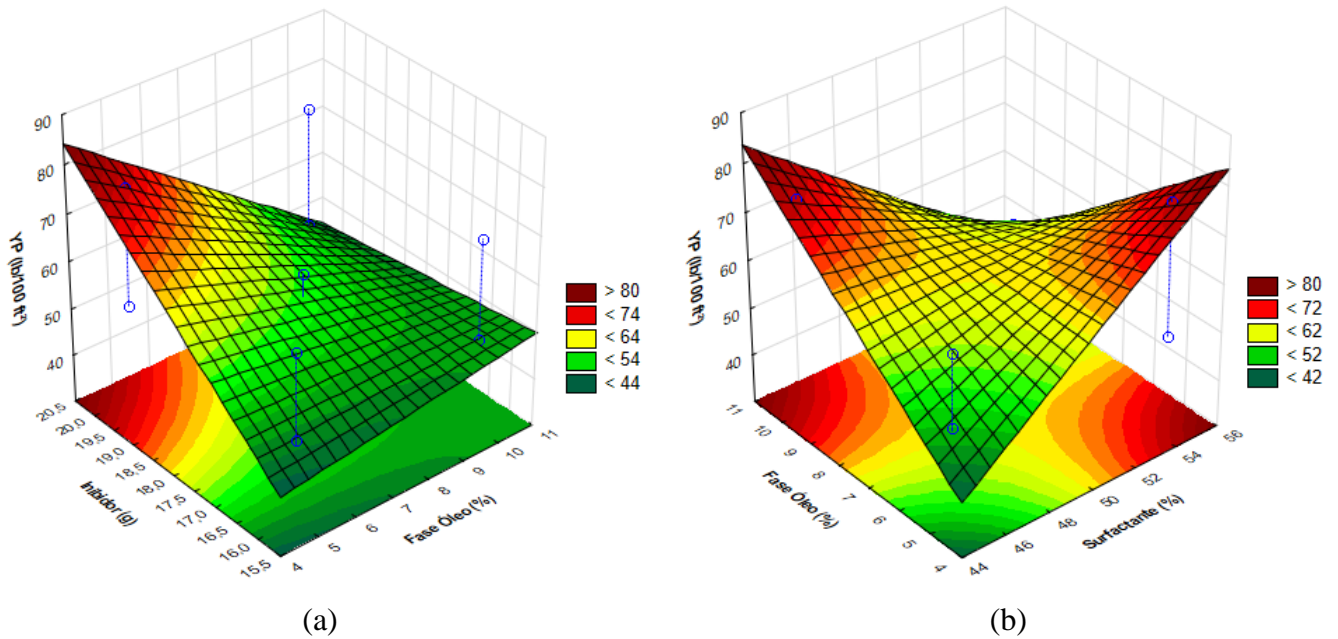
é considerado um valor representativo, e uma boa robustez do modelo, visto que a relação entre $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ apresentou um alto valor (1506,4). Pelo gráfico de Pareto (Figura 4.20a), nota-se que todos os fatores, assim como suas interações mostraram valor-p estatisticamente significativo. Pela equação do modelo percebe-se que, em termos de maximização do resultado de YP, um aumento na concentração do INIB2 e a interação em conjunto com a concentração do tensoativo pode aumentar esta resposta. Como discutido para o sistema 1, o resultado pode estar alinhado com o fato de o sal de potássio promover um ambiente eletroquímico mais acentuado. Em contrapartida, em termos de minimização da resposta, YP pode ser diminuída com o aumento da concentração do tensoativo e, em especial, quando esse aumento está em conjunto com um aumento na concentração da fase oleosa e a interação entre os três fatores.

Figura 4.20 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para YP, sistema 2.



A Figura 4.20b mostra as médias marginais para YP. Percebe-se que, ao nível inferior do INIB2, as curvas tendem a um paralelismo, mas apresenta uma grande interação ao nível superior desta variável. As Figuras 4.21a e 4.21b mostram as superfícies de resposta para YP (a) com o tensoativo fixado a 55% e (b) com o INIB2 fixado em 20 g. Valores mínimos de YP podem ser alcançados em quase toda a faixa da fase oleosa, porém valores máximos são vistos quando se aumenta INIB2.

Figura 4.21 – Superfícies de resposta para YP fixando: (a) concentração do tensoativo em 55 %; (b) concentração do INIB2 em 20 g



Quanto à resposta ER, apenas a concentração da fase oleosa influencia esta resposta, visto no gráfico de Pareto (Figura 4.22a). Pela equação do modelo, um aumento na concentração da fase oleosa pode causar um aumento na espessura do reboco formado. Tal fato pode estar associado à pouca interação de tamponamento dos poros causado pelo óleo de pinho em conjuntos com os outros aditivos dos fluidos de perfuração deste sistema. O gráfico de médias marginais, apresentado na Figura 4.22b, mostra interações dos fatores deste sistema, em especial ao nível inferior do inibidor INIB2.

Figura 4.22 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para ER, sistema 2.

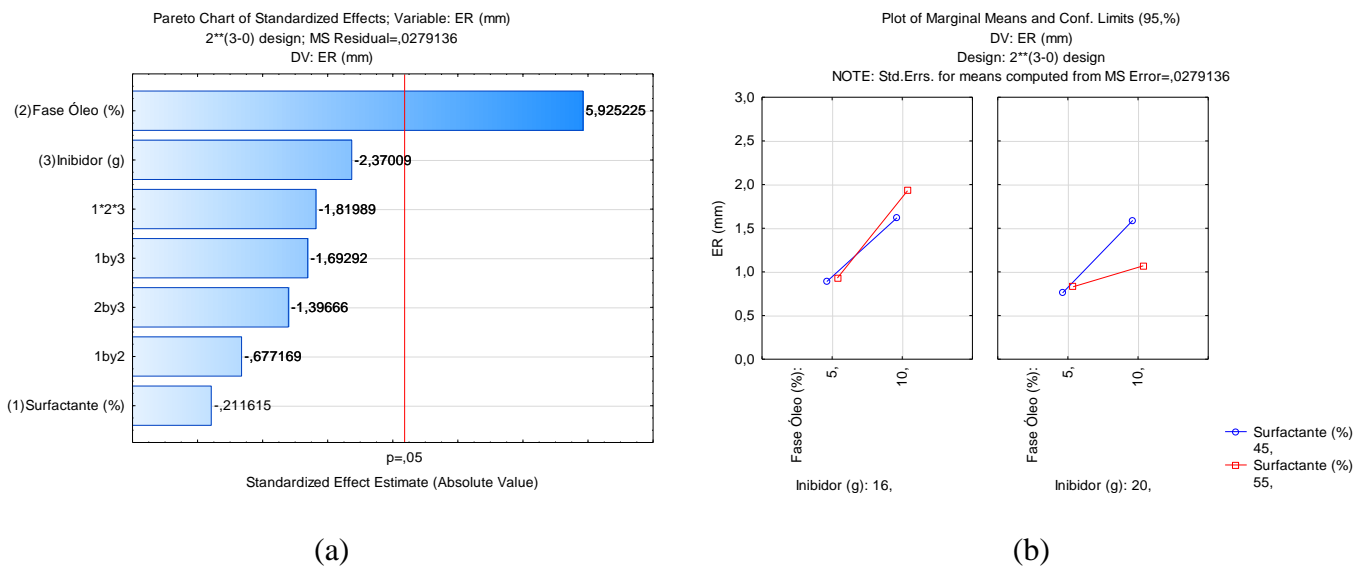
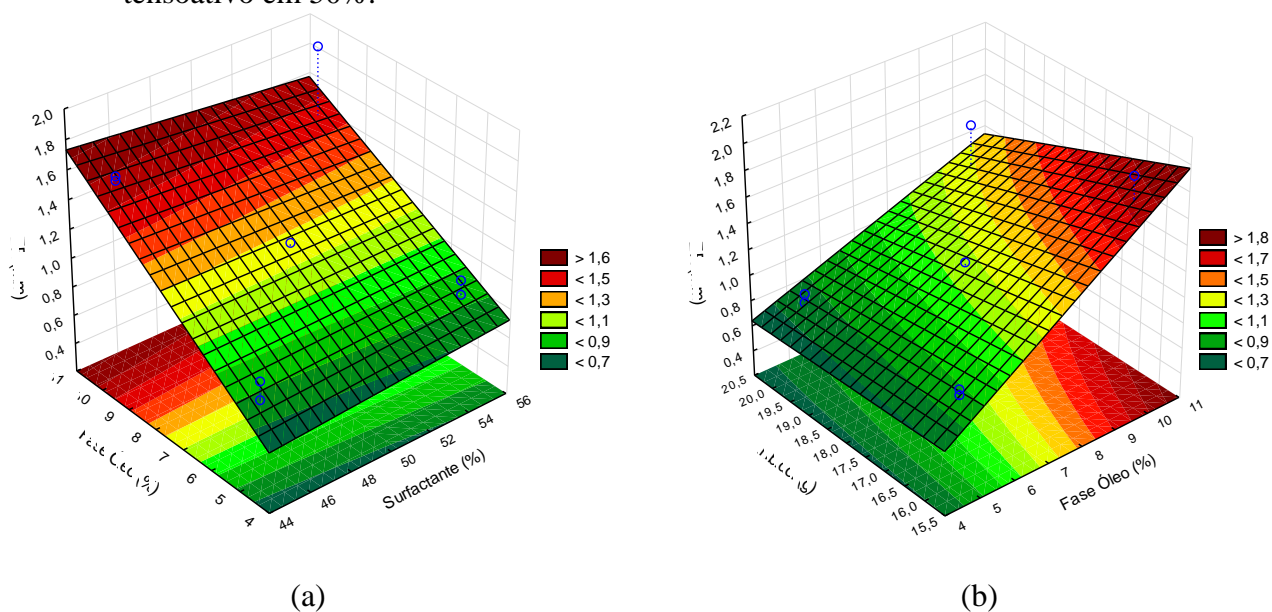


Figura 4.23 – Superfícies de resposta para ER fixando a concentração (a) INIB2 em 18g; (b) tensoativo em 50%.



Por mais que as outras respostas de modo geral não apresentem modelos representativos, todas elas apresentam fatores e/ou interações estatisticamente significativos (hipótese H_1). Os gráficos de Pareto e das médias marginais para AV, pH, FL, ER e k à 30°C e 55°C são apresentados no Apêndice A-2.

4.2.3 Sistema 3

Os fluidos de perfuração do sistema 3 foram formulados a partir de microemulsões compostas por solução glicerol/água (1:1), como fase aquosa; óleo de pinho, como fase oleosa; e tensoativo não iônico Alkest Tween 80. O citrato de potássio (INIB1) foi utilizado como aditivo químico para retração do inchamento de formações hidratáveis, e a formulação seguiu o planejamento experimental mostrado na Tabela 3.6. Os aditivos utilizados na preparação dos fluidos de perfuração foram os mesmos que os dos sistemas anteriores, seguindo ordem de adição mostrada na Tabela 3.2.

A Tabela 4.12 mostra os resultados dos parâmetros reológicos para os fluidos F23 a F33. Os resultados de duplicata tanto dos parâmetros reológicos como das curvas de fluxo encontram-se no Apêndice A-3.

Tabela 4.12 – Parâmetros reológicos para os fluidos de perfuração do sistema 3.

FPBME	K (Pa•s ⁿ)	n	τ_y (Pa)	SSE	R ²	RMSE
F23	0,37	0,79	4,52	4,25	0,9993	1,19
F24	0,21	0,83	4,65	6,25	0,998	1,44
F25	0,30	0,83	5,11	5,97	0,999	1,41
F26	0,32	0,86	5,08	5,02	0,9995	1,29
F27	0,18	0,84	5,73	3,42	0,9987	1,07
F28	0,28	0,80	5,22	0,95	0,9998	0,56
F29	3,82	0,53	0,00	64,73	0,9958	4,02
F30	0,59	0,78	5,34	30,77	0,9972	3,20
F31	0,39	0,81	4,60	5,52	0,9993	1,36
F32	0,40	0,80	4,45	7,76	0,999	1,61
F33	0,44	0,80	4,48	8,43	0,9999	1,68

FPBME= Fluido de perfuração base microemulsão

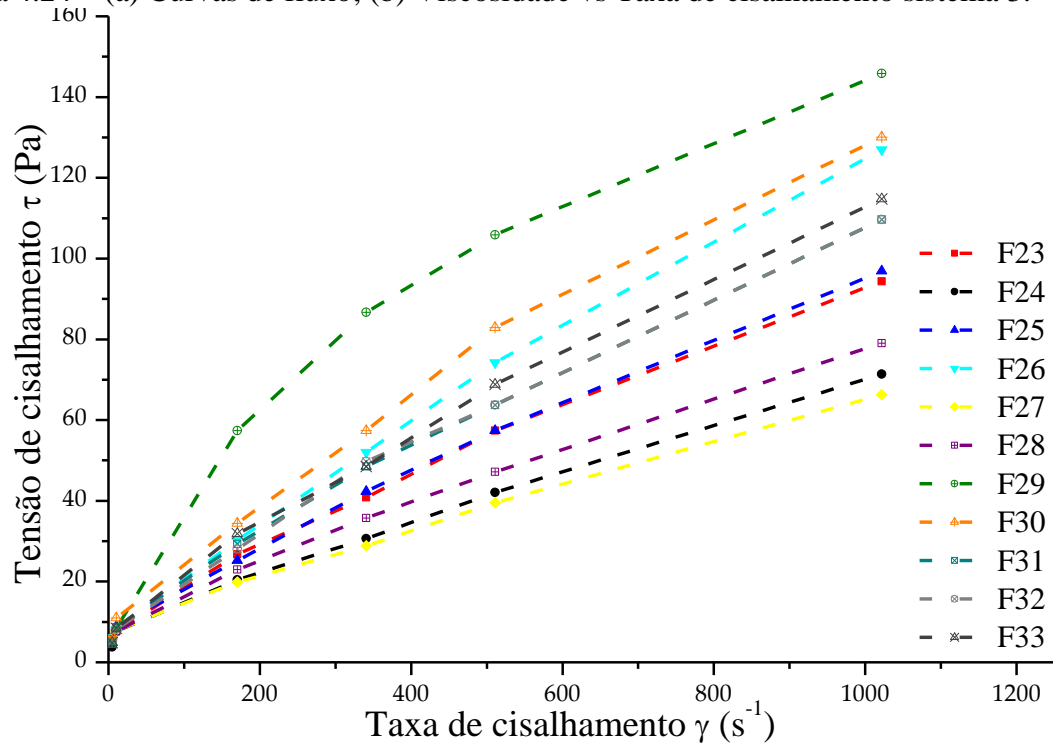
É possível observar, pela Tabela 4.12, que os fluidos de perfuração apresentaram um bom ajuste ao modelo reológico de Herschel-Buckley, visto que o coeficiente de determinação R² apresentou resultados maiores que 0,99. No entanto, o fluido F29 apresentou um alto valor de SSE e RMSE, o que não é desejado. O modelo proposto para este fluido talvez não adequou-se bem.

Ainda pela Tabela 4.12, nota-se que, n, índice de comportamento de fluxo, apresentou valores menores que os sistemas 1 e 2, mostrando que os fluidos de perfuração do sistema 3 estão mais distantes do modelo Newtoniano, e podendo ser classificado pelo modelo de Herschel-Buckley. O tensoativo Alkest Tween 80 apresentou maior sinergia com a fase aquosa deste sistema, especialmente porque o sorbitol, que faz parte da cadeia deste tensoativo, apresenta propriedades similares ao glicerol (COTTRELL e PEIJ, 2004), o que propiciou uma melhor interação com a fase aquosa deste sistema.

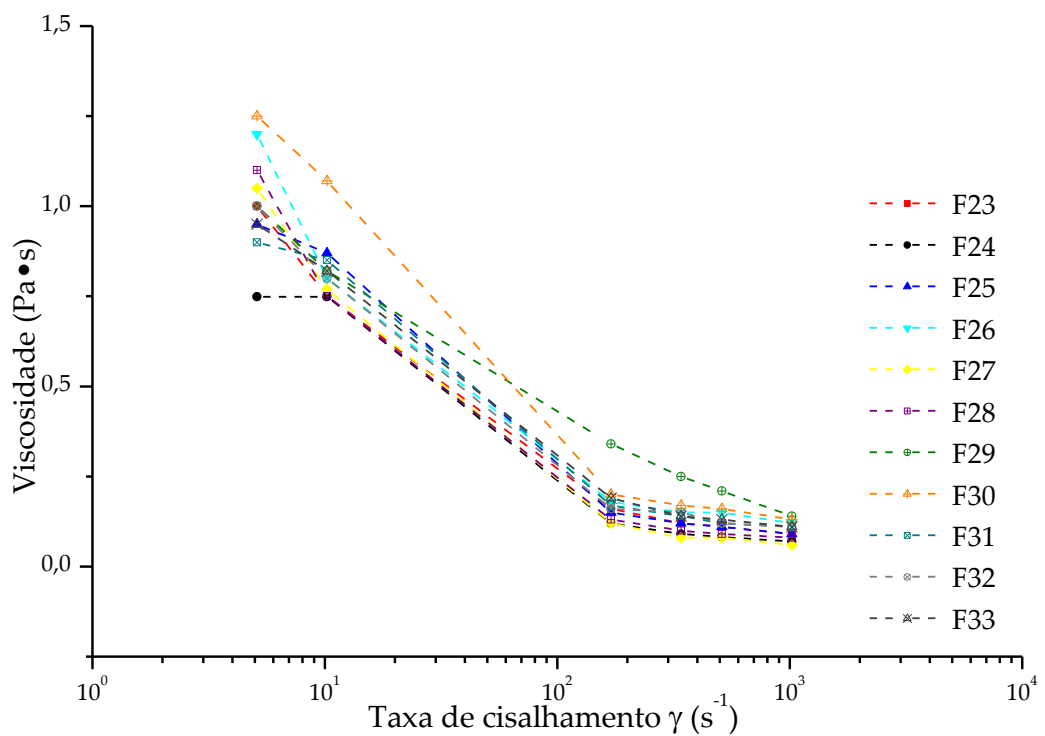
A Figura 4.24 apresenta as curvas de fluxo para os fluidos de perfuração do sistema 3. Observa-se que o fluido F29, composto por 45% de tensoativo, 10% de óleo de pinho, e 20 g do INIB1 apresentou uma maior tensão de cisalhamento a uma maior taxa de cisalhamento. Este resultado também implica dizer que este fluido apresentou maior viscosidade. Ao mesmo passo, o fluido F27, composto por 45% de tensoativo, 5% de tensoativo e 20g do INIB1 apresentou uma menor relação em tensão e taxa de cisalhamento. Comparando os dois fluidos

de perfuração, a diferença no comportamento pode estar associada à concentração do óleo de pinho na microemulsão.

Figura 4.24 – (a) Curvas de fluxo; (b) Viscosidade vs Taxa de cisalhamento sistema 3.



(a)



(b)

A Tabela 4.13 apresenta os resultados de densidade. Também são mostrados os resultados de gel inicial (G_0) e gel final (G_f) dos fluidos de perfuração propostos neste sistema.

Tabela 4.13 – Densidade e força gel (G_0 e G_f) para o sistema 3.

Unidade	F23	F24	F25	F26	F27	F28	F29	F30	F31	F32	F33
ρ g/cm ³	1,05	0,92	1,01	1	0,91	1,04	1,04	1,07	1,09	1,01	1,1
G_0 cP	8	5	13	15	5	7	5	8	5	4	4
G_f cP	15	14	16	18	7	9	9	10	6	6	7

A Tabela 4.14 mostra os resultados de viscosidade plástica (PV), viscosidade aparente (AV), limite de escoamento (YP), pH, volume de filtrado (VF), espessura do reboco formado após o ensaio de filtração (ER) e permeabilidade, k, a 30°C e a 55°C, para os fluidos do sistema 3.

Tabela 4.14 – Resultados dos ensaios reológicos, pH e de filtração para o sistema 3.

FPBME	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	pH	VF (mL)	ER (mm)	k 30°C (mD)	k 55°C (mD)
F23	72,5	92,5	40	8,71	1,0	1,1	0,002	0,001
F24	57,5	70	25	8,68	0,8	1,0	0,003	0,0014
F25	77,5	95	35	8,9	1,6	0,8	0,010	0,003
F26	103,5	124,5	42	9,08	0,8	0,8	0,006	0,0012
F27	52,5	65	25	9,37	0,8	1,0	0,006	0,0008
F28	62,5	77,5	30	8,98	0,8	1,0	0,005	0,0004
F29	78,5	143	129	8,72	2,2	0,9	0,014	0,0016
F30	92,5	127,5	70	8,91	1,6	0,9	0,011	0,0008
F31	90	107,5	35	8,92	1,2	1,1	0,011	0,0017
F32	90	107,5	35	8,9	1,2	1,0	0,003	0,0004
F33	90	112,5	45	8,95	1,2	0,8	0,006	0,0008

A partir dos resultados obtidos, observa-se que a resposta PV é mais influenciada pela

concentração da fase oleosa (fluidos F25, F26, F29 e F30), especialmente quando se há também um aumento na concentração do tensoativo (F26 e F30). Uma maximização da resposta é observada nos fluidos F26 e F30, onde os resultados encontrados foram 103,5 cP e 92,5 cP, respectivamente. Por outro lado, uma minimização da resposta pode ser obtida ao diminuir a concentração da fase oleosa, mostrada especialmente nos fluidos F27 e F24, apresentando resultados de 52,5 cP e 57,5 cP. Ambas faixas de resultados são válidas em campo, visto que um maior resultado de PV é esperado para se carrear os cascalhos do fundo do poço à superfície, sendo necessário um cálculo de bombas adequado para este fim (PIROOZIAN *et al.*, 2012).

Sabe-se que o tensoativo Alkest Tween 80 é composto por ésteres de sorbitan etoxilados, e apresenta característica hidrofílica, com alto valor de BHL (15,0), e, como mencionado anteriormente, proporciona maior solubilização com a fase aquosa. A presença da cadeia de polioxietileno o torna solúvel ou dispersível em água, o que favorece na homogeneização da microemulsão O/A. Deve ser levado em consideração que, os valores obtidos para este sistema foram inferiores em valor aos dos sistemas formulados com o tensoativo Ultranex NP100, mesmo que o tensoativo do presente sistema apresente maior viscosidade (cerca de 425 cP à 25 °C).

A concentração da fase oleosa no sistema também influenciou mais significativamente as respostas AV e YP, onde, do ponto de vista de minimizar a resposta, a melhor combinação de níveis é observada no fluido F27 (65 cP e 25 lb/100 ft², respectivamente), no qual tanto a concentração de tensoativo como a de óleo de pinho encontram-se nos níveis inferiores, 45% e 5% em concentração na microemulsão, respectivamente. O inibidor também influenciou estas respostas, observado no fluido F29, no qual as respostas AV e YP mostraram resultados mais elevados (143 cP e 129 lb/100 ft², respectivamente).

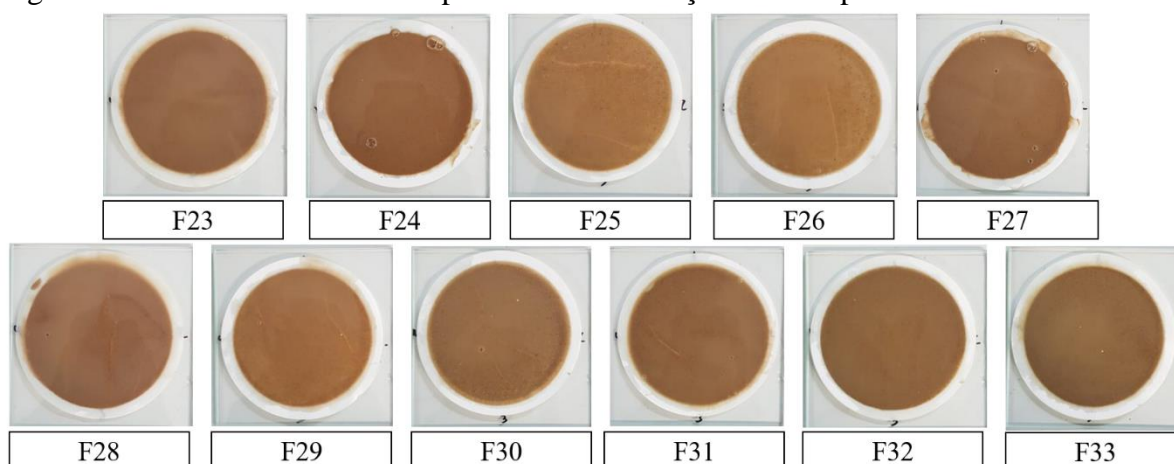
Assim como no sistema 1, o inibidor de inchamento citrato de potássio influenciou diretamente na resposta pH deste sistema. Os fluidos que apresentam maior concentração deste componente (fluidos F27, F28, F29 e F30) resultaram em um maior pH, mostrando que o citrato de potássio de fato funciona como “alterador” desta variável. No entanto, os resultados obtidos estão dentro da faixa aceitável de utilização em campo.

Quando comparados aos resultados dos fluidos de perfuração formulados com o tensoativo Ultranex NP100, os resultados de volume de filtrado para os fluidos do sistema 3 foram menores. Tal resultado pode estar associado à maior viscosidade do tensoativo utilizado nesse sistema (425 cP). Observa-se que os fluidos com maior volume de filtrado são aqueles com o nível inferior de concentração do tensoativo Alkest Tween 80, com exceção do fluido F27, que apresentou 0,8 mL de volume de filtrado. No entanto, todos os fluidos apresentaram

bons resultados para essa propriedade, visto que o valor máximo obtido foi de 2.2 mL.

Quanto a ER, dado que a variação de filtrado na formação entre os fluidos deste sistema foi muito baixa (de 0,8 a 2,2 mL), esta resposta não apresentou uma variação significativa de resultados, de 0,8 a 1,1 mm. O tensoativo utilizado propiciou um maior tamponamento dos poros, gerando uma rápida deposição de sólidos no meio filtrante. No entanto, comparando os resultados de ER para o sistema 3 com os sistemas anteriores, observa-se que os resultados foram similares, o que leva a constatar que outros fatores além do volume de filtrado podem influenciar na espessura do reboco, como por exemplo o tamanho da cadeia apolar do tensoativo não iônico T80, que é maior que o tensoativo NP100. Figura 4.21 apresenta os rebocos obtidos para este sistema.

Figura 4.25 – Rebocos formados após ensaio de filtração estática para o sistema 3.



A permeabilidade apresentou uma influência da temperatura, assim como nos outros sistema já mencionados. À temperatura de 30°C, os valores de k variaram entre 0,002 e 0,014 mD, enquanto que à temperatura de 55°C, k variou entre 0,0004 e 0,003 mD. Os baixos valores de permeabilidade apresentados pelo sistema 3 de fluidos de perfuração ajudam a dizer que sua utilização em campo é válida.

A Tabela 4.15 mostra a análise de variância dos fluidos formulados do sistema 3, seguindo a ordem do planejamento estatístico apresentado na Tabela 3.6.

Tabela 4.15 – Análise de Variância (ANOVA) para o sistema 3.

Fonte de variação	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/ 100ft ²)	pH	VF (mL)	ER (mm)	continua	
							k 30°C (mD)	k 55°C (mD)
R ²	0,80	0,96	0,96	0,99	0,51	0,62	0,78	0,80

Tabela 4.15 – Análise de Variância (ANOVA) para o sistema 3.

								Conclusão
R ² adj	0,35	0,88	0,87	0,98	0,49	0	0,28	0,34
F _{calc} /F _{tab}	0,63	4,06	3,97	13,7	4,8	0,25	0,57	0,62
Modelos matemáticos codificados para os fluidos de perfuração base microemulsão inibida do sistema 3								
$PV (cP) = 78,8^{**}$								
$AV (cP) = 102,05^{**} + 46,25B^{**} - 20,0ABC^{**}$								
$YP(lb/100ft^2) = 45,5^{**} + 39,0B^{**} + 28,0C^{**} + 33,0BC^{**}$								
$pH = 8,92^{**} + 0,15C^{**} + 0,2AB^{**} - 0,1AB^{**} - 0,33BC^{**} + 0,1ABC^{**}$								
$VF (mL) = 1.35^{**} + 0.75B^{**}$								
$ER (mm) = 0,95^{**}$								
$K_{30^{\circ}C} (mD) = 0,007^{**}$								
$K_{55^{\circ}C} (mD) = 0.001^{**}$								

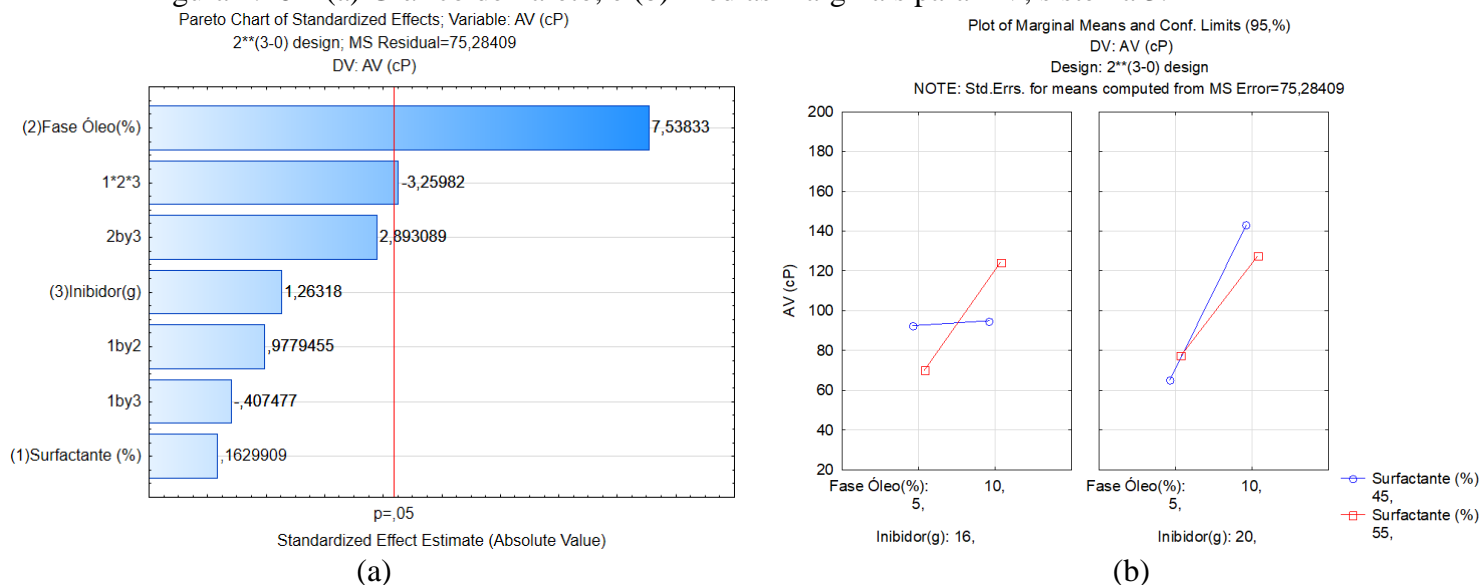
Sendo: A = Concentração de tensoativo (%), B = Concentração da fase oleosa (%), C = concentração de inibidor de inchamento (g)

** Estatisticamente significativa

Pela Tabela 4.15, os modelos matemáticos propostos para AV, YP e pH atendem significativamente os requisitos propostos inicialmente, com valor de R² 0,96, 0,9 e 0,99 respectivamente, e robustez do modelo. Para se ter um melhor entendimento das respostas, os gráficos de valores preditos por observados foram plotados, e são apresentados no Apêndice A-3.

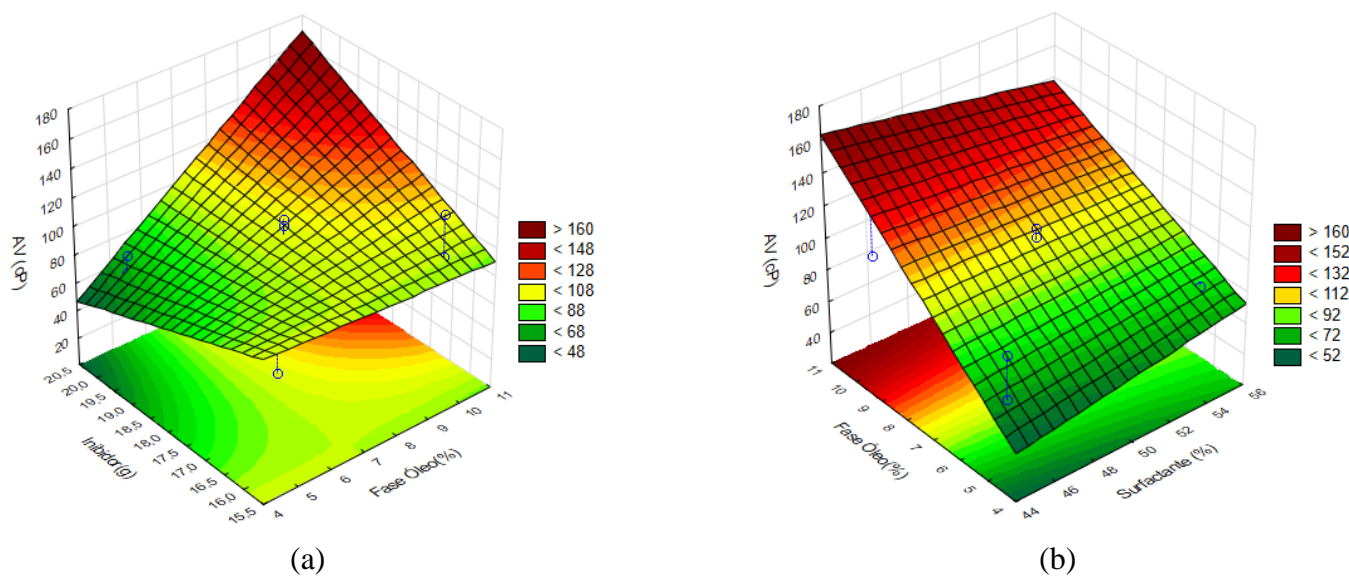
Analisando AV, nota-se que os fatores concentração da fase oleosa (B) e a interação entre os três fatores (ABC) influenciam a resposta. Pela equação do modelo matemático, o óleo de pinho mostra uma maior interação estatística, onde aumentando essa variável, aumenta-se mais amplamente AV. A Figura 4.26a mostra o gráfico de Pareto para esta resposta, com as respostas estatisticamente significativas. A análise da Figura 4.26b, mostra que existe significância nas interações do modelo, mais fortemente observada com a concentração do inibidor no nível inferior.

Figura 4.26 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para AV, sistema 3.



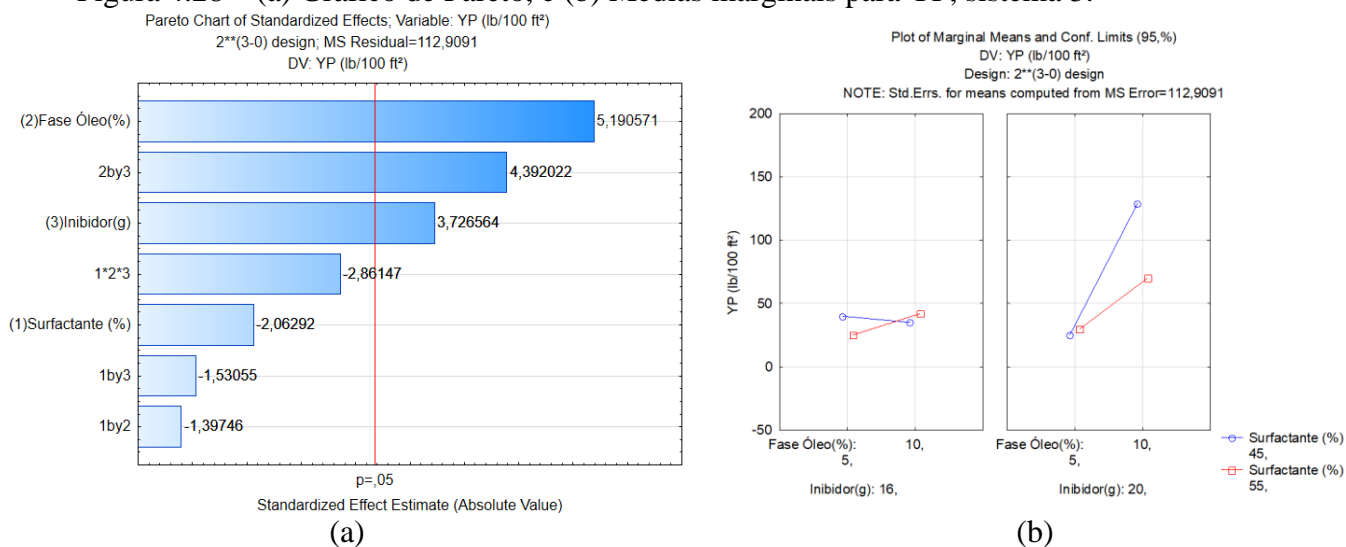
As Figuras 4.27a e 4.27b mostram as superfícies de resposta para a propriedade AV do sistema 3. AV é amplamente influenciada com o aumento da concentração da fase oleosa e do INIB1. Observa-se pela Figura 23b que a concentração de tensoativo pouco influencia nesta propriedade, o que é comprovado pelo modelo matemático de AV.

Figura 4.27 – Superfícies de resposta para AV fixando: (a) concentração de tensoativo em 45 %; e (b) concentração de INIB1 em 20 g.



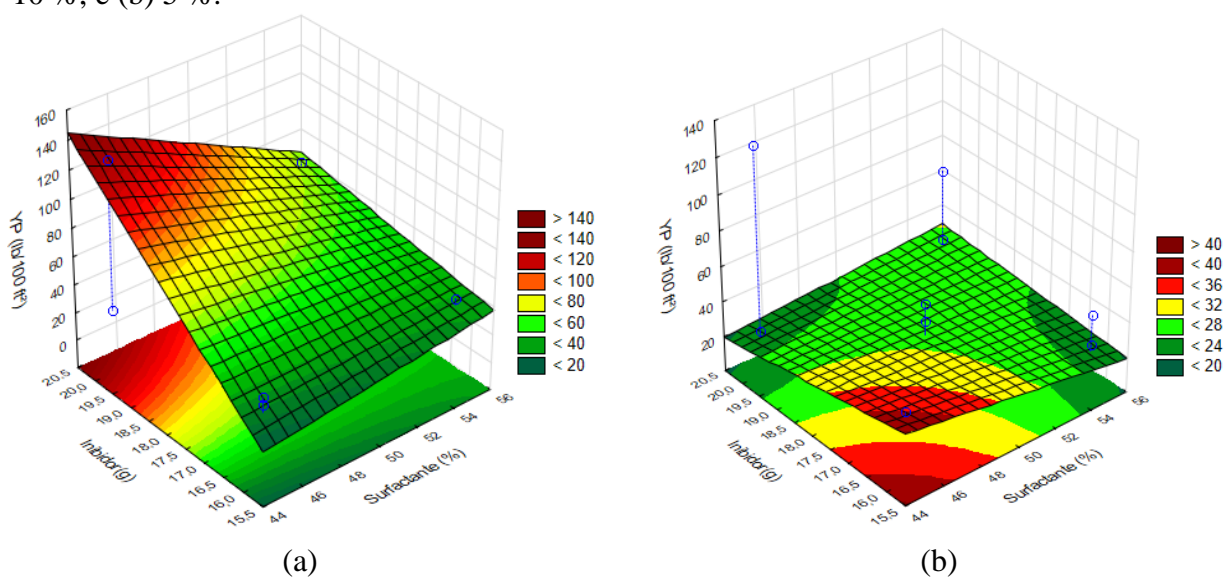
Quanto a propriedade YP, de acordo com a Tabela 4.15 (ANOVA), os fatores concentração da fase oleosa e concentração do INI1, assim como a interação entre esses dois fatores apresentam-se como estatisticamente significativos. A Figura 4.28a mostra o gráfico de Pareto para esta propriedade, e a Figura 4.28b apresenta as médias marginais.

Figura 4.28 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para YP, sistema 3.



As Figuras 4.29a e 4.29b mostram as superfícies de resposta para a propriedade YP. Em (a), a concentração de óleo foi fixada ao nível superior (10%), enquanto em (b), a concentração de óleo foi fixada ao nível inferior (5%). Observa-se que a resposta de YP é mais influenciada por esta variável, visto que maiores valores são obtidos quando a fase oleosa está em seu nível superior, obtendo resultado oposto quando esta se encontra em nível inferior. Além disso, menores valores de YP podem ser obtidos também aumentando ambas as concentrações de inibidor e tensoativo.

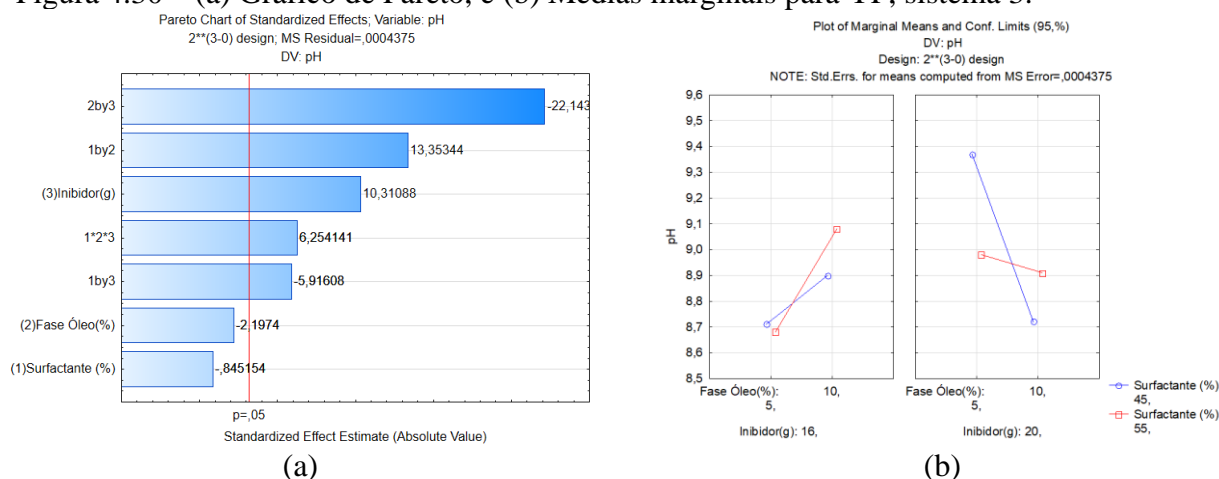
Figura 4.29 – Superfícies de resposta para YP fixando a concentração da fase oleosa em: (a) 10 %; e (b) 5 %.



Para a resposta pH, individualmente, a concentração do INIB1 é o fator que mais influencia a resposta. Como é observado na equação do modelo, a concentração desse fator,

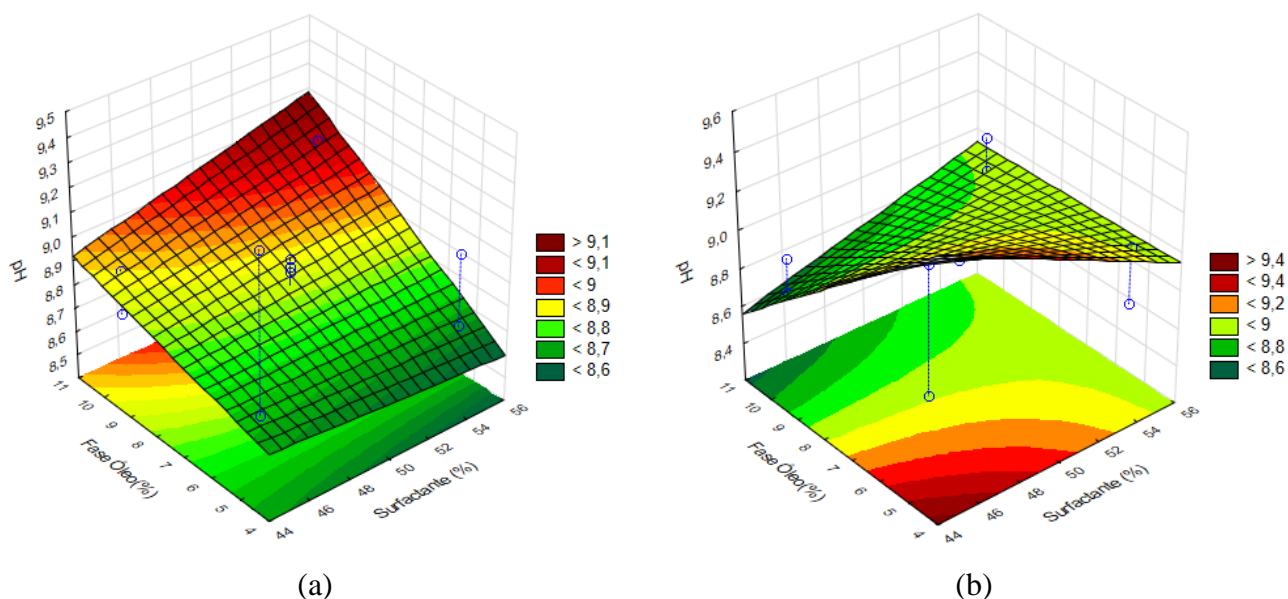
assim como a interação do tensoativo e da fase oleosa, podem maximizar a resposta. A Figura 4.30a e 4.30b, apresentam o gráfico de Pareto, e o gráfico de médias marginais, respectivamente.

Figura 4.30 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para YP, sistema 3.



As Figuras 4.31a e 4.31b apresentam as superfícies de resposta para o pH, fixando a concentração do inibidor INIB1 em 16g (a), e 20g (b). Nota-se que em (a) um maior valor de pH pode ser obtido quando um aumento em conjunto das concentrações do tensoativo e da fase oleosa é proposta. Tal resultado é confirmado pela equação do modelo. Em (b), observa-se que um comportamento inverso é apresentado.

Figura 4.31 – Superfícies de resposta para pH fixando a concentração do INIB1 em: (a) 16g; (b) 20g.



A discussão para as respostas PV, VF, ER, e k 30°C e 55°C é omitida dado que estas respostas não apresentaram modelos robustos e apresentaram ruídos (gráficos de valores

preditos versus observados, Apêndice A-3). No entanto, vale ressaltar que, com exceção de ER e k 55°C, todas as outras respostas apresentaram valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, indicando que há ao menos um fator e/ou interação estatisticamente significativo (a) no sistema. Os gráficos de Pareto e médias marginais para estas respostas encontram-se no Apêndice A-3.

4.2.4 Sistema 4

Por fim, os fluidos de perfuração do sistema 4 foram formulados baseados na tabela de planejamento experimental (Tabela 3.6), e seguindo a ordem de adição como mostrada na Tabela 3.2. Foram utilizados o tensoativo Alkest Tween 80 na formulação das microemulsões base dos fluidos, e o sulfato de potássio (INIB2) como aditivo químico para inibição de expansão de folhelhos. Tanto a fase aquosa quanto a fase oleosa permaneceram as mesmas como os outros sistemas já apresentados, solução de glicerol e água (1:1) e óleo de pinho, respectivamente.

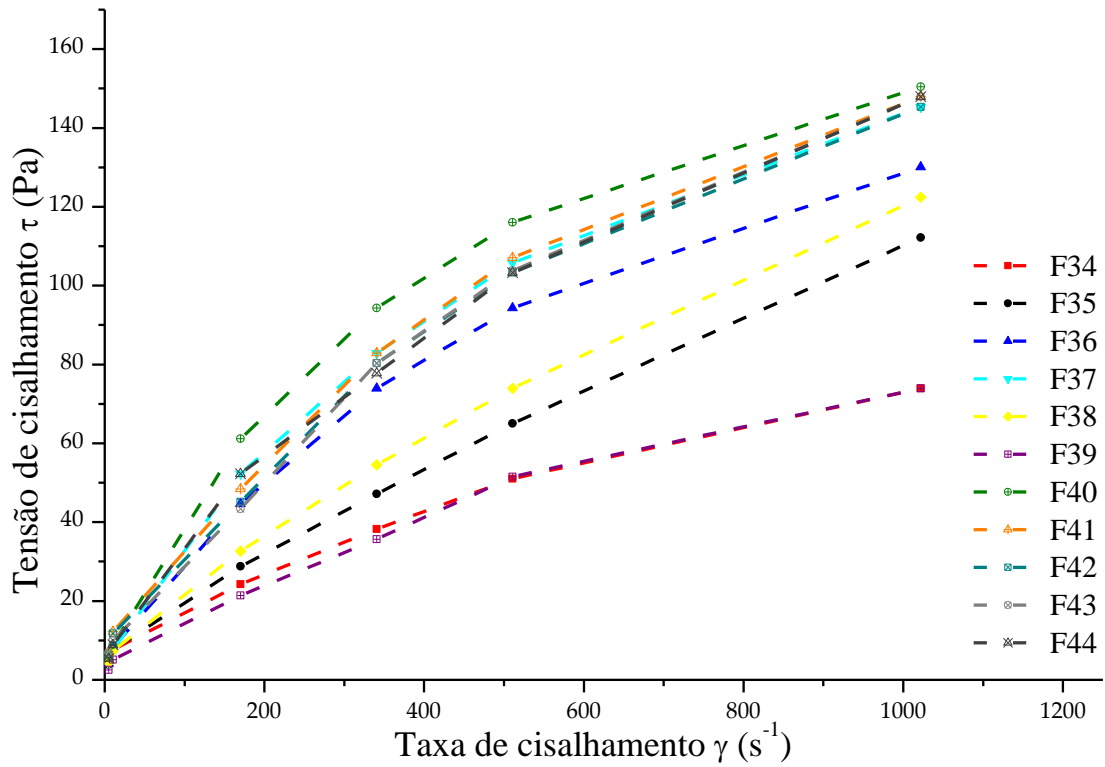
A Tabela 4.16 apresenta os parâmetros reológicos obtidos após as leituras a 3, 6, 100, 200, 300 e 600 rpm no viscosímetro Fann 35A, e a Figuras 4.32 apresenta as curvas de fluxo para este sistema. Quanto à duplicata deste sistema, os resultados são apresentados no Apêndice A-4.

Tabela 4.16 – Parâmetros reológicos para os fluidos de perfuração do sistema 4.

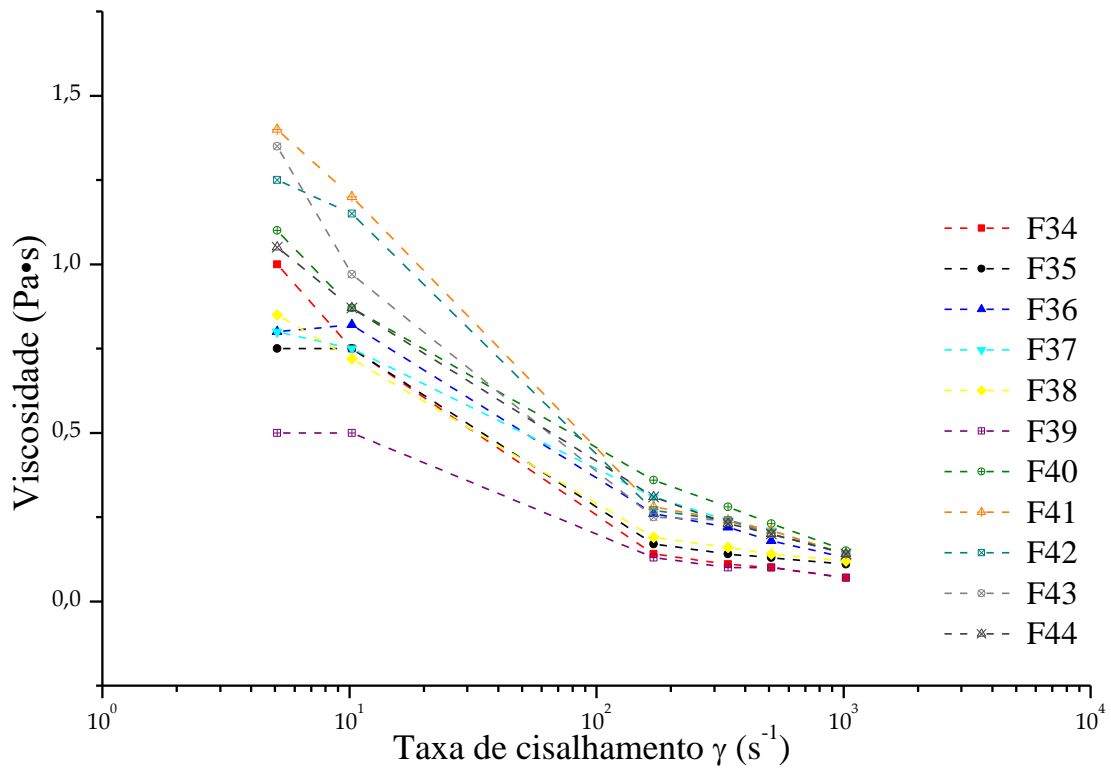
FPBME	K (Pa•s ⁿ)	n	τ_y (Pa)	SSE	R ²	RMSE
F34	0,85	0,64	3,02	7,87	0,9978	1,62
F35	0,36	0,83	3,83	4,09	0,9995	1,17
F36	2,67	0,56	0,20	56,96	0,9954	3,77
F37	3,08	0,56	0,70	73,04	0,9953	4,93
F38	0,60	0,76	2,92	2,18	0,9998	0,85
F39	0,80	0,65	0,44	21,38	0,9945	2,67
F40	4,71	0,50	2,40	160,70	0,9906	7,32
F41	2,92	0,57	2,30	79,94	0,9948	5,16
F42	2,55	0,59	1,00	83,01	0,9944	5,26
F43	2,23	0,61	3,60	96,54	0,9938	5,67
F44	2,65	0,58	2,00	19,48	0,9987	2,21

FPBME= Fluido de perfuração base microemulsão

Figura 4.32 – (a) Curvas de fluxo; (b) Viscosidade vs Taxa de cisalhamento sistema 4



(a)



(b)

Os fluidos de perfuração para este sistema também seguiram o modelo reológico de Herschel-Bulkley, com n variando entre 0 e 1. Os resultados foram similares aos encontrados para o sistema 3, não havendo grandes variações. A Tabela 4.17 apresenta os resultados de densidade dos fluidos, força gel inicial (G_0) e final (G_f).

Tabela 4.17 – Densidade e força gel (G_0 e G_f) para o sistema 4.

		F34	F35	F36	F37	F38	F39	F40	F41	F42	F43	F44
ρ	g/cm ³	1,1	1,05	1,08	1,04	1,11	1,02	1,04	1,01	1,1	1,11	1,07
G_0	lb/100 ft ²	5	9	9	6	10	6	8	10	9	11	6
G_f	lb/100 ft ²	8	15	15	13	14	10	12	12	14	13	11

A Tabela 4.18 mostra os resultados dos ensaios de reologia, dos quais as respostas PV (cP), AV (cP), YP (lb/100 ft²) foram obtidas. Os resultados de pH, de volume de filtrado, VF (mL), espessura do reboco formado, ER (mm), e permeabilidade do reboco formado, k (mD), após os ensaios de filtração foram calculados pela Equação 3.6 a 30°C e a 55°C. Os resultados para a duplicata deste sistema encontram-se no Apêndice A-4.

Tabela 4.18 – Resultados dos ensaios reológicos, pH e de filtração para o sistema 4.

FPBME	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	pH	VF (mL)	ER (mm)	k 30 °C (mD)	k 55 °C (mD)
F34	45	72,5	55	7,75	1,4	0,31	0,0006	0,0012
F35	92,5	110	35	7,68	1,2	0,38	0,0004	0,0003
F36	70	127,5	115	7,52	2,6	0,39	0,0059	0,0011
F37	77,5	142,5	130	7,35	2,0	0,41	0,0077	0,0017
F38	95	120	50	7,61	1,4	0,45	0,0004	0,0003
F39	44	72,5	57	7,01	1,4	0,44	0,0013	0,0021
F40	67,5	147,5	160	7,56	2,2	0,32	0,007	0,0004
F41	80	145	130	7,06	3,2	0,33	0,0094	0,0017
F42	82,5	142,5	120	7,06	2,0	0,39	0,0043	0,0021
F43	86,5	145	117	7,01	2,2	0,34	0,0024	0,0009
F44	87,5	145	115	7	2,0	0,37	0,0015	0,0002

Para a resposta PV, observou-se que a concentração de tensoativo influenciou o sistema quando este foi utilizado no nível oposto à concentração do inibidor de inchamento. Em outras palavras, em termos de maximização, os fluidos F35 e F38 apresentaram os maiores resultados, 92,5 cP e 95, respectivamente. O fluido F38 mostra em sua composição o nível inferior do tensoativo (45% de concentração na microemulsão) e superior de INIB2 (20 g), enquanto o fluido F35 apresenta composição inversa. Este comportamento pode estar associado a não afinidade das partículas do tensoativo Alkest Tween 80 com o K_2SO_4 . De maneira contrária, em fins de minimizar a resposta, as melhores combinações de níveis foram aquelas nos quais as duas variáveis acima citadas estiveram no mesmo nível, e.g., fluidos F34 (45 cP) e F39 (44 cP).

Com relação a resposta AV, os maiores resultados foram encontrados nos fluidos F40 (147,5 cP) e fluido F37 (142,5 cP), assim como nos fluidos do ponto central, F42 a F44. É possível observar que os dois fluidos inicialmente mencionados são formulados com os níveis superiores tanto do tensoativo quanto da fase oleosa.

Quanto à resposta YP, a combinação de níveis inferiores da fase oleosa e do inibidor resultou em baixos valores, visto que em campo não se deseja um alto valor para YP, sendo o menor valor de 35 lb/100 ft² para o fluido F35. Por outro lado, os fluidos F40 e F41 apresentaram valores maiores, sendo, 160 lb/100 ft² e 130 lb/100 ft², respectivamente, mostrando que a combinação dos níveis superiores da fase oleosa e do inibidor influenciam mais amplamente nesta resposta. Porém, o fluido F37 também obteve alto valor de YP (130 lb/100 ft²) e, com isso, verifica-se a maior influência da fase oleosa para o comportamento de YP.

Comparando os resultados da resposta pH do sistema 4 com os do sistema 2 (Ultranex NP100 e INIB2), pode ser observado que os do sistema 4 apresentaram valores menores. O INIB2, diferentemente do INIB1, não apresenta características de elevar o pH dos fluidos. Quando a concentração do tensoativo Alkest TW80 encontra-se entre o ponto médio de concentração e o nível superior, pode ser visto uma redução no pH.

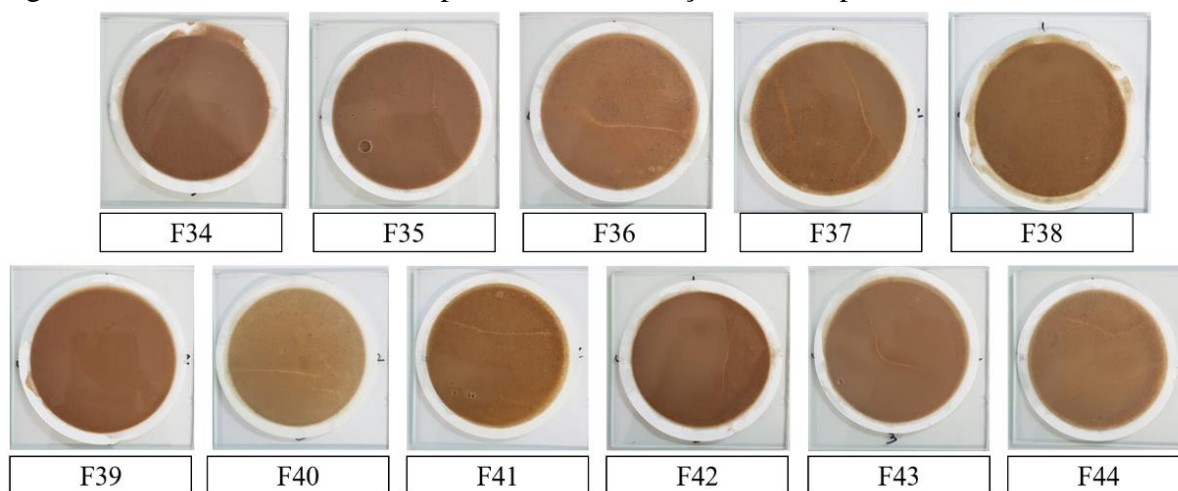
Com relação à resposta VF, assim como para o sistema 3, os fluidos formulados seguindo o planejamento experimental do sistema 4 apresentaram resultados menores desta resposta, variando de 1,2 mL a 3,2 mL. Observou-se que os fluidos formulados com o nível inferior da fase oleosa (5% em concentração na microemulsão) (fluidos F34, F35, F38 e F39) são os que mostraram menores resultados. Isso pode estar relacionado à viscosidade do óleo de pinho, e uma melhor interação deste com os sólidos do sistema, em especial com o INIB2. Em contrapartida, o fluido com maior perda de filtrado foi o fluido F41 (3,2 mL), no qual todas as

variáveis se encontram em seus respectivos níveis máximos. Isso mostra que a interação entre o tensoativo e o inibidor pode afetar o resultado de invasão de filtrado.

Os rebocos formados após os ensaios de filtração API foram os menos espessos e menos permeáveis, quando comparados com os dos sistemas anteriormente estudados, especialmente com os sistemas 1 e 2, em que o Ultranex NP100 foi utilizado como tensoativo, apresentando uma redução de 67,22% comparando com o de maior média (sistema 2).

Comparando com o sistema 3, que utilizou o mesmo tensoativo, os fluidos do sistema 4 apresentaram comportamento semelhantes ao que se encontra na literatura, isto é, a espessura do reboco é proporcional ao volume de filtrado (ARTHUR e PEDEN, 1988; GRIFFITH e OSISANYA, 1999; ANAWE e FOLAYAN, 2018; ADEBAYO e BAGERY, 2020). Essa redução do valor médio de 60,2% entre os dois sistemas para a espessura média do reboco leva a acreditar que o INIB2 cooperou com a interação das fases da microemulsão. Observa-se também uma influência da temperatura (30°C ou 55°C) na permeabilidade dos rebocos. A Figura 4.33 mostra os rebocos formados após os ensaios de filtração para este sistema.

Figura 4.33 – Rebocos formados após ensaio de filtração estática para o sistema.



A Tabela 4.19 apresenta as análises de variância para o sistema 4. Assim como nas análises realizadas anteriormente, o teste de hipótese foi considerado, onde se $f_{\text{calculado}} > f_{\text{tabelado}}$ implica dizer que há interação significativa de ao menos um fator e/ou interação. Também se considerou a robustez do sistema (relação $f_{\text{calculado}}/f_{\text{atbulado}}$), que leva a menos ruídos na variabilidade, assim como o coeficiente de variação R^2 . Os gráficos de valores preditos versus valores observados para a análise do sistema 4 são mostrados no Apêndice A-4.

Tabela 4.19 – Análise de Variância (ANOVA) para o sistema 4.

Fonte de variação	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	pH	VF (mL)	ER (mm)	k 30°C (mD)	k 55°C (mD)
R ²	0,77	0,75	0,90	0,20	0,89	0,17	0,77	0,18
R ² adj	0,75	0,71	0,87	0	0,85	0,14	0,74	0,15
F _{calc} /F _{tab}	9,34	5,84	15,35	0,18	12,6	0,99	8,99	1,06

Modelos matemáticos codificados para os fluidos de perfuração base microemulsão inibida do sistema 4

$$PV (cp) = 75.36^{**} - 20.37AC^{**} + 27.12ABC^{**}$$

$$AV (cp) = 124.11^{**} + 45.25B^{**} - 24.12AC^{**} + 4.25BC^{**} + 17.85ABC^{**}$$

$$YP (lb/100 ft^2) = 97,50^{**} + 82.75B^{**} + 17.75C^{**} - 18.50ABC^{**}$$

$$pH = 7.43^{**}$$

$$VF (mL) = 1.96^{**} + 1.15B^{**} + 0.45AC^{**} + 0.35ABC^{**}$$

$$ER (mm) = 0.38^{**} - 0,06B^{**}$$

$$K_{30^{\circ}C} (mD) = 0.0045^{**} + 0.0021A^{**} + 0.0067B^{**}$$

$$K_{55^{\circ}C} (mD) = 0.0011^{**} + 0.0006AC^{**}$$

Sendo: A = Concentração de tensoativo (%), B = Concentração da fase oleosa (%), C = concentração de inibidor de inchamento (g)
 ** Estatisticamente significativa

De acordo com a Tabela 4.19, as respostas YP e VF apresentaram modelos estatisticamente significativos, visto que as outras respostas falham na hipótese alternativa, H₁ (as variáveis dependentes estudadas não apresentam grande influência nas respostas) e não apresentam boa relação entre f_{calc} e f_{tab}. Além disso, YP e VF mostraram R² satisfatório, 0,90 e 0,89, respectivamente.

Para o limite de escoamento, YP, de acordo com o gráfico de Pareto (Figura 4.34a), a concentração da fase oleosa e do INIB2 representam maiores influências para esta resposta. A interação entre os três fatores, tensoativo, fase oleosa e INIB2, também apresentou alta significância estatística. Verifica-se, pela equação matemática do modelo, que um acréscimo nos dois fatores individuais mencionados causa um aumento na resposta. O tensoativo, individualmente, não apresentou uma influência representativa à resposta, mas ao interagir com os outros dois fatores, este pode diminuir o resultado de YP, caso seja este o necessário. A Figura 4.34b apresenta o gráfico de médias marginais, podendo ser notado que há interação no

sistema. A influência da fase oleosa pode também ser visualizada nas superfícies de resposta (Figura 35a e b), nas quais o óleo de pinho foi fixado em seus níveis mínimo (a) e máximo (b).

Figura 4.34 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para YP, sistema 4.

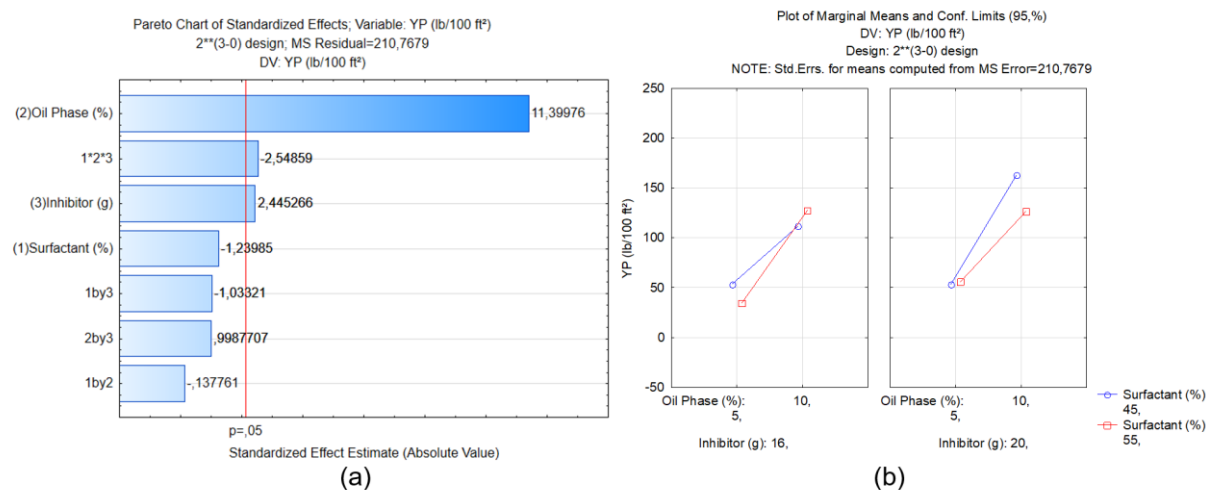
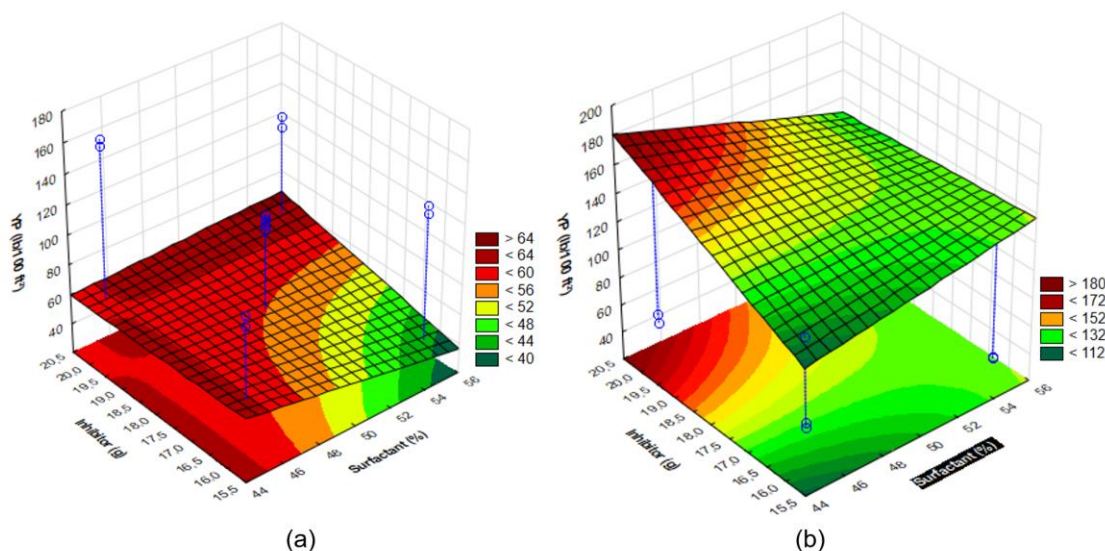


Figura 4.35 – Superfícies de resposta para YP fixando a concentração da fase oleosa em: (a) 5%; (b) 10%.

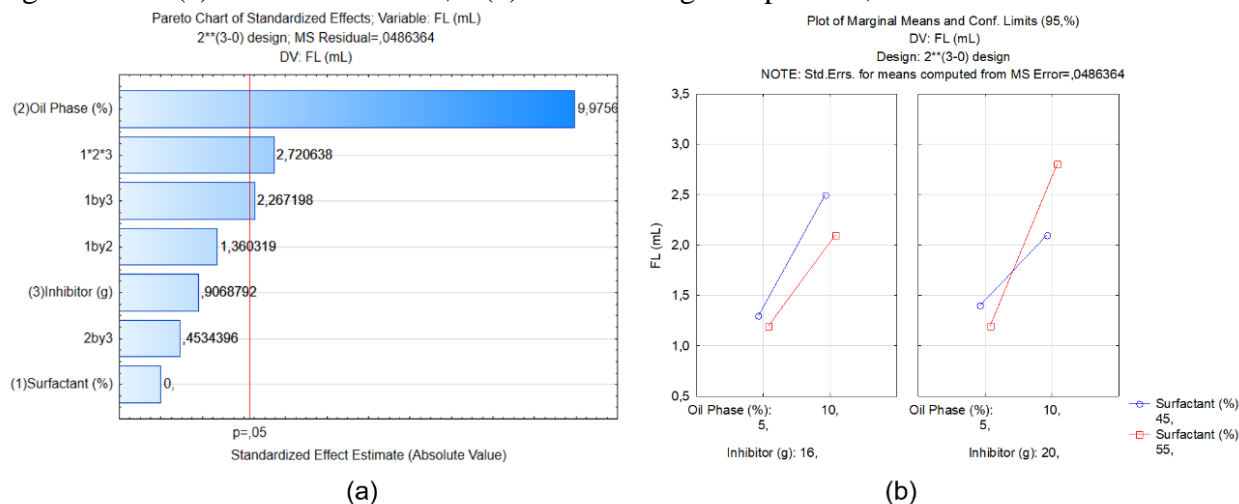


Quanto ao volume de filtrado, VF, esta resposta apresentou, com nível de confiabilidade de 95%, uma interação $f_{\text{calc}}/f_{\text{tab}}$ de 12,6. De acordo com a equação do modelo, para se obter uma minimização desta resposta é preciso que as concentrações do tensoativo (A), da fase oleosa (B) e do INIB2 (C) sejam mantidas baixas, visto que, para esta variável, o mínimo de valor é esperado em campo.

As Figuras 4.36a e 4.36b apresentam o gráfico de Pareto e o gráfico de médias marginais, respectivamente. Por 4.30a, verifica-se que a concentração da fase oleosa (B), a

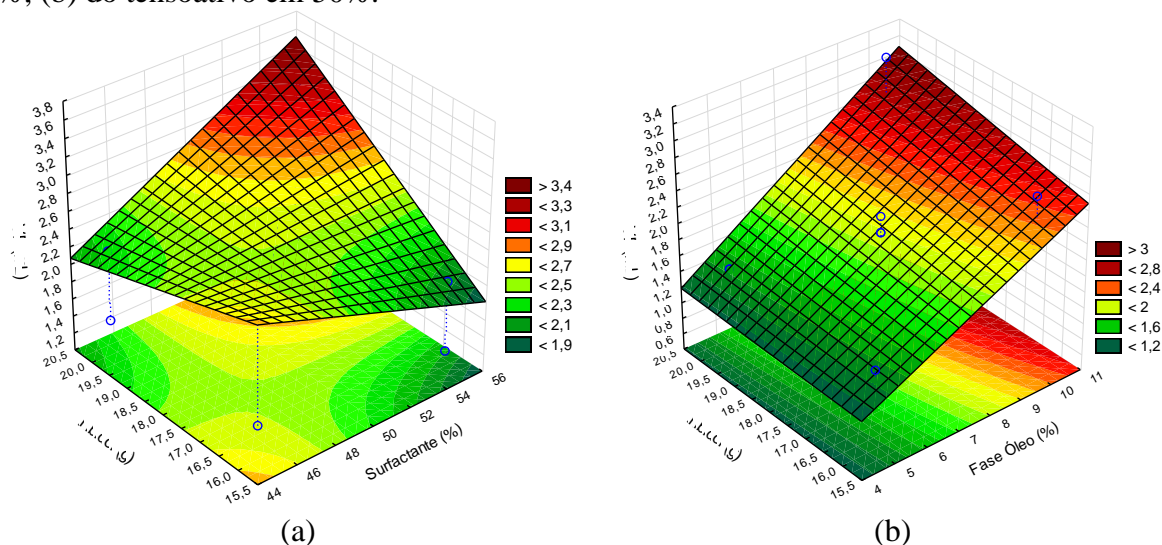
interação desta com o INIB2 (AC), e a interação dos três fatores (ABC) foram estatisticamente significativos. Por outro lado, analisando a 4.36b, ao nível inferior de INIB2 percebe-se que as retas são discretamente paralelas, mudando o comportamento quando se eleva o nível de INIB2, o que mostra que há uma maior interação dos fatores em concentração maior do inibidor.

Figura 4.36 – (a) Gráfico de Pareto, e (b) Médias marginais para FL, sistema 4.



As Figuras 4.37a e b apresentam superfícies de resposta para VF, fixando a concentração da fase oleosa em (a) 5 %, e do tensoativo Alkest Tween 80 em (b) 50%. É possível visualizar que, em baixas concentrações da fase óleo no sistema, baixos valores de VF podem ser atingidos, enquanto que, ao passo que se aumenta esta concentração, maiores valores se alcançam, o que não é desejado na indústria.

Figura 4.37 – Superfícies de resposta para VF fixando a concentração (a) da fase oleosa em 5%; (b) do tensoativo em 50%.



Os modelos matemáticos obtidos para PV, AV e k 30°C apresentaram bons valores para a relação $f_{\text{calculado}} > f_{\text{tabulado}}$ (H1 é atendida), porém a relação entre esses dois valores e o R^2 do sistema não apresentam resultados tangíveis. Os gráficos de Pareto e das médias marginas para essas respostas são apresentadas no Apêndice A-4, assim como os das respostas pH e k 55°C, que apresentam valores de $f_{\text{calculado}} < f_{\text{tabulado}}$.

4.2.5 Otimização do processo

Com o objetivo de otimizar os resultados de PV (cP), AV (cP), YP (lb/100 ft²), VF (mL), ER (mm) e k a 30°C e 55°C (mD), o método de Algoritmos Genéticos (AG) foi utilizado, por meio do software Matlab. Três funções codificadas foram gerados e são apresentados no Apêndice B, onde as duas primeiras são comuns a todos os sistemas, e a terceira é específica para cada sistema estudado. As equações dos modelos matemáticos obtidos após a análise fatorial 2³ foram utilizadas como funções de entrada para as funções codificadas desenvolvidas. Um total de 176 resultados otimizados foram encontrados e dentre estes, 7 melhores resultados foram selecionados considerando os resultados possíveis fisicamente (resultados maiores que zero).

Os resultados foram então normalizados, e são apresentados em forma de gráfico radar na Figura 4.38a e b, para os sistemas 1 e 2. Os resultados possíveis das variáveis analisadas para os sistemas 1 e 2, assim como os níveis codificados dos fatores concentração de tensoativo (%), concentração de óleo de pinho (%) e concentração de inibidor de inchamento (g) são apresentados nas Tabelas 4.20 e 4.21, respectivamente.

Figura 4.38 – Otimizações dos sistemas (a) 1; (b) 2.

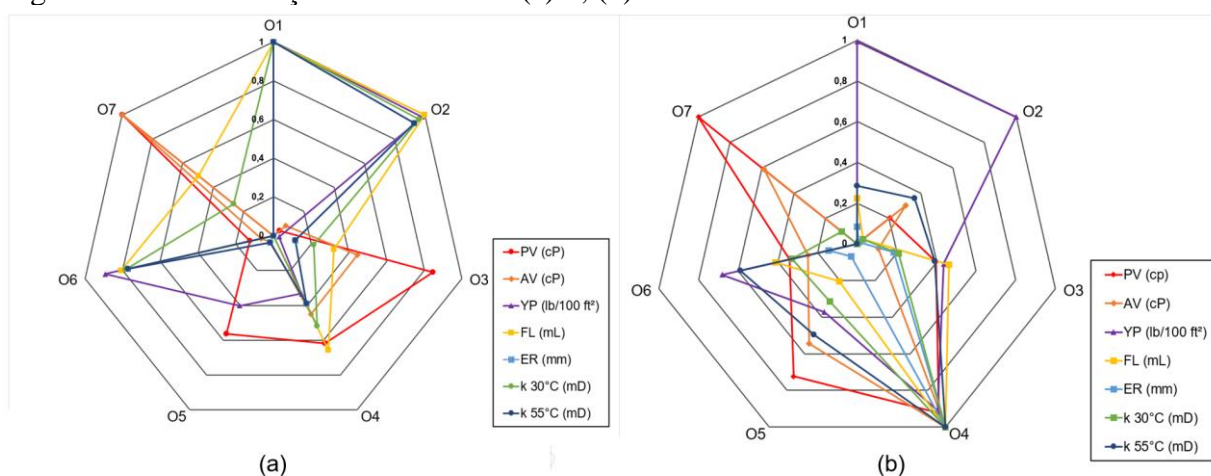


Tabela 4.20 – Resultados de otimização para o sistema 1.

Otimização	Tensoativo	Óleo	Inibidor	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	VF (mL)	ER (mm)	k 30°C (mD)	k 55°C (mD)
O1	-0,9915	0,99302	-0,9498	43	112,82	68	9,5	1,17	0,056	0,010
O2	-0,9714	0,96961	-0,9951	44	113,05	68	9,5	1,16	0,055	0,010
O3	-0,9056	0,69281	-0,2879	70	114,06	52	8,4	1,05	0,044	0,008
O4	-0,9002	0,78675	-0,5541	62	114,07	57	8,9	1,09	0,048	0,009
O5	-0,9803	0,66768	-0,729	61	112,92	58	7,9	1,04	0,040	0,008
O6	-0,976	0,91554	-0,9548	47	113	66	9,2	1,14	0,053	0,009
O7	-0,8098	0,65405	-0,2319	74	115,6	52	8,7	1,04	0,044	0,008

Tabela 4.21 – Resultados de otimização para o sistema 2.

Otimização	Tensoativo	Óleo	Inibidor	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	FL (mL)	ER (mm)	k 30°C (mD)	k 55°C (mD)
O1	0,69031	-0,72971	0,93643	87,0	129,1	75,1	4,8	0,62	0,0003	0,005
O2	0,92815	-0,86389	0,64294	89,4	132,4	75,2	3,8	0,55	0,0015	0,005
O3	0,55132	-0,54339	0,96235	91,7	130,3	70,7	6,1	0,72	0,0081	0,006
O4	-0,81277	0,9734	-0,6264	97,9	140,2	74,5	9,1	1,53	0,0385	0,009
O5	0,91573	-0,75677	0,51467	95,5	135,2	70,2	4,7	0,61	0,0121	0,006
O6	0,82154	-0,61454	0,80855	91,0	131,8	72,6	5,9	0,68	0,0127	0,007
O7	0,62793	-0,88426	0,40706	98,8	135,6	67,2	3,6	0,54	0,0038	0,004

Para o sistema 1, percebe-se pela Tabela 4.20 e pela Figura 4.38a, que a otimização O5 apresentou melhor consistência dos resultados, tendo apenas a resposta PV como resultado mais elevado, que quando comparado aos resultados apresentados na Tabela 4.6 se mostrou menor, no qual o menor valor encontrado foi de 65 cP. Quanto às outras respostas, os resultados encontram-se próximos ao centro do gráfico, o que implica em menores resultados.

Para o sistema 2, a otimização O2 apresentou melhores resultados, de acordo com a Tabela 4.21 e a Figura 4.38b. Os resultados de YP para esta otimização, assim como para a otimização O1, apresentaram resultados mais elevados (75,2 e 75,1 lb/100 ft², respectivamente), porém as outras respostas estão próximas ao centro do gráfico. As otimizações obtidas para os sistemas 3 e 4 são apresentadas na Figura 4.39a e b (resultados normalizados), e nas Tabelas 4.22 e 4.23.

Figura 4.39 – Otimizações dos sistemas (a) 3; (b) 4.

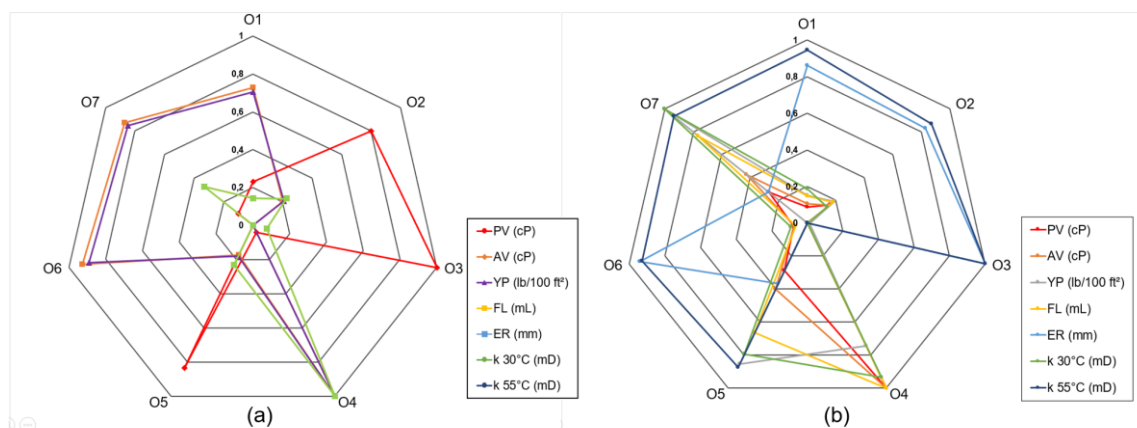


Tabela 4.22 – Resultados de otimização para o sistema 3.

Otimização	Tensoativo	Óleo	Inibidor	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	VF (mL)	k 30°C (mD)
O1	0,85521	-0,99849	0,98406	41,87	55,43	3,99	0,60	0,60
O2	0,4887	-0,99779	0,99239	46,52	51,42	2,28	0,60	0,60
O3	0,35748	-0,99907	0,99443	48,13	49,86	1,56	0,60	0,60
O4	0,99802	-0,99137	0,99704	40,35	57,50	5,01	0,61	0,61
O5	0,46778	-0,99774	0,99587	46,78	51,18	2,17	0,60	0,60
O6	0,99934	-0,99968	0,98281	40,01	56,95	4,63	0,60	0,60
O7	0,94403	-0,99695	0,98441	40,81	56,50	4,48	0,60	0,60

Tabela 4.23 – Resultados de otimização para o sistema 4.

Otimização	Tensoativo	Óleo	Inibidor	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	VF (mL)	ER (mm)	k 30°C (mD)	k 55°C (mD)
O1	0,98332	-0,9302	0,9438	33,0	40,5	53,2	0,8	0,44	0,0003	0,0017
O2	0,92178	-0,9213	0,97137	34,7	42,3	53,8	0,8	0,44	0,0003	0,0016
O3	0,98504	-0,9708	0,967	30,9	36,7	51,4	0,8	0,44	0,0006	0,0017
O4	0,68992	-0,6791	0,74559	55,4	72,6	61,0	1,1	0,42	0,0014	0,0014
O5	0,93697	-0,7866	0,95794	37,9	51,1	62,5	1,0	0,43	0,0012	0,0016
O6	0,99298	-0,954	0,92729	32,8	39,3	51,3	0,8	0,44	0,0002	0,0017
O7	0,98585	-0,7582	0,9379	37,5	52,0	64,4	1,0	0,43	0,0015	0,0017

Com relação ao sistema 3, de maneira geral, a otimização O3 apresentou o melhor conjunto de valores. Os resultados de valores estimados para AV e YP foram os menores, notado também pela curva destas respostas na Figura 4.39a. Também mostrou baixos valores para VF e k a 30°C., no entanto, para a resposta PV, O3 apresenta maior resultado em

comparação com as outras otimizações, porém o aumento em média é de apenas 20,29%. As respostas ER e k a 55°C são omitidas para o sistema 3 devido às equações obtidas no planejamento fatorial não terem apresentado fatores e/ou interações estatisticamente significativas.

Quanto aos resultados do sistema 4, mais uma vez a otimização O3 se mostra mais eficiente na minimização das respostas. As respostas PV, AV, VF e k a 30°C são as menores dentre as outras, comparando-as com as outras otimizações. Para as respostas ER e k 55°C, esta otimização apresentou maiores resultados, com diferença de 4,76% e 21,4%, respectivamente, quando comparados com a otimização O4, a qual apresentou os menores resultados para estas respostas.

Percebe-se que a otimização dos resultados utilizando Algoritmos Genéticos se mostra eficiente e consegue otimizar os resultados das funções de entrada propostas. No entanto, é necessária a verificação experimental dos fluidos de perfuração, assim como a comprovação da formação da microemulsão em região Winsor IV.

4.3 PROPRIEDADES INIBITIVAS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE MICROEMULSÃO INIBIDORA DE FORMAÇÕES REATIVAS (ETAPA 3)

Com base nos resultados das propriedades de reologia e filtração dos fluidos testados na etapa 2, a formulação dos novos fluidos de perfuração base microemulsão foi realizada, tendo como fase contínua a microemulsão do ponto 1 a partir dos diagramas ternários (Figura 4.5), composta por 50% de fase aquosa, 5% de fase oleosa e 45% de tensoativo. Os sistemas são mostrados na Tabela 3.3.

Dois novos sistemas foram adicionados para serem testados quanto a inibição de inchamento. O primeiro composto pela mesma fase contínua apresentada anteriormente, porém tendo o cloreto de potássio (KCl) (INIB3) como inibidor de expansão de argila e o segundo sistema não apresentando inibidores de inchamento (SI). O KCl é um aditivo químico comumente utilizado em perfurações, porém apresenta certas desvantagens como a presença de cloro, que apresenta limitações em certos ambientes. Foram utilizados 20 g de inibidor de expansão em cada sistema. As curvas de fluxos para os fluidos utilizados na etapa 3 são apresentadas na Figura 4.40. A Tabela 4.24 apresenta os resultados do limite de escoamento a baixa taxa de cisalhamento, τ_0 (lb/100 ft²), obtidos de acordo com a prática recomendada API 13D, juntamente com o coeficiente de determinação, R². O índice de comportamento de fluxo, n (adimensional) e o índice de consistência, K (cP), da mesma forma obtidos de acordo com a

prática recomendada API 13D, são igualmente apresentados na Tabela 4.24.

Figura 4.40 – Curvas de fluxo para os fluidos de perfuração formuladas com tensoativo: (a) Ultranex NP100; (b) Alkest Tween 80.

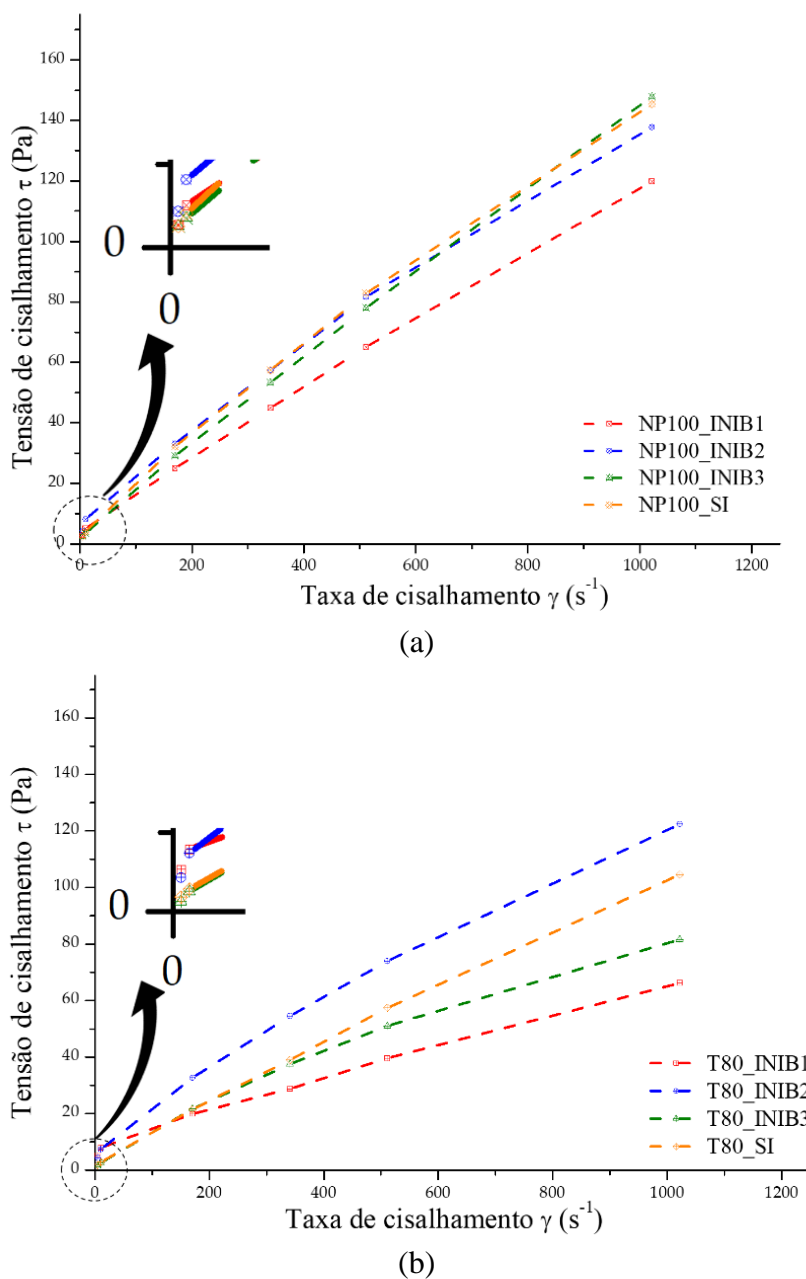


Tabela 4.24 – Parâmetros reológicos para os fluidos da etapa 3.

Continua

FPBME	τ_0 (lb/100 ft ²)	R ²	n (adimensional)	K (cP)
NP100_INIB1	0,7	0,9984	0,72	0,70
NP100_INIB2	0,8	0,9915	0,65	1,34
NP100_INIB3	1,4	0,9992	0,91	0,26

Tabela 4.24 – Parâmetros reológicos para os fluidos da etapa 3.

FPBME	τ_0 (lb/100 ft ²)	R ²	n (adimensional)	Conclusão
				K (cP)
NP100_SI	1,0	0,994	0,85	0,41
T80_INIB1	3,0	0,9929	0,57	1,05
T80_INIB2	1,2	0,9856	0,66	1,16
T80_INIB3	0,2	0,9756	0,81	0,32
T80_SI	0,9	0,9975	0,89	0,22

FPBME= Fluido de perfuração base microemulsão

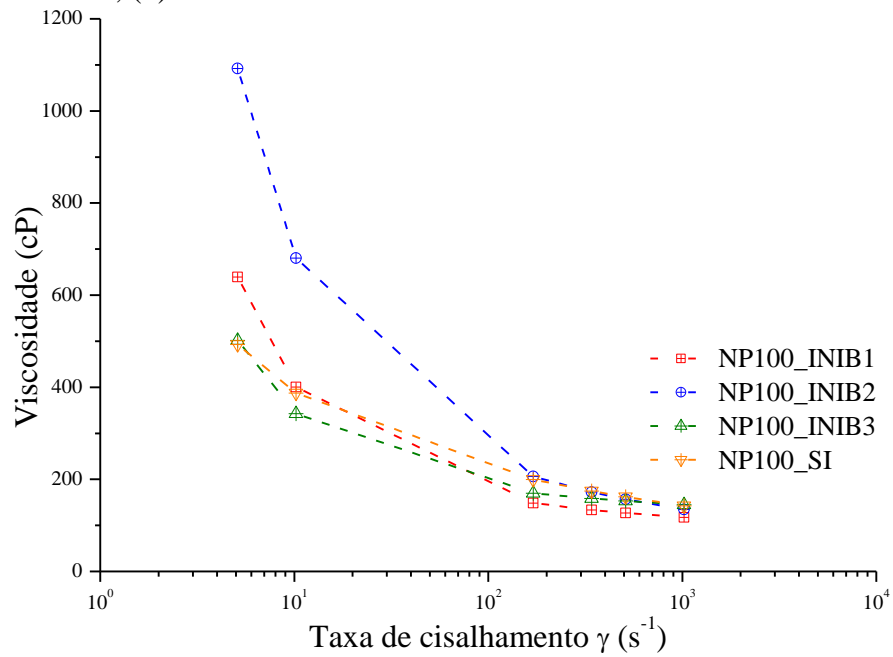
A Figura 4.40a mostra um aumento na tensão de cisalhamento a uma taxa de cisalhamento mais alta para os fluidos de perfuração NP100_INIB3 e NP100_SI, sendo o primeiro ligeiramente mais alto. Este fato pode ser devido ao tamanho de partícula do KCl, pois influencia diretamente no comportamento reológico dos fluidos de perfuração. No entanto, pode ser visto que todas os fluidos de perfuração apresentaram um comportamento de fluxo semelhante. Já para os fluidos de perfuração formulados com o tensoativo Alkest Tween 80 (Figura 4.40b), o inibidor de inchamento INIB2 apresentou maior influência, mostrando uma alteração mais significativa. O comportamento do fluido formulado com o inibidor INIB1 apresentou a menor alteração na tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento para ambos os tensoativos.

A Tabela 4.24 mostra que todos os fluidos formulados apresentaram comportamento reológico não newtoniano seguindo o modelo de Herschel-Bulkley, uma vez que n variou entre 0 e 1. Os oito fluidos de perfuração formulados apresentaram, em geral, comportamento de fluxo semelhante. O fluido de perfuração T80_INIB1 apresentou o maior resultado para τ_0 (3,0 lb/100 ft²), o que pode influenciar na eficiência de remoção de cascalhos do fluido de perfuração. O índice de consistência variou de 0,22 a 1,34 cP (FPBME T80_SI e NP100_INIB2, respectivamente).

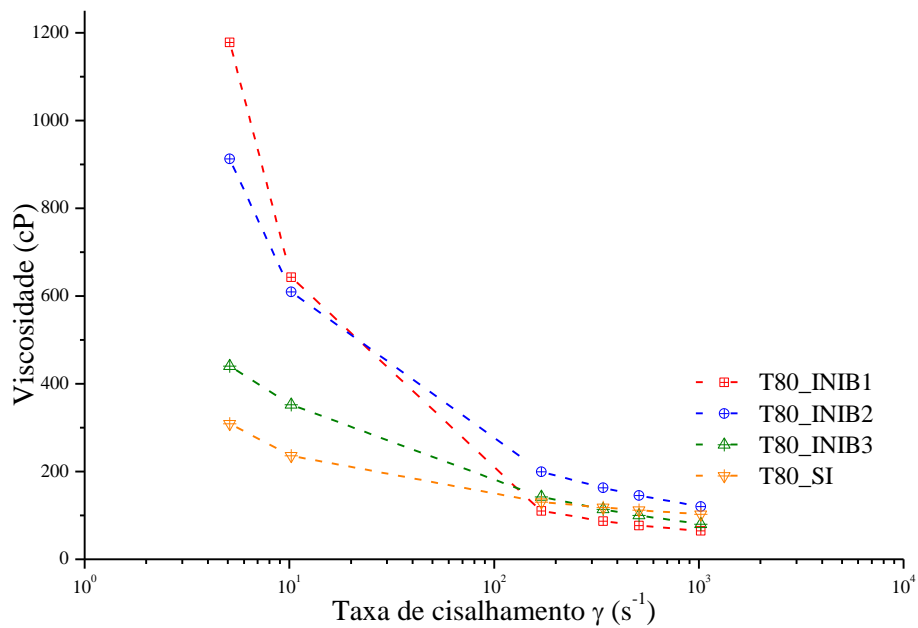
A viscosidade do fluido de perfuração apresenta um impacto significativo em seu desempenho durante o processo de perfuração. Deve ser alto o suficiente em condições de baixo cisalhamento, a fim de suspender e transportar cascalhos de debaixo da broca para a superfície, e sob altas taxas de cisalhamento, deve ser baixo o suficiente para um fluxo adequado (Arabloo et al., 2014). A partir da Figura 4.41a, para os fluidos de perfuração formulados com o tensoativo não iônico Ultranex NP100, o INIB2 apresentou maior valor de viscosidade com baixa taxa de cisalhamento e maior taxa de cisalhamento; as amostras apresentaram

comportamento semelhante. Quanto aos fluidos de perfuração formulados com Alkest Tween 80 (Figura 4.41b), pode-se observar que o INIB1 foi o que mais influenciou, apresentando tanto maior viscosidade com menor taxa de cisalhamento quanto menor viscosidade com maior taxa de cisalhamento.

Figura 4.41 – Gráfico de viscosidade vs. taxa de cisalhamento para fluidos de perfuração com (a) Ultranex NP100; (b) Alkest Tween 80.



(a)



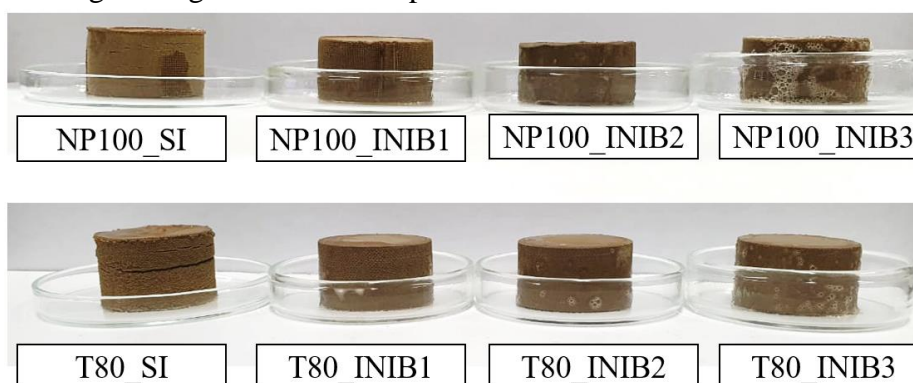
(b)

4.3.1 Inchamento linear

Os testes de inchamento linear de amostras de argila bentonítica em contato com fluidos de perfuração foram realizados a fim de se analisar as propriedades de inibição de inchamento dos sistemas de fluidos de perfuração base microemulsão inibidora mostrados na Tabela 3.3 e seguiram a metodologia mostrada anteriormente. Além dos sistemas mencionados, plugs de argila também foram submetidos a ensaios com água destilada. De maneira geral, a maior parte dos gráficos de inchamento versus tempo mostram comportamentos diferentes quando são comparados uns com os outros. Observa-se que o tempo necessário para os sistemas alcançarem um equilíbrio é diretamente ligado à natureza química de cada inibidor.

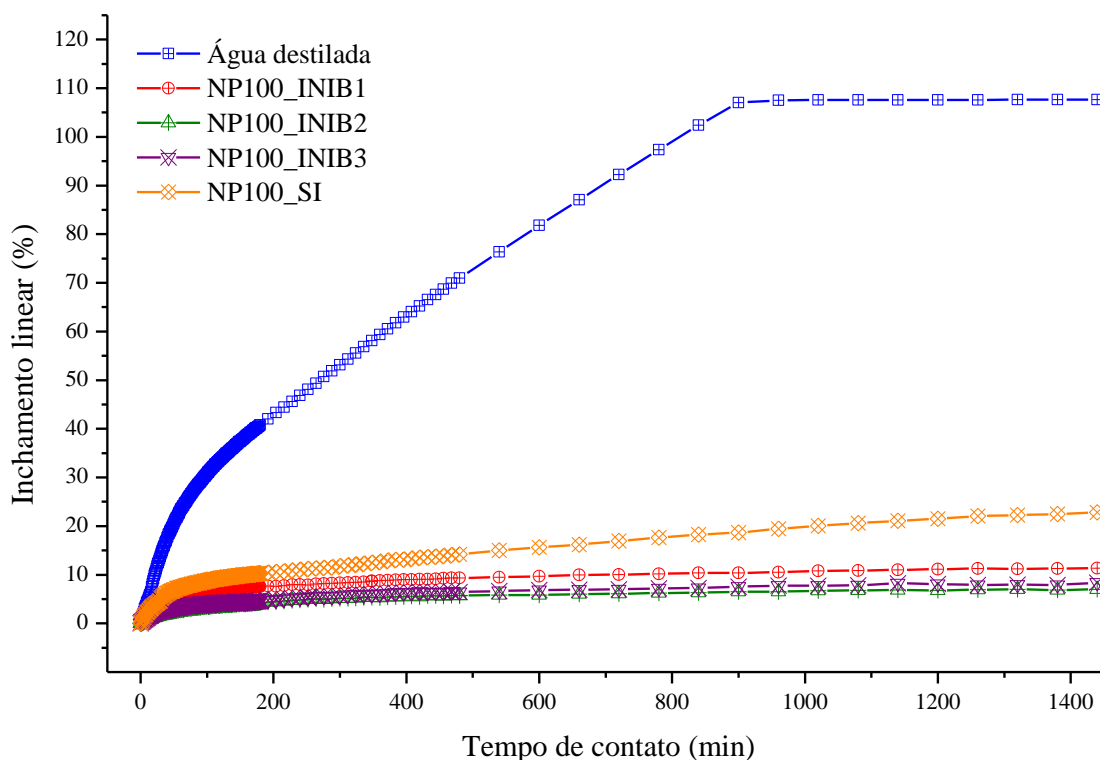
A Figura 4.42 mostra os plugs de argila bentonítica após o término dos ensaios. Pode-se observar que os plugs não sofreram erosão e nem fissuras ao término do ensaio, mantendo a integridade das mesmas.

Figura 4.42 – Plugs de argila bentonítica após 24h de ensaio de inchamento linear.



A Figura 4.43 mostra os resultados de inchamento linear para os fluidos de perfuração base microemulsão formulados com o tensoativo Ultranex NP100, assim como a curva de inchamento da amostra de argila bentonítica com água destilada.

Figura 4.43 – Inchamento da amostra (%) em função do tempo (Ultranex NP100).



Resultados iniciais indicaram que o plug de argila imerso em água destilada apresentou o maior resultado de inchamento linear, chegando à variação de volume de 108%. Pode ser notado que, a amostra sofre um rápido crescimento, notado no ponto de 50 minutos após o início do teste. Este rápido crescimento se dá ao fato da absorção dos íons polares da água no espaçamento basal da amostra, causando assim um inchamento osmótico rápido. O crescimento continuou, até atingir um equilíbrio após 900 minutos do início do teste.

Observa-se que, o inchamento linear da amostra com o fluido de perfuração adicionado do inibidor K_2SO_4 (NP100_INIB2) apresentou menor resultado, alcançando variação de inchamento de 6,9%. Os fluidos formulados com os inibidores INIB3 e INIB1, e o fluido de perfuração sem inibidor de inchamento apresentaram resultados de 8,5%, 11,3% e 22,8%, respectivamente. Observa-se que, mesmo sem apresentar inibidores de inchamento, os fluidos de perfuração base microemulsão atingiram resultados considerados satisfatórios. No entanto, a curva de inchamento do fluido de perfuração sem inibidor apresenta um comportamento crescente, não atingindo o equilíbrio iônico ainda ao fim do teste.

O tensoativo Ultranex NP100 apresenta em sua parte hidrofílica moléculas provenientes do óxido de etileno e, assim como outros simples aditivos como etileno glicol e polietileno, apresentam uma tendência em desestabilizar reações iônicas dentro de estruturas argiláceas (QUINTERO, 2002). Segundo Aston e Elliot (1994), um aspecto sobre o

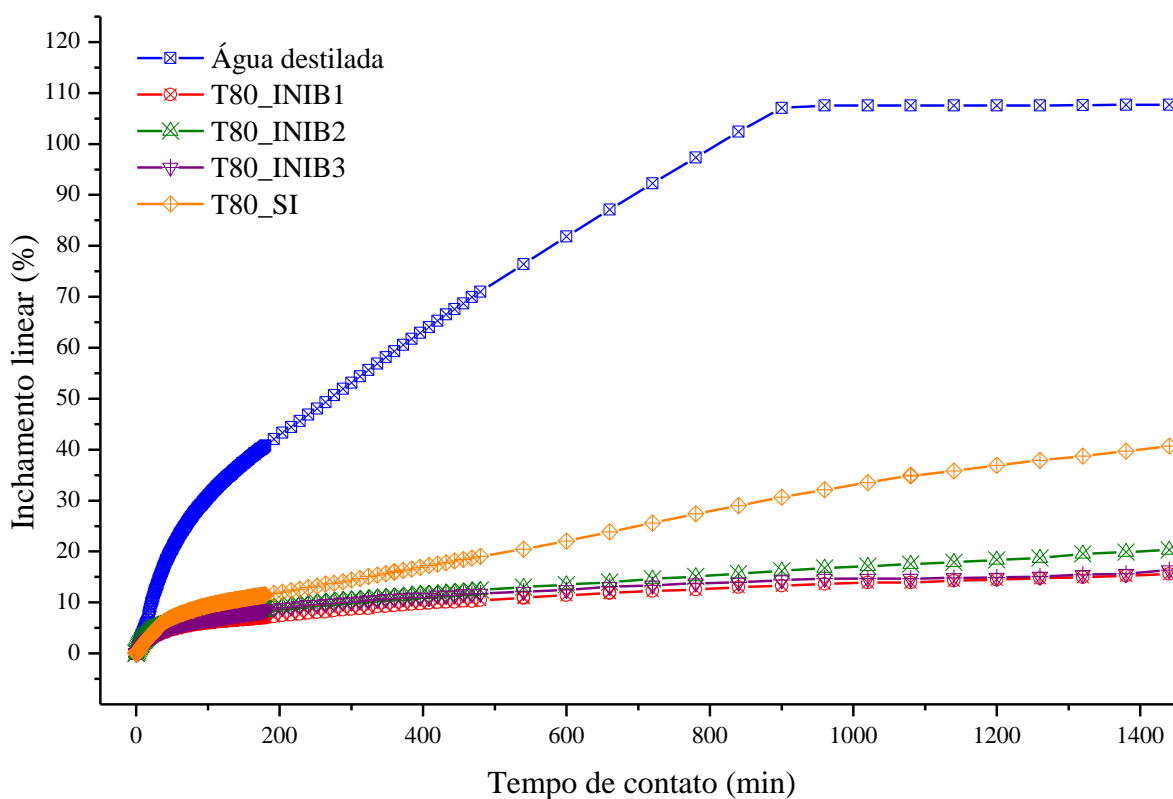
comportamento de tensoativos não iônicos é que estes interferem com a ligação de hidrogênio entre a água e as superfícies dos folhelhos.

O inchamento de folhelhos envolve a formação de ligações de hidrogênio (H-O) entre a água e os grupos de sílica ou alumínio na superfície do folhelho. Visto que o grupo glicol também forma este tipo de ligação, existe, então, uma competição com a água, interrompendo assim as redes ligadas por hidrogênio.

O Ultranex NP100 também competiu com a água de hidratação ao redor dos cátions adsorvidos nas amostras. Este fato também favoreceu a alteração da força das ligações de hidrogênio. Nota-se, também, pelos resultados obtidos para os fluidos deste sistema, que houve uma boa sinergia das moléculas do tensoativo utilizado com os sais de potássio, em especial com o sulfato de potássio (INIB2), visto que apresentou menor resultado. Isto causou um endurecimento das estruturas, impedindo ou retraindo a captação de água nas intercamadas da argila bentonítica.

A Figura 4.44 apresenta os resultados de inchamento linear para os fluidos de perfuração formulados com o tensoativo não iônico Alkest Tween 80. Acrescentou-se, também, a esta figura a curva de inchamento da amostra de argila com água destilada.

Figura 4.44 – Inchamento da amostra (%) em função do tempo (Alkest Tween 80).



Dentre os resultados, o fluido de perfuração base microemulsão adicionado do INIB1 (citrato de potássio) apresentou o menor valor de expansão, 15,6%. Tal resultado pode estar associado a uma melhor interação química entre os ésteres de sorbitan etoxilados, presentes na cadeia hidrofóbica do tensoativo Alkest Tween 80, com citrato de potássio. A interação entre os íons trocáveis das superfícies da argila e a porção das moléculas adsorvidas do tensoativo favorecem esta reação de inibição. Porém, comparando o resultado do INIB1 com o do sistema anterior, este apresentou um resultado ligeiramente maior.

Os fluidos de perfuração com INIB3 (KCl), INIB2 (K₂SO₄) e o fluido sem inibidor apresentaram resultados de 16,3%, 20,3% e 40,6%, respectivamente. Todos os resultados também foram maiores que os do sistema 1.

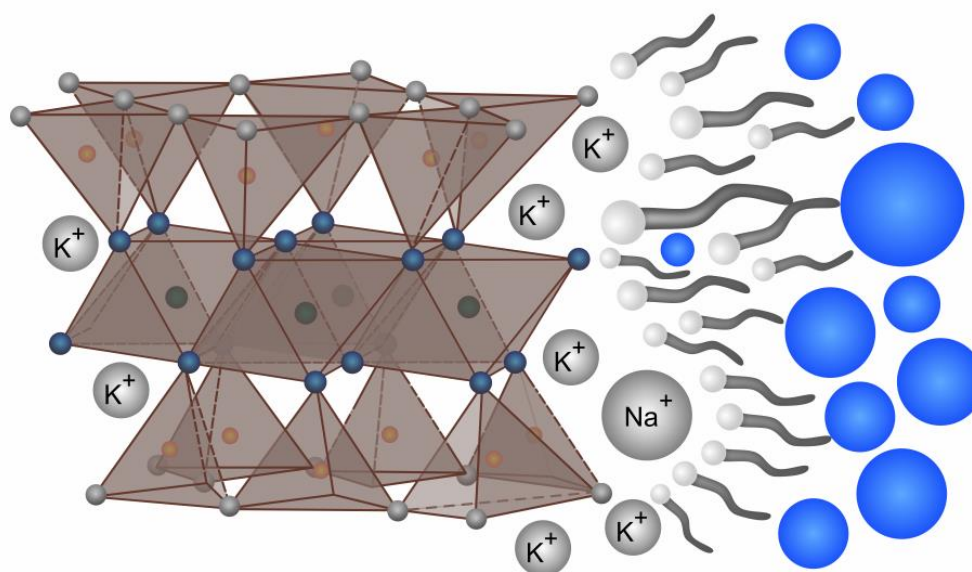
O cátion K⁺ presente nos inibidores de inchamento foi responsável por induzir uma forte consolidação osmótica na região de pós-inchamento nos dois sistemas estudados, ou seja, quando a troca catiônica entre os fluidos e a argila encontraram o equilíbrio. O baixo grau de hidratação destes íons em meio polar mostra a efetividade necessária para reduzir as pressões de inchamento em formações argiláceas. Tal fato resulta em uma baixa repulsa iônica, o qual é responsável por reduzir a influência de hidratação destes íons entre o espaçamento basal (CHRISTENSON, *et al.*, 1987; ISRAELACHVILI e WENNERSTROEM, 1992; VAN OORT, 1997; ANDAGOYA CARRILLO, AVELLÁN e CAMACHO, 2015).

Diversos trabalhos são encontrados na literatura acerca da inibição de inchamento de formações hidratáveis utilizando a metodologia por inchamento linear. Pode-se ressaltar os que utilizaram tensoativos ou sistemas de emulsões como inibidores de inchamento (SHADIZADEH, MOSLEMIZADEH e DEZAKI, 2015; MURTAZA, *et al.*, 2020; MUHAMMED, *et al.*, 2021; AHMAD *et al.*, 2021). De maneira geral, a parte hidrofílica dos tensoativos utilizados em cada sistema une-se com a superfície da argila carregada negativamente, ao passo que o grupo hidrofóbico é alinhado em direção a fase aquosa.

A presença de ligações de hidrogênio entre o grupo hidrofílico da molécula e o átomo de oxigênio faz com que o tensoativo se mantenha em permanente contato com a superfície da argila, enquanto a cauda hidrofóbica continua a competir com a fase externa da molécula de água, fazendo com que o meio aquoso não acesse as lamelas das estruturas de argila (MOSLEMIZADEH *et al.*, 2015; SHADIZADEH *et al.*, 2015). Esse processo é auxiliado pela presença dos sais de potássio, os quais alinham-se em direção ao espaçamento basal da argila, tendo vantagem devido ao seu pequeno tamanho. Esse processo é ilustrado na Figura 4.45. Outro fator a ser considerado é a diferença no tamanho do grupo hidrofóbico dos tensoativos Ultranax NP100 e Alkest Tween 80, que pode ter influenciado na diferença dos resultados

apresentados por estes (MURTAZA *et al.*, 2020; MASSON *et al.*, 2021; CHEE *et al.*, 2021).

Figura 4.45 – Representação da inibição de argilas por tensoativos.



4.3.2 Ensaios de Dispersibilidade

Os ensaios de dispersibilidade foram realizados com o objetivo de se verificar a interação dos cascalhos de folhelhos com o fluido de perfuração, e a capacidade do sistema microemulsionado inibidor de inchamento de manter os cascalhos com integridade após os testes. Os folhelhos reativos podem ser problemáticos durante as operações de perfuração devido, entre outros fatores, a sua tendência de dispersão quando exposto a meios aquosos, como fluidos de perfuração de base aquosa. A dispersão envolve a desintegração da rocha de folhelho quando exposta à água; a dispersão do folhelho é causada por tensões no poço, a extensão em que a rocha é hidratada, a velocidade dos fluidos de perfuração no espaço anular do poço e o grau de fragilidade do folhelho (AL-ARFAJ, AMANULLAH e MOHAMMED, 2018).

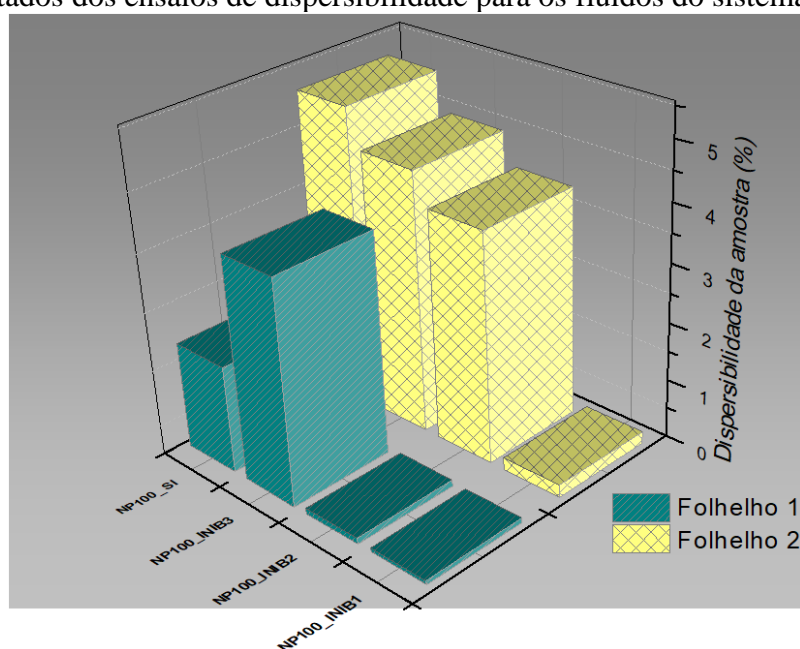
Esta desintegração, da qual o inchamento é um exemplo, pode resultar em condições de perfuração indesejáveis, assim como interferências desnecessárias com o fluido de perfuração. Por exemplo, a degradação do folhelho pode interferir nas tentativas de manter a integridade dos fragmentos e cascalhos perfurados que se deslocam ao longo do poço até o momento em que estes possam ser removidos por equipamento de controle de sólidos localizado na superfície. A degradação de fragmentos e cascalhos perfurados antes de sua remoção na superfície pode prolongar o tempo de perfuração, porque as partículas de folhelho

que se deslocam pelo poço se dividem em partículas cada vez menores, o que pode expor uma nova área de superfície das partículas ao fluido de perfuração e, conseqüentemente, levar a uma absorção maior de água e degradação adicional.

A degradação de folhelhos também pode afetar diretamente a densidade equivalente de circulação que, de modo geral, é influenciada pela quantidade total de sólidos no sistema. A manutenção da densidade apropriada é importante em situações nas quais um poço é perfurado e há uma estreita tolerância entre o peso do fluido de perfuração necessário para controlar a pressão da formação e o peso do fluido de perfuração que irá fraturar a formação. Em tais circunstâncias, minimizar a degradação destas formações geralmente fornece controle melhorado da densidade do fluido de perfuração (JANJUA, FAIZAL e DABYAH, 2011, CARRILHO, AVELLÁN e CAMACHO, 2015).

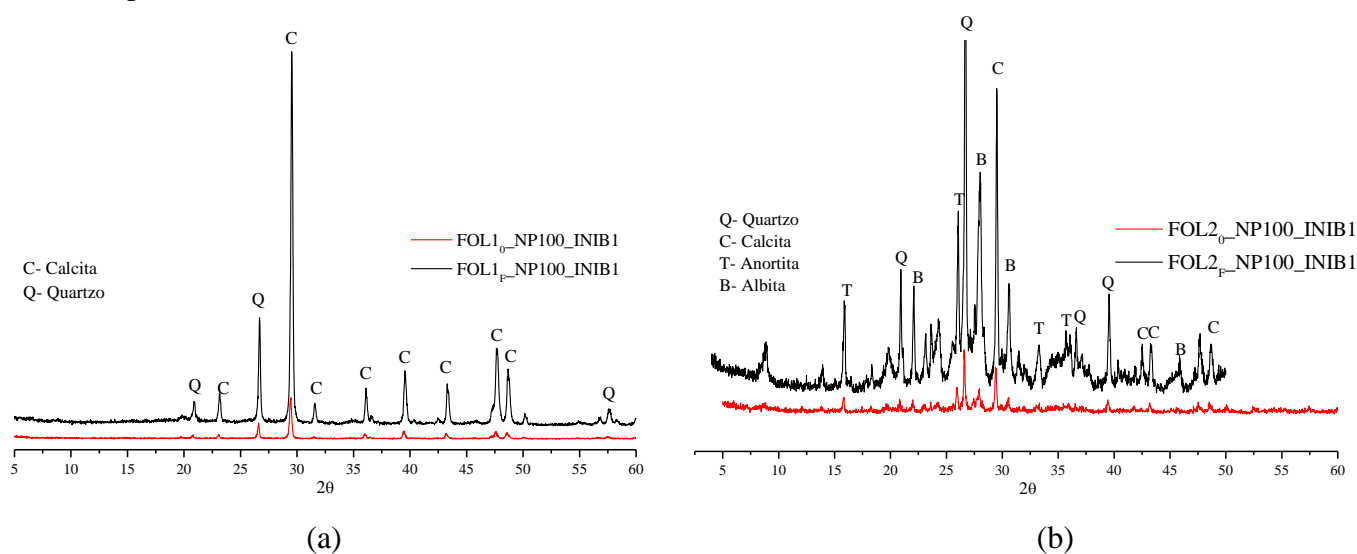
Com relação aos ensaios realizados com os fluidos de perfuração do sistema 1, que possuem o tensoativo Ultranex NP100 em suas formulações, o fluido com a adição do inibidor citrato de potássio apresentou os menores resultados, tanto para as amostras de folhelho 1, como para o folhelho 2, sendo 0,075% e 0,215%, respectivamente (Figura 4.46). Estes resultados mostram a eficiência deste fluido em manter a integridade das amostras de folhelho analisadas. A parte hidrofóbica do tensoativo Ultranex NP100 contribuiu com a formação de pontes de ligação entre as plaquetas das entrecamadas das amostras, propiciando uma maior estabilidade. A amostra de folhelho 2 apresenta uma maior quantidade do grupo aluminossilicato, o que propicia uma maior interação com o meio aquoso do fluido.

Figura 4.46 – Resultados dos ensaios de dispersibilidade para os fluidos do sistema 1.



As Figuras 4.47a e b mostram os resultados do teste de DRX das amostras após o ensaio de dispersibilidade. Como pode ser visto, pouca ou praticamente nenhuma alteração é observada nos picos, observados nas diferenças de θ no eixo x de cada gráfico, mostrando que o espaçamento basal, d , das amostras foram mantidas praticamente inalteradas. As tabelas com os valores detalhados do espaçamento basal de cada amostra, calculadas usando a Lei de Bragg (Equação 4.1), antes e após o ensaio de dispersibilidade com os fluidos de perfuração do sistema 1, são apresentadas no Apêndice C-1.

Figura 4.47 – Resultados de caracterização do DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido NP100_INIB1 (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.



O fluido de perfuração formulado com o INIB2 também apresentou um baixo grau de dispersibilidade na amostra de folhelho 1, sendo de 0,1%. No entanto, no folhelho 2, este fluido apresentou um resultado mais elevado, sendo de 3,95%. Como mencionando anteriormente, o folhelho 2 apresenta maior porcentagem do grupo aluminossilicato, e talvez, a cauda hidrofóbica do tensoativo associado com o inibidor de inchamento não apresentaram sinergia tão boa quanto o resultado do fluido NP100_INIB1. Os fluidos com o INIB3 e sem inibidor (NP100_INIB3 e NP100_SI) apresentaram respectivamente valores de 3,85% e 1,85% para o folhelho 1, e 4,5% e 5,15% para o folhelho 2, respectivamente. Observa-se, pelas Figuras 4.48a e b, 4.49a e b, e 4.50a e b, que o espaçamento basal entre as camadas das amostras permaneceu quase intactas, o que mostra que os sistemas foram eficientes em evitar a degradação das amostras de folhelho.

Figura 4.48 – Resultados de caracterização do DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido NP100_INIB2 (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.

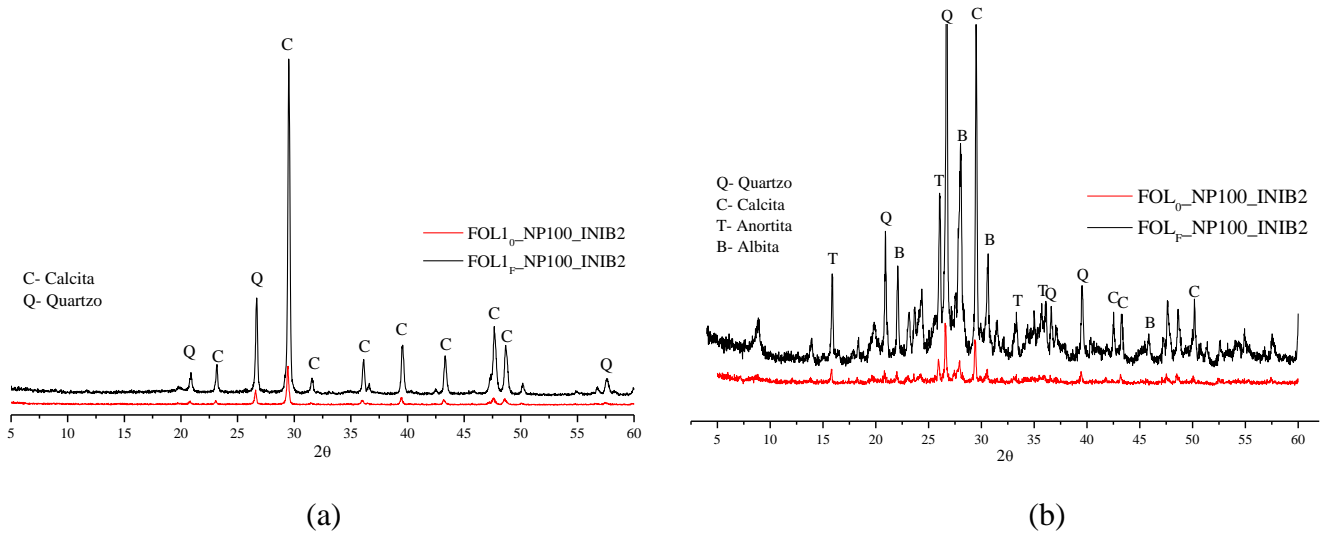


Figura 4.49 – Resultados de caracterização do DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido NP100_INIB3 (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.

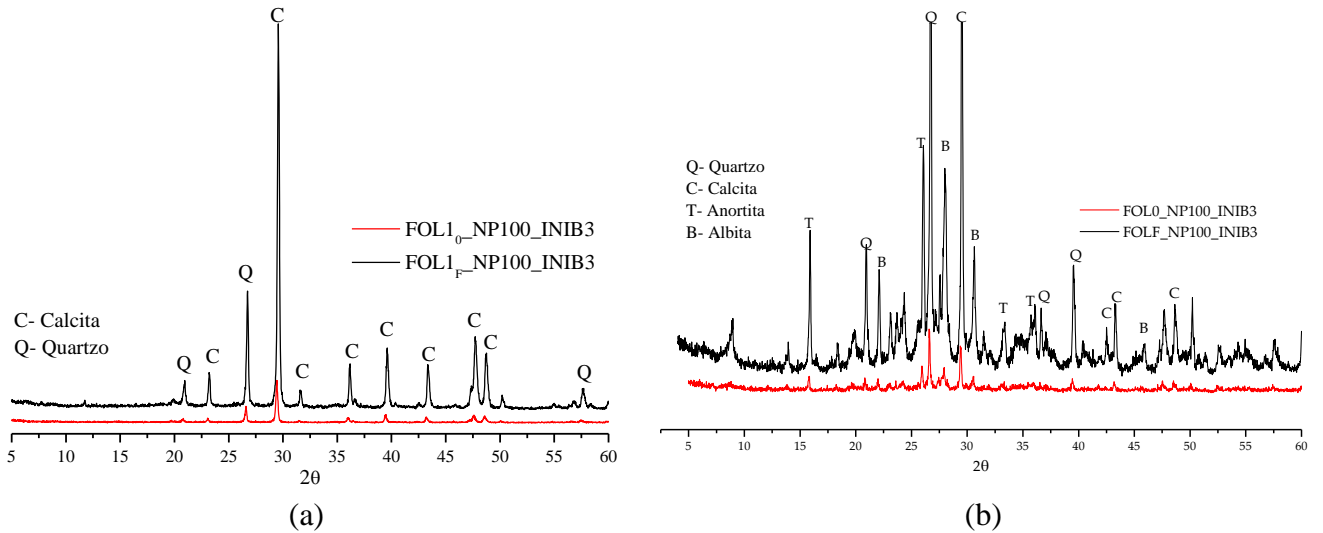
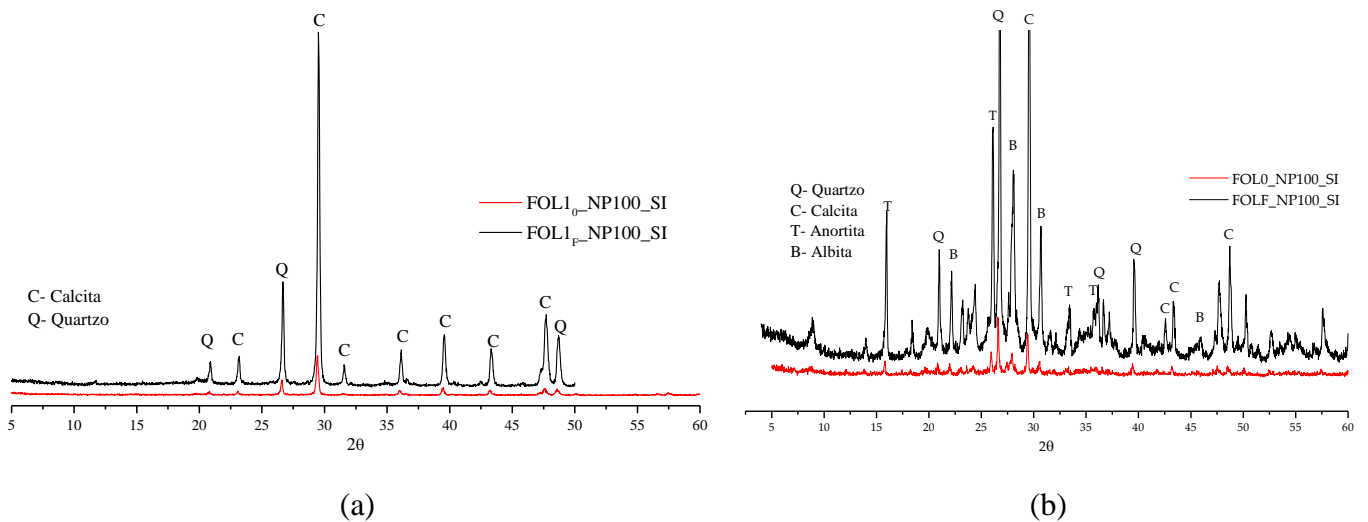
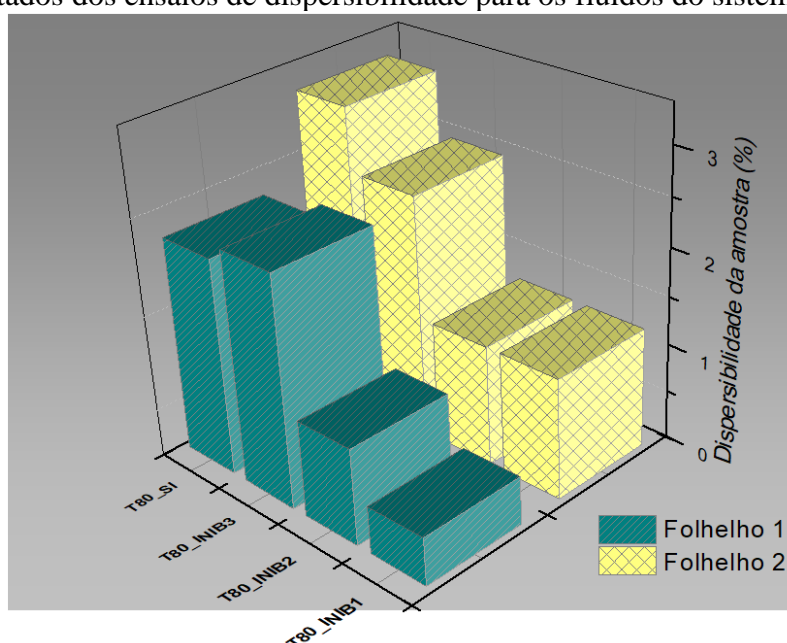


Figura 4.50 – Resultados de caracterização do DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido NP100_SI (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.



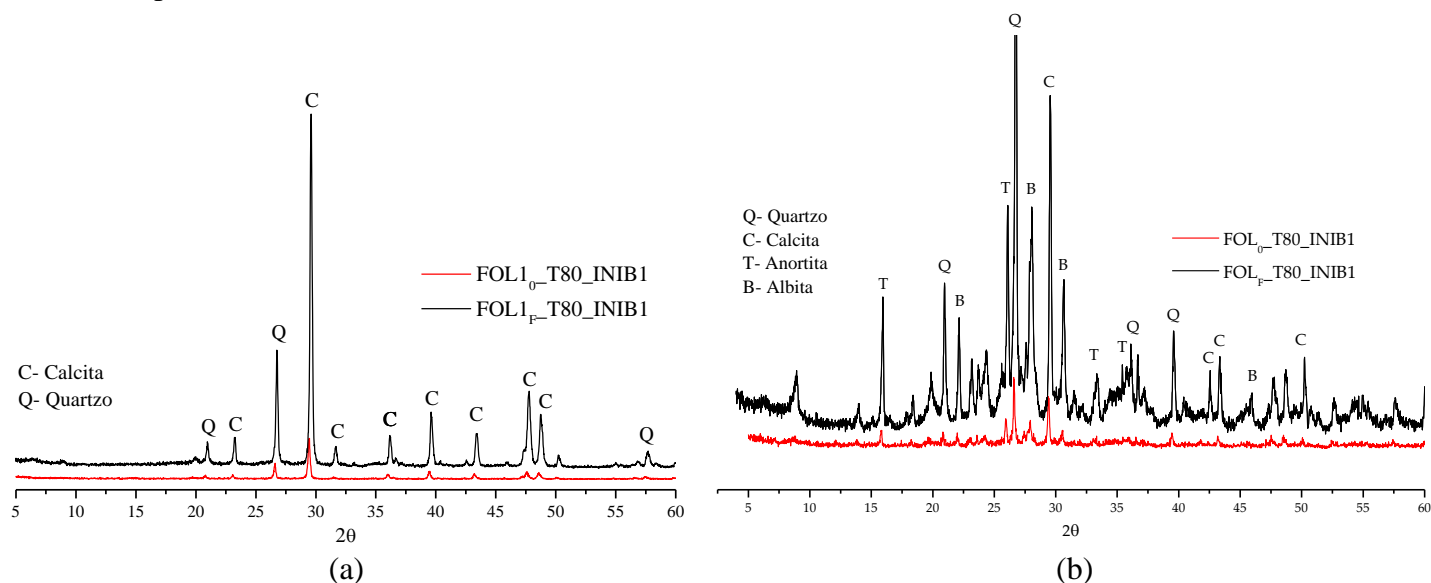
Os fluidos de perfuração formulados com o tensoativo não iônico Alkest Tween 80, sistema 2, apresentaram bons resultados de dispersibilidade, porém um pouco mais elevados quando comparados aos do sistema 1. Assim como o primeiro sistema, o fluido formulado com o inibidor INIB1 apresentou menor resultado, o que se é desejado como resposta para este teste. Com o folhelho 1, este fluido dispersou apenas 0,5% das partículas da amostra, e 1,25% do folhelho 2 (Figura 4.51). Os cátions trocáveis presentes na superfície das amostras de formação interagiram bem com o inibidor e, também, com a parte hidrofílica da molécula do tensoativo, ocorrendo uma baixa interação dos primeiros com a água livre do sistema.

Figura 4.51 – Resultados dos ensaios de dispersibilidade para os fluidos do sistema 2.



A Figura 4.52 a e b mostram as caracterizações por DRX das amostras de folhelho 1 e 2, a e b respectivamente, com o fluido T80_INIB1. Observa-se uma quase inexistente diferença no espaçamento basal, d , das amostras do antes, e depois do ensaio de dispersibilidade. As tabelas com os valores detalhados do espaçamento basal de cada amostra, calculadas usando a Lei de Bragg (Equação 4.1), antes e após o ensaio de dispersibilidade com os fluidos de perfuração do sistema 2, são apresentadas no Apêndice C-2.

Figura 4.52 – Resultados de caracterização do DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido T80_INIB1 (a) folhelho 1; (b) folhelho 2.



Os ensaios de dispersibilidade com o fluido de perfuração T80_INIB2 apresentaram valores semelhantes aos do fluido T80_INIB1. Para a amostra de folhelho 1, o fluido T80_INIB2 dispersou 1% das partículas, enquanto que para a amostra de folhelho 2, o resultado foi de 1,25%, semelhante ao observado no T80_INIB1. Isso pode sugerir que os dois inibidores utilizados apresentam mecanismos de inibição semelhantes. Quanto aos fluidos T80_INIB3 e T80_SI mostraram valores de dispersibilidade respectivamente de 2,4% e 2,25% para o folhelho 1, e 2,5% e 3,15% para o folhelho 2.

As Figuras 4.53 a e b, 4.54 a e b, e 4.55 a e b mostram os resultados de caracterização por DRX das amostras de folhelho utilizando os fluidos T80_INIB2, T80_INIB3 e T80_SI, respectivamente. Assim como nos resultados anteriores, observa-se pouca diferença entre o espaçamento basal inicial e final, o que indica que as amostras de folhelho se mantiveram íntegras, o que propicia uma melhor capacidade de limpeza do poço pelos fluidos de perfuração formulados.

Figura 4.53 – Resultados de caracterização por DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido T80_INIB2 (a) folheto 1; (b) folheto 2.

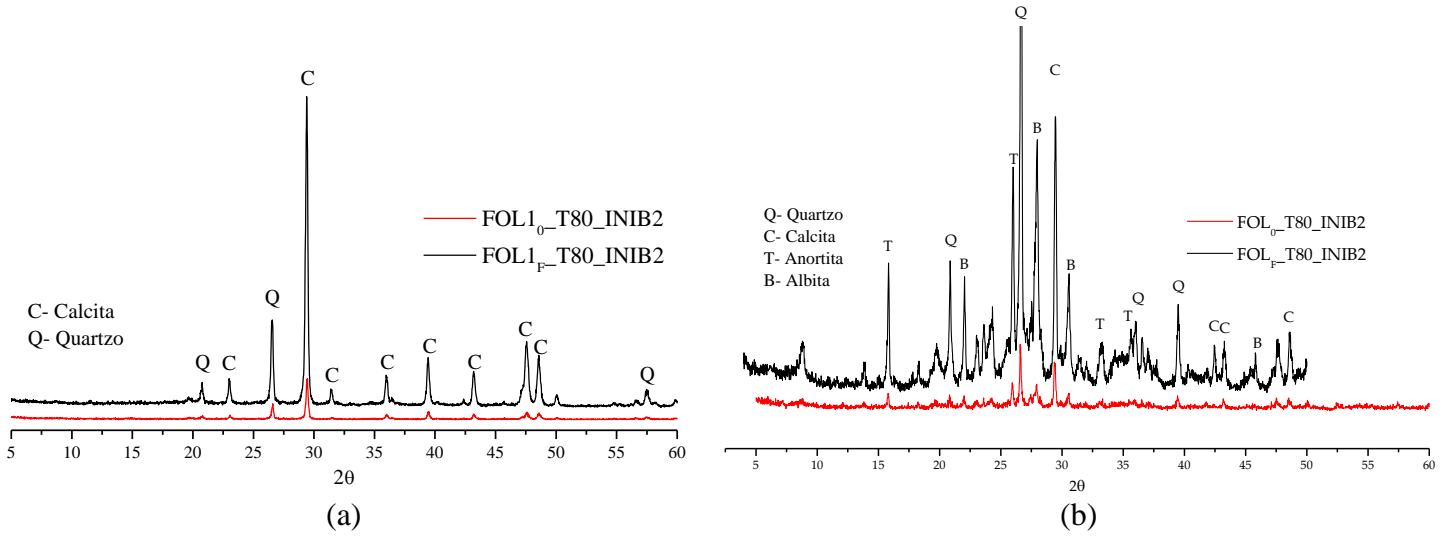


Figura 4.54 – Resultados de caracterização por DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido T80_INIB3 (a) folheto 1; (b) folheto 2.

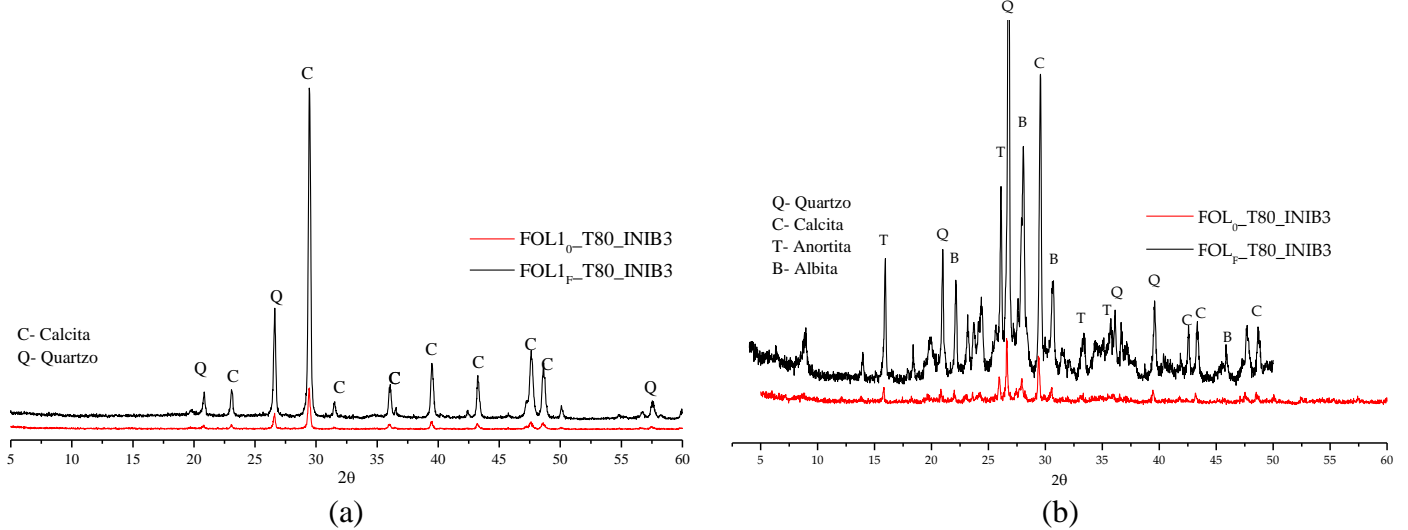
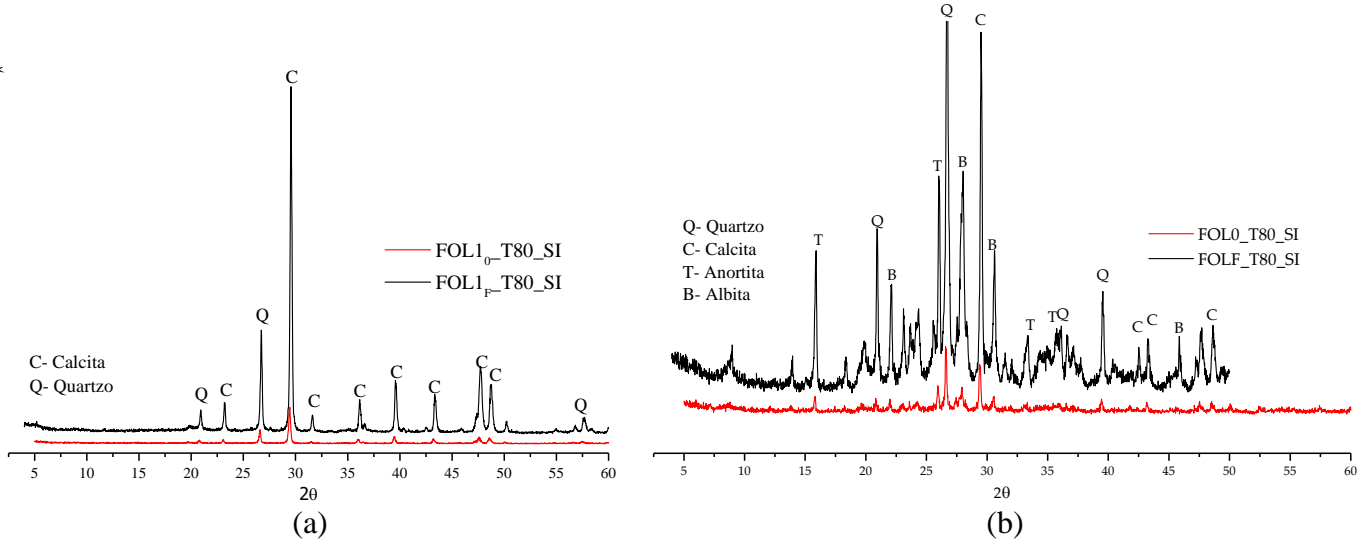


Figura 4.55 – Resultados de caracterização por DRX das amostras antes e após o ensaio de dispersibilidade com o fluido T80_SI (a) folheto 1; (b) folheto 2.



Para ambos os sistemas, destacando o fato de que mesmo sem a presença de inibidor de inchamento, os fluidos de perfuração base microemulsão apresentaram baixos valores de dispersibilidade. Os fluidos são capazes de manter a integridade dos cascalhos de folhelho, apresentando pouca interação de troca catiônica com os íons das superfícies das amostras. Quando comparados a resultados de fluidos de perfuração base água, os fluidos de perfuração base microemulsão conseguem manter a integridade das amostras de forma mais eficiente (AL-AWAD e SMART, 1996; LUCENA, 2011; AL-ARFAJ, AMANULLAH e MOHAMMED, 2018).

CONCLUSÕES

Neste estudo, dois tensoativos não iônicos foram usados em diferentes formulações de fluidos de perfuração base microemulsão associados a sais de potássio para investigar a inibição de inchamento em formações reativas. Duas amostras de folhelho foram caracterizadas quanto as composições químicas e mineralógicas, bem como ao seu comportamento térmico. O desempenho de inibição de folhelhos dos fluidos de perfuração base microemulsão foi investigado através do teste de inchamento linear e o teste de dispersibilidade. Os desempenhos reológico e de filtração dos fluidos de perfuração também foram investigados por meio de testes de prática recomendadas pela API. As seguintes observações e conclusões podem ser feitas.

- As amostras de folhelhos estudadas apresentaram uma considerável proporção de alumino-silicatos, em especial ao folhelho da Bacia do Rio do Peixe (folhelho 2), apresentando uma possível maior reatividade com o meio aquoso;
- Com base nos parâmetros e propriedade de reologia obtidos, todos os fluidos propostos apresentaram comportamento reológico seguindo o modelo de Herschel-Bulkley, com índice de comportamento de fluxo variando entre 0 e 1, assim como comportamento pseudoplástico, característico de fluidos de perfuração;
- O tensoativo Ultranex NP 100 propiciou um aumento nos resultados das propriedades reológicas dos fluidos de perfuração formulados com este tensoativo. A interação do tensoativo com a fase oleosa dos sistemas também maximizaram as respostas.
- Quanto aos fluidos de base microemulsão com o tensoativo Alkest Tween 80, estes apresentaram menores valores de reologia, mostrando uma redução de 44,9% em média para a viscosidade plástica, e 36,3% para a viscosidade aparente. Estes fluidos de perfuração apresentaram melhores características reológicas, no que diz respeito à capacidade de injeção no poço.
- Os fluidos de perfuração formulados com o tensoativo Alkest Tween 80 e sulfato de potássio apresentaram menores valores em média para as respostas volume de filtrado e espessura do reboco formado. Os baixos valores de espessura mostram que os fluidos podem ser utilizados em poços de petróleo não causando aprisionamento da coluna de perfuração, e baixos volumes de filtrado contribuem para uma melhor performance do fluido em carrear os cascalhos gerados, não aumentando, assim, a viscosidade efetiva dos fluidos de perfuração.
- Reduções de 5,35% e 2,05% do volume de filtrado são observadas para os fluidos de perfuração com o tensoativo Alkest Tween 80 quando comparados com os fluidos de

base microemulsão formulados com o tensoativo Ultranex NP100 e citrato de potássio, os quais apresentaram maiores valores.

- Todos os fluidos formulados mostram resultados de volume de filtrado dentro do que se é aceito em campo, possibilitando assim o uso em formações de alta ou baixa permeabilidade (condições de *overbalance* e *underbalance*).
- O planejamento fatorial 2^3 aplicado para a formulação dos fluidos de perfuração, e as análises dos modelos matemáticos obtidos, assim como das superfícies de resposta, mostraram-se efetivas com o objetivo inicial, auxiliando na verificação dos fatores e/ou efeitos que mais influenciaram nas respostas testadas. No entanto, para algumas respostas os modelos não se mostraram estatisticamente significativos, porém não descartando a viabilidade da utilização desses fluidos.
- A otimização com Algoritmos Genéticos auxiliou na validação dos sistemas, encontrando uma vasta série de resultados ótimos.
- Em relação à propriedade de inibição dos fluidos de perfuração base microemulsão, todos os sistemas analisados promoveram baixo inchamento linear e redução nos valores de dispersibilidade das amostras. O inibidor sulfato de potássio junto ao tensoativo Ultranex NP100 apresentou melhor resultado de inibição, e o inibidor citrato de potássio presente no sistema com o mesmo tensoativo, possibilitou maior integridade dos cascalhos de folhelhos, o que implica dizer que a viscosidade e peso dos fluidos não são alterados devido à degradação dos folhelhos.
- Os fluidos de perfuração base microemulsão, adicionados tanto com o citrato de potássio como com o sulfato de potássio, são soluções para os problemas causados por inchamento de folhelhos.

REFERÊNCIAS

- ABALTUSOV, N. V.; GARAEV, A. Z.; KLABUKOV, ANDREY V.; AVERKIN, A. V.; PAVLENOK, M. K.; SMOLIN, E. A. A successful experience in using short gauge pdc bits for drilling with point-the-bit rotary steerable systems under geological conditions of Verkhnechonskoye field. *In: SPE Russian Petroleum Technology Conference, virtual*, 2020. DOI: [10.2118/201871-MS](https://doi.org/10.2118/201871-MS).
- ABBASI, S.; RADI, M. Food grade microemulsion systems: Canola oil/lecithin: n-propanol/water. **Food Chemistry**, v.194, p.972–979, 2016. DOI: [10.1016/j.foodchem.2015.08.078](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.078).
- ABDOU, M. I.; AHMAED, H. E. Evaluation of low-solids mud rheological behavior during drilling shale formation and their effect on the pay zone productivity. **Pet Sci Technol**, v. 28:9, p. 934-945, 2010. DOI: 10.1080/10916460902937042.
- ACHARYA, D. P.; HARTLEY, P. G. Progress in microemulsion characterization. **Curr Opin Colloid Interface Sci**, v. 17, p. 274 – 280, 2012. DOI: doi.org/10.1016/j.cocis.2012.07.002.
- ADAMS, N. J. **Drilling Engineering: A Complete Well Planning Approach**. 1^a. ed. PennWell Publishing. 1985
- ADEBAYO, A. R.; BAGERI, B. S. A simple NMR methodology for evaluating filter cake properties and drilling fluid-induced formation damage. **J Petrol Explor Prod Technol**, v.10, p. 1643–1655, 2020. DOI: 10.1007/s13202-019-00786-3.
- AGARWAL, S.; PHUOC, T. X.; SOONG, Y.; MARTELLO, D.; GUPTA, R. K. Nanoparticle-stabilised invert emulsion drilling fluids for deep-hole drilling of oil and gas. **Can J Chem Eng**, v. 91, p. 1641 – 1649, 2013. DOI: [10.1002/cjce.21768](https://doi.org/10.1002/cjce.21768).
- AGGREY, W. N.; ASIEDU, N. Y.; ADENUTSI, C. D.; ANUMAH, P. A novel non-ionic surfactant extract derived from *Chromolaena odorata* as shale inhibitor in water-based drilling mud, **Heliyon**, v. 5 (5), e01697, 2019. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01697.
- AGHAMELU, O.; OKOGBUE, C. Characterization of some clays from Nigeria for their use in drilling mud. **Appl Clay Sci**, v. 116–117, p. 158– 166, 2015. DOI: 10.1016/j.clay.2015.08.025
- AGHDAM, S. K.; MOSLEMIZADEH, A.; MADANI, M.; GHASEMI, M.; SHAHBAZI, K.; MORAVEJI, M. K. Mechanistic assessment of Seidlitzia Rosmarinus-derived surfactant for restraining shale hydration: A comprehensive experimental investigation. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 147, p. 570-578, 2019. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.05.042.
- AHMAD, H. M.; KAMAL, M. S.; MURTAZA, M.; AL-HARTHI, M. A. Improving the drilling fluid properties using nanoparticles and water-soluble polymers. *In: SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition, Society of Petroleum Engineers*, 2017, Dammam, Arábia Saudita, p. 106–124. DOI: [10.2118/188140-MS](https://doi.org/10.2118/188140-MS)
- AHMAD, H. M.; KAMAL, M. S.; AL-HARTHI, M. A. High molecular weight copolymers

as rheology modifier and fluid loss additive for water-based drilling fluids. **J. Mol. Liq.**, v. 252, p. 133–143, 2018a. DOI: [10.1016/j.molliq.2017.12.135](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.135)

AHMAD, H. M.; KAMAL, M. S.; AL-HARTHI, M. A. Rheological and filtration properties of clay-polymer systems: Impact of polymer structure. **Appl. Clay Sci.**, v. 160, p. 226–237, 2018b. DOI: [10.1016/j.clay.2018.01.016](https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.016)

AHMAD, H. M.; KAMAL, M. S.; HUSSAIN, S. M. S.; AL-HARTHI, M. Synthesis of novel copolymer based on N-Vinylcaprolactam and acrylamide monomers for high temperature drilling applications. **AIP Conference Proceedings; Polymer Processing Society**, v. 2205. Izmir, Turquia, 2020. DOI: [10.1063/1.5142964](https://doi.org/10.1063/1.5142964)

AHMAD, H. M.; MURTAZA, M.; KAMAL, M. S.; HUSSAIN, S. M. S.; MAHMOUD, M. Cationic gemini surfactants containing biphenyl spacer as shale swelling inhibitor, **J. Mol. Liq.**, v. 325, 115164, 2021. DOI: [10.1016/j.molliq.2020.115164](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115164).

AHMED, U.; MEEHAN, D. N. **Unconventional Oil and Gas Resources Exploitation and Development**. 1^a. ed. CRC Press, Florida, EUA. 862 pp, 2016.

AHMED, H. M.; KAMAL, M. S.; AL-HARTHI, M. Polymeric and low molecular weight shale inhibitors: A review. **Fuel**, v. 251, p. 187-217, 2019. DOI: [10.1016/j.fuel.2019.04.038](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.038).

AIRD, P. **Deepwater Drilling: well planning, design, engineering, operations, and technology application**. 1^a.ed. Elsevier. 2019. DOI: [10.1016/C2016-0-00499-0](https://doi.org/10.1016/C2016-0-00499-0).

AKHTARMANESH, S.; SHAHRABI, M. J. A.; ATASHNEZHAD, A. Improvement of wellbore stability in shale using nanoparticles. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 112, p. 290-295, 2013. DOI: [10.1016/j.petrol.2013.11.017](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.11.017).

AL-BAZALI, T. M. **Experimental study of the membrane behavior of shale during interaction with water-based and oil-based muds**. Austin, Texas, EUA, 306 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Petróleo) – Faculty of Graduate School, The University of Texas, 2005.

AL-BAZALI, T. M.; AL-MUDHI, S.; CHENEVERT, M. E. An experimental investigation of the impact of diffusion osmosis and chemical osmosis on the stability of shales. **Pet Sci Technol.**, v. 29, p. 312-323, 2011. DOI: [10.1080/10916460903393989](https://doi.org/10.1080/10916460903393989).

ALCÁZAR-VARA, L. A.; CORTÉS-MONROY, I. Drilling Fluids for Deepwater Fields: An Overview. *In: Zoveidavianpoor, M. Recent Insights in Petroleum Science and Engineering*. 1^a. ed. InTech, 2018. DOI: [10.5772/intechopen.70093](https://doi.org/10.5772/intechopen.70093).

ALEXIADES, C.; JACKSON, M. Quantitative Determination of Vermiculite in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 29 (5), 1965. DOI: [10.2136/sssaj1965.03615995002900050016x](https://doi.org/10.2136/sssaj1965.03615995002900050016x).

ALLRED, R. B.; MCCALEB, S. B. Rx for Gumbo Shale Drilling. *In: SPE Drilling and Rock Mechanics Conference*, 1973, Austin, Texas. DOI: [10.2118/4233-MS](https://doi.org/10.2118/4233-MS).

AL-ARFAJ, K. M.; AMANULLAH, M. D.; MOHAMMED, A. An enhanced experimental method to assess the shale inhibition durability of inhibitive water-based drilling fluids. Paper

SPE189380. *In: SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition*, 2018, Abu Dhabi, UAE. DOI: [10.2118/189380-MS](https://doi.org/10.2118/189380-MS).

AL-AWAD, M. N. J.; SMART, B. G. D. Characterization of Shale-Drilling Fluid Interaction Mechanisms Related to Wellbore Instability. **J. King Saud Univ. Eng. Sci.**, v. 8 (2), p. 187-214, 1996. DOI: [10.1016/S1018-3639](https://doi.org/10.1016/S1018-3639).

AL-HAMEEDI, A.T., ALKINANI, H.H., DUNN-NORMAN, S., ALASHWAK, N.A., ALSHAMMARI, A.F., ALKHAMIS, M.M., MUTAR, R.A., ALAA, A. Evaluation of environmentally friendly drilling fluid additives in water-based drilling mud. *In: SPE Europec featured at 81st EAGE Conference and Exhibition*, 2019, Londres. DOI: [10.2118/195510-MS](https://doi.org/10.2118/195510-MS).

AL-ZAHRANI, S. A generalized rheological model for shear thinning fluids. **J. Pet. Sci. Eng.**, v.17, p. 211-215, 1997. DOI: [10.1016/S0920-4105\(96\)00072](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(96)00072).

AMANI, M.; AL-JUBOURI, M.; SHADRAVAN, A. Comparative study of using oil-based mud versus water-based mud in HPHT fields. **Adv Pet Explor Dev**, v. 4(5), p.18-27. 2012.

AMER, A.; DEARING, H.; JONES, R.; SERGIACOMO, M. Drilling through salt formations: a drilling fluids review. *In: SPE Deepwater Drilling and Completions Conference*, 2016, Galveston, Texas, EUA. DOI: [10.2118/180326-MS](https://doi.org/10.2118/180326-MS).

ANAWE, P. A. L.; FOLAYAN, A. Experimental investigation of fluid loss and cake thickness control ability of zirconium (IV) oxide (Z_RO₂) nanoparticles in water-based drilling mud. **International Journal of Engineering and Technology (UAE)**. v. 7 (2), p. 702-707, 2018. DOI: [10.14419/ijet.v7i2.10273](https://doi.org/10.14419/ijet.v7i2.10273).

ANDAGOYA CARRILLO, K. I.; AVELLÁN, F. J.; CAMACHO, G. ECD and downhole pressure monitoring while drilling at ecuador operations. *In: SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 2015, Ecuador. DOI: [10.2118/177062-MS](https://doi.org/10.2118/177062-MS).

ANDERSON, R. L.; RATCLIFFE, I.; GREENWELL, H. C.; WILLIAMS, P. A.; CLIFFE, S. P.; COVENEY, V. Clay swelling — A challenge in the oilfield. **Earth-Science Reviews**, v.98, p.201–216, 2010. DOI: [10.1016/j.earscirev.2009.11.003](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.11.003).

API, Petroleum and natural gas industries – Field testing of drilling fluids. Part 1: water-based fluids, 2005.

ARAMENDIZ, J.; IMQAM, A. Water-based drilling fluid formulation using silica and graphene nanoparticles for unconventional shale applications, **J. Pet. Sci. Eng.**, v.179, p.742-749, 2019. DOI: [10.1016/j.petrol.2019.04.085](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.085).

ARCHER, D., KIRKLIN, D. Enthalpies of solution of sodium chloride and potassium sulfate in water. thermodynamic properties of the potassium sulfate water system. **J. Chem. Eng. Data**. v. 47(1), p. 33-46, 2002. DOI: [10.1021/je010118a](https://doi.org/10.1021/je010118a).

ARINGHIERI, R. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils. **Clays Clay Miner**, v. 52 (6), p. 700–704, 2004. DOI: [10.1346/CCMN.2004.0520604](https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520604).

ARPORNONG, N.; SABATINI, D. A.; KHAODHIAR, S.; CHAROENSAENG, A. Life

cycle assessment of palm oil microemulsion-based biofuel. **Int J Life Cycle Assess**, v. 20, p. 913–926, 2015. DOI: [10.1007/s11367-015-0888-5](https://doi.org/10.1007/s11367-015-0888-5).

ARTHUR, K. G.; PEDEN, J. M. The evaluation of drilling fluid filter cake properties and their influence on fluid loss. **International Meeting on Petroleum Engineering**, China, 1988. DOI: [10.2118/17617-MS](https://doi.org/10.2118/17617-MS).

ASTON, M. S.; ELLIOTT, G. P. Water-based glycol drilling muds: shale inhibition mechanisms. *In: European Petroleum Conference*, 1994, Reino Unido. DOI: [10.2118/28818-MS](https://doi.org/10.2118/28818-MS).

BAI, X.; YANG, Y.; XIAO, D.; PU, X.; WANG, X. Synthesis, characterization, and performance evaluation of the AM/AMPS/DMDAAC/SSS quadripolymer as a fluid loss additive for water-based drilling fluid. **J. Appl. Polym. Sci**, v. 132 (14), 41762, 2014. DOI: [10.1002/app.41762](https://doi.org/10.1002/app.41762).

BAI, X.; WANG, H.; LUO, Y.; ZHENG, X.; ZHANG, X.; ZHOU, S.; PU, X. The structure and application of amine-terminated hyperbranched polymer shale inhibitor for water-based drilling fluid. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 134, 45466, 2017. DOI: [10.1002/app.45466](https://doi.org/10.1002/app.45466).

BAIG, A. M.; URBANCIC, T. I. Microseismic moment tensors: a path to understanding frac growth **Lead Edge**, v. 29 (3), pp. 320-324, 2010. DOI: [10.1190/1.3353729](https://doi.org/10.1190/1.3353729).

BAILEY, S. W. Review of cation ordering in micas. **Clays and Clay Miner.**, v. 32, p.81–92, 1984. DOI: [10.1346/CCMN.1984.0320201](https://doi.org/10.1346/CCMN.1984.0320201)

BAILEY, S. W. Structures of layer silicates. *In: Brindley, G. W.; Brown, G. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Londres: Mineralogical Society Monograph N^o. 5, 1980. pp. 1–123.

BAKER, R. C.; FLORENCE, A. T.; TADROS, T. F.; WOOD, R. M. Investigations into the Formation and Characterization of Microemulsions .1. Phase-Diagrams of the Ternary-System Water Sodium Alkyl Benzene Sulfonate Hexanol and the Quaternary System Water Xylene Sodium Alkyl Benzene Sulfonate Hexanol. **J Colloid Interface Sci**, v.100 (2), p.311-331. 1984. DOI: [10.1016/0021-9797\(84\)90438-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90438-7)

BALABAN, R. D. C.; VIDAL, E. L. F.; BORGES, M. R. Design of experiments to evaluate clay swelling inhibition by different combinations of organic compounds and inorganic salts for application in water base drilling fluids. **Appl. Clay Sci.** v. 105–106, p. 124–130 2015. DOI: [10.1016/j.clay.2014.12.029](https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.029).

BALHOFF, M. T.; LAKE, L. W.; BOMMER, P. M.; LEWIS, R. E.; WEBER, M. J.; CALDERIN, J. M. Rheological and yield stress measurements of non-Newtonian fluids using a Marsh Funnel, **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 77 (3-4), p. 393-402, 2011. DOI: [10.1016/j.petrol.2011.04.008](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.04.008).

BALLARD, T. J.; DAWE, R. A. Wettability alteration induced by oil-based drilling fluid. *In: SPE Formation Damage Control Symposium*, 1988, Bakersfield, California. DOI: [10.2118/17160-MS](https://doi.org/10.2118/17160-MS).

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R, E. **Como fazer experimentos:**

pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4^a. Ed. Bookman. 2010.

BEIRUTE, R. M. A Circulating and Shut-in Well-Temperature-Profile Simulator. **J Pet Technol**, v. 43, p. 1140–1146, 1991. DOI: [10.2118/17591-PA](https://doi.org/10.2118/17591-PA).

BELLARBY, J. **Well completion design. Developments in petroleum science.** Vol. 56. 1^a. ed. Elsevier, 2009.

BENNETT, K. E.; DAVIS, H. T.; MACOSKO, C. W.; SCRIVEN, L.E. Microemulsion Rheology: Newtonian and Non-Newtonian Regimes. *In: Annual Technical Conference and Exhibition*, 1981, San Antonio, Texas. DOI: [10.2118/10061-MS](https://doi.org/10.2118/10061-MS).

BENNION, D. B.; THOMAS, E. B.; BENNION, D. W.; BIETZ, R. E. Underbalanced Drilling And Formation Damage – Is It a Total Solution?. *In: Annual Technical Meeting*, 1994, Calgary, Alberta. DOI: [10.2118/94-17](https://doi.org/10.2118/94-17).

BENNION, D. B.; THOMAS, F. B.; BIETZ, R. F. Fluid design to minimize invasive damage in horizontal wells. **J. Can. Petrol. Technol.**, v. 35, 1996. DOI: 10.2118/96-09-02.

BERA, A.; KUMAR, T.; OJHA, K.; MANDAL, A. Screening of microemulsion properties for application in enhanced oil recovery. **Fuel**, v. 121, p.198–207, 2014. DOI: [10.1016/j.fuel.2013.12.051](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.051).

BERA, A.; MANDAL, A. Microemulsions: a novel approach to enhanced oil recovery: a review. **J. Pet. Explor. Prod. Technol.**, v. 5, p. 255-268, 2015. <https://doi.org/10.1007/s13202-014-0139-5>.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** Elsevier Science. 1^a. ed. Amsterdam, Holanda. 1248 pp. 2006.

BERNHARD, W.; MOTTAGHIAN, J.; GEBERT, A.; RAU, G.; VON DER HARDT, H.; POETS, C. Commercial versus Native Surfactants: Surface Activity, Molecular Components, and the Effect of Calcium. **Am. J. Respir. Crit. Care Med.**, v. 162, p. 1524-33, 2000. DOI: 10.1164/ajrccm.162.4.9908104.

BERRY, S. L.; BOLES, J. L.; BRANNON, H. D.; BEALL, B. B. Performance Evaluation of Ionic Liquids as a Clay Stabilizer and Shale Inhibitor. *In: SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, 2008, Lafayette, Louisiana, EUA. DOI: [10.2118/112540-MS](https://doi.org/10.2118/112540-MS).

BHARDWAJ, A.; HARTLAND, S. Applications of Surfactants in Petroleum Industry. **J. Dispers. Sci. Technol.**, v. 14 (1), p. 87-116, 1993. DOI: [10.1080/01932699308943389](https://doi.org/10.1080/01932699308943389).

BINGHAM, E. C. **Fluidity and Plasticity.** Graw-Hill Book Co., Inc., Nova Iorque, 1922.

BLOYS, B.; DAVIS, N.; SMOLEN, B.; BAILEY, L.; HOUWEN, O.; REID, P.; SHERWOOD, J.; FRASER, L.; HODDER, M. Designing and managing drilling fluid. **Schlumberger Oilfield Review**, v. 6, p. 33–43. 1994.

BOGGS JR, S. **Sedimentary structures. In: Principles of sedimentology and stratigraphy,** 3^a. ed. Prentice-Hall, Upper Saddle River (Nova Jersey), pp 88–130, 2001.

BOURGOYNE JR, A. T.; MILLHEIM, K. K.; CHENEVERT, M. E.; YOUNG JR, F. S. **Applied drilling engineering**. Richardson: Society of Petroleum Engineers; 1991.

BOL, G. M.; WONG, S. W.; DAVIDSON, C. J.; WOODLAND, D. C. Borehole Stability in Shales. **SPE Drill & Compl.**, v. 9, p. 87–94, 1994. DOI: [10.2118/24975-PA](https://doi.org/10.2118/24975-PA).

BOS, M. A.; VAN VLIET, T. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review. **Adv Colloid Interface Sci**, v. 91, p. 437–471, 2001. DOI: [10.1016/S0001-8686\(00\)00077-4](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00077-4).

BREGE, J.; EL SHERNEBY, W.; QUINTERO, L.; JONES, T.; HUGHES, B. Using microemulsion technology to remove oil-based mud in wellbore displacement and remediation application. *In: North Africa Technical Conference and exhibition*, SPE 150237, 2012, Cairo, Egito. DOI: [10.2118/150237-MS](https://doi.org/10.2118/150237-MS).

BRIDGES, S.; ROBINSON, L. **A practical handbook for drilling fluids processing**. 1^a. ed. Elsevier. 2020. DOI: [10.1016/C2019-0-00458-X](https://doi.org/10.1016/C2019-0-00458-X).

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification**. Mineralogical Society Monograph No. 5, Londres, 495 pp. 1980.

BROCHETTE, P. Emulsification, élaboration et étude des émulsions. **Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés**, v. 150, 2013.

BUI, B. T.; TUTUNCU, A. N. A Generalized Rheological Model for Drilling Fluids with Cubic Splines. **SPE Drill & Compl**, v. 31, p. 26-39, 2016. DOI: [10.2118/169527-PA](https://doi.org/10.2118/169527-PA).

BURDYN, R. F.; WIENER, L. D. Calcium Surfactant Drilling Fluids. *In: Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME*, 1956, Los Angeles, California. DOI: [10.2118/719-G](https://doi.org/10.2118/719-G).

BURGUERA, J. L. BURGUERA, M. Analytical applications of emulsions and microemulsions. **Talanta**, v. 15 (96), p. 11-20, 2012. DOI: [10.1016/j.talanta.2012.01.030](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.01.030).

BUSCALL, R.; WHITE, L. The consolidation of concentrated suspensions. Part 1-The theory of sedimentation. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.**, v. 83, p. 873 – 891, 1987. DOI: [10.1039/f19878300873](https://doi.org/10.1039/f19878300873).

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling fluids: state of the art. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 14, p. 221- 230, 1996. DOI: [10.1016/0920-4105\(95\)00051-8](https://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00051-8).

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

CAINENG, Z.; GUANGYA, Z.; SHIZHEN, T.; SUYUN, H.; XIAODI, L.; JIANZHONG, L.; DAZHONG, D.; RUKAI, Z.; XUANJUN, Y.; LIANHUA, H.; HUI, Q.; XIA, Z.; JINHUA, J.; XIAOHUI, G.; QIULIN, G.; LAN, W.; XINJING, L. Geological features, major discoveries and unconventional petroleum geology in the global petroleum exploration. **Petrol. Explor. Develop.**, v. 37(2), p. 129-145, 2010. DOI: [10.1016/S1876-3804\(10\)60021-3](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(10)60021-3).

CANSELIER, J.P.; POUX, M. Procédés d'émulsification: mécanismes de formation des

émulsions, **Techniques de l'Ingénieur J2**, v. 152, p. 1- 12, 2004.

CARLSON, T. Finding a suitable replacement for petroleum hydrocarbon in oil-muds. *In: AADC drilling fluid technology conference*, 1992, Houston, Texas.

CARRETTI, E.; GIORGI, R.; BERTI, D.; BAGLIONI, P. Oil-in-water nanocontainers as low environmental impact cleaning tools for works of art: two case studies. **Langmuir**, v. 23 (11), p. 6396-6403, 2007. DOI: [10.1021/la700487s](https://doi.org/10.1021/la700487s).

CARVALHO, R. T. R.; OLIVEIRA, P. F.; PALERMO, L. C. M.; FERREIRA, A. A. G.; MANSUR, C. R. E. Prospective acid microemulsions development for matrix acidizing petroleum reservoirs. **Fuel**; v. 238; p 75 – 85; 2019. DOI: [10.1016/j.fuel.2018.10.003](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.003).

CASSON, N. A Flow Equation for Pigment-Oil Suspensions of the Printing Ink Type. *In: Mill, C. C. Rheology of Disperse Systems*. Pergamon Press, Oxford, 84-104, 1959.

CHEN, G.; CHENEVERT, M. E.; SHARMA, M. M.; YU, M. A study of wellbore stability in shales including poroelastic, chemical, and thermal effects. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 38, p. 167-176, 2003. DOI: [10.1016/S0920-4105\(03\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(03)00030-5).

CHEN, B.; EVANS, J. R. G.; GREENWELL, H. C.; BOULET, P.; COVENEY, P. V.; BOWDEN, A. A.; WHITING, A. A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, p. 568–594. 2008. DOI: [10.1039/B702653F](https://doi.org/10.1039/B702653F).

CHENEVERT, M. E. Adsorptive pressures of argillaceous rocks. *In: The 11th U.S. Symposium on Rock Mechanics (USRMS)*, 1969, Berkeley, California, p. 16–19.

CHESSER, B. G., PERRICONE, A. C. A Physicochemical Approach to the Prevention of Balling of Gumbo Shales. *In: Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME*, 1973, Las Vegas, Nevada. DOI: [10.2118/4515-MS](https://doi.org/10.2118/4515-MS).

CHILINGARIAN, G. V.; VORABUTR, P. **Drilling and Drilling Fluids, Developments in Petroleum Science**, 11^a. ed. Elsevier Scientific Publishing Co., New York, 1981.

CHITOUR, C. E. **Physico- Chimie des surfaces: Les interfaces liquide-liquide, gaz-liquide**, v. 1. Edition OPU Algérie. 1979.

CHRISTENSON, H.; GRUEN, D.; HORN, R.; ISRAELACHVILI, J. Structuring in liquid alkanes between solid surfaces: Force measurements and mean-field theory. **J. Chem. Phys.**, v. 87, p. 1834-1841, 1987. DOI: 10.1063/1.453196.

CHRISTIAN, S.; SLAGLE, A.; FUJIO, K.; TUCKER, E.; SCAMEHORN, J. Directional Converter Arm Method for Surface and Interfacial Tension Measurements with a Top-Loading Balance. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 214, p. 224-230. 1999. DOI: 10.1006/jcis.1999.6197.

CIVAN, F. **Reservoir Formation Damage**. 2^a. ed. Gulf Professional Publishing. Oklahoma, EUA. 1042 pp. 2007.

CLARK, P. E. Drilling Mud Rheology and the API Recommended Measurements. *In: SPE Production Operations Symposium*, 1995, Oklahoma City, Oklahoma,. DOI:

[10.2118/29543-MS](https://doi.org/10.2118/29543-MS).

CLARK, R. K.; SCHEUERMAN, R. F.; RATH, H.; VAN LAAR, H.G. Polyacrylamide/Potassium-Chloride Mud for Drilling Water-Sensitive Shales. **J Pet Technol**, v. 28, p. 719–727, 1976. DOI: [10.2118/5514-PA](https://doi.org/10.2118/5514-PA).

COLLINS, E. R. **Flow of Fluids Through Porous Materials**, Penn Well Publishing Co., Tulsa, Oklahoma, 1961.

COOK, J.; GUO, Q.; WAY, P.; BAILEY, L.; FRIEDHEIM, J. The role of filtercake in wellbore strengthening. *In: IADC/SPE drilling conference and exhibition*, 2016, Fort Worth. DOI: [10.2118/178799-MS](https://doi.org/10.2118/178799-MS).

COUSSOT, P.; BERTRAND, F.; HERZHAFT, B. Rheological Behavior of Drilling Muds, Characterization Using Mri Visualization. **Oil & Gas Science and Technology**. v. 59, p. 23–29, 2004. DOI: 10.2516/ogst:2004003.

COTTRELL, T., PEIJ, J. Sorbitan Esters and Polysorbates. *In: Whitehurst, R.J. Emulsifiers in Food Technology 1^a. ed.* Londres.: Wiley-Blackwell Ltd., 2004. pp.162 – 185.

CRAFT, B.; HAWKINS, M.; TERRY, R. **Applied Petroleum Reservoir Engineering**. 3^a. ed. Prentice Hall. 2015.

CROSS, M. Rheology of Non-Newtonian Fluids: A New Flow Equation for Pseudoplastic Systems. **J. Colloid Sci.**, v. 20, p. 417–437, 1965. DOI: 10.1016/0095-8522(65)90022-X.

CUI, Y.; VAN DUIJNEVELDT, J. S. Adsorption of polyetheramines on montmorillonite at high pH. **Langmuir**, v. 26 (22), p. 17210–17217, 2010. DOI: [10.1021/la103278v](https://doi.org/10.1021/la103278v).

CURBELO, F. D. S.; GARNICA, A. I. C.; ARAUJO, E. A.; PAIVA, E. M.; CABRAL, A. G.; ARAUJO, E. A.; FREITAS, J. C. O. Vegetable oil-based preflush fluid in well cementing. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 170, p 392 – 399; 2018. DOI: [10.1016/j.petrol.2018.06.061](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.061).

CURBELO, F. D. S.; GARNICA, A. I. C.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J.; ARAÚJO, E. A.; PAIVA, E. M.; SILVA, R. R.; FREITAS, J. C. O. Microemulsified systems and their environmental advantages for the oil industry. *In: MADDELA, N. R.; GARCÍA, L. C.; CHAKARABORTY, S. Advances in the Domain of Environmental Biotechnology*, 1^a. Ed. Springer, 2021. DOI: 10.1007/978-981-15-8999-7.

DAHLEM, A. **Automatic adjustment of drilling fluid properties**, Stavanger, Noruega, 95 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Perfuração) – Faculty of Science and Technology. University of Stavanger, 2013.

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

DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T., Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.**, v. 32, p. 9-18, 2011.

DANTAS, A.; LEITE, R. S.; NASCIMENTO, R.; AMORIM, L. The influence of chemical additives in filtration control of inhibited drilling fluids. **Brazilian Journal of Petroleum and**

Gas, v. 8, p. 97-108, 2014. DOI: [10.5419/bjpg2014-0009](https://doi.org/10.5419/bjpg2014-0009).

DARVISHPOUR, A.; SEIFABAD, M. C.; WOOD, D. A.; GHORBANI, H. Wellbore stability analysis to determine the safe mud weight window for sandstone layers. **Pet. Explor. Dev.**, v. 46 (5), p. 1031-1038, 2019. DOI: [10.1016/S1876-3804\(19\)60260-0](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(19)60260-0).

DAS, S.; LEE, S. H.; CHOW, P. S.; MACBEATH, C. Microemulsion composed of combination of skin beneficial oils as vehicle: Development of resveratrol-loaded microemulsion based formulations for skin care applications. **Colloids Surf. B.**, v. 194, 111161, 2020. DOI: [10.1016/j.colsurfb.2020.111161](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111161).

DAVIES, S. N.; MEETEN, G. H.; WAY, P. W. **Water based drilling fluid additive and methods of using fluids containing additives**. United States Patent 5,652,200A, 1997.

DEBBIH, M.; GUERMOUCHE, M. H.; GUERMOUCHE, S. Microemulsion high performance liquid chromatography method for the determination of ibuprofen in the presence of preservatives and impurities in oral pediatric suspension. **Chemical papers**, v. 71, p. 1693 – 1703, 2017. DOI: [10.1007/s11696-017-0162-3](https://doi.org/10.1007/s11696-017-0162-3)

DENNEY, D. Improving Compatibility of Drilling Fluid, Completion Fluid, and Other Well-Treatment Fluids for Deepwater Wells. **J. Pet. Technol.**, v. 63 (11), p. 65-66, 2011. DOI: [10.2118/1111-0065-JPT](https://doi.org/10.2118/1111-0065-JPT).

DEVEREUX, S. Drilling fluid program. *In*: DEVEREUX, S. **Practical well planning and drilling manual**. p. 203-253. 1^a. ed. PennWell Corporation. 1998.

DEWERS, T.; HEATH, J.; SÁNCHEZ, M. **Shale: Subsurface Science and Engineering**. American Geophysical Union. 320pp, 2019.

DIAS, F. T. G.; SOUZA, R. R.; LUCAS, E. F. Influence of modified starches composition on their performance as fluid loss additives in invert-emulsion drilling fluids. **Fuel**, v. 140, p. 711–716, 2015. DOI: [10.1016/j.fuel.2014.09.074](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.074).

DONG, Z.; HOLDITCH, S.; MCVAY, D.; AYERS, W.; LEE, W.; MORALES, E. Probabilistic Assessment of World Recoverable Shale Gas Resources. *In*: **SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition**, 2014, Vienna, Austria. DOI: 10.2118/167768-MS.

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

DURAND, C.; ONAISI, A.; AUDIBERT, A.; FORSANS, T.; RUFFET, C. Influence of clays on borehole stability: A literature survey: Pt.1: Occurrence of drilling problems physico-chemical description of clays and of their interaction with fluids. **Rev. Inst. Franc. Pet.** V. 50 (2), p. 187–218. 1995. DOI: [10.2516/ogst:1995017](https://doi.org/10.2516/ogst:1995017).

DYNI, J. R. **Oil Shale: U.S. Geological Survey**: Washington, D.C., 2003.

EKWALL, P. Composition, properties and structures of liquid crystalline phases in systems

of amphiphilic compounds. *In*: Brown, G. H. **Advances in Liquid Crystals**. Nova Iorque: Elsevier, 1975, v. 1, pp. 1–142. DOI: [10.1016/B978-0-12-025001-1.50007-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-025001-1.50007-X).

ELKATATNY, S.; TARIQ, Z.; MAHMOUD, M. Real time prediction of drilling fluid rheological properties using artificial neural networks visible mathematical model (white box). **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 146, p. 1202-1210, 2016. DOI: [10.1016/j.petrol.2016.08.021](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.08.021).

ELKATATNY, S.; JAFARKHANLY, T.; AL-MAJED, A.; MAHMOUD, M. Formation Damage Avoidance by Reducing Invasion with Sodium Silicate-Modified Water-Based Drilling Fluid. **Energies**, v. 12, 1485, 2019. DOI: 10.3390/en12081485.

ELLIS, S.; LANHAM, A.; PANKHURST, K. A rotational viscometer for surface films. **J. Sci. Instrum.**, v. 32, p.70, 2002. DOI: 10.1088/0950-7671/32/2/311.

EUVERARD, M.; HURLEY, D. Surface Tension Measurement. **Analytical Chemistry**, v. 21 (10), p. 1177-1180, 1949. DOI: [10.1021/ac60034a008](https://doi.org/10.1021/ac60034a008).

EYRING, K. Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reactions. **J. Chem. Phys.**, v. 4, p. 283–291, 1936. DOI: [10.1063/1.1749836](https://doi.org/10.1063/1.1749836).

FAKOYA, M. F.; AHMED, R. M. A generalized model for apparent viscosity of oil-based muds. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 146, p. 777-785, 2018. DOI: [10.1016/j.petrol.2018.03.029](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.029).

FARROKHROUZ, M.; ASEF, M. **Shale Engineering: Mechanics and Mechanisms**. CRC Press, Florida, EUA, 301 pp., 2013.

FARROW, F. D.; LOWE, G. M. XXIII. —The flow of starch paste through capillary tubes. **Journal of The Textile Institute Transactions**, v. 14 (11), 1923. DOI: 10.1080/19447022308661264.

FENG, Y.; LI, X.; GRAY, K. Mudcake effects on wellbore stress and fracture initiation pressure and implications for wellbore strengthening. **Petroleum Science**. v. 15 (2), p. 319-334, 2018. DOI: [10.1007/s12182-018-0218-1](https://doi.org/10.1007/s12182-018-0218-1).

FERREIRA, G. F. D.; SOUZA, D. R. Q.; LIMA, R.; LOBATO, A. K. C. L.; SILVA, A. C. M.; SANTOS, L. C. L. Novel glycerin-based microemulsion formulation for enhanced oil recovery. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 167, p. 674 – 681, 2018. DOI: [10.1016/j.petrol.2018.04.048](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.048).

FINK, J. K. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field, Chemical and Fluids**. 2^a. ed. Elsevier. 854pp, 2012.

FJÆR, E.; HOLT, R. M.; HORSRUD, P.; RAAEN, A. M., RISNES, R. **Petroleum Related Rock Mechanics**, 2^a. ed., Elsevier, Hungria. 515 pp., 2008.

FJÆR, E.; HOLT, R. M.; NES, O-M.; SØNSTEBØ, E. F. Mud Chemistry Effects on Time-Delayed Borehole Stability Problems in Shales. *In*: **SPE/ISRM Rock Mechanics in Petroleum Engineering Conference**, p. 118-124, 2002. DOI: [10.2118/78163-MS](https://doi.org/10.2118/78163-MS).

FOLAYAN, J. A.; ANAWE, P. A. L.; ABIOYE, P. O.; ELEHINAFE, F. B. Selecting the most appropriate model for rheological characterization of synthetic based drilling mud. **Int. J. Appl. Eng. Res.**, v. 12 (18), p. 7614-7649, 2017. ISSN 0973-4562.

FRIBERG, S. E.; Bothorel, P. **Microemulsions: Structure and Dynamics**, CRC Press, 1^a. ed. ISBN 0849365988, 1988.

FRIEDHEIM, J. E.; CONN, H. L. Second Generation Synthetic Fluids in the North Sea: Are They Better?. *In: IADC/SPE Drilling Conference*, 1996, New Orleans, Louisiana. DOI: [10.2118/35061-MS](https://doi.org/10.2118/35061-MS).

GALINDO, K. A.; ZHA, W.; ZHOU, H.; DEVILLE, J. P. High temperature, high performance water-based drilling fluid for extreme high temperature wells. *In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 2015, The Woodlands, Texas, EUA. DOI: [10.2118/173773-MS](https://doi.org/10.2118/173773-MS).

GAMAL, H.; ELKATATNY, S.; BASFAR, S.; AL-MAJED, A. Effect of pH on rheological and filtration properties of water-based drilling fluid based on bentonite. **Sustainability**, v. 11 (23): 6714, 2019. DOI: [10.3390/su11236714](https://doi.org/10.3390/su11236714).

GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S.; MAGALHAES, R. R.; SOUSA, R. P. F. Efeitos de surfactantes na organofilização de argilas bentonítica para uso em fluidos de perfuração de base microemulsionada. **Holos**, v. 4, p. 89 – 105, 2018. DOI: [10.15628/holos.2018.7089](https://doi.org/10.15628/holos.2018.7089).

GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S.; QUEIROZ, I. X.; ARAÚJO, E. A.; SOUSA, R. P. F.; PAIVA, E. M.; BRAGA, G. S.; ARAÚJO, E. A. Development of microemulsions as a lubricant additive in drilling fluid. **Res., Soc. Dev.**, v. 9 (7), e212973703, 2020. DOI: [10.33448/rsd-v9i7.3703](https://doi.org/10.33448/rsd-v9i7.3703).

GAUTAM, S.; GURIA, C. An accurate determination of the shear rate for high-yield-stress drilling fluids using concentric cylinder Fann 35 viscometer data. **SPE J.**, v. 25, p. 2984–3001, 2020. DOI: [10.2118/201238-PA](https://doi.org/10.2118/201238-PA).

GATLIN, C. **Petroleum Engineering: Drilling and Well Completion**, 1^a. ed Prentice Hall, 1960.

GAVIGNET, A. A.; WICK, C. J. Computer processing improves hydraulics optimization with new methods. **SPE Drill Eng**, v. 2, p. 309–315, 1987. DOI: [10.2118/14774-PA](https://doi.org/10.2118/14774-PA).

GHASEMI, M.; MOSLEMIZADEH, A.; SHAHBAZIA, K.; MOHAMMADZADEH, O.; ZENDEHBOUDI, S.; JAFARI, S. Primary evaluation of a natural surfactant for inhibiting clay swelling. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 178, p. 878-891, 2019. DOI: [10.1016/j.petrol.2019.02.073](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.073).

GHOLAMI, R.; RAZA, A.; RABIEI, M.; FAKHARI, N.; BALASUBRAMANIAM, P.; RASOULI, V.; NAGARAJAN, R. An approach to improve wellbore stability in active shale formations using nanomaterials. **Petroleum**, v. 7 (1), p. 24-32, 2021. DOI: [10.1016/j.petlm.2020.01.001](https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.01.001).

GOLDBERG, D. **Genetic algorithms in search optimization and machine learning**. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1989.

GOVIER, G. W.; AZIZ, K. **The Flow of Complex Mixtures in Pipes**, 1^a. ed. Krieger Publishing Company, New York, 1972.

GRACIAA, A.; LACHAISE, J.; SAYOUS, J. G.; GRENIER, P.; YIV, S.; SCHECHTER, R. S.; WADE, W. H. The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentrations, **J. Colloid Interface Sci.**, v. 93 (2), p. 474-486, 1983. DOI: [10.1016/0021-9797\(83\)90431-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90431-9).

GRAVES, W. G.; COLLINS, R. E. A new rheological model for non-Newtonian fluids. *In: Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the SPE of AIME, 1978, SPE 7654, Houston, Texas.*

GRAY, G. R.; GILL, J. A. Stabilizing boreholes in Australian offshore drilling. **Petroleum Engineer International**, v. 46 (4), p 49-58, 1974.

GRIFFITH, J.; OSISANYA, S. O. Effect of drilling fluid filter cake thickness and permeability on cement slurry fluid loss. **J. Can. Pet. Technol.**, v. 38 (13), 1999. DOI: [10.2118/99-13-15](https://doi.org/10.2118/99-13-15).

GRIM, R. G.; GUVEN, N. **Bentonites—Geology, Mineralogy, Properties and Uses**. 1^a. ed. Elsevier, Amsterdam, 256pp. 1978.

GRIM, R. E. **Applied Clay Mineralogy**. McGraw-Hill, New York, 422pp. 1962.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**, 2^a. ed. McGraw-Hill, New York, 596pp. 1968.

GROMET, L. P.; HASKIN, L. A.; KOROTEV, R. L.; DYMEK, R. F. The North American shale composite: its compilation, major and trace element characteristics. **Geochim Cosmochim Acta**, v. 48 (12), p. 2469-2482, 1984. DOI: [10.1016/0016-7037\(84\)90298-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90298-9).

GROWCOCK, F. B.; HARVEY, T. Drilling Fluids. *In: ASME. Drilling Fluids Processing Handbook*, Gulf Professional Publishing, 2005. p.15-68.

GROWCOCK, F. B.; FREDERICK, T. P.; REECE, A. R.; GREEN, G. W.; RUFFIN, M. D. Novel lubricants for water-based drilling fluids. *In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 1999, Houston, Texas. DOI: [10.2118/50710-MS](https://doi.org/10.2118/50710-MS).

GUANCHENG, J.; YOURONG, Q.; YUXIU, A.; XIANBIN, H.; YANJUN, R. Polyethyleneimine as shale inhibitor in drilling fluid. **Applied Clay Science**, v. 127–128, p. 70-77, 2016. DOI: [10.1016/j.clay.2016.04.013](https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.013).

GUCUYENER, I. H. A rheological model for drilling fluids and cement slurries. *In: Middle East Oil Technical Conference and Exhibition*, 1983, Manama, Bahrain. DOI: [10.2118/11487-MS](https://doi.org/10.2118/11487-MS).

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. Definition of clay and clay minerals: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clay and Clay Minerals**, v. 43 (2), p. 255-256, 1995. DOI: [10.1180/claymin.1995.030.3.09](https://doi.org/10.1180/claymin.1995.030.3.09).

GUICHARD, B.; WOOD, B.; VONGPHOUTHONE, P. **Fluid loss reducer for high temperature and high-pressure water-based mud application**. Patent application USPC Class: 7,101,829 B2, EUA, 2007.

GÜNGÖR, N.; KARAOĞLAN, S. Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in

aqueous systems. **Materials Letters**, v. 48, p. 168-175, 2001. DOI:[10.1016/S0167-577X\(00\)00298-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00298-6).

GUO, B.; LIU, G. Mud Hydraulics Fundamentals. *In: Guo, B.; Liu, G. **Applied Drilling Circulation Systems***. 1^a. ed. Boston: Gulf Professional Publishing, 2011. pp. 19-59.

GUO, Q.; JI, L.; RAJABOV, V.; FRIEDHEIM, J.; PORTELLA, C.; WU, R. Shale gas drilling experience and lessons learned from Eagle Ford. *In: **SPE Americas Unconventional Resources Conference***, 2012, Pittsburgh, Pennsylvania, EUA. DOI: [10.2118/155542-MS](https://doi.org/10.2118/155542-MS).

GUPTA, I.; RAI, C. S.; SONDERGELD, C. H. Impact of surfactants on hydrocarbon mobility in shales. **SPE Res Eval & Eng.**, v. 23, p. 1105–1117, 2020. DOI: [10.2118/201110-PA](https://doi.org/10.2118/201110-PA).

HALE, A. H.; MODY, F. K. Mechanism for wellbore stabilization with lime-based muds. *In: **SPE/IADC Drilling Conference***, 1993Amsterdam. <https://doi.org/10.2118/25706-MS>.

HALE, A.; MODY, F.; SALISBURY, D. The influence of chemical potential on wellbore stability. **SPE Drilling & Completion**, v. 8, p. 207-216, 1993. DOI: 10.2118/23885-PA.

HANCOCK N. J.; TAYLOR A. M. Clay mineral diagenesis and oil migration in the Middle Jurassic Brent Sand Formation. **J. Geol. Soc.**, v. 135, p. 69-72, 1978. DOI: [10.1144/gsjgs.135.1.0069](https://doi.org/10.1144/gsjgs.135.1.0069).

HAWKES, C. D.; MCLELLAN, P. J.; MAURER, B.; RUAN, C. Wellbore instability in shales: a review of fundamental principles, physico-chemical mechanisms in mud-shale interaction and gri-funded research. part 1. **Gas Research Institute**, 2000.

HAZRA, B.; WOOD, D. A.; MANI, D.; SINGH, P. K.; SINGH, A. K. **Evaluation of Shale Source Rocks and Reservoirs**, Suíça, 151 pp. 2019. DOI:[10.1007/978-3-030-13042-8](https://doi.org/10.1007/978-3-030-13042-8).

HAZRA, B.; VARMA, A. K.; BANDOPADHYAY, A. K.; CHAKRAVARTY, S., BURAGOHAJIN, J.; SAMAD, S. K.; PRASAD, A. K. FTIR, XRF, XRD and SEM characteristics of Permian shales, India. **J. Nat. Gas Sci. Eng.**, v. 32, p. 239-255, 2016. DOI: [10.1016/j.jngse.2016.03.098](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.03.098).

HELLER, D. P.; BICERANO, J.; PRIEST, J. E. **Drilling fluid additive and base fluid compositions of matter containing B100 biodiesels; and applications of such compositions of matter in well drilling, completion, and workover operations**. U.S. Patent No. 2007/0287636 A1. 2007.

HEMPHILL, T.; CAMPOS, W.; PILEHVARI, A. Yield-power law model more accurately predicts mud rheology. **Oil and Gas Journal**; v. 91:34, 1993. ISSN 0030-1388.

HERNANDEZ, H. W.; EHLERT, W.; TRABELSI, S. Removal of crude oil residue from solid surfaces using microemulsions. **Fuel**, v. 23, p. 398-404, 2019. DOI: [10.1016/j.fuel.2018.10.035](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.035).

HERSCHEL, W. H.; BULKLEY, R. Measurement of Consistency as Applied to Rubber-Benzene Solutions. **Ind. Eng. Chem.** V. 26, p. 621, 1924. DOI: [10.1021/ie50177a019](https://doi.org/10.1021/ie50177a019).

- HORSRUD, P.; BOSTROM, B.; SONSTEBO, E. F.; HOLT, R. M. Interaction between shale and water-based drilling fluids: laboratory exposure tests give new insight into mechanisms and field consequences of KCl contents. *In: SPE annual technical conference and exhibition*, 1998, Paper Number: SPE-48986-MS, Nova Orleans, Louisiana. DOI: [10.2118/48986-MS](https://doi.org/10.2118/48986-MS).
- HOSSAIN, M. E.; ISLAM, M. R. **Drilling engineering: problems and solutions**. 1^a. ed. Wiley. 2018.
- HOUSAINDOKHT, M. R.; POUR, A. N. Study the effect of HLB of surfactant on particle size distribution of hematite nanoparticles prepared via the reverse microemulsion, **Solid State Sciences**, v. 14 (5), p. 622-625, 2012. DOI: [10.1016/j.solidstatesciences.2012.01.016](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.01.016).
- HUANG, H. Y.; LAI, Y. C.; CHIU, C. W.; YEH, J. M. Comparing micellar electrokinetic chromatography and microemulsion electrokinetic chromatography for the analysis of preservatives in pharmaceutical and cosmetic products. **Journal of Chromatography A**; v. 993, p. 153–164, 2003. DOI: [10.1016/S0021-9673\(03\)00395-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00395-9).
- HUANG, S. L.; AUGHENBAUGH, N. B.; ROCKAWAY, J. D. Characterization of swelling potential of shale strata. *In: The 27th U.S. Symposium on Rock Mechanics (USRMS)*, 1986, Tuscaloosa, Alabama. Paper Number: ARMA-86-0069.
- HUANG, W.; LI, X.; QIU, Z.; JIA, J.; WANG, Y.; LI, X. Inhibiting the surface hydration of shale formation using preferred surfactant compound of polyamine and twelve alkyl two hydroxyethyl amine oxide for drilling. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 159, p. 791–798, 2017. DOI: [10.1016/j.petrol.2017.10.006](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.006).
- ISÇI, S.; GÜNGÖR, N.; ALEMDAR, A.; ECE, Ö. I. Influence of clay surface modification on morphology and rheology of polyethylene glycol/montmorillonite nanocomposites. **J. Compos. Mater.**, v. 41, p. 1521–1533, 2007. DOI: [10.1177/0021998306068089](https://doi.org/10.1177/0021998306068089).
- ISRAELACHVILI, J.; WENNERSTROEM, H. Entropic forces between amphiphilic surfaces in liquids. **J. Phys. Chem.**, v. 96 (2), p. 520-531, 1992. DOI: [10.1021/j100181a007](https://doi.org/10.1021/j100181a007).
- JANJUA, I.; FAIZAL, S. A.; DABYAH, A. A. ECD Management in a Middle East well with the aid of formation pressure while drilling. *In: SPE Saudi Arabia section Young Professionals Technical Symposium*, 2011, Dhahran, Arabia Saudita. DOI: [10.2118/155414-MS](https://doi.org/10.2118/155414-MS).
- JENA, S. K.; DASH, N.; RATH, S. S. Effective utilization of lime mud for the recovery of potash from mica scraps, **J. Clean. Prod.**, v. 231, p. 64-76, 2019. DOI: [10.1016/j.jclepro.2019.05.231](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.231).
- JHA, P. K.; MAHTO, V.; SAXENA, V. K. Effects of carboxymethyl cellulose and tragacanth gum on the properties of emulsion-based drilling fluids. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 93, p. 1577 – 1587, 2015. DOI: [10.1002/cjce.22259](https://doi.org/10.1002/cjce.22259).
- JI, L., GUO, Q., FRIEDHEIM, J., ZHANG, R., CHENEVERT, M., SHARMA, M. Laboratory evaluation and analysis of physical shale inhibition of an innovative water-based drilling fluid with nanoparticles for drilling unconventional shales. *In: SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 2012, Perth, Australia. Paper Number: SPE-158895-

MS. DOI: [10.2118/158895-MS](https://doi.org/10.2118/158895-MS).

KANIA, D.; YUNUS, R.; OMAR, R.; RASHID, A. S.; MOHAMED JAN, B. A review of biolubricants in drilling fluids: Recent research, performance, and applications. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 135, p. 177-184, 2015. DOI: 10.1016/j.petrol.2015.09.021.

KANIA, D.; YUNUS, R.; OMAR, R.; RASHID, S. A.; JAN, B. M.; AULIA, A. Adsorption of non-ionic surfactants on organoclays in drilling fluid investigated by molecular descriptors and Monte Carlo random walk simulations. **Appl. Surf. Sci.**, v. 538, 148154, 2021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148154.

KARABORNI, S.; SMIT, B.; HEIDUG, W. K.; URAI, J. L.; VAN OORT, E. The swelling of clays: molecular simulations of the hydration of montmorillonite, **Science**, v. 271 (5252), p. 1102-1104, 1996. DOI: 10.1126/science.271.5252.1102.

KARPIŃSKI, B.; SZKODO, M. Clay minerals – mineralogy and phenomenon of clay swelling in oil & gas industry. **Advances in Materials Science**. v. 15 (1), p. 37-55, 2015. DOI: 10.1515/adms-2015-0006.

KARSA, D.; HOUSTON, J. What are Surfactants?. *In*: Farn, R. J. **Chemistry and Technology of Surfactants**. 1^a. ed. Blackwell Publishing. 2007. pp.1 – 23. DOI: 10.1002/9780470988596.ch1.

KAUFHOLD, S.; DOHRMANN, R.; KLINKENBERG, M. Water-uptake capacity of bentonites. **Clays and Clay Minerals**, v.58(1), p. 37-43, 2010. DOI: [10.1346/CCMN.2010.0580103](https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580103).

KHODJA, M. **Les fluide de forage: étude des performances et considérations environnementales**. Toulouse, França. 289 p. Tese (Doutorado em Ciências de processos) – Instituto Nacional Politécnico de Toulouse, Toulouse, 2008.

KHODJA, M.; CANSELIER, J.; BERGAYA, F.; FOURAR, K.; KHODJA, M.; COHAUT, N.; BENMOUNAH, A. Shale problems and water-based drilling fluid optimization in the Hassi Messaoud Algerian oil field. **Appl. Clay Sci.**, v. 49, p. 383-393, 2010. DOI: 10.1016/j.clay.2010.06.008.

KHODJA, M.; KHODJA-SABER, M.; CANSELIER, J.; COHAUT, N.; BERGAYA, F. (2010). **Drilling fluid technology: performances and environmental considerations**. *In*: FUERSTNER, I. **Products and services: from R&D to final solutions**. 1^a. ed. Inechopen. 2010. p. 227-256. DOI: 10.5772/10393.

KLAUS, A. **Solubility of triglycerides in water using an extended surfactant**. Regensburg, AL. 205 p. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) – Natural Science Faculty IV. University of Regensburg, 2011.

KNAUS, E.; KILLEN, J.; BIGLARBIGI, K.; CRAWFORD, P. An Overview of Oil Shale Resources. *In*: OGUNSOLA, O. I.; HARTSTEIN, A. M.; OGUNSOLA, O. **Oil shale: a solution to the liquid fuel dilemma**. ACS Symposium Series, v. 1032, 2010. p. 3-20. DOI: 10.1021/bk-2010-1032.ch001.

KNOX, D.; JIANG, P. Drilling Further with Water-Based Fluids – Selecting the Right

Lubricant. *In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 2005, The Woodlands, Texas. DOI: [10.2118/92002-MS](https://doi.org/10.2118/92002-MS).

KOTEESWARAN, S.; HABIBPOUR, M.; PUCKETTE, J.; PASHIN, J. C.; CLARK, P. E. Characterization of shale-fluid interaction through a series of immersion tests and rheological studies. *J Petrol Explor Prod Technol*, v. 8, p. 1273–1286, 2018. DOI: [10.1007/s13202-018-0444-5](https://doi.org/10.1007/s13202-018-0444-5).

KRONBERG, B.; HOLMBERG, K.; LINDMAN, B. Surface active polymers. *In: Surface chemistry of surfactants and polymers*. 1^a. ed. John Wiley & Sons, 2014. p. 197-209. DOI: [10.1002/9781118695968.ch10](https://doi.org/10.1002/9781118695968.ch10).

KUBENA JR, E.; WHITEBAY, L. E.; WINGRAVE, J. A. **Method for stabilizing boreholes**. US patent 5,211,250. 1993.

LAHALIH, S.; DAIRANIEH, I. S. Development of novel polymeric drilling mud dispersants. *European Polymer Journal*, v. 25(2), p. 187–192, 1989. DOI: [10.1016/0014-3057\(89\)90073-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(89)90073-6).

LAL, M. Shale Stability: Drilling Fluid Interaction and Shale Strength. *In: SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 1999, Jakarta, Indonesia. DOI: [10.2118/54356-MS](https://doi.org/10.2118/54356-MS).

LANGASCO, R.; TANRIVERDI, S. T.; ÖZER, Ö.; ROLDO, M.; COSSU, M.; RASSU, G.; GIUNCHEDI, P.; GAVINI, E. Prolonged skin retention of clobetasol propionate by bio-based microemulsions: a potential tool for scalp psoriasis treatment. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, v. 44:3, p. 398-406, 2018. DOI: [10.1080/03639045.2017.1395458](https://doi.org/10.1080/03639045.2017.1395458).

LANGEVIN, D. **Emulsions, Microemulsions and Foams**. 1^a. ed. Springer, 2020. DOI: [10.1007/978-3-030-55681-5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-55681-5).

LAPASIN, R.; GRASSI, M.; COCEANI, N. Effects of polymer addition on the rheology of o/w microemulsions. *Rheologica Acta*, v. 40, p. 185-192, 2001. DOI: [10.1007/s003970000151](https://doi.org/10.1007/s003970000151).

LARRAÑAGA, M. D.; LEWIS, R. J.; LEWIS, R. A. **Hawley's Condensed Chemical Dictionary**. 16^a. ed. John Wiley & Sons. 2016.

LAUZON, R. V.; REID, K. I. G. New rheological model offers field alternative. *Oil Gas J.* v. 77, p. 51-57, 1979.

LEAL, G. L. R.; CURBELO, F. D. S.; GARNICA, A. I. C.; SILVA, R. R.; TERTULIANO, T. M.; FREITAS, J. C. O.; MEDEIROS, E. Study of the compatibility of a drilling fluid formulated in a microemulsioned system with cement slurry. *International Journal of Research -Granthaalayah*, v. 8, p. 1 – 9, 2020. DOI: [10.5281/zenodo.3732921](https://doi.org/10.5281/zenodo.3732921).

LEE, K. S.; KIM, T. H. **Transport in Shale Reservoirs**. 1^a. ed. Gulf Professional Publishing 150 pp. 2019.

LEITE, R. S.; DANTAS, A. P. T.; AMORIM, L. V. Influence of clay swelling inhibitor in filtration properties of water-based drilling fluids. *Materials Science Forum*, v. 869, p.

1018–1022, 2016. DOI: [10.4028/www.scientific.net/msf.869.1018](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.869.1018).

LENHARD, L. G.; ANDERSEN, S. M.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Energy-environmental implications of shale gas exploration in Paraná hydrological basin, Brazil, renewable and sustainable **Energy Reviews**, v. 90, p. 56-69, 2018. DOI: [10.1016/j.rser.2018.03.042](https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.042).

LENTZ, N.; CARR, R.; YARBROUGH, L.; NESET, K.; LUCERO, B.; KIRST, T. On-site XRF analysis of drill cuttings in the Williston basin. *In: SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference*, 2014, Denver, Colorado, pp. 1284-1290. DOI: [10.15530/URTEC-2014-1934308](https://doi.org/10.15530/URTEC-2014-1934308).

LINTOTT, D.; ROBBINS, J.; NEUMANN, A. Environmental impact of potassium sulphate-based drilling mud systems: development of criteria for waste disposal in terrestrial ecosystems. *In: AADE 2003 National Technology Conference “Practical Solutions for Drilling Challenges*, 2003, Houston, Texas. AADE-03-NTCE-13.

LIU, J.; DAI, Z.; LI, C.; LV, K.; HUANG, X.; SUN, J.; WEI, B. Inhibition of the hydration expansion of Sichuan gas shale by adsorption of compounded surfactants. **Energy & Fuels**, v. 33, p. 6020-6026, 2019. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.9b00637](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00637).

LIU, Q.; ZHANG, S.; FAN Z.; WANG, J.; LOU, Y. The performance evaluation of potassium drilling fluid system. **Appl. Mech. Mater.**, v. 423-426, p. 635-639, 2013. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMM.423-426.635](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.423-426.635).

LUCENA, D. V. **Fluidos inibidos para a perfuração de folhelhos**. Campina Grande, PB. 165 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, 2014.

LYON, W. C.; GUO, B.; GRAHAM, R. L.; HAWLEY, G. D. **Air and gas drilling manual: applications for oil and gas recovery wells and geothermal fluids recovery wells**. 3^a. ed. Elsevier. 2009.

LYU, Q.; PATHEGAMA, R.; LONG, X.; KANG, Y.; HUANG, M. A review of shale swelling by water adsorption. **J. Nat. Gas Sci. Eng.**, v. 27 (3), p. 1421-1431, 2015. DOI: [10.1016/j.jngse.2015.10.004](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.10.004).

MA, J.; XU, J.; PANG, S.; ZHOU, W.; XIA, B.; YUXIU, A. Novel environmentally friendly lubricants for drilling fluids applied in shale formation. **Energy & Fuels**, v. 35 (9), p. 8153-8162, 2021. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.1c00495](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00495).

MA, Q; ZHONG, Q. Incorporation of soybean oil improves the dilutability of essential oil microemulsions. **Food Research International**, v. 71, p. 118 – 125, 2015. DOI: [10.1016/j.foodres.2015.02.026](https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.02.026).

MADSEN, F. T.; MULLER-VONMOOS, M. The swelling behaviour of clays. **Appl. Clay Sci.**, v. 4 (2), p. 143–156, 1989. DOI: [10.1016/0169-1317\(89\)90005-7](https://doi.org/10.1016/0169-1317(89)90005-7).

MAN, K. F.; TANG, K. S.; KWONG, S. Genetic algorithms: concepts and applications. **IEEE Trans Ind Electron**, v. 43 (5), p. 519–534, 1996. DOI: [10.1109/41.538609](https://doi.org/10.1109/41.538609).

MAGCOBAR OPERATIONS. **Drilling Fluid Engineering Manual**, 6^a. ed. Houston: Dresser Industries Magcobar Operations, Oilfield Products Division, 1972.

MAHMOUD, S. A.; DARDIR, M. M. Synthesis and evaluation of a new cationic surfactant for oil-well drilling fluid. **J. Surfact. Deterg.**, v. 14, p. 123–130, 2011. DOI: [10.1007/s11743-010-1214-7](https://doi.org/10.1007/s11743-010-1214-7).

MCDONALD, M. J. A novel potassium silicate for use in drilling fluids targeting unconventional hydrocarbons. *In: Soc. Pet. Eng. – SPE Can. Unconv. Resour. Conf. 2012*, 2012, Calgary, Alberta, Canada. p. 290–298. DOI: [10.2118/162180-ms](https://doi.org/10.2118/162180-ms).

MCDONALD, M. J. **Use of high ratio aqueous alkali silicates in drilling fluid**. United States patent 9,212,304 B2, 2015.

MCDANIEL, K. W., LUMMUS, J. L. Application of Optimized Drilling Techniques. *In: Annual Meeting Papers, Division of Production*, 1971, Los Angeles, California.

MEHLICH, A. Determination of cation- and anion-exchange properties of soils, **Soil Sci.** v. 66, p. 429-445, 1948. DOI: [10.1097/00010694-194812000-00004](https://doi.org/10.1097/00010694-194812000-00004).

MELBOUCI, M.; SAU, A. C. **Water-based drilling fluids**. US Patent 7 384 892. Depositante: Hercules Incorporated (Wilmington, DE), 2008.

MENDONÇA, C. R. B.; BORGES, C. D.; KRINGEL, A. L.; SILVEIRA, R. P.; SILVA, P. A.; SCHULZ, G. A. S. Application of microemulsions as coating in fresh cut strawberries. **J. Food Sci. Technol.**, v. 57, p. 2764 – 2770, 2020. DOI: [10.1007/s13197-020-04515-1](https://doi.org/10.1007/s13197-020-04515-1).

MICHALEWICZ, Z. **Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs**. 3^a. ed. Springer - Verlag, Nova Iorque, 387. 1996.

MIRCHI, V.; SARAJI, S.; GOUAL, L.; PIRI, M. Dynamic interfacial tension and wettability of shale in the presence of surfactants at reservoir conditions. **Fuel**, v. 148, p. 127-138, 2015. DOI: [10.1016/j.fuel.2015.01.077](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.077).

MIRIANA-PÉREZ, M.; JARRY, P.; PÉREZ-SANCHEZ, M.; RAMIREZ-GOUVEIA, M.; SALAGER, J. L. Surfactant–oil–water systems near the affinity inversion—Part V: Properties of emulsions. **J. Dispers. Sci. Technol.**, v. 7, p. 331-343, 1986. DOI: [10.1080/01932698608943464](https://doi.org/10.1080/01932698608943464).

MITSOU, E.; KALOGIANNI, E. P.; GEORGIU, D.; STAMATIS, H.; XENAKIS, A.; ZOUMPANIOTI, M. Formulation and structural study of a biocompatible water-in-oil microemulsion as an appropriate enzyme carrier: The model case of Horseradish peroxidase. **Langmuir**, v. 35, p. 150 – 160; 2019. DOI: [10.1021/acs.langmuir.8b03124](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03124).

MOGHIMIPOUR, E.; SALIMI, A.; LEIS, F. Preparation and evaluation of Tretinoin microemulsion based on pseudo-ternary phase diagram. **Advanced Pharmaceutical Bulletin**, v. 2, p. 141 – 147, 2012. DOI: [10.5681/apb.2012.022](https://doi.org/10.5681/apb.2012.022).

MOHAN, K. K.; FOGLER, H. S. Colloidally induced smectic fines migration: existence of microquakes. **AIChE Journal**, v. 43(3), p. 565–576, 1997. DOI: [10.1002/aic.690430302](https://doi.org/10.1002/aic.690430302).

MONDSHINE, T. C. A new potassium based mud system. Paper No. SPE 4516, *In: 48th Annual Fall Meeting of SPE of AIME*, 1973, Las Vegas, EUA. DOI: [10.2118/4516-MS](https://doi.org/10.2118/4516-MS).

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. Jr. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**, 2^a. ed. Oxford University Press, Oxford, 1997.

MORAD, S.; ESHETE, M. Petrology, chemistry and diagenesis of calcite concretions in Silurian shales from central Sweden. **Sedimentary Geology**, v. 66, p. 113-134, 1990. DOI: [10.1016/0037-0738\(90\)90010-Q](https://doi.org/10.1016/0037-0738(90)90010-Q).

MITCHELL, R. F.; MISKA, S. Z. **Fundamentals of drilling engineering**. SPE Textbooks Series, v. 12. 2011.

MORENO, M. A.; BALLESTEROS, M P.; FRUTOS, P.; Lecithin-based oil-in-water microemulsions for parenteral use: Pseudoternary phase diagrams, characterization and toxicity studies, **J. Pharm. Sci.**, v 92 (7), p. 1428-1437, 2003. DOI: 10.1002/jps.10412.

MUDASER AHMAD, H.; SHAHZAD KAMAL, M.; AL-HARTHI, M.A.; MAHMOUD ELKATATNY, S.; MURTAZA, M.M. Synthesis and experimental investigation of novel CNT-polymer nanocomposite to enhance borehole stability at high temperature drilling applications. *In: SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition*, 2018, SPE, Dammam, Arabia Saudita. DOI: [10.2118/192352-MS](https://doi.org/10.2118/192352-MS).

MUHAMMED, N. S.; OLAYIWOLA, T.; ELKATATNY, S.; HAQ, B.; PATIL, S. Insights into the application of surfactants and nanomaterials as shale inhibitors for water-based drilling fluid: A review. **J. Nat. Gas Sci. Eng.**, v. 92, 103987, 2021. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.103987.

MUHEREI, M. Common versus Herschel-Bulkley drilling fluid models: effect of their rheological parameters on dynamic particle settling velocity. **American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences**, v. 16, p. 155-177, 2016.

MURRAY, H. H. **Clays: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 6^a. ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006.

MURTAZA, M.; KAMAL, M. S.; HUSSAIN, S. M. S.; MAHMOUD, M.; SYED, N. A. Quaternary ammonium gemini surfactants having different spacer length as clay swelling inhibitors: Mechanism and performance evaluation, **J. Mol. Liq.**, v. 308, 2020a. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113054.

MURTAZA, M.; AHMAD, H. M.; KAMAL, M. S.; HUSSAIN, S.; MAHMOUD, M.; PATIL, S. Evaluation of clay hydration and swelling inhibition using quaternary ammonium dicationic surfactant with phenyl linker. **Molecules**, v. 25. 2020b. DOI: 10.3390/molecules25184333.

MYERS, D. **Surfactant Science and technology**. 4^a. ed. John Wiley & Sons, Inc, 2020.

NACEUR, I. B.; GUETTARI, M.; KASSAB, G.; TAJOURI, T. Simple-complex fluid transition in microemulsions, part b. **Journal of Macromolecular Science**, v. 51 (11), p. 2171-2182, 2012. DOI: [10.1080/00222348.2012.665781](https://doi.org/10.1080/00222348.2012.665781).

- NAEIMAVI, M.; KHAZALI, F.; ABDIDEH, M.; SAADATI, Z. Potassium sorbate as substitute for KCl to shale inhibition in water-base drilling fluids. **Energy Sources, Part A: Recovery, Util. Environ. Eff.**, v. 43, p. 1-15, 2019. DOI: [10.1080/15567036.2019.1663303](https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1663303).
- NAJJAR, R. Microemulsions – A Brief Introduction. *In*: NAJJAR, R. **Microemulsions- an introduction to properties and applications**. Intech, 2012. p. 3-30.
- NAOUI, W.; BOLZINGER, M. A.; FENET, B.; PELLETIER, J.; VALOUR, J. P.; KALFAT, R.; CHEVALIER, Y. Microemulsion microstructure influences the skin delivery of a hydrophilic drug. **Pharmaceutical Research**, v. 28, p. 1683 – 169, 2011. DOI: [10.1007/s11095-011-0404-y](https://doi.org/10.1007/s11095-011-0404-y).
- NAZAR, M. F.; SHAH, S. S.; KHOSA, M. A. Microemulsions in enhanced oil recovery: A review. **Pet. Sci. Technol.**, 29(13), p. 1353–1365, 2011. DOI: [10.1080/10916460903502514](https://doi.org/10.1080/10916460903502514).
- NESBITT, L. E.; KING, G. P.; THURBER, N. E. Shale stabilization principles. *In*: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, 1985, Las Vegas, Nevada. DOI: [10.2118/14248-MS](https://doi.org/10.2118/14248-MS).
- NG, N.; ROGERS, M. A. Surfactants. *In*: Melton, L.; Shahidi, F.; Varelis, P. **Encyclopedia of Food Chemistry**. Academic Press, 2019. p. 276-282.
- NGUYEN J., P. **Le forage: Technique d’exploitation pétrolière**. 1^o ed. Technip. ISBN-10: 2710806312, 1993.
- NUMKAM, G. L.; AKBARI, B. Effect of surfactant chemistry on drilling mud performance. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 174, p 1309 – 1320, 2019. DOI: [10.1016/j.petrol.2018.11.075](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.075).
- O’BRIEN, D. E.; CHENEVERT, M. E. Stabilizing Sensitive Shales with Inhibited, Potassium-Based Drilling Fluids. **J. Pet. Technol.**, v. 25 (09), p. 1089–1100, 1973. DOI: [10.2118/4232-PA](https://doi.org/10.2118/4232-PA).
- ODOM, I. E. Smectite clay minerals: properties and uses. **Philos. Trans. Royal Soc. A.**, v. 311, p. 391–409, 1984. DOI: [10.1098/rsta.1984.0036](https://doi.org/10.1098/rsta.1984.0036)
- OHEN, H. A.; CIVAN, F. **Simulation of formation damage in petroleum reservoirs**. SPE Advanced Technology Series 1, p. 27–35, 1993. DOI: [10.2118/19420-PA](https://doi.org/10.2118/19420-PA).
- OKON, A. N.; UDOH, F. D.; PERPETUA G. B. Evaluation of Rice Husk as Fluid Loss Control Additive in Water-Based Drilling Mud. *In*: **SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition**, 2014, Lagos, Nigeria. DOI: [10.2118/172379-MS](https://doi.org/10.2118/172379-MS)
- OKORO, E. E.; ADEWALE, D. Experimental analysis of shale for evaluating shale drilling fluid interaction in Agbada formation. **J. Appl. Sci. Technol.**, v. 4(35), p. 4878-4907, 2014. DOI: [10.9734/BJAST/2014/12754](https://doi.org/10.9734/BJAST/2014/12754).
- OKORO, E. E.; DOSUNMU, A.; IYUKE, S. Silicon ethoxide as reversible surfactant in reversible drilling mud and the mud’s effect on permeability. **J. King Saud Univ. Eng. Sci.**, v. 32 (6), p. 402-406, 2019. DOI: [10.1016/j.jksues.2019.04.003](https://doi.org/10.1016/j.jksues.2019.04.003).
- OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P.

Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Quim. Nova**, v. 27(1), p. 131-138, 2004. DOI: [10.1590/S0100-40422004000100023](https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000100023).

OSTWALD, W. About the rate function of the viscosity of dispersed systems. **Kolloid-Z.** v. 36, p. 99-117, 1925. DOI: 10.1007/BF01431449.

OUAER, H.; GARECHE, M.; ROOKI, R. Rheological studies and optimization of Herschel-Bulkley parameters of an environmental friendly drilling fluid using genetic algorithm. **Rheol. Acta**, v. 57, p. 693-704, 2018. DOI: 10.1007/s00397-018-1110-z.

OUELLET-PLAMONDON, C. M.; STASIAK, J.; AL-TABBAA. The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite. **Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Asp.**, v. 444, p. 330-337, 2014. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2013.12.032](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.032).

PADULA, V. T. Oil shale of Permian Irati formation, Brazil. **Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.**, v. 53 (3), p. 591-602. 1969. [10.1306/5D25C69F-16C1-11D7-8645000102C1865D](https://doi.org/10.1306/5D25C69F-16C1-11D7-8645000102C1865D).

PAL, N.; KUMAR, S.; BERA, A.; MANDAL, A. Phase behaviour and characterization of microemulsion stabilized by a novel synthesized surfactant: Implications for enhanced oil recovery. **Fuel**, v. 235, p. 995 – 1009, 2019. DOI: [10.1016/j.fuel.2018.08.100](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.100).

PARA, G.; HAMERSKA-DUDRA, A.; WILK, K.; WARSZYŃSKI, P. Surface activity of cationic surfactants, influence of molecular structure. **Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Asp.**, v. 365, p. 215-221, 2010. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.02.004.

PARIGOT, P. **Mesure des caractéristiques et normes. Les fluides de forage**, Edition Technip, França. 1968.

PATEL, A. D.; GROWCOCK, F. B. Reversible invert emulsion drilling fluids: controlling wettability and minimizing formation damage. *In: SPE European Formation Damage Conference*, 1999, The Hague, Netherlands. DOI: [10.2118/54764-MS](https://doi.org/10.2118/54764-MS).

PATEL, A. D.; HOXHA, B.; BELL, R. **Biodegradable surfactant for invert emulsion drilling fluid**. Patent Application USPC Class: 6,828,279 B2. EUA, 2004.

PATEL, A.; STAMATAKIS, S.; YOUNG, S.; JIM F. Advances in inhibitive water-based drilling fluids—can they replace oil-based muds?. *In: International Symposium on Oilfield Chemistry*, 2007, Houston, Texas, EUA. DOI: [10.2118/106476-MS](https://doi.org/10.2118/106476-MS).

PATEL, A.; ZHANG, J. H.; KE, M.; PANAMARATHUPALAYAM, B. Lubricants and drag reducers for oilfield applications – chemistry, performance, and environmental impact. *In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 2013, The Woodlands, Texas, EUA. DOI: [10.2118/164049-MS](https://doi.org/10.2118/164049-MS).

PESTANA, K. C.; FORMARIZ, T. P.; FRANZINI, C. M.; SARMENTO, V. H. V.; CHIAVACCI, L. A.; SCARPA, M. V.; EGITO, E. S. T.; OLIVEIRA, A. G. Oil-in-water lecithin-based microemulsions as a potential delivery system for amphotericin B. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66 (2), p. 253-259, 2008. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2008.06.016.

PETERS, K. E.; XIA, X.; POMERANTZ, A. E.; MULLINS, O. C. Geochemistry applied to

evaluation of unconventional resources. *In*: MA, Y.Z.; HOLDITCH, S.A. **Unconventional oil and gas resources handbook: evaluation and development**. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2016. pp 71–126. DOI: [10.1016/B978-0-12-802238-2.00003-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802238-2.00003-1).

PETTIJOHN, F.J. **Sedimentary rocks**. 3^a. ed. Harper & Row, New York. 628 pp. 1975.

PHILIPPOFF, W. The rheology of polymer solutions in oil. **J. Polym. Sci.**, v. 57, p. 141 – 159, 1962. DOI: [10.1002/pol.1962.1205716512](https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205716512).

PICHOT, R.; SPYROPOULOS, F.; NORTON, I. T. O/W emulsions stabilized by both low molecular weight surfactants and colloidal particles: The effect of surfactant type and concentration. **J Colloid Interface Sci**, v. 352, p. 128–135, 2010. DOI: [10.1016/j.jcis.2010.08.021](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.021).

PIROOZIAN, A.; ISMAIL, I.; YAACOB, Z.; BABAKHANI, P.; ISMAIL, A. S. I. Impact of drilling fluid viscosity, velocity and hole inclination on cuttings transport in horizontal and highly deviated wells. **J Petrol Explor Prod Technol**, v. 2, p.149–156, 2012. DOI: [10.1007/s13202-012-0031-0](https://doi.org/10.1007/s13202-012-0031-0).

PUISIEUX, F.; SEILLER, M. **Les Systèmes Dispersées, Agents de surface et Emulsions**, Galenica 5^a. ed. Lavoisier, França. 1983.

POMERLEAU, D. **Glycerol based drilling fluids**. United States Patent US 8,071509 B2. 2015.

POTTER, P. E.; MAYNARD, J. B.; DEPETRIS, P. J. **Mud and mudstones**. 1^a. ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 297 pp. 2005.

PRANDTL, L. Ein gedenkenmodell zur kinetischen theorie der festen Körper. **Journal of Applied Mathematics and Mechanics**, v. 8, p. 85– 106, 1928. DOI: [10.1002/zamm.19280080202](https://doi.org/10.1002/zamm.19280080202).

PRINCE, L. M. **Microemulsions Theory and Practice**. 1^a. ed. Academic Press. 1977.

QIANSHENG, Y.; SHUJIE, L.; XINGJIN, X. Drilling fluid technology for horizontal wells to protect the formations in unconsolidated sandstone heavy oil reservoirs. **Pet. Explor. Dev.**, v. 37 (2), p. 232-236, 2010. DOI: [10.1016/S1876-3804\(10\)60029-8](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(10)60029-8).

QIU, X.; MORGENTHALER, L.; MARTCH, W.; VU, H.; CHTAY, M.; DAVID, V. Chemical additives for improving compatibility of drilling fluid, completion fluid and other well treatment fluids for deep water wells. *In*: **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, 2011, The Woodlands, Texas, EUA. Paper Number: SPE-141513-MS. DOI: [10.2118/141513-MS](https://doi.org/10.2118/141513-MS).

QU, Y.; LAI, X.; ZOU, L.; SU, Y. Polyoxyalkyleneamine as shale inhibitor in water-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, v. 44 (3), p. 265- 268, 2009. DOI: [10.1016/j.clay.2009.03.003](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.03.003).

QUAINOO, A. K.; NEGASH, B. M.; BAVOH, C. B.; GANAT, T. O.; TACKIE-OTOO, B. N. A perspective on the potential application of bio-inhibitors for shale stabilization during drilling and hydraulic fracturing processes. **J. Nat. Gas Sci. Eng.**, v. 79, 103380, 2020. DOI:

10.1016/j.jngse.2020.103380.

QUINTERO, L. An overview of surfactant applications in drilling fluid for the petroleum industry. **J. of Dispers. Sci. Technol.**, v. 23:1-3, p. 393-404, 2002.

DOI: [10.1080/01932690208984212](https://doi.org/10.1080/01932690208984212).

QUINTERO, L.; JONES, T.; CLARK, D. E.; SCHWERTNER, D. Cases history studies of production enhancement in cased hole wells using microemulsion fluids. *In: 8th European Formation Damage Conference*, 2009, Netherlands. DOI: [10.2118/121926-MS](https://doi.org/10.2118/121926-MS).

QUINTERO, L.; CHRISTIAN, C. F.; MCKELLAR, A.; TORRES, C.; CLARK, D. E.; JONES, T. A. **Microemulsions Used as Spacer Fluids**. U.S. Patent No. 2010/0263863 A1. 2010.

QUINTERO, L.; JONES, T. A.; PIETRANGELI, G. Phase boundaries of microemulsion systems help to increase productivity. *In: SPE European Formation Damage Conference*; 2011, Noordwijk; The Netherlands. DOI: [10.2118/144209-MS](https://doi.org/10.2118/144209-MS).

QUTOB, H.; BYRNE, M. Formation damage in tight gas reservoirs. *In: SPE European Formation Damage Conference and Exhibition*, 2015, Budapest, Hungria. DOI: [10.2118/174237-MS](https://doi.org/10.2118/174237-MS).

RANA, A.; SALEH, T. A.; ARFAJ, M. K. Improvement in rheological features, fluid loss and swelling inhibition of water-based drilling mud by using surfactant-modified graphene. *In: Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*, 2019, Abu Dhabi, UAE. DOI: [10.2118/197774-MS](https://doi.org/10.2118/197774-MS).

RATKIEVICIUS, L. A.; CUNHA FILHO, F. J. V.; BARROS NETO, E. L., SANTANNA, V. C. Modification of bentonite clay by a cationic surfactant to be used as a viscosity enhancer in vegetable-oil-based drilling fluid, **Applied Clay Science**, v. 135, p. 307-312, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2016.10.011.

RAZALI, S. Z.; YUNUS, R.; RASHID, S. A.; LIM, H. N.; JAN, B. M. Review of biodegradable synthetic-based drilling fluid: progression, performance and future prospect. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 90, p. 171–186, 2018. DOI: [10.1016/j.rser.2018.03.014](https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.014).

RAZI, M. M.; MAZIDI M.; RAZI, F. M.; ALIGOLZADEH, H.; NIAZI, S. Artificial neural network modeling of plastic viscosity, yield point, and apparent viscosity for water-based drilling fluids. **J. Dispers. Sci. Technol.**, v. 34 (6), p. 822- 827, 2013. DOI: [10.1080/01932691.2012.704746](https://doi.org/10.1080/01932691.2012.704746).

REED, M. G. Formation damage prevention during drilling and completion. *In: SPE Centennial Symposium at New Mexico Tech*, 1989, Socorro, New Mexico. DOI: [10.2118/20149-MS](https://doi.org/10.2118/20149-MS).

REID, P. J.; DOLAN, B.; CLIFFE, S. Mechanism of shale inhibition by polyols in water-based drilling fluids. SPE 28960. *In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 1995, San Antonio, Texas. DOI: [10.2118/28960-MS](https://doi.org/10.2118/28960-MS).

ROBERTSON, R. E.; STIFF, H. A. An improved mathematical model for relating shear stress to shear rate in drilling fluids and cement slurries. **SPE J**, v. 16, p. 31–36, 1976. DOI:

[10.2118/5333-PA](https://doi.org/10.2118/5333-PA).

ROSEN, M.; LIU, L. Surface activity and premicellar aggregation of some novel diquatary gemini surfactants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, p. 885-890, 1996. DOI: 10.1007/BF02517990.

ROSS, C. S.; HENDRICKS, S. B. Minerals of the montmorillonite group. **U.S. Geological Survey Professional Paper 205-B**, US Government Printing Office, Washington, 1945. DOI: 10.3133/pp205B.

RUKSHANA, F.; BUTTERLY, C.; BALDOCK, J.; TANG, C. Model organic compounds differ in their effects on pH changes of two soils differing in initial pH. **Biology and Fertility of Soils**, v. 47 (1), p. 51-62, 2011. DOI: [10.1007/s00374-010-0498-0](https://doi.org/10.1007/s00374-010-0498-0).

SAAESEN, A.; YTREHUS, J. D. Viscosity models for drilling fluids- Herschel-Bulkley parameters and their use. **Energies**, v. 13, 5271, 2020. DOI: [10.3390/en13205271](https://doi.org/10.3390/en13205271).

SAGIR, M.; MUSHTAQ, M.; TAHIR, M. S.; TAHIR, M. B.; SHAIK, A. R. Surfactant in Petroleum Industry. *In*: SAGIR, M.; MUSHTAQ, M.; TAHIR, M. S.; TAHIR, M. B.; SHAIK, A. R. **Surfactants for Enhanced Oil Recovery Applications**. Springer, Cham, 2020. DOI: 10.1007/978-3-030-18785-9_2.

SAIDI, Z.; MATHEW, C.; PEYRELASSE, J.; BONED, C. Percolation and critical exponents for the viscosity of microemulsions. **Physical review**, v. 42, p. 872-876, 1990. DOI: 10.1103/PhysRevA.42.872.

SANTANA, V. C.; CURBELO, F. D. S.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; ALBUQUERQUE, H. S.; GARNICA, A. I. C. Microemulsion flooding for enhanced oil recovery. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 66, p 117 – 120, 2009. DOI: [10.1016/j.petrol.2009.01.009](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.01.009).

SANTARELLI, F. J.; CARMINATI, S. Do shales swell? A critical review of available evidence. *In*: **SPE/IADC Drilling Conference**, 1995, Amsterdam, Netherlands. DOI: [10.2118/29421-MS](https://doi.org/10.2118/29421-MS).

SANTOS, H. M. R. **A new conceptual approach to shale stability**, Norman, OK, EUA, 395 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Petróleo e Geologia), University of Oklahoma, 1997.

SANTOS, H. M. **Method for the evaluation of shale reactivity**. Patent application USPC Class: 6247358 B1, U.S.A, 2001.

SANTOS, I. C. V. M.; MARTELLOTTI, R. R.; OLIVEIRA, P. F.; MANSUR, C. R. E. Development of microemulsions to reduce the viscosity of crude oil emulsions. **Fuel**, v. 210, p. 684 – 694, 2017. DOI: [10.1016/j.fuel.2017.08.088](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.088).

SARMA, H. Analysis of rheological models of non- newtonian fluids. **Int. J. Adv. Res.**, v. 8, p. 230-233, 2020. DOI: 10.21474/IJAR01/10924.

SCHRAMM, L. L.; MARANGONI, D. G. Surfactants and their solution: basic principles. *In*: SCHRAMM, L. L. **Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry**. 1ª. ed. Cambridge University Press, 2000. p. 3-51.

SCHULMAN, J. H.; HOAR, T. P. Transparent water-in-oil dispersions: The oleopathic hydromicelle. **Nature**, v. 152, p. 102-103, 1943. DOI: [10.1038/152102a0](https://doi.org/10.1038/152102a0).

SHADIZADEH, S. R.; MOSLEMIZADEH, A.; DEZAKI, A. S. A novel nonionic surfactant for inhibiting shale hydration, **Appl. Clay Sci.**, v. 118, p. 74-86, 2015. DOI: [10.1016/j.clay.2015.09.006](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.006).

SHAFIEE NAJAFI, S.A.; KAMRANFAR, P.; MADANI, M.; SHADADEH, M.; JAMIALAHMADI, M. Experimental and theoretical investigation of CTAB microemulsion viscosity in the chemical enhanced oil recovery process. **J. Mol. Liq.**, v. 232, p. 382 – 389, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.092>.

SHARMA, A. K.; GARG, T.; GOYAL, A. K.; RATH, G. Role of microemulsions in advanced drug delivery. **Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.**, v. 44 (4), p. 1177-1185, 2016. DOI: [10.3109/21691401.2015.1012261](https://doi.org/10.3109/21691401.2015.1012261).

SHETTIGAR, R. R.; MISRA, N. M.; PATEL, K. Cationic surfactant (CTAB) a multipurpose additive in polymer-based drilling fluids. **J. Petrol. Explor. Prod. Technol.**, v. 8, p. 597–606, 2018. DOI: [10.1007/s13202-017-0357-8](https://doi.org/10.1007/s13202-017-0357-8).

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

SIMPSON, J. P.; DEARING, H. L. Diffusion osmosis — an unrecognized cause of shale instability, *In: IADC/SPE 59190, Drilling Conference*, 2000, New Orleans. DOI: [10.2118/59190-MS](https://doi.org/10.2118/59190-MS).

SIMPSON, J. P.; WALKER, T. O.; JIANG, G. Z. Environmentally acceptable water-base mud can prevent shale hydration and maintain borehole stability. **SPE Drill & Compl**, v. 10, p. 242–249, 1995. DOI: [10.2118/27496-PA](https://doi.org/10.2118/27496-PA).

SISKO, A. W. The flow of lubricating greases. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 50, p. 1789-1792, 1958. DOI: [10.1021/ie50588a042](https://doi.org/10.1021/ie50588a042).

SKELLAND, A. H. P. **Non-Newtonian Flow and Heat Transfer**, John Wiley & sons, Inc., New York. 1967.

SLOAT, B. F. **Nitrogen stimulation of a potassium hydroxide wellbore treatment**. US patent 4,844,169. 1989.

SMITH, K. W.; THOMAS, T. R. **Method of treating shale and clay in hydrocarbon formation drilling**. WO patent 9 514 066; 1995.

SOLANS, C.; GARCÍA-CELMA, M. J. Microemulsions and Nano-emulsions for Cosmetic Applications. *In: SAKAMOTO, K.; LOCHHEAD, R. Y.; MAIBACH, H. I.; YAMASHITA, Y. Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*. Elsevier, 2017. p. 507 – 518. DOI: [10.1016/B978-0-12-802005-0.00029-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00029-X).

SONG, J.; ROJAS, J. C. Preventing mud losses by wellbore strengthening. *In: SPE Russian oil and gas technical conference and exhibition*, 2006, Moscou. DOI: [10.2118/101593-MS](https://doi.org/10.2118/101593-MS).

SÖNMEZ, A.; KÖK, M.; ÖZEL, R. Performance analysis of drilling fluid liquid lubricants. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 108, p. 64-73, 2013. DOI: [10.1016/j.petrol.2013.06.002](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.06.002).

SORGUN, M.; OZBAYOGLU, M. E. Predicting frictional pressure loss during horizontal drilling for non-newtonian fluids, **Energy Sources A: Recovery Util., Environ. Eff.**, v. 33:7, p. 631-640, 2011. DOI: [10.1080/15567030903226264](https://doi.org/10.1080/15567030903226264).

SOTTMANN, T.; LADE, M.; STOLZ, M.; SCHOMACKER, R. Phase behavior of nonionic microemulsions prepared from technical grade surfactants. **Tenside, Surf. Det.**, v. 39, p. 20–28, 2002.

SOTTMANN, T.; STUBENRAUCH, C. (2009). Phase Behaviour, Interfacial Tension and Microstructure of Microemulsions. *In*: STUBENRAUCH, C. **Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives**. 1^a.ed. Wiley, 2009. p.1-47. DOI: [10.1002/9781444305524.ch1](https://doi.org/10.1002/9781444305524.ch1).

SOUSA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2^a. ed. Edgard Blücher. São Paulo. 514 pp, 1989.

SOUSA, R. P. F.; CURBELO, F. D. S.; GARNICA, A. I. C.; ARAÚJO, E. A.; FREITAS, J. C. O.; BRAGA, G. S. Efeito da goma xantana e da bentonita no desempenho de um fluido de perfuração base microemulsão. **Holos**, v. 2, e7358, 2020. DOI: [10.15628/holos.2020.7358](https://doi.org/10.15628/holos.2020.7358).

ŠPICLIN, P.; HOMAR, M.; ZUPANČIČ-VALANT, A.; GAŠPERLIN, M. Sodium ascorbyl phosphate in topical microemulsions. **Int. J. Pharm.**, v. 256 (1–2), p. 65-73, 2003. DOI: [10.1016/S0378-5173\(03\)00063-2](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(03)00063-2).

SRIVATSA, J. T.; ZIAJA, M. B. An experimental investigation on use of nanoparticles as fluid loss additives in a surfactant – polymer based drilling fluids. *In*: **International Petroleum Technology Conference**, 2011, Bangkok, Thailand. DOI: [10.2523/IPTC-14952-MS](https://doi.org/10.2523/IPTC-14952-MS).

STEIGER, R. P.; LEUNG, P. K. Lecture: Predictions of Wellbore Stability in Shale Formations at Great Depth. *In*: **Proc. ISRM/SPE Rock at Great Depth**, 1989, Pau, França.

STIG E. F.; AIKENS, P.A. A Phase Diagram Approach to Microemulsions. *In*: Fanun, M. **Microemulsions properties and applications**. 1^a.ed. Florida: CRC Press, 2009. p. 1-17.

STOWE, C.; BLAND, R. G.; CLAPPER, D.; XIANG, T.; BENAÏSSA, S. **Water-based drilling fluids using latex additives**. GB patent 2 363 622. 2004.

SUGUIO, K. **Dicionário de geologia sedimentar e áreas afins**. 1^a. ed. BDC União de Editoras S.A., 1998.

SUN, J.; ZHANG, F.; LV, K.; CHANG, X. A novel film-forming silicone polymer as shale inhibitor for water-based drilling fluids. **E-Polymers**, v. 19 (1), p. 574-578, 2019. DOI: [10.1515/epoly-2019-0061](https://doi.org/10.1515/epoly-2019-0061).

SUTER, J.; COVENEY, P.; ANDERSON, R.; GREENWELL, C.; CLIFFE, S. Rule based design of clay-swelling inhibitors. **Energy Environ. Sci.**, v. 4, p. 4572-4586, 2011. DOI:

10.1039/C1EE01280K.

SUTTERBY, J. Laminar converging flow of dilute polymer solutions in conical sections: Part I. Viscosity data, new viscosity model, tube flow solution. **AIChE Journal**, v. 12, p. 63 – 68, 1966. DOI: [10.1002/aic.690120114](https://doi.org/10.1002/aic.690120114).

TADROS, T. F. **An Introduction to Surfactants**. 1^a. ed. De Gruyter, 2014. DOI: [10.1515/9783110312133](https://doi.org/10.1515/9783110312133).

TALABANI, S.; CHUKWU, G.; HATZIGNATIOU, D. Drilling successfully through deforming shale formations: case histories. *In: Low Permeability Reservoirs Symposium*, 1993, Denver, Colorado. DOI: [10.2118/25867-MS](https://doi.org/10.2118/25867-MS).

TAN, C. P.; RICHARDS, B. G.; RAHMAN, S. S. Managing physico-chemical wellbore instability in shales with the chemical potential mechanism. *In: SPE Asia Pacific oil and gas conference*, 1996, Adelaide, Austrália. DOI: [10.2118/36971-MS](https://doi.org/10.2118/36971-MS).

TAN, C. P.; RICHARDS, B. G.; RAHMAN, S. S.; ANDIKA, R. Effects of swelling and hydrational stress in shales on wellbore stability. *In: SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 1997, Kuala Lumpur, Malásia. DOI: [10.2118/38057-MS](https://doi.org/10.2118/38057-MS).

TARE, U. A.; TAKACH, N. E.; MISKA, S. Z.; GROWCOCK, F. B.; DAVIS, N. Investigation of drilling fluids containing blast furnace slag for their potential impact on formation damage—a laboratory study. **ASME. J. Energy Resour. Technol.**, v. 121(3), p. 149–153, 1999. DOI: [10.1115/1.2795974](https://doi.org/10.1115/1.2795974).

TAYLOR, R.; SMALLING, D. A new and practical application of annular hydraulics. *In: Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME*, 1973, Las Vegas, Nevada. DOI: [10.2118/4518-MS](https://doi.org/10.2118/4518-MS).

TEETERS, D.; SMITH, B.; ANDERSEN, M. A.; THOMAS, D. C. Surface studies related to the oil industry using the dynamic Wilhelmy plate technique. 1988.

TJALLINGII, R.; RÖHL, U.; KÖLLING, M.; BICKERT, T. Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments. **Geochem Geophys Geosyst.**, v. 8 (2), 2007. DOI: [10.1029/2006GC001393](https://doi.org/10.1029/2006GC001393).

TURNER, B. J.; TRÉANTON, R. S.; SLATT, R. M. The use of chemostratigraphy to refine ambiguous sequence stratigraphic correlations in marine mudrocks. An example from the Woodford Shale, Oklahoma, USA. **J Geol Soc**, v. 176 (5), p. 854-868, 2016. DOI: [10.1144/jgs2015-125](https://doi.org/10.1144/jgs2015-125).

TURNER, B. W.; MOLINARES-BLANCO C. E.; SLATT, R. M. Chemostratigraphic, palynostratigraphic, and sequence stratigraphic analysis of the Woodford Shale, Wyche Farm Quarry, Pontotoc County, Oklahoma. **Interpretation**, v. 3 (1), p. SH1-SH9, 2015. DOI: [10.1190/INT-2014-0089.1](https://doi.org/10.1190/INT-2014-0089.1).

TWYNAM, A. J.; CLADWELL, P. A.; MEADS, K. Glycol-enhanced water-based muds: Case history to demonstrate improved drilling efficiency in tectonically stressed shales. IADC/SPE 27451. *In: SPE/IADC Drilling Conference*, 1994, Dallas, Texas. DOI: [10.2118/27451-MS](https://doi.org/10.2118/27451-MS).

UCHIYAMA, H.; CHAE, J.; KADOTA, K.; TOZUKA, Y. Formation of food grade microemulsion with rice glycosphingolipids to enhance the oral absorption of coenzyme Q10. **Foods**, v. 8, p. 502, 2019. DOI: [10.3390/foods8100502](https://doi.org/10.3390/foods8100502).

VAN OORT, E. On the physical and chemical stability of shales. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 38, p.213-235, 2003. DOI: [10.1016/S0920-4105\(03\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(03)00034-2).

VAN OORT, E.; HALE, A. H.; MODY, F. K.; SANJIT, R. Transport in shales and the design of improved water-based shale drilling fluids. **SPE Drilling & Completion**, v. 11(3), p. 137–146, 1996. DOI: [10.2118/28309-PA](https://doi.org/10.2118/28309-PA).

VAN OORT, E. Physico-chemical stabilization of shales. *In: International Symposium on Oilfield Chemistry*, 1997, Houston, Texas. DOI: [10.2118/37263-MS](https://doi.org/10.2118/37263-MS).

VAN OORT, E.; RIPLEY, D.; WARD, I.; CHAPMAN, J. W.; WILLIAMSON, R.; ASTON, M. Silicate-based drilling fluids: competent, cost-effective and benign solutions to wellbore stability problems. *In: IADC/SPE Drilling Conference*, 1996, New Orleans, Louisiana. DOI: [10.2118/35059-MS](https://doi.org/10.2118/35059-MS).

VELDE B. **Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significances**. 1^a. ed. Springer Science. 205 pp. 1992.

VOLPE, V.; NASCIMENTO, D. S.; INSAUSTI, M.; GRUNHUT, M. Octyl p-methoxycinnamate loaded microemulsion based on ocimum basilicum essential oil: characterization and analytical studies for potential cosmetic applications. **COLLOID SURF. A-PHYSICOCHEM. ENG. ASP.**, v. 546, p. 285 – 292, 2018. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2018.02.070](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.070).

WAELE, A. Viscometry and plastometry. **Oil Color Chem. Assoc. J.** v. 6, p. 33-88, 1923.

WAN, Y.; GUO, D.; HUI, X.; LIU, L.; YAO, Y. Studies on hydration swelling and bound water type of sodium- and polymer-modified calcium bentonite. **Advances in Polymer Technology**, v. 2020, 11 pp, 2020. DOI: 10.1155/2020/9361795.

WANG, Z.; HUANG, S.; SPECK, R. Swelling behavior of shales in cold regions. **J. Cold Reg. Eng.**, v. 8 (1), 1994. DOI:10.1061/(ASCE)0887-381X (1994) 8:1(21).

WASAN, D. T.; GINN, M. E.; SHAH, D. O. **Surfactants in Chemical/Process Engineering**. 1a. ed. CRC Press. 544pp. 1988.

WEAVER, C. E. **Clays, Muds and Shales. Developments in Sedimentology**, Vol. 44. Elsevier, Amsterdam, 819pp. 1989.

WEIR, I. S.; BAILEY, W. J. A. Statistical study of rheological models for drilling fluids. **SPE J.**, v. 1 (04), p. 473–486, 1996. DOI: [10.2118/36359-PA](https://doi.org/10.2118/36359-PA).

WINDARTO; GUNAWAN, A. Y.; SUKARNO, P.; SOEWONO, E. Modeling of mud filtrate invasion and damage zone formation. **J. Pet. Sci. Eng**, v. 77 (3-4), p. 359-364, 2011. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.04.011.

WINSOR, P. A. **Solvent Properties of Amphiphilic Compounds**. 1^a. ed. Butherworth & Co., Londres, 1954.

WILSON, A. Filtrate and mudcake characterization: implications for formation-damage control. **J. Pet. Technol.**, v. 68, p. 89-90, 2016. DOI: [10.2118/0216-0089-JPT](https://doi.org/10.2118/0216-0089-JPT).

WOOD, D. A.; HAZRA, B. Characterization of organic-rich shales for petroleum exploration & exploitation: a review—Part 1: Bulk properties, multi-scale geometry and gas adsorption. **J Earth Sci**, v. 28(5), p. 739–757, 2017. DOI: [10.1007/s12583-017-0732-x](https://doi.org/10.1007/s12583-017-0732-x).

WU, Y.; WANG, Z.; YAN, Z.; ZHANG, T.; BAI, Y.; WANG, P.; LUO, P.; GOU, S.; GUO, Q. Poly (2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid)-modified SiO₂ nanoparticles for water-based muds. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 56 (1), p. 168–174, 2017. DOI: [10.1021/acs.iecr.6b03450](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03450).

XU, J. G.; QIU, Z. S.; ZHAO, X.; ZHONG, H. Y.; LI, G. R.; HUANG, W. A. Synthesis and characterization of shale stabilizer based on polyethylene glycol grafted nanosilica composite in water-based drilling fluids. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 163, p. 371–377, 2018. DOI: [10.1016/j.petrol.2018.01.007](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.01.007).

YEW, H. C.; MISRAN, M. B. Nonionic mixed surfactant stabilized water-in-oil microemulsions for active ingredient in vitro sustained release. **J Surfact Deterg.**, v. 19, p. 49–56, 2016. DOI: [10.1007/s11743-015-1753-z](https://doi.org/10.1007/s11743-015-1753-z).

YOUNG, S.; FRIEDHEIM, J. Environmentally friendly drilling fluids for unconventional shale. *In: Onshore Mediterranean Conference and Exhibition*, 2013, Ravenna, Italia.

YOUNGSON, A., TEMPLE, C. **Drilling fluids with improved shale inhibition and methods of drilling in subterranean formations**. U.S. Patent No.7,087,554 B2. 2006.

YUE, Y.; CHEN, S.; WANG, Z.; YANG, X.; PENG, Y.; CAI, J.; HISHAM, A. N. Improving wellbore stability of shale by adjusting its wettability, **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 161, p. 692-702, 2018. DOI: [10.1016/j.petrol.2017.12.023](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.023).

YUNITA, P.; IRAWAN, S.; KANIA, D. Optimization of water-based drilling fluid using non-ionic and anionic surfactant additives, **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1184-1190, 2016. DOI: [10.1016/j.proeng.2016.06.628](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.628).

ZAITOUN, A.; BERTON, N. Stabilization of montmorillonite clay in porous media by high-molecular-weight polymers. SPE-19416-PA. *In: 9th SPE Formation Damage Contr. Symp.*, 1990, Lafayette, LA. p. 155-164. DOI: [10.2118/19416-PA](https://doi.org/10.2118/19416-PA).

ZAMORA, M.; POWER, D. Making a case for AADE hydraulics and the unified rheological model. *In: AADE 2002 Technology Conference*, 2002, Houston, TX, EUA.

ZENDEHBOUDI, S.; BAHADORI, A. **Shale oil and gas handbook: theory, technologies, and challenges**. Elsevier. 2017.

ZHANG, J. **Comprehensive reservoir characterization of the Woodford Shale in parts of Garfield and Kingfisher Counties**, Norman, Oklahoma, 165p. Dissertação (Mestrado em ciências) Programa de Pós-graduação em geologia e geofísica, University of Oklahoma,

Oklahoma, EUA. 2016.

ZHANG, R.; HUO, J.; PENG, Z.; FENG, Q.; ZHANG, J.; WANG, J. Emulsification properties of comb-shaped trimeric nonionic surfactant for high temperature drilling fluids based on water in oil. **COLLOID SURF. A-PHYSICOCHEM. ENG. ASP.**, v. 520, p. 855-863, 2017. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2017.01.017](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.017).

ZHAO, X.; QIU, Z.; SUN, B.; LIU, S.; XING, X.; WANG, M. Formation damage mechanisms associated with drilling and completion fluids for deepwater reservoirs. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 173, p. 112-121, 2019. DOI: [10.1016/j.petrol.2018.09.098](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.09.098).

ZHAO; Z.; LIAN; Y.; ZHU; Y.; YE; H.; LIU; M.; LIF; J. Depot lidocaine-loaded microemulsion for prolonged local anesthesia: Different efficacy model studies. **J. Drug Del. Sci. Technol.**, v. 55, 101404, 2020. DOI: [10.1016/j.jddst.2019.101404](https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101404).

ZHONG, F.; YU, M.; LUO, C.; SHOEMAKER, C. F.; LI, Y.; XIA, S.; MA, J. Formation and characterization of mint oil/S and CS/water microemulsions. **Food Chemistry**, v. 115, p. 539 – 544, 2009. DOI: [10.1016/j.foodchem.2008.12.048](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.048).

ZHONG, H., QIU, Z., HUANG, W., CAO, J. Shale inhibitive properties of polyether diamine in water-based drilling fluid. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 78, p. 510- 515, 2011. DOI: [10.1016/j.petrol.2011.06.003](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.06.003).

ZHONG, H.; QIU, Z.; HUANG, W.; SUN, D.; ZHANG, D.; CAO, J. Synergistic stabilization of shale by a mixture of polyamidoamine dendrimers modified bentonite with various generations in water-based drilling fluid. **Appl. Clay Sci.**, v. 114, p. 359–369, 2015. DOI: [10.1016/j.clay.2015.06.018](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.018).

ZHONG, H.; QIU, Z.; ZHANG, D.; TANG, Z.; HUANG, W.; WANG, W. Inhibiting shale hydration and dispersion with amine-terminated polyamidoamine dendrimers. **J. Nat. Gas Sci. Eng.**, v. 28, p. 52–60, 2016. DOI: [10.1016/j.jngse.2015.11.029](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.11.029).

ZHOU, Z. Construction and application of clay-swelling diagrams by use of XRD methods. **Society of Petroleum Engineers**, v. 47 (04): 306, 1995. DOI: [10.2118/29224-PA](https://doi.org/10.2118/29224-PA).

ZHOU, Z.; GUNTER, W. D.; KADATZ, B.; CAMERON, S. Effect of clay swelling on reservoir quality. **J. Can. Pet. Technol.**, v. 35(7), p. 18-23, 1996. DOI: [10.2118/96-07-02](https://doi.org/10.2118/96-07-02).

ZHOU, J.; NASR-EL-DIN, H. A. A new application of potassium nitrate as an environmentally friendly clay stabilizer in water-based drilling fluids. *In: SPE International Conference on Oilfield Chemistry*, 2017, Montgomery, Texas, EUA. DOI: [10.2118/184578-MS](https://doi.org/10.2118/184578-MS).

ZHOU, Y.; YIN, D.; WANG, D.; ZHANG, C.; YANG, Z. Experiment investigation of microemulsion enhanced oil recovery in low permeability reservoir. **J. Mat. Res. Technol.**, v. 9 (4), p. 8306 – 8313, 2020. DOI: [10.1016/j.jmrt.2020.05.054](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.054).

ZHOU, Z. J.; GUNTER, W. D., JONASSON, R. G. Controlling formation damage using clay stabilizers: A review. *In: 46th Annual Cim. Petrol. Soc. Tech. Mtg*, 1995, Calgary, Alberta. DOI: [10.2118/95-71](https://doi.org/10.2118/95-71).

ZHOU, Z. J.; CAMERON, S.; KADATZ, B.; GUNTER, W. D. Clay swelling diagrams: their applications in formation damage control. **SPE J.**, v. 2, p. 99–106, 1997. DOI: [10.2118/31123-PA](https://doi.org/10.2118/31123-PA).

APÊNDICE A-1

Tabela A1 - Parâmetros reológicos e de filtração para o sistema 1 (duplicata)

Fluido (duplicata)	τ_0 (lb/100 ft ²)	n	K (cP)
F1	3.3	0.77	0.63
F2	3.1	0.652	1.350
F3	4	0.62	1.37
F4	3.4	0.78	0.57
F5	0.4	0.87	0.28
F6	0.2	0.64	1.72
F7	1.8	0.69	0.96
F8	2	0.75	0.92
F9	2.8	0.81	0.50
F10	2.8	0.82	0.49
F11	2.8	0.83	0.46

Figura A1 – Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração do sistema 1 (duplicata)

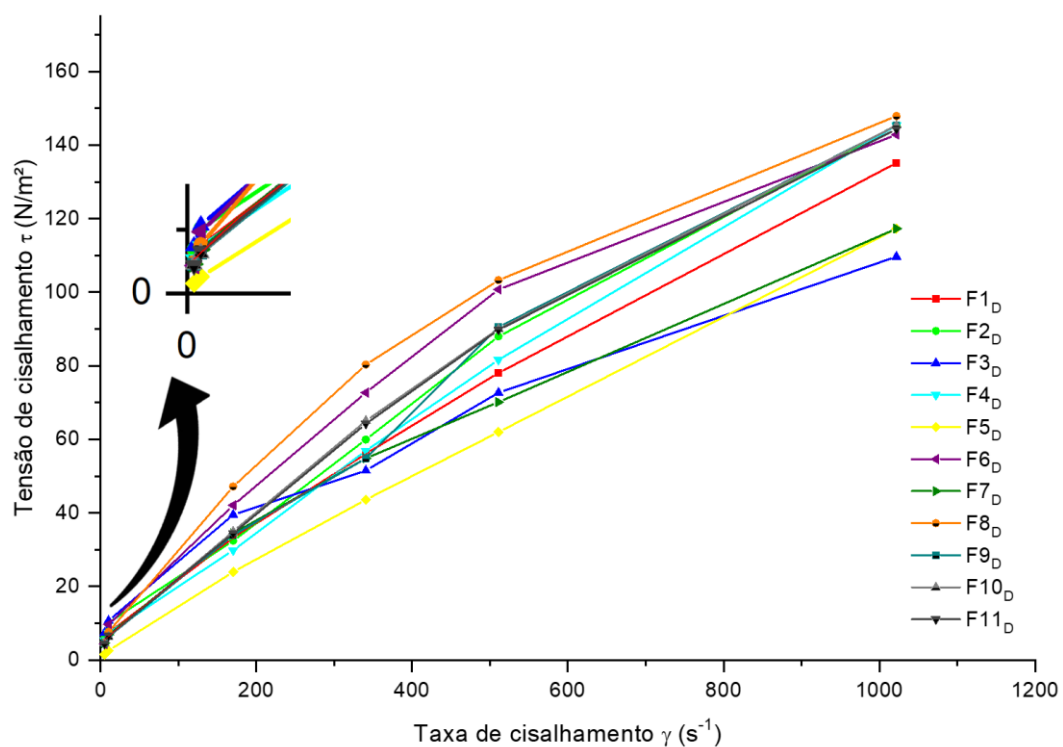
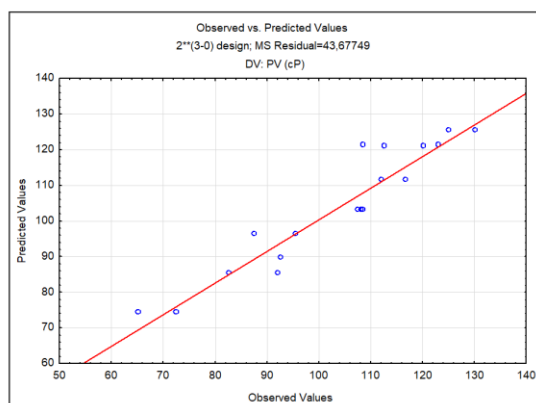


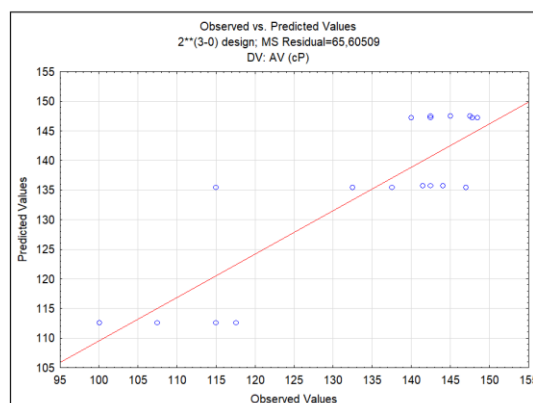
Tabela A2- Parâmetros reológicos e de filtração para o sistema 1 (duplicata)

Fluido	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	pH	VF (mL)	ER (mm)	k 30°C (mD)	k 55°C (mD)
F1	112	132,5	41	8,3	3,6	0,36	0,005	0,002
F2	112,5	142,5	60	8,5	3	0,35	0,006	0,002
F3	72,5	107,5	70	8,2	9,6	0,99	0,015	0,007
F4	125	142,5	35	8,4	14	0,865	0,066	0,01
F5	108,5	115	13	8,6	4	0,431	0,001	0
F6	82,5	140	115	8,6	4	0,39	0,011	0,002
F7	92,5	115	45	8,54	7,2	0,74	0,021	0,001
F8	87,5	145	115	8,3	13,4	0,69	0,051	0,006
F9	107,5	142,5	70	8,47	5,6	0,6	0,021	0,002
F10	108,5	142,5	68	8,47	9	0,67	0,042	0,005
F11	107,5	141,5	69	8,47	9,6	1	0,056	0,004

Figura A2 – Valores preditos versus observados para (a) PV e (b) AV, sistema 1



(a)



(b)

Figura A3 – Valores preditos versus observados para (a) YP e (b) pH, sistema 1

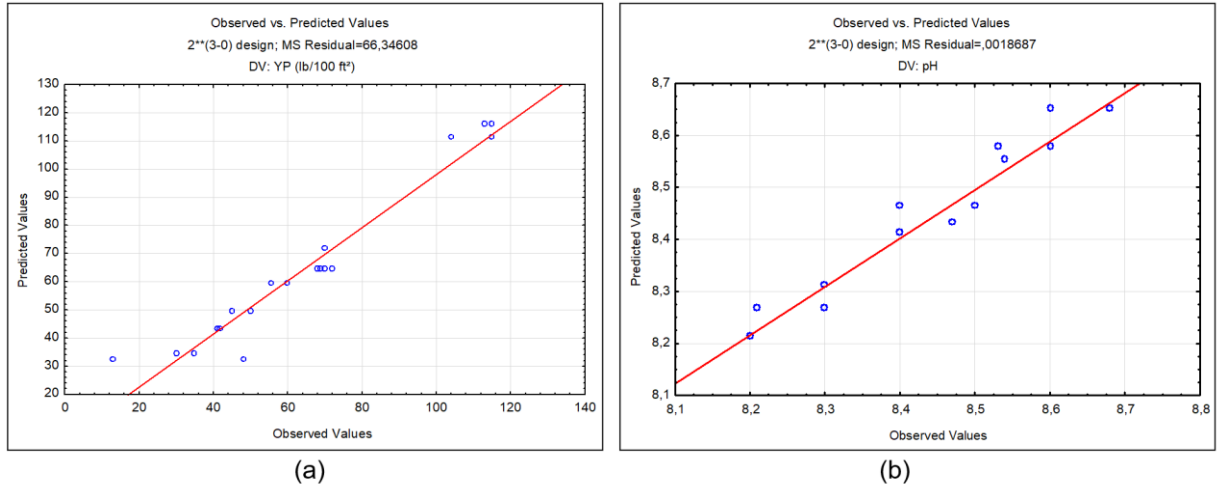


Figura A4 – Valores preditos versus observados para (a) FL e (b) ER, sistema 1

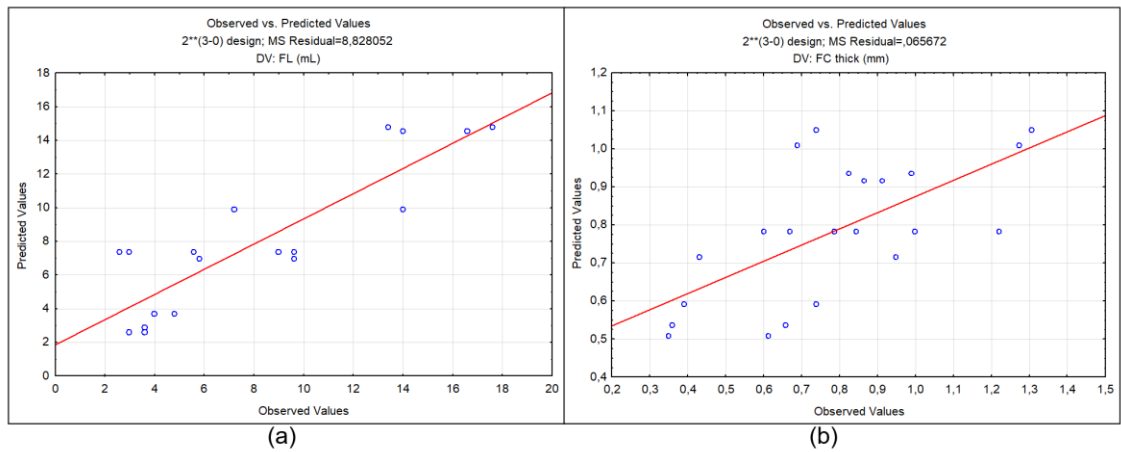


Figura A5 – Valores preditos versus observados para k a (a) 30°C e (b) 55°C, sistema 1

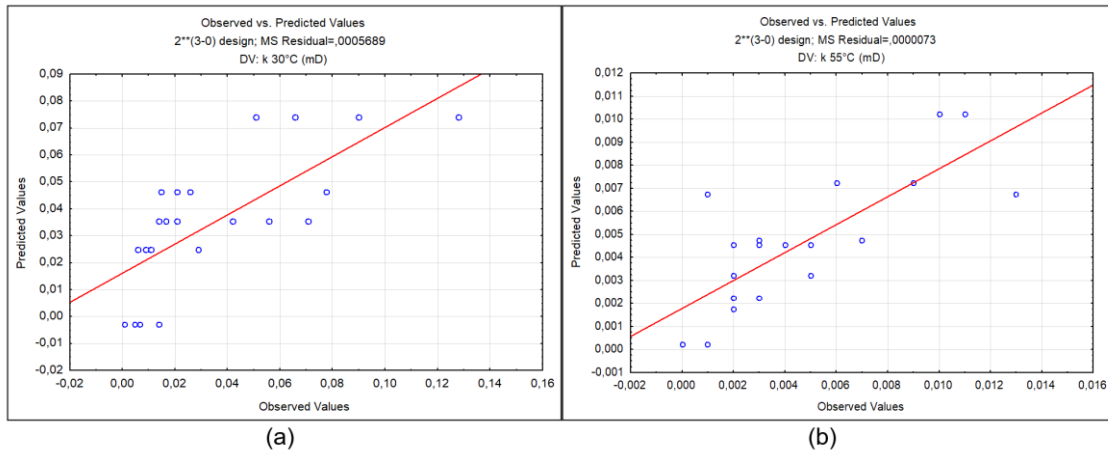


Figura A6 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para AV, sistema 1

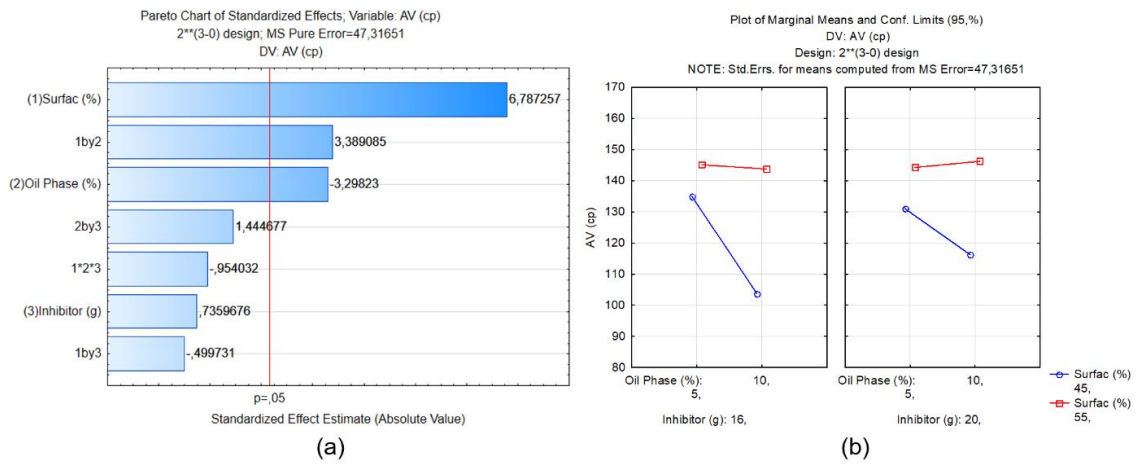


Figura A7 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para FL, sistema 1

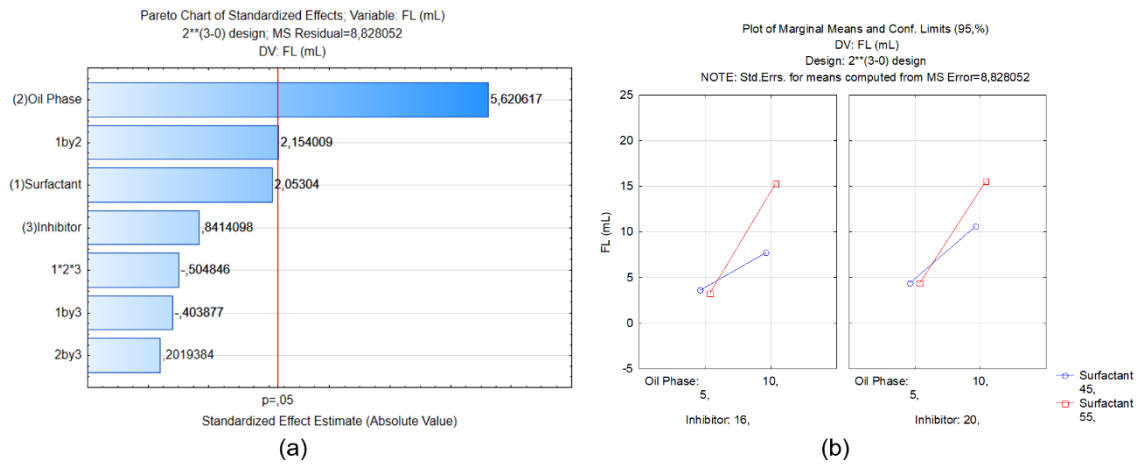


Figura A8 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para ER, sistema 1

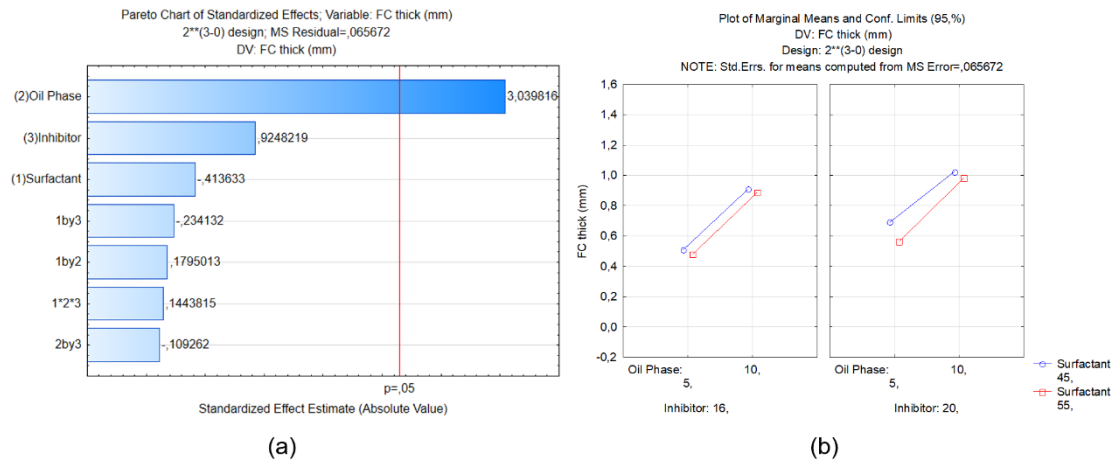


Figura A9 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para k 30°C, sistema 1

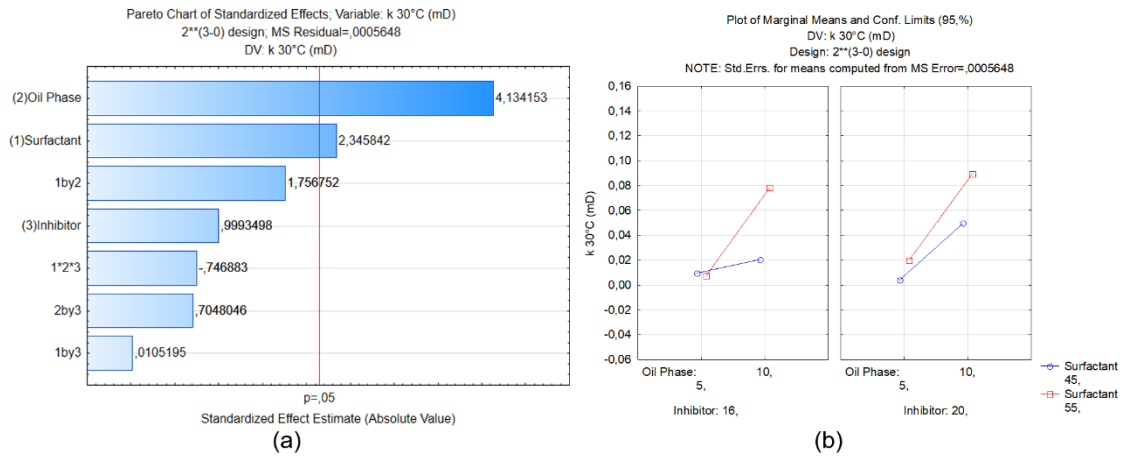
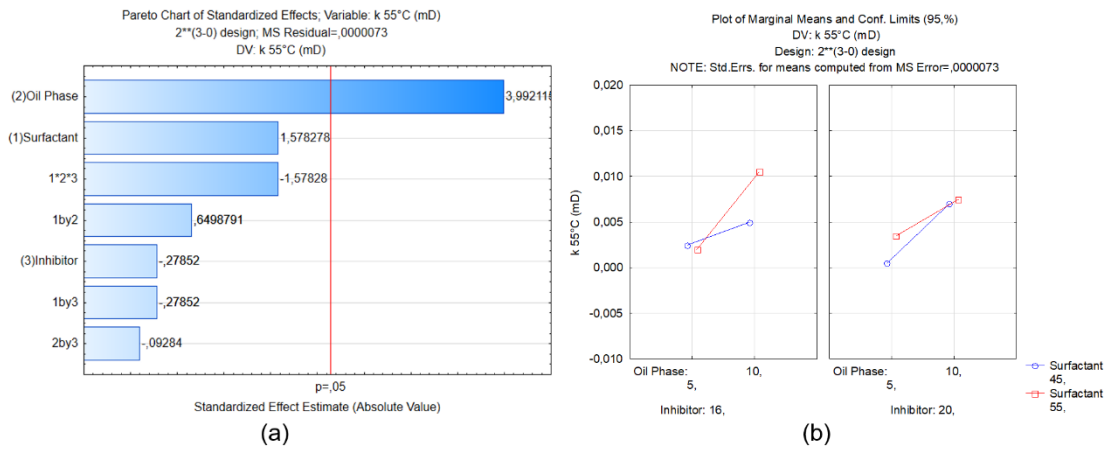


Figura A10 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para k 55°C, sistema 1



APENDICE A-2

Tabela A3 - Parâmetros reológicos para os fluidos de perfuração do sistema 2 (duplicata)

Fluido (duplicata)	τ_0 (lb/100 ft ²)	n	K (cP)
F12	3	0,88	0,33
F13	2,6	0,77	0,7
F14	2,7	0,76	0,74
F15	4,1	0,8	0,54
F16	0,5	0,63	1,56
F17	4	0,79	0,55
F18	1,8	0,78	0,65
F19	3	0,89	0,33
F20	2	0,71	1,04
F21	1,8	0,72	0,97
F22	2,2	0,72	0,97

Figura A11- Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração do sistema 2 (Duplicata)

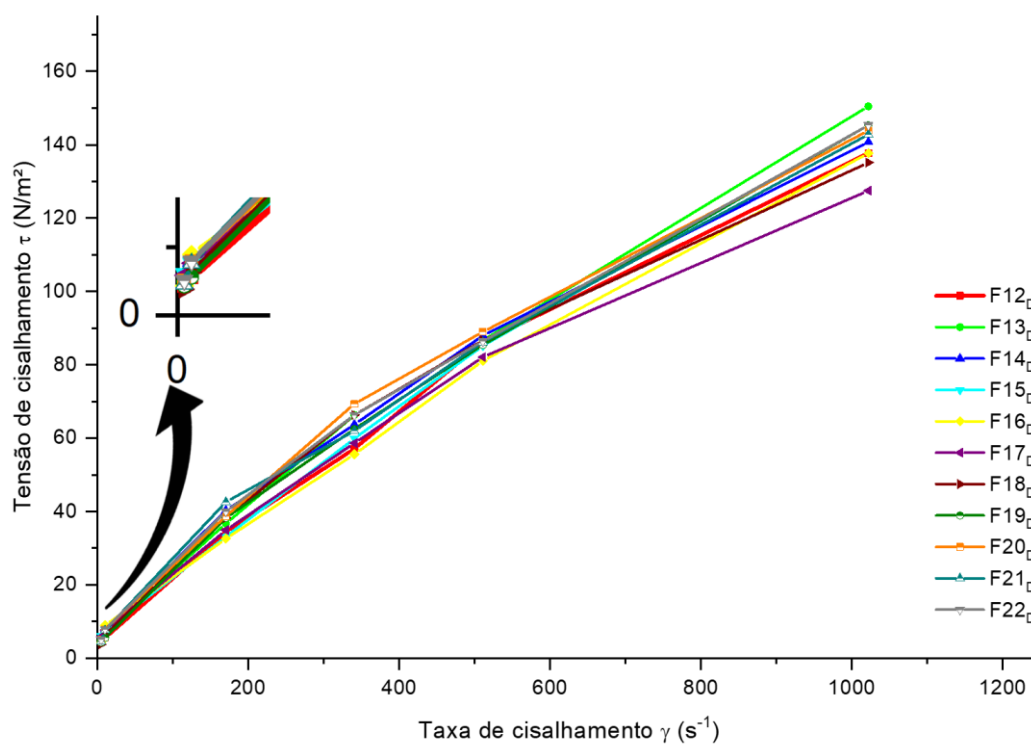


Tabela A4 - Resultados dos ensaios reológicos, pH e de filtração para o sistema 2 (duplicata)

Fluido	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	pH	VF (mL)	ER (mm)	k 30°C (mD)	k 55°C (mD)
F12	101	135	68	8,04	9	0,57	0,0239	0,0045
F13	125	147,5	45	8,2	12,2	0,662	0,0556	0,0072
F14	103,5	138	69	8,3	7,8	1,05	0,0338	0,0087
F15	118	142,5	49	8,25	18,4	1,56	0,1526	0,0287
F16	111	135	48	8,45	4,4	0,76	0,022	0,002
F17	89	125	72	8,5	2,4	0,85	0,0147	0,0017
F18	95	132,5	75	8,48	6,2	0,58	0,0001	0,0002
F19	117,5	142,5	50	7,8	16	1,11	0,1047	0,0203
F20	107,5	141	67	8,08	10	0,98	0,063	0,009
F21	111	140	58	8	8,2	0,61	0,031	0,005
F22	115,5	142,5	54	8,04	10	0,82	0,045	0,006

Figura A12 – Valores preditos versus observados para (a) PV e (b) AV, sistema 2

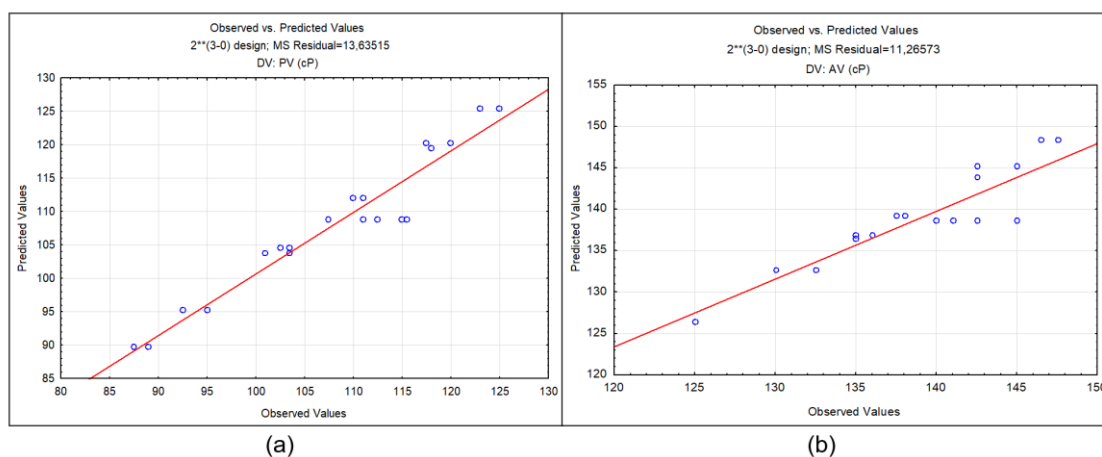


Figura A13 – Valores preditos versus observados para (a) YP e (b) pH, sistema 2

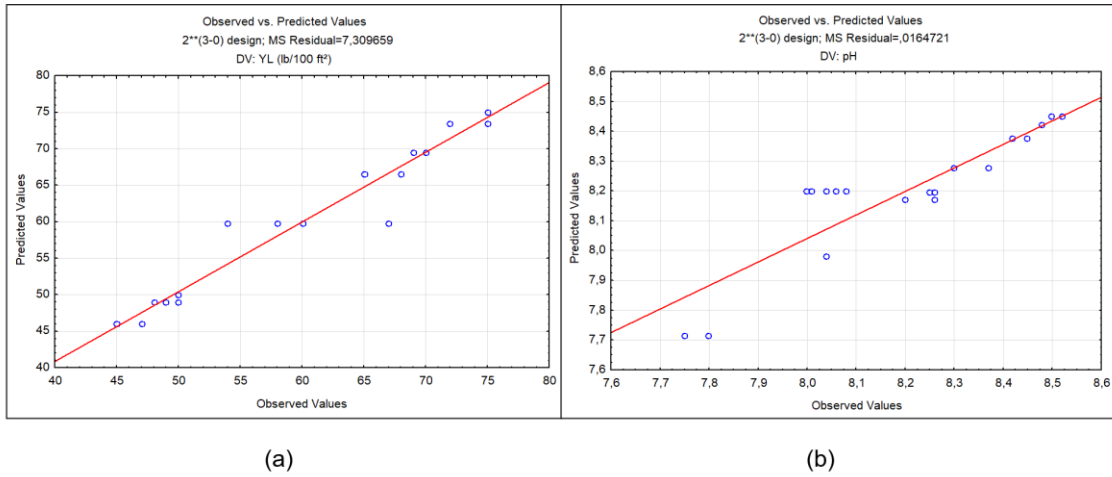


Figura A14 – Valores preditos versus observados para (a) FL e (b) ER, sistema 2

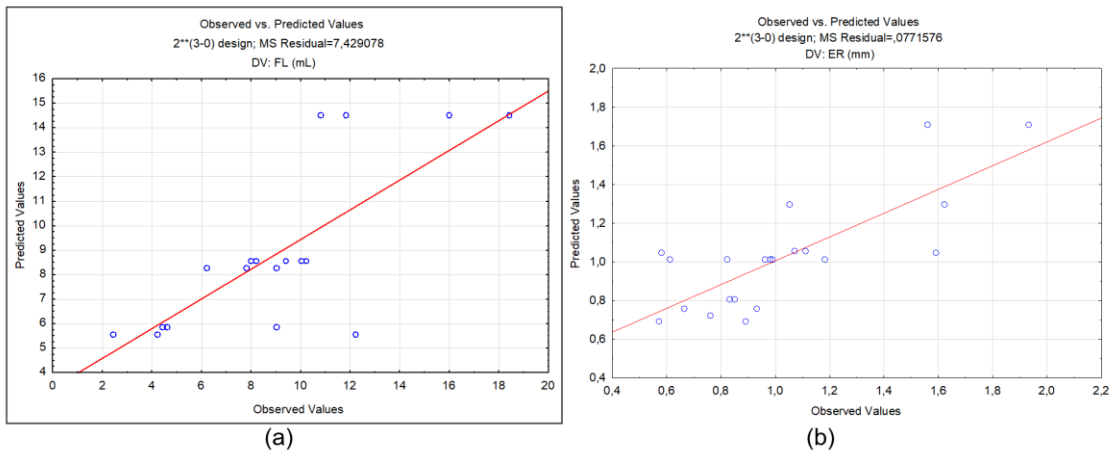


Figura A15 – Valores preditos versus observados para k a (a) 30°C e (b) 55°C, sistema 2

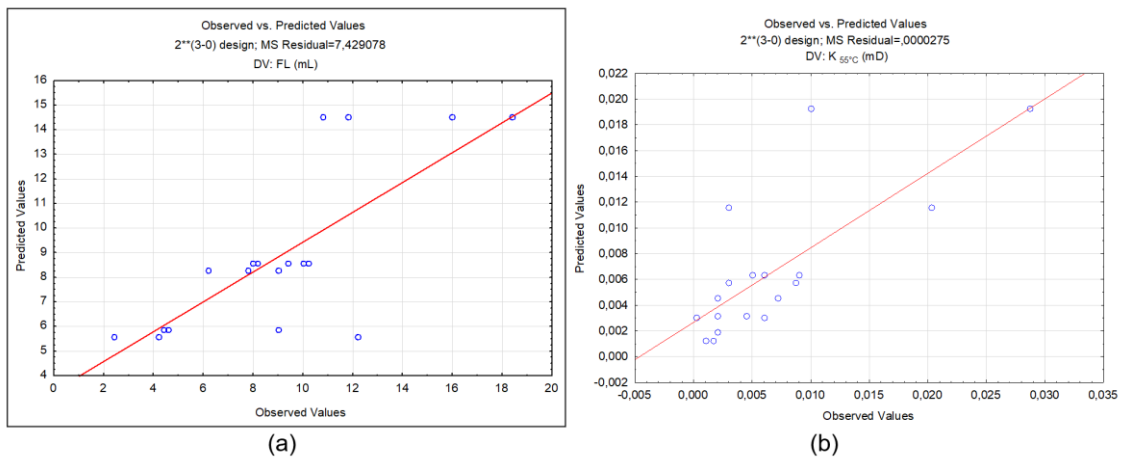


Figura A16 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para AV, sistema 2

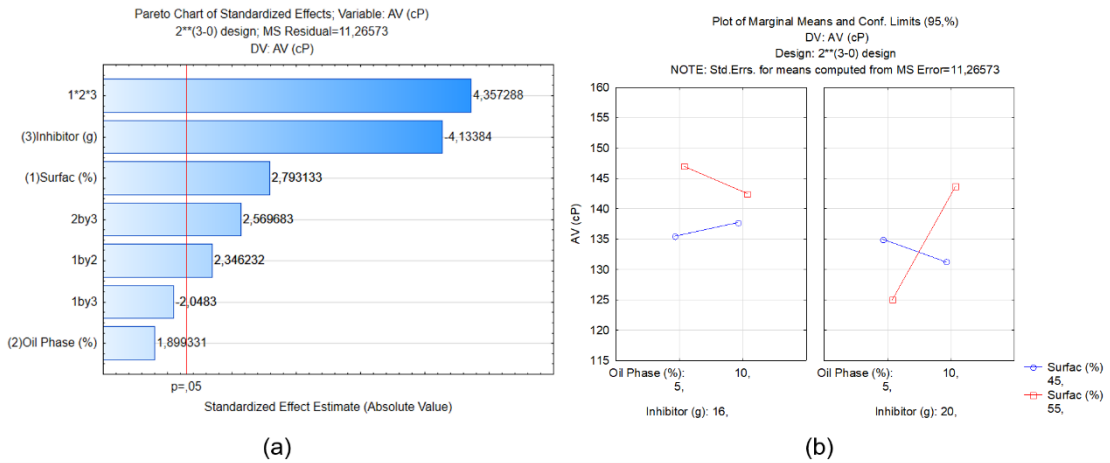


Figura A17 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para pH, sistema 2

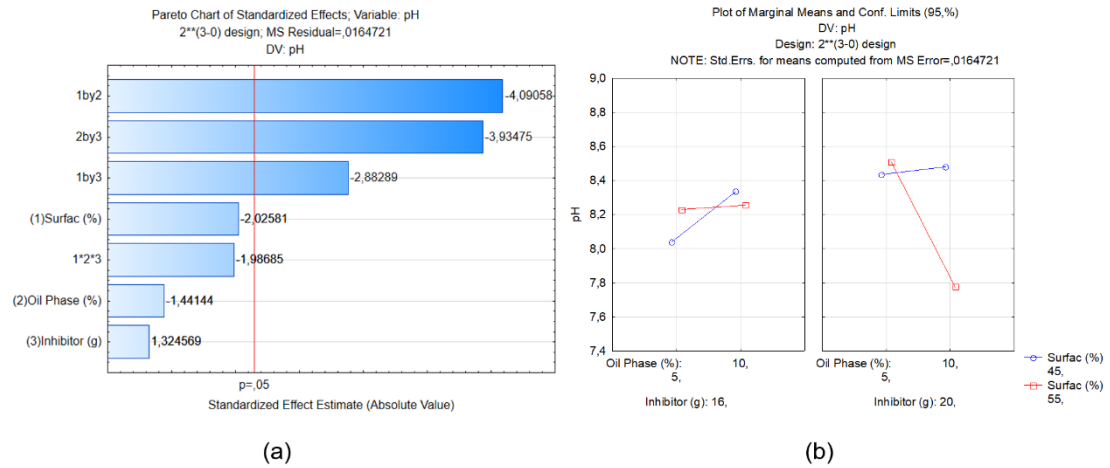


Figura A18 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para FL, sistema 2

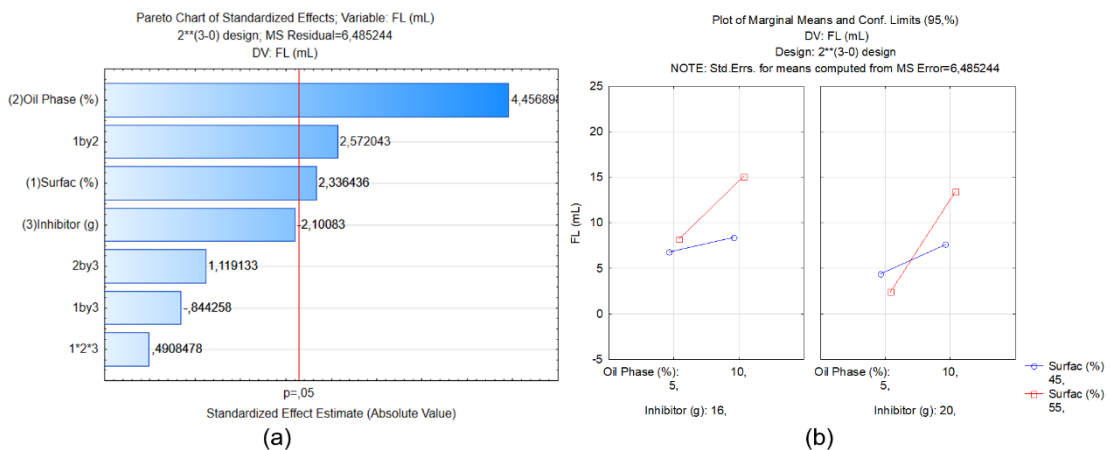


Figura A19 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para ER, sistema 2

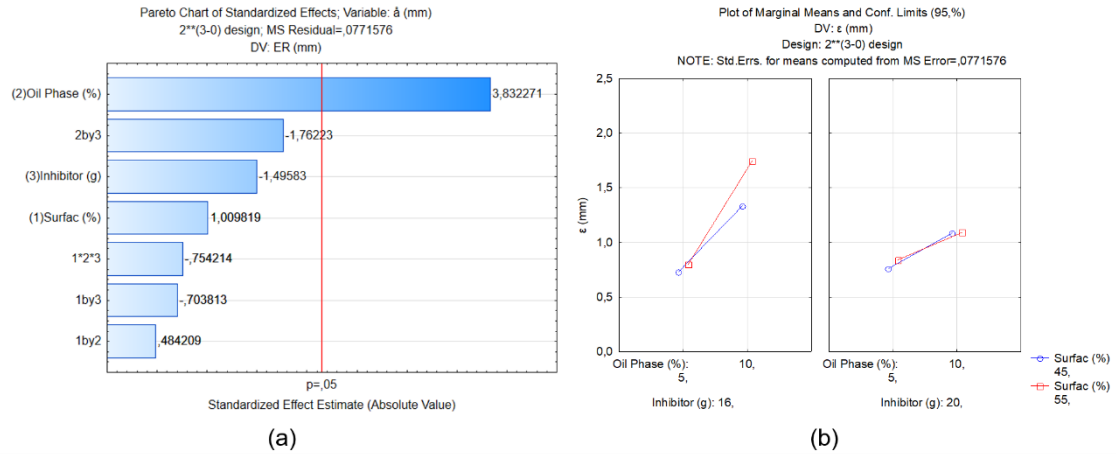


Figura A20 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para k 30°C, sistema 2

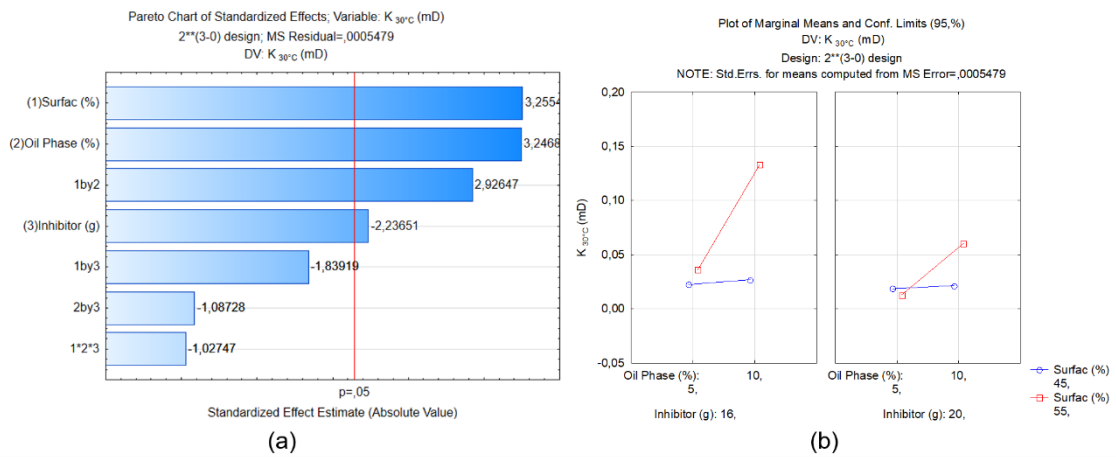
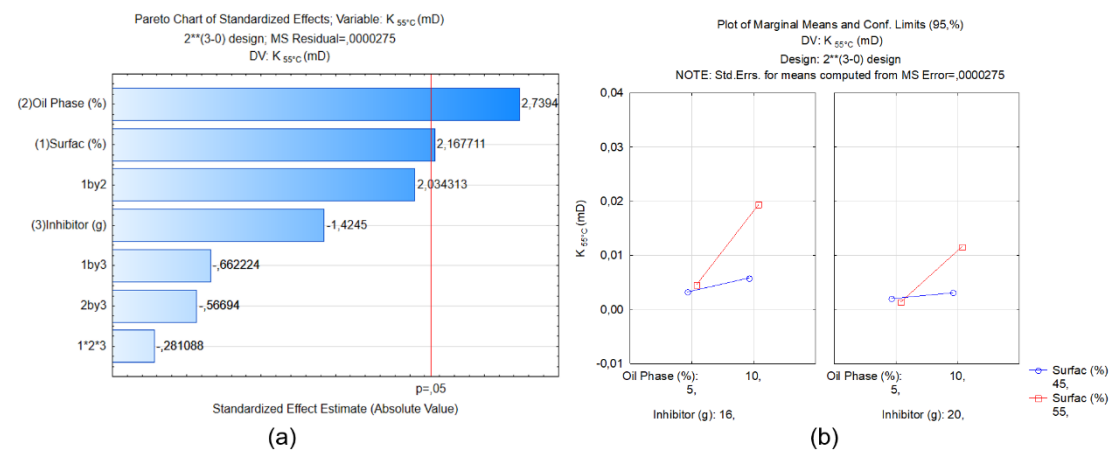


Figura A21 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para k 55°C, sistema 2



APÊNDICE A-3

F23	70,5	91,5	42	8,7	1	0,42	0,0003	0,0008
F24	58,5	70,5	24	8,61	1	0,61	0,0012	0,0017
F25	78,5	94	31	8,52	2,2	0,31	0,0067	0,0013
F26	102,5	127,5	50	8,98	2	0,51	0,0089	0,002
F27	56	67,5	23	9,25	1,6	0,65	0,0017	0,0033
F28	61	75	28	9,1	1,2	0,44	0,002	0,0018
F29	72,5	140	135	8,7	2	0,28	0,0013	0,0005
F30	97,5	130	65	8,93	1,8	0,45	0,0016	0,0019
F31	87	106	38	8,91	1,2	0,41	0,003	0,0014
F32	93	109	32	8,92	1,2	0,41	0,0009	0,0018
F33	96,5	112,5	32	8,92	1,4	0,46	0,0024	0,0008

Figura A23 – Valores preditos versus observados para (a) PV e (b) AV, sistema 3

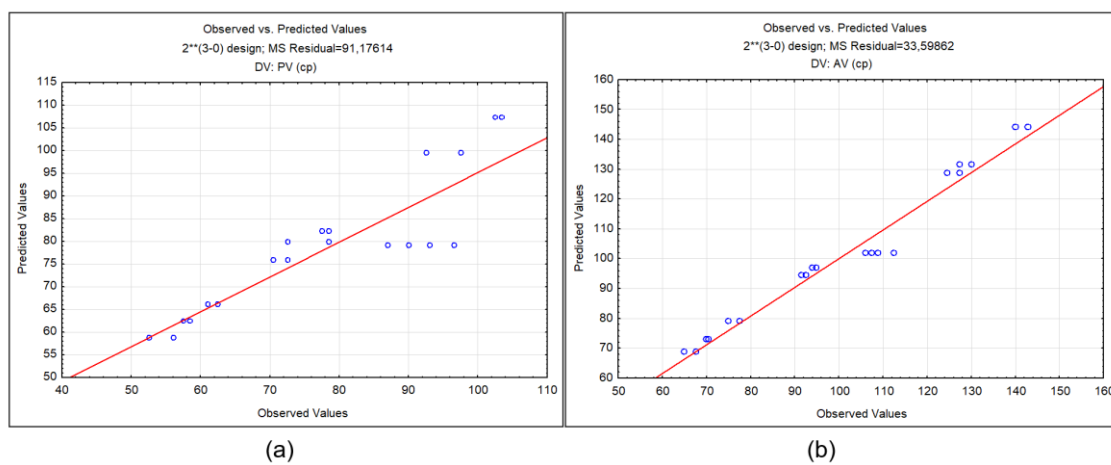


Figura A24 – Valores preditos versus observados para (a) YP e (b) pH, sistema 3

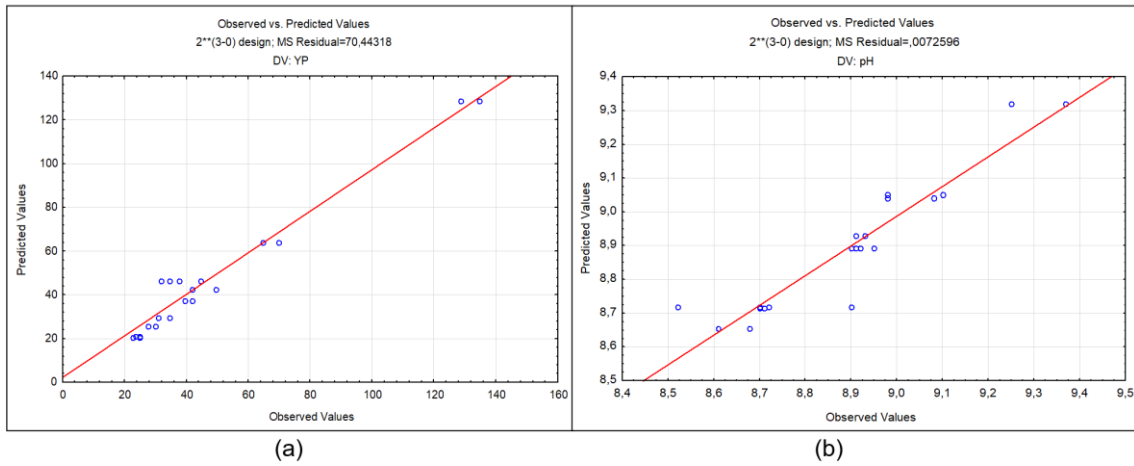


Figura A24 – Valores preditos versus observados para (a) FL e (b) ER, sistema 3

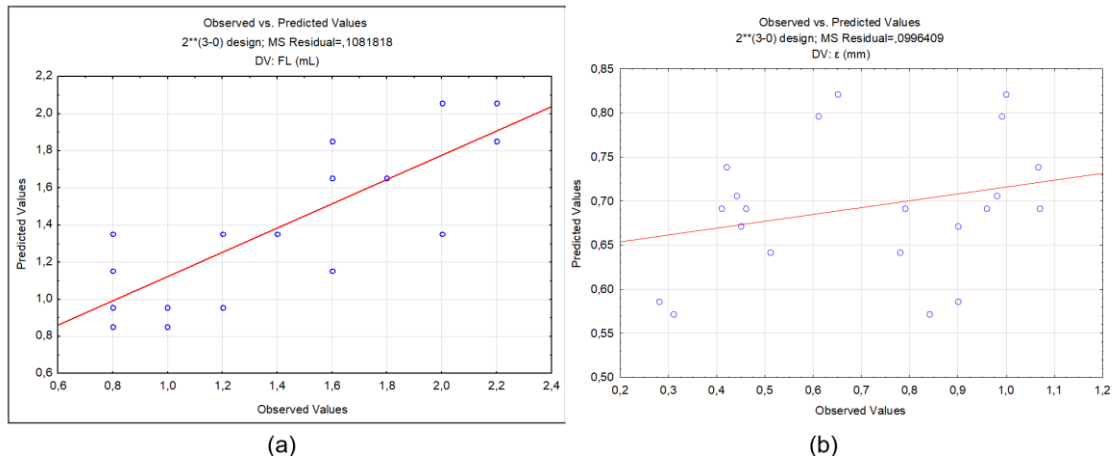


Figura A25 – Valores preditos versus observados para k a (a) 30°C e (b) 55°C, sistema 3

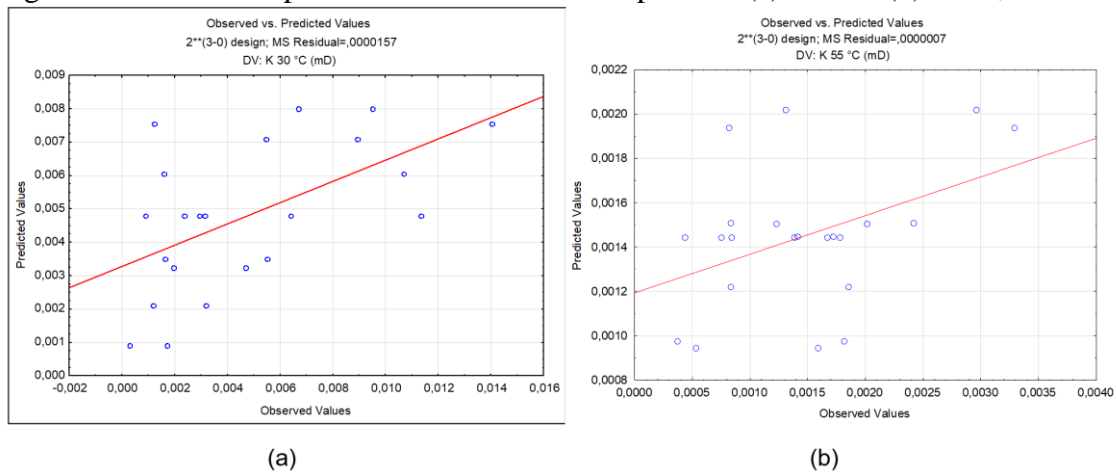


Figura A26 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para PV, sistema 3

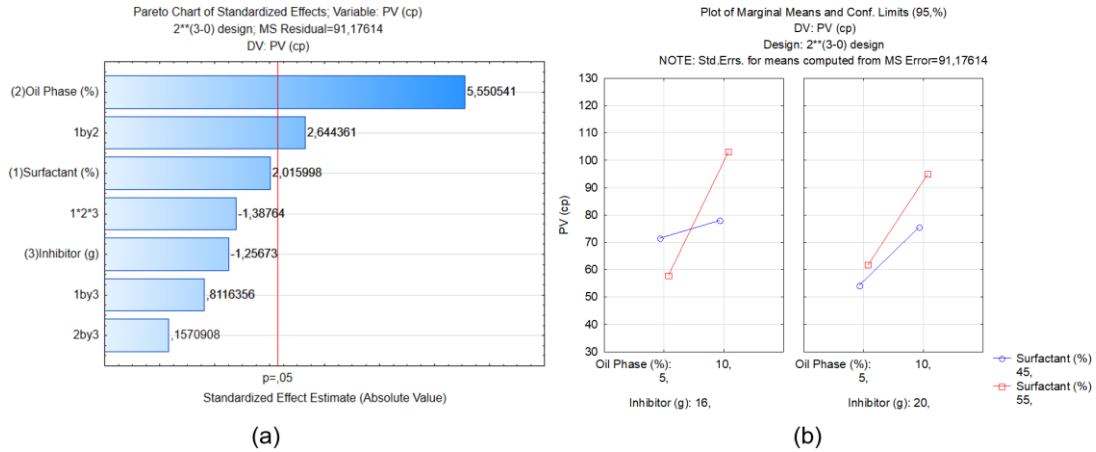


Figura A27 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para pH, sistema 3

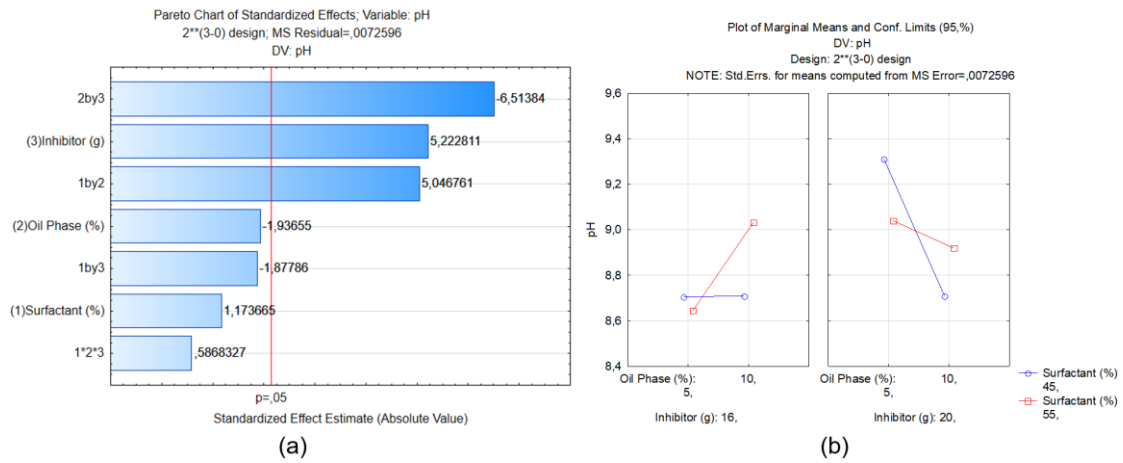


Figura A28 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para FL, sistema 3

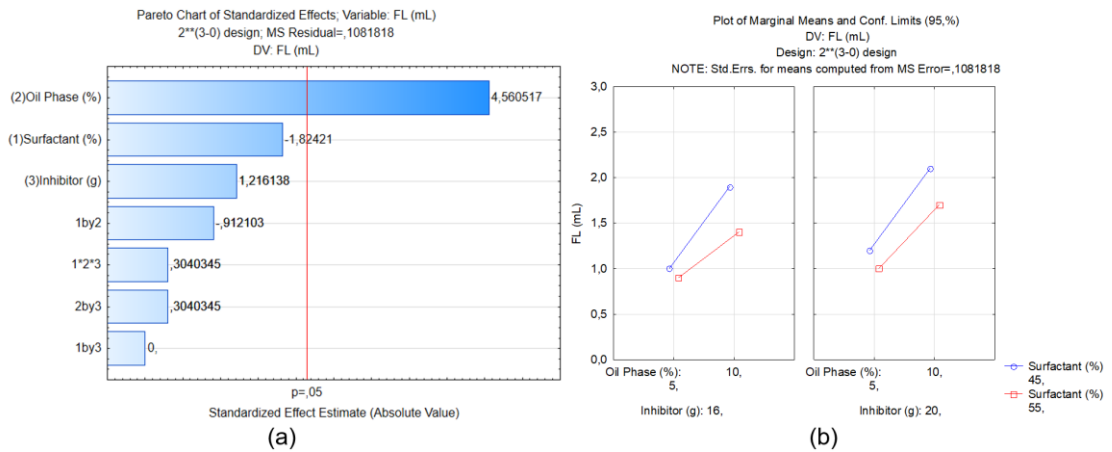


Figura A29 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para ER, sistema 3

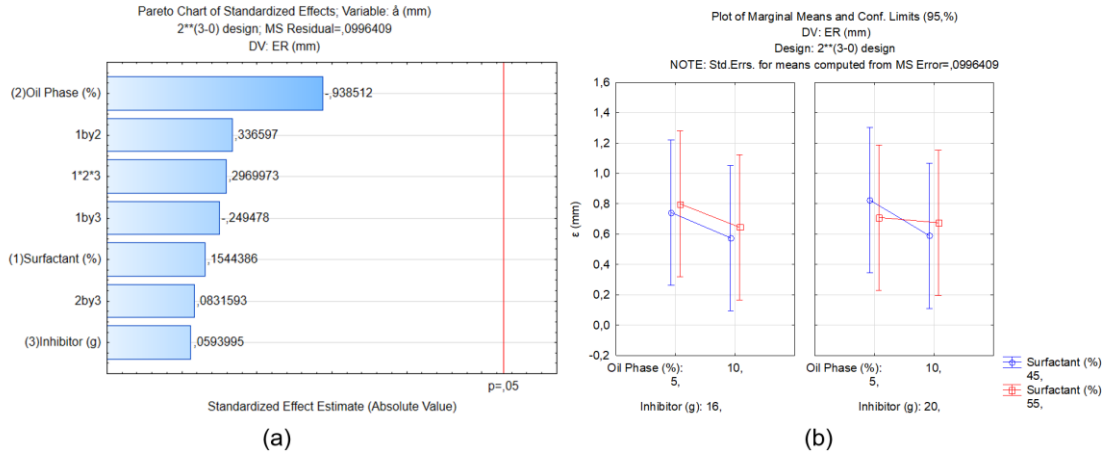


Figura A30 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para k 30°C, sistema 3

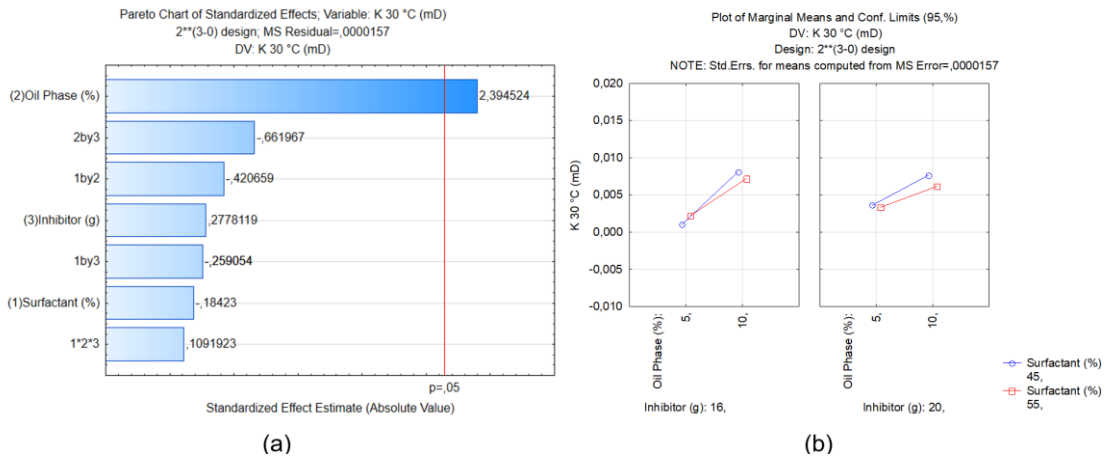


Figura A31 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Médias marginais para k 55°C, sistema 3

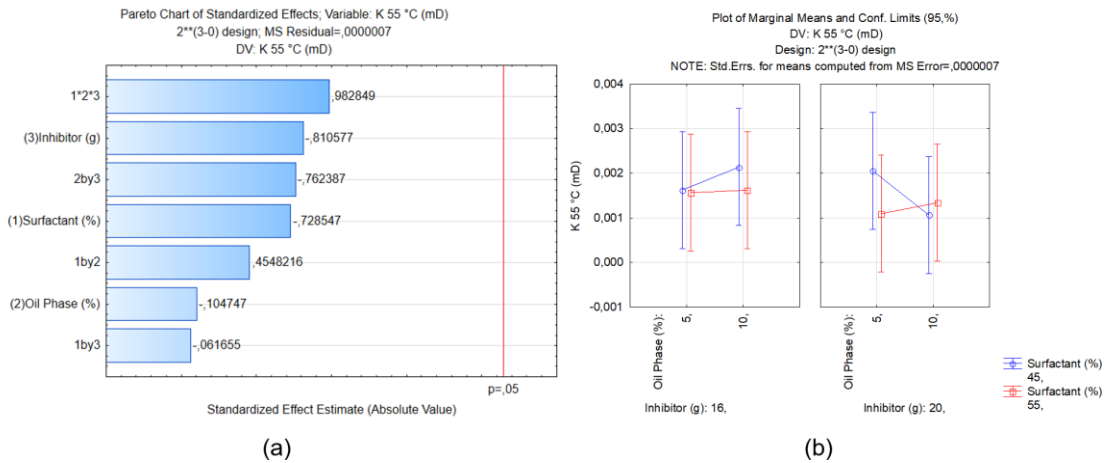


Tabela A7 - Parâmetros reológicos para os fluidos de perfuração do sistema 4 (duplicata)

Fluido (duplicata)	τ_0 (lb/100 ft ²)	n	K (cP)
F34	2,0	0,58	1,21
F35	3,0	0,58	1,57
F36	2,0	0,69	1,2
F37	4,5	0,83	0,55
F38	3,8	0,7	0,88
F39	1,2	0,6	1,08
F40	3,6	0,84	0,57
F41	0,4	0,68	1,52
F42	0,3	0,66	1,6
F43	1,9	0,69	1,29
F44	4,0	0,64	0,8

Figura A32 - Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração do sistema 4 (duplicata)

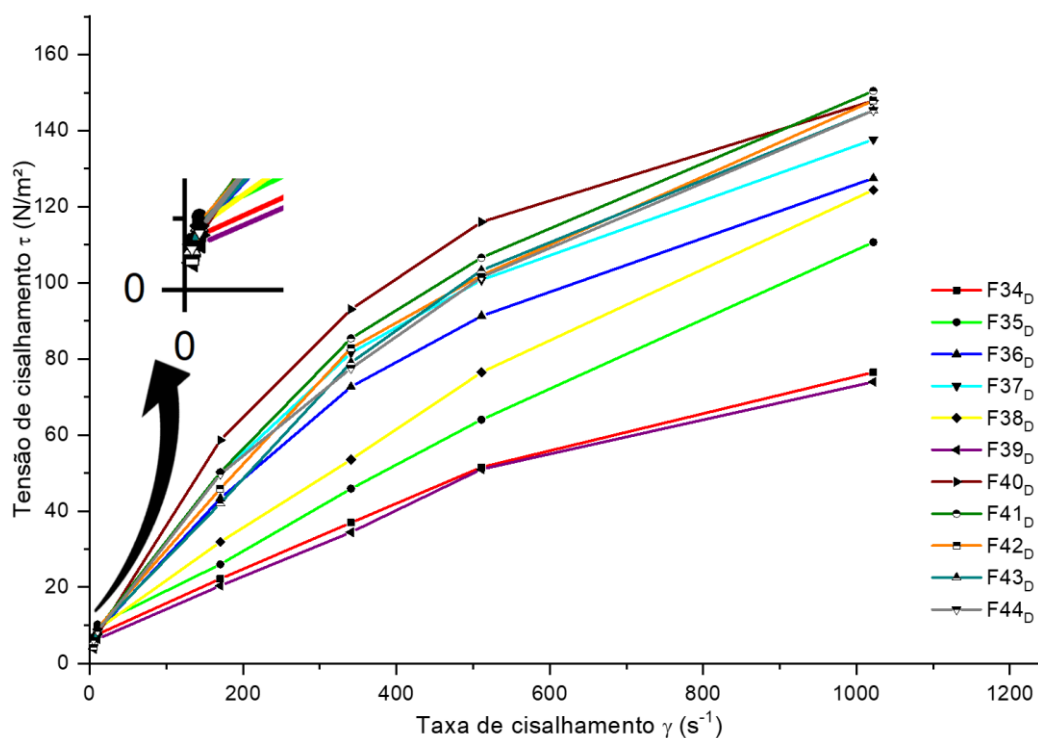


Tabela A8 - Resultados dos ensaios reológicos, pH e de filtração para o sistema 4 (duplicata)

Fluido	PV (cP)	AV (cP)	YP (lb/100 ft ²)	pH	VF (mL)	ER (mm)	k 30°C (mD)	k 55°C (mD)
F34	49	75	52	7,12	1,2	0,44	0,0021	0,0016

F35	91,5	108,5	34	7,81	1,2	0,39	0,0041	0,0005
F36	71	125	108	7,32	2,4	0,303	0,006	0,0009
F37	72,5	135	125	7,46	2,2	0,37	0,0111	0,0016
F38	94	122	56	7,66	1,4	0,35	0,0012	0,0015
F39	45	72,5	55	7,68	1	0,57	0,0033	0,0016
F40	62,5	145	165	7,44	2	0,34	0,0087	0,0007
F41	86	147,5	123	7,58	2,4	0,39	0,0117	0,0015
F42	90	145	110	7,63	1,8	0,43	0,0067	0,0012
F43	82,5	142,5	120	7,48	1,8	0,43	0,0026	0,0018
F44	86	142,5	113	7,61	2	0,31	0,0023	0,0008

Figura A33 – Valores preditos versus observados para (a) PV e (b) AV, sistema 4

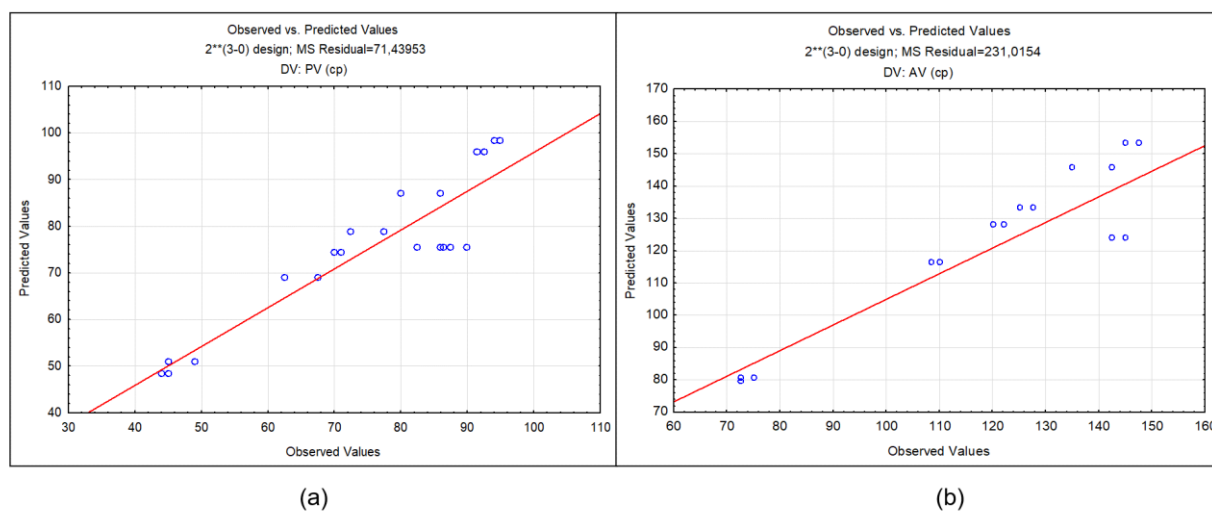


Figura A34 – Valores preditos versus observados para (a) YP e (b) pH, sistema 4

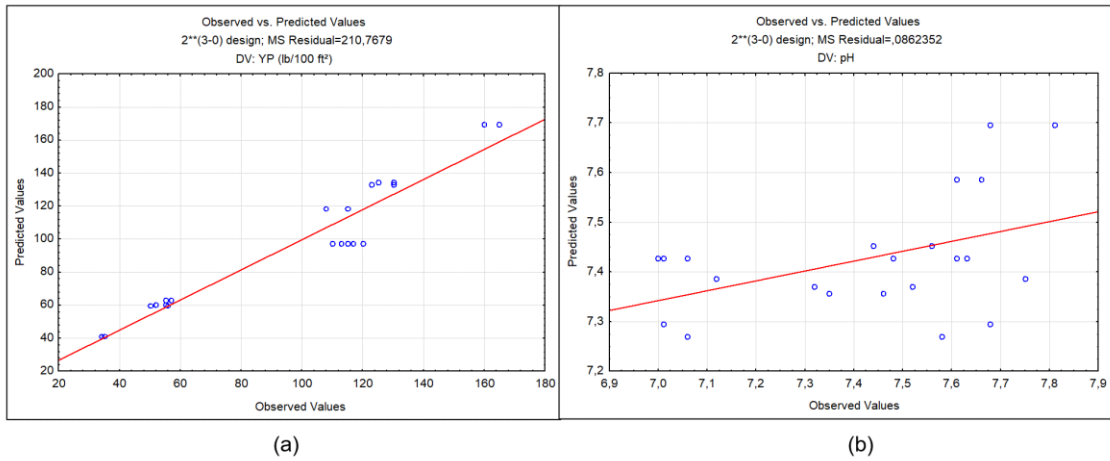


Figura A35 – Valores preditos versus observados para (a) FL e (b) ER, sistema 4

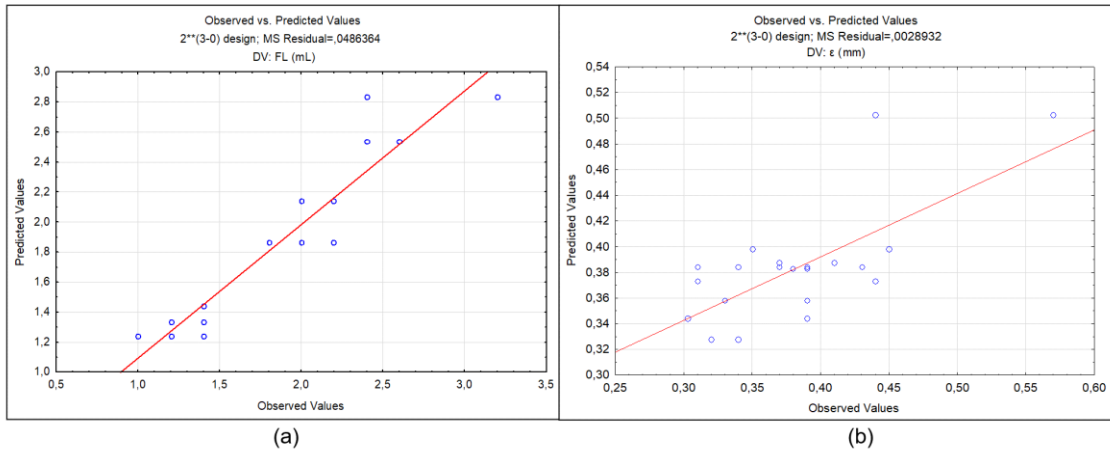
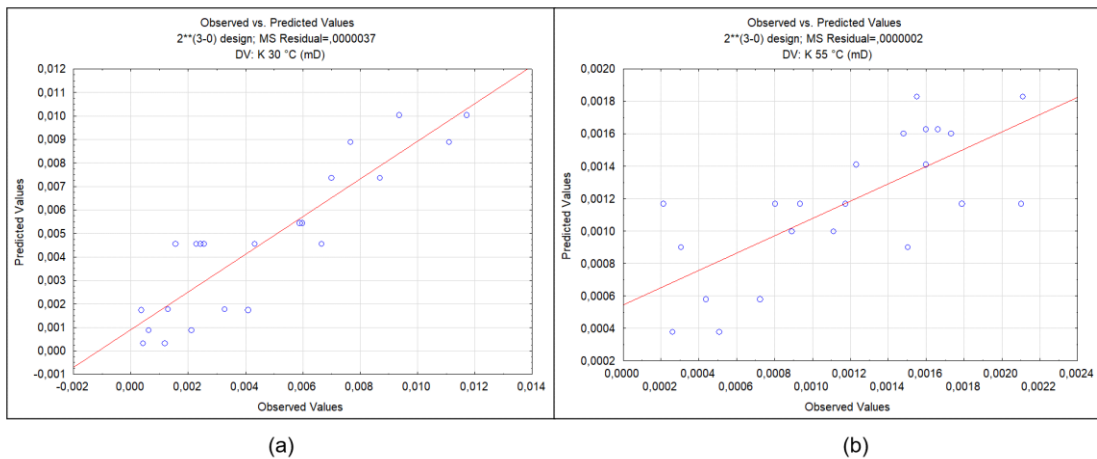


Figura A36 – Valores preditos versus observados para k a (a) 30°C e (b) 55°C, sistema 4



APÊNDICE B

Estrutura base

```

clc
clear all
close all

nvars = 3;
lb = [-1 -1 -1];
ub = [1 1 1];
PopulationSize_Data = 500;
MaxGenerations_Data = 100;
MaxStallGenerations_Data = 100;
FunctionTolerance_Data = 0;
ConstraintTolerance_Data = 0;

[x, fval, exitflag, output, population, score] =
multi_objective_genetic_algorithm_solver(nvars, lb, ub, PopulationSize_Data, Ma
xGenerations_Data, MaxStallGenerations_Data, FunctionTolerance_Data, Constrai
ntTolerance_Data);

optimal_solution = x
objective_functions = fval
% plot3(fval(:,1), fval(:,2), fval(:,3) ', 'o')

```

Solucionador – Algoritmo Genético Multiobjetivo

```

function [x, fval, exitflag, output, population, score] =
multi_objective_genetic_algorithm_solver(nvars, lb, ub, PopulationSize_Data, Ma
xGenerations_Data, MaxStallGenerations_Data, FunctionTolerance_Data, Constrai
ntTolerance_Data)
options = optimoptions('gamultiobj');
options = optimoptions(options, 'PopulationSize', PopulationSize_Data);
options = optimoptions(options, 'MaxGenerations', MaxGenerations_Data);
options = optimoptions(options, 'MaxStallGenerations',
MaxStallGenerations_Data);
options = optimoptions(options, 'FunctionTolerance',
FunctionTolerance_Data);
options = optimoptions(options, 'ConstraintTolerance',
ConstraintTolerance_Data);
options = optimoptions(options, 'CrossoverFcn', { @crossoverintermediate []
});
options = optimoptions(options, 'Display', 'off');
[x, fval, exitflag, output, population, score] = ...
gamultiobj(@multi_objective_function, nvars, [], [], [], [], lb, ub, [], options);

```

Funções Multi-Objetivas

```
% Sistema NP100-Citrato
```

```
function Output = multi_objective_function(Input)
```

```

A = Input(1); % variable Tensoativo
B = Input(2); % variable Óleo
C = Input(3); % variable Inibidor de inchamento

```

```

PV = 103.36 + 7.81*A -13.31*B -9.94*C + 21.06*A*B - 22.56*A*C - 7.31*A*B*C;
% objective 1: min
AV = 135.74 + 23.34*A - 11.34*B - 11.66*A*B; % objective 2: min
YP = 64.8 + 31.06*A + 24.94*C - 18.81*A*B + 41.69*A*C ; % objective 3: min
pH = 8.43 - 0.14*B + 0.16*C - 0.04*A*B - 0.18*A*C - 0.065*B*C - 0.065*A*B*C
; % objective 4: max, if possible constrained in 8
pH2 = 999999 - pH;
FL = 7.38 + 3.05*A + 8.35*B + 3.2*A*B; % objective 5: min
ER = 0.78 + 0.39*B; % objective 6: min
k30 = 0.035 + 0.028*A + 0.049*B; % objective 7: min
k55 = 0.0045 + 0.0054*B; % objective 8: min
Output = [PV AV YP pH2 FL ER k30 k55];

```

```
% Sistema NP100-Sulfato
```

```
function Output = multi_objective_function(Input)
```

```

A = Input(1); % variável Tensoativo
B = Input(2); % variável Óleo
C = Input(3); % variável Inibidor de inchamento

```

```

PV = 108.8 + 9.87*A - 9*C + 10.12*A*B - 8.5*A*C + 4.75*B*C + 13.5*A*B*C; %
objetivo 1: min
AV = 138.7 + 4.7*A - 6.94*C + 4.31*B*C + 7.31*A*B*C; % objetivo 2: min
YP = 59.82 - 10.37*A + 4.12*C - 12.37*A*B + 10.12*A*C - 12.37*A*B*C; %
objetivo 3: min
pH = 8.2 - 0.26*A*B - 0.18*A*C - 0.25*B*C ; % objetivo 4: max
pH2 = 999999 - pH;
FL = 8.56 + 2.97*A + 5.67*B + 3.27*A*B; % objetivo 5: min
ER = 1.01 + 0.53*B; % objetivo 6: min
k30 = 0.043 + 0.038*A + 0.038*B - 0.026*C + 0.034*A*B; % objetivo 7: min
k55 = 0.0063 + 0.0057*A + 0.0072*B; % objetivo 8: min
Output = [PV AV YP pH2 FL ER k30 k55];

```

```
% Sistema T80-Citrato
```

```
function Output = multi_objective_function(Input)
```

```

A = Input(1); % variável Tensoativo
B = Input(2); % variável Óleo
C = Input(3); % variável Inibidor de inchamento

```

```

PV = 79.11 + 26.5*B + 12.62*A*B; % objetivo 1: min
AV = 102.09 + 46.5*B + 7.5*C + 7.62*A*B + 17.37*B*C - 19*A*B*C; % objetivo
2: min
YP = 45.95 - 15.75*A + 40*B + 27*C - 10*A*B - 14*A*C +33.25*B*C -
24.75*A*B*C; % objetivo 3: min
pH = 8.89 + 0.22*C + 0.21*A*B - 0.28*B*C ; % objetivo 4: max
pH2 = 999999 - pH;
FL = 1.35 + 0.75*B ; % objetivo 5: min
k30 = 1.35 + 0.75*B; % objetivo 7: min
Output = [PV AV YP pH2 FL k30];

```

```
% Sistema T80-Sulfato
```

```
function Output = multi_objective_function(Input)
```

```

A = Input(1); % variável Tensoativo
B = Input(2); % variável Óleo
C = Input(3); % variável Inibidor de inchamento

```

```
PV = 75.36 - 20.37*A*C + 27.12*A*B*C; % objetivo 1: min
AV = 124.11 + 45.25*B - 24.12*A*C + 4.25*B*C + 17.85*A*B*C; % objetivo
2: min
YP = 97.5 + 82.75*B + 17.75*C - 18.5*A*B*C; % objetivo 3: min
FL = 1.86 + 1.1*B + 0.25*A*C + 0.3*A*B*C; % objetivo 4: min
ER = 0.38 - 0.06*B; % objetivo 5: min
k30 = 0.0045 + 0.0021*A + 0.0067*B; % objetivo 6: min
k55 = 0.0011 + 0.0006*A*C; % objetivo 7: min

Output = [PV AV YP FL ER k30 k55];
```


APÊNDICE C-1

Tabela C1 - Distancias interplanares basais iniciais e finais para o sistema NP100_INIB1_FOL1.

Picos	Ângulo Observado inicial (2θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) inicial	Ângulo Observado final (2θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) final
Q	20,85	10,42	4,25	20,86	10,43	4,25
C	23,02	11,51	3,86	23,18	11,59	3,83
Q	26,63	13,31	3,34	26,68	13,34	3,34
C	29,4	14,7	3,03	29,52	14,76	3,02
C	31,41	15,7	2,84	31,62	15,81	2,83
C	35,96	17,98	2,49	36,1	18,05	2,49
C	39,4	19,7	2,28	39,58	19,79	2,28
C	43,14	21,57	2,09	43,3	21,65	2,09
C	47,48	23,74	1,91	47,74	23,87	1,90
C	48,51	24,25	1,87	48,68	24,34	1,87
Q	57,23	28,61	1,6	57,64	28,82	1,60

Tabela C2 - Distancias interplanares basais iniciais e finais para o sistema NP100_INIB1_FOL2

Picos	Ângulo Observado inicial (2θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) inicial	Ângulo Observado final (2θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) final
T	15,89	7,94	5,57	15,92	7,96	5,56
Q	20,85	10,42	4,25	20,94	10,47	4,23
B	22,05	11,02	4,02	22,08	11,04	4,02
T	25,93	12,96	3,43	26,06	13,03	3,42
Q	26,63	13,31	3,34	26,7	13,35	3,34
B	27,96	13,98	3,18	28,02	14,01	3,18
C	29,4	14,7	3,03	29,5	14,75	3,03
B	30,5	15,25	2,92	30,56	15,28	2,92
T	33,3	16,65	2,68	33,24	16,62	2,69
T	35,4	17,7	2,53	35,68	17,84	2,51
Q	36,54	18,27	2,45	36,62	18,31	2,45
Q	39,46	19,73	2,28	39,56	19,78	2,28
C	43,16	21,58	2,09	42,48	21,24	2,13
C	47,52	23,76	1,91	43,3	21,65	2,09

C	48,51	24,25	1,87	45,86	22,93	1,98
B	50,09	25,04	1,81	47,68	23,84	1,91
C	57,4	28,7	1,6	48,72	24,36	1,87

Tabela C3 - Distancias interplanares basais iniciais e finais para o sistema NP100_INIB2_FOL1.

Picos	Ângulo Observado inicial (2 θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) inicial	Ângulo Observado final (2 θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) final
Q	20,85	10,42	4,25	20,9	10,45	4,25
C	23,02	11,51	3,86	23,14	11,57	3,84
Q	26,63	13,31	3,34	26,68	13,34	3,34
C	29,4	14,7	3,03	29,52	14,76	3,02
C	31,41	15,7	2,84	31,56	15,78	2,83
C	35,96	17,98	2,49	36,14	18,07	2,48
C	39,4	19,7	2,28	39,54	19,77	2,28
C	43,14	21,57	2,09	43,3	21,65	2,09
C	47,48	23,74	1,91	47,66	23,83	1,91
C	48,51	24,25	1,87	48,66	24,33	1,87
Q	57,23	28,61	1,6	57,54	28,77	1,60

Tabela C4 - Distancias interplanares basais iniciais e finais para o sistema NP100_INIB2_FOL2.

Picos	Ângulo Observado inicial (2 θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) inicial	Ângulo Observado final (2 θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) final
T	15,89	7,94	5,57	15,92	7,96	5,56
Q	20,85	10,42	4,25	20,92	10,46	4,24
B	22,05	11,02	4,02	22,1	11,05	4,02
T	25,93	12,96	3,43	26,04	13,02	3,42
Q	26,63	13,31	3,34	26,7	13,35	3,34
B	27,96	13,98	3,18	28,02	14,01	3,18
C	29,4	14,7	3,03	29,5	14,75	3,03
B	30,5	15,25	2,92	30,64	15,32	2,92
T	33,3	16,65	2,68	33,32	16,66	2,69
T	35,4	17,7	2,53	36,1	18,05	2,49
Q	36,54	18,27	2,45	36,62	18,31	2,45
Q	39,46	19,73	2,28	39,52	19,76	2,28
C	43,16	21,58	2,09	43,32	21,66	2,09
C	47,52	23,76	1,91	43,3	21,65	2,09
C	48,51	24,25	1,87	47,66	23,83	1,91
B	50,09	25,04	1,81	48,62	24,31	1,87
C	57,4	28,7	1,6	57,54	28,77	1,60

Tabela C5 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema NP100_INIB3_FOL1.

Picos	Ângulo Observado inicial (2θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) inicial	Ângulo Observado final (2θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) final
Q	20,85	10,42	4,25	20,96	10,48	4,23
C	23,02	11,51	3,86	23,22	11,61	3,83
Q	26,63	13,31	3,34	26,74	13,37	3,33
C	29,4	14,7	3,03	29,58	14,79	3,02
C	31,41	15,7	2,84	31,66	15,83	2,82
C	35,96	17,98	2,49	36,18	18,09	2,48
C	39,4	19,7	2,28	39,58	19,79	2,28
C	43,14	21,57	2,09	43,34	21,67	2,09
C	47,48	23,74	1,91	47,72	23,86	1,90
C	48,51	24,25	1,87	48,76	24,38	1,87
Q	57,23	28,61	1,6	57,7	28,85	1,60

Tabela C6 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema NP100_INIB3_FOL2.

Picos	Ângulo Observado inicial (2θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) inicial	Ângulo Observado final (2θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) final
T	15,89	7,94	5,57	15,9	7,95	5,57
Q	20,85	10,42	4,25	20,96	10,48	4,23
B	22,05	11,02	4,02	22,12	11,06	4,02
T	25,93	12,96	3,43	26,08	13,04	3,41
Q	26,63	13,31	3,34	26,74	13,37	3,33
B	27,96	13,98	3,18	28	14	3,18
C	29,4	14,7	3,03	29,52	14,76	3,02
B	30,5	15,25	2,92	30,64	15,32	2,92
T	33,3	16,65	2,68	33,38	16,69	2,68
T	35,4	17,7	2,53	36,06	18,03	2,49
Q	36,54	18,27	2,45	36,62	18,31	2,45
Q	39,46	19,73	2,28	39,54	19,77	2,28
C	43,16	21,58	2,09	43,26	21,63	2,09
C	47,52	23,76	1,91	47,68	23,84	1,91
C	48,51	24,25	1,87	48,64	24,32	1,87
B	50,09	25,04	1,81	50,22	25,11	1,82
C	57,4	28,7	1,6	57,62	28,81	1,60

Tabela C7 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema NP100_SI_FOL1.

Picos	Ângulo Observado inicial (2 θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) inicial	Ângulo Observado final (2 θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) final
Q	20,85	10,42	4,25	20,86	10,43	4,25
C	23,02	11,51	3,86	23,18	11,59	3,83
Q	26,63	13,31	3,34	26,68	13,34	3,34
C	29,4	14,7	3,03	29,52	14,76	3,02
C	31,41	15,7	2,84	31,58	15,79	2,83
C	35,96	17,98	2,49	36,14	18,07	2,48
C	39,4	19,7	2,28	39,56	19,78	2,28
C	43,14	21,57	2,09	43,32	21,66	2,09
C	47,48	23,74	1,91	47,72	23,86	1,90
C	48,51	24,25	1,87	48,7	24,35	1,87
Q	57,23	28,61	1,6	57,7	28,85	1,60

Tabela C8 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema NP100_SI_FOL2.

Picos	Ângulo Observado inicial (2 θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) inicial	Ângulo Observado final (2 θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (Å) final
T	15,89	7,94	5,57	15,98	7,99	5,54
Q	20,85	10,42	4,25	21	10,5	4,23
B	22,05	11,02	4,02	22,16	11,08	4,01
T	25,93	12,96	3,43	26,12	13,06	3,41
Q	26,63	13,31	3,34	26,78	13,39	3,33
B	27,96	13,98	3,18	28,06	14,03	3,18
C	29,4	14,7	3,03	29,58	14,79	3,02
B	30,5	15,25	2,92	30,72	15,36	2,91
T	33,3	16,65	2,68	33,42	16,71	2,68
T	35,4	17,7	2,53	36,16	18,08	2,48
Q	36,54	18,27	2,45	36,66	18,33	2,45
Q	39,46	19,73	2,28	39,56	19,78	2,28
C	43,16	21,58	2,09	43,32	21,66	2,09
C	47,52	23,76	1,91	47,68	23,84	1,91
C	48,51	24,25	1,87	48,7	24,35	1,87
B	50,09	25,04	1,81	50,26	25,13	1,81
C	57,4	28,7	1,6	57,6	28,8	1,60

APÊNDICE C-2

Tabela C9 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema T80_INIB1_FOL1.

Picos	Ângulo Observado inicial (2θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) inicial	Ângulo Observado final (2θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) final
Q	20,85	10,42	4,25	20,96	10,48	4,23
C	23,02	11,51	3,86	23,26	11,63	3,82
Q	26,63	13,31	3,34	26,74	13,37	3,33
C	29,4	14,7	3,03	29,62	14,81	3,01
C	31,41	15,7	2,84	31,68	15,84	2,82
C	35,96	17,98	2,49	36,22	18,11	2,48
C	39,4	19,7	2,28	39,6	19,8	2,27
C	43,14	21,57	2,09	43,42	21,71	2,08
C	47,48	23,74	1,91	47,78	23,89	1,90
C	48,51	24,25	1,87	48,76	24,38	1,87
Q	57,23	28,61	1,6	57,7	28,85	1,60

Tabela C10 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema T80_INIB1_FOL2.

Picos	Ângulo Observado inicial (2θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) inicial	Ângulo Observado final (2θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) final
T	15,89	7,94	5,57	15,92	7,96	5,56
Q	20,85	10,42	4,25	20,98	10,49	4,23
B	22,05	11,02	4,02	22,14	11,07	4,01
T	25,93	12,96	3,43	26,1	13,05	3,41
Q	26,63	13,31	3,34	26,76	13,38	3,33
B	27,96	13,98	3,18	28,04	14,02	3,18
C	29,4	14,7	3,03	29,56	14,78	3,02
B	30,5	15,25	2,92	30,66	15,33	2,91
T	33,3	16,65	2,68	33,38	16,69	2,68
T	35,4	17,7	2,53	35,42	17,71	2,53
Q	36,54	18,27	2,45	36,1	18,05	2,49
Q	39,46	19,73	2,28	36,68	18,34	2,45
C	43,16	21,58	2,09	39,6	19,8	2,27
C	47,52	23,76	1,91	43,34	21,67	2,09
C	48,51	24,25	1,87	47,78	23,89	1,90
B	50,09	25,04	1,81	48,72	24,36	1,87
C	57,4	28,7	1,6	50,24	25,12	1,81

Tabela C11 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema T80_INIB2_FOL1.

Picos	Ângulo Observado inicial (2θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) inicial	Ângulo Observado final (2θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) final
--------------	--	---	--	--	---	--

Q	20,85	10,42	4,25	20,76	10,38	4,28
C	23,02	11,51	3,86	23,04	11,52	3,86
Q	26,63	13,31	3,34	26,56	13,28	3,35
C	29,4	14,7	3,03	29,4	14,7	3,04
C	31,41	15,7	2,84	31,46	15,73	2,84
C	35,96	17,98	2,49	35,98	17,99	2,49
C	39,4	19,7	2,28	39,44	19,72	2,28
C	43,14	21,57	2,09	43,2	21,6	2,09
C	47,48	23,74	1,91	47,56	23,78	1,91
C	48,51	24,25	1,87	48,58	24,29	1,87
Q	57,23	28,61	1,6	57,48	28,74	1,60

Tabela C12 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema T80_INIB2_FOL2.

Picos	Ângulo Observado inicial (2θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) inicial	Ângulo Observado final (2θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) final
T	15,89	7,94	5,57	15,84	7,92	5,59
Q	20,85	10,42	4,25	20,86	10,43	4,25
B	22,05	11,02	4,02	22,04	11,02	4,03
T	25,93	12,96	3,43	26,02	13,01	3,42
Q	26,63	13,31	3,34	26,66	13,33	3,34
B	27,96	13,98	3,18	27,98	13,99	3,19
C	29,4	14,7	3,03	29,48	14,74	3,03
B	30,5	15,25	2,92	30,58	15,29	2,92
T	33,3	16,65	2,68	33,24	16,62	2,69
T	35,4	17,7	2,53	35,64	17,82	2,52
Q	36,54	18,27	2,45	36,06	18,03	2,49
Q	39,46	19,73	2,28	42,48	21,24	2,13
C	43,16	21,58	2,09	43,26	21,63	2,09
C	47,52	23,76	1,91	45,8	22,9	1,98
C	48,51	24,25	1,87	47,56	23,78	1,91
B	50,09	25,04	1,81	48,6	24,3	1,87
C	57,4	28,7	1,6	49,94	24,97	1,82

Tabela C13 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema T80_INIB3_FOL1.

Picos	Ângulo Observado inicial (2θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) inicial	Ângulo Observado final (2θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) final
Q	20,85	10,42	4,25	20,86	10,43	4,25

C	23,02	11,51	3,86	23,1	11,55	3,85
Q	26,63	13,31	3,34	26,62	13,31	3,35
C	29,4	14,7	3,03	29,46	14,73	3,03
C	31,41	15,7	2,84	31,46	15,73	2,84
C	35,96	17,98	2,49	36,06	18,03	2,49
C	39,4	19,7	2,28	39,46	19,73	2,28
C	43,14	21,57	2,09	43,24	21,62	2,09
C	47,48	23,74	1,91	47,62	23,81	1,91
C	48,51	24,25	1,87	48,64	24,32	1,87
Q	57,23	28,61	1,6	57,54	28,77	1,60

Tabela C14 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema T80_INIB3_FOL2.

Picos	Ângulo Observado inicial (2 θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) inicial	Ângulo Observado final (2 θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) final
T	15,89	7,94	5,57	15,94	7,97	5,56
Q	20,85	10,42	4,25	20,96	10,48	4,23
B	22,05	11,02	4,02	22,12	11,06	4,02
T	25,93	12,96	3,43	26,1	13,05	3,41
Q	26,63	13,31	3,34	26,76	13,38	3,33
B	27,96	13,98	3,18	28,04	14,02	3,18
C	29,4	14,7	3,03	29,54	14,77	3,02
B	30,5	15,25	2,92	30,7	15,35	2,91
T	33,3	16,65	2,68	33,4	16,7	2,68
T	35,4	17,7	2,53	35,7	17,85	2,51
Q	36,54	18,27	2,45	36,12	18,06	2,48
Q	39,46	19,73	2,28	39,58	19,79	2,28
C	43,16	21,58	2,09	41,86	20,93	2,16
C	47,52	23,76	1,91	42,56	21,28	2,12
C	48,51	24,25	1,87	43,34	21,67	2,09
B	50,09	25,04	1,81	47,72	23,86	1,90
C	57,4	28,7	1,6	48,68	24,34	1,87

Tabela C15 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema T80_SI_FOL1.

Picos	Ângulo Observado inicial (2 θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) inicial	Ângulo Observado final (2 θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) final
Q	20,85	10,42	4,25	20,92	10,46	4,24
C	23,02	11,51	3,86	23,22	11,61	3,83
Q	26,63	13,31	3,34	26,72	13,36	3,33

C	29,4	14,7	3,03	29,56	14,78	3,02
C	31,41	15,7	2,84	31,64	15,82	2,83
C	35,96	17,98	2,49	36,14	18,07	2,48
C	39,4	19,7	2,28	39,58	19,79	2,28
C	43,14	21,57	2,09	43,36	21,68	2,09
C	47,48	23,74	1,91	47,74	23,87	1,90
C	48,51	24,25	1,87	48,74	24,37	1,87
Q	57,23	28,61	1,6	57,58	28,79	1,60

Tabela C16 - Distâncias interplanares basais iniciais e finais para o sistema T80_SI_FOL2.

Picos	Ângulo Observado inicial (2θ)	Ângulo Calculado inicial (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) inicial	Ângulo Observado final (2θ)	Ângulo Calculado final (θ)	Distância Interplanar Basal (\AA) final
T	15,89	7,94	5,57	15,9	7,95	5,57
Q	20,85	10,42	4,25	20,94	10,47	4,24
B	22,05	11,02	4,02	22,1	11,05	4,02
T	25,93	12,96	3,43	26,06	13,03	3,42
Q	26,63	13,31	3,34	26,7	13,35	3,34
B	27,96	13,98	3,18	28,02	14,01	3,18
C	29,4	14,7	3,03	29,5	14,75	3,03
B	30,5	15,25	2,92	30,62	15,31	2,92
T	33,3	16,65	2,68	33,36	16,68	2,68
T	35,4	17,7	2,53	35,66	17,83	2,52
Q	36,54	18,27	2,45	36,12	18,06	2,48
Q	39,46	19,73	2,28	39,54	19,77	2,28
C	43,16	21,58	2,09	42,52	21,26	2,12
C	47,52	23,76	1,91	43,3	21,65	2,09
C	48,51	24,25	1,87	45,88	22,94	1,98
B	50,09	25,04	1,81	47,7	23,85	1,91
C	57,4	28,7	1,6	48,62	24,31	1,87