



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA - UFPB
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DANUSA ARAÚJO DE MOURA

**OBTENÇÃO DE EMULSÃO A BASE DE PARAFINA PARA
APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE OLEOSA**

João Pessoa/PB

Junho/2018

DANUSA ARAÚJO DE MOURA

**OBTENÇÃO DE EMULSÃO A BASE DE PARAFINA PARA
APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE OLEOSA**

*Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Coordenação de Engenharia
de Materiais, do Centro de Tecnologia da
Universidade Federal da Paraíba, para
apreciação da banca examinadora como
parte dos requisitos necessários para a
obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia de Materiais.*

Orientador: Profº. Dr. Heber Sivini Ferreira

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M929o Moura, Danusa Araujo de.

Obtenção de emulsão a base de parafina para aplicação em fluidos de perfuração base oleosa / Danusa Araujo de Moura. - João Pessoa, 2018.

97 f. : il.

Orientação: Heber Sivini Ferreira.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Emulsão. 2. Parafina. 3. Fluido de perfuração. I. Ferreira, Heber Sivini. II. Título.

UFPB/BC

DANUSA ARAÚJO DE MOURA

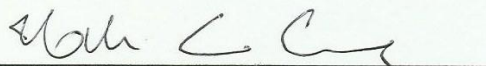
**OBTENÇÃO DE EMULSÃO A BASE DE PARAFINA PARA
APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE OLEOSA**

Data de defesa: 11 de Junho de 2018. Período: 2017.2

Resultado: APROVADO.

Banca Examinadora:

**Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira
DEMAT/CT/UFPB**

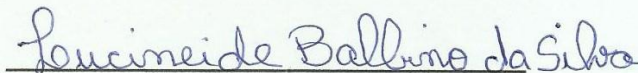


Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira
UFPB/CT/DEMat
SIAPE - 1644533

**Prof. Dr. Ramon Alves Torquato
DEMAT/CT/UFPB**



**Prof. Dra. Lucineide Balbino da Silva
DEMAT/CT/UFPB**



AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me dar forças, coragem e estímulo para nunca desistir dos meus objetivos e permitir que eu chegasse até aqui.

A minha base, Mônica e Elimar, que sempre foram pais maravilhosos, amorosos, companheiros e que sempre acreditaram em mim e me apoiaram em todas as minhas decisões. Aos meus irmãos Danilo e Daniel por serem os melhores irmãos que Deus me concedeu. E por toda a minha família em geral que torcem para que eu alcance os meus objetivos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira, pelo exemplo de profissional, pela paciência, dedicação e por todo o conhecimento compartilhado para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha orientadora do PIBIC, PIVIC e estágio Dra. Lucineide Balbino da Silva, pela oportunidade de aprendizado, dedicação e atenção na minha formação.

Ao professor Dr. Ramon Alves Torquato pela disponibilidade em fazer parte da avaliação deste trabalho.

Aos meus amigos pelo apoio, amizade e por toda a colaboração que tornaram esta caminhada mais fácil.

A Amanda Brito pela dedicação em me auxiliar na determinação do diagrama ternário, que foi essencial para o desenvolvimento desse trabalho.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desse momento.

RESUMO

Fluidos de perfuração são fluidos que circulam no poço durante as operações de perfuração de poços de petróleo no qual desempenham diversas funções, como por exemplo, remover os detritos gerados durante a perfuração, resfriar e lubrificar a broca, reduzir o atrito entre a haste de perfuração e as paredes do poço, etc. Os fluidos de perfuração assumem comportamentos de fluidos não-newtonianos, ou seja, a relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação não é constante. Podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes. Dentre estes, a emulsão é um sistema constituído basicamente por uma fase líquida dividida na forma de gotículas no interior de outro líquido imiscível e por ser um sistema termodinamicamente instável torna-se necessário o uso de tensoativos associados ou não a co-tensoativos para sua estabilização. A determinação do comportamento reológico dos fluidos de perfuração é de fundamental importância para se determinar a melhor composição e o melhor tratamento a ser aplicado nesses fluidos. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo obter emulsões a base de parafina para aplicação em fluidos de perfuração base oleosa, bem como avaliar suas propriedades reológicas. Inicialmente foi elaborado um gráfico ternário utilizando tensoativo iônico Praepagen WB®, co-tensoativo Álcool Etílico, salmora (fase aquosa) e n-Parafina (fase oleosa). A partir do diagrama ternário foram escolhidos três pontos dentro da região de emulsão para determinar as composições dos fluidos de perfuração a serem analisados. A argila organofílica Cloisite 2A foi adicionada aos sistemas escolhidos, como agente viscosificante. Os fluidos preparados foram submetidos a estudos reológicos. A partir dos resultados, podemos observar que as emulsões e os fluidos de base orgânica obtidos apresentam comportamento pseudoplástico e se ajustaram de forma significativa ao Modelo de Herschel-Bulkley. Os resultados de viscosidade aparente são satisfatórios e atingem as especificações exigidas pela Petrobrás. Porém as forças géis, ficam acima dos limites superiores exigidos.

Palavras-chave: Emulsão, Parafina, Fluido de perfuração.

ABSTRACT

Drilling fluids are fluids circulating in the well during oil well drilling operations in which they perform various functions, such as removing debris generated during drilling, cooling and lubricating the drill bit, reducing friction between the drill rod and well walls, etc. The drilling fluids assume non-Newtonian fluid behavior, ie, the relationship between the shear rate and the strain rate is not constant. They may take on aspects of suspension, colloidal dispersion or emulsion, depending on the physical state of the components. Among these, the emulsion is a system basically constituted by a liquid phase divided in the form of droplets inside another immiscible liquid and because it is a thermodynamically unstable system it becomes necessary the use of surfactants associated or not to cosurfactants for their stabilization. The determination of the rheological behavior of the drilling fluids is of fundamental importance in determining the best composition and the best treatment to be applied in these fluids. Thus, the purpose of this work was to obtain paraffin-based emulsions for application in oily base drilling fluids, as well as to evaluate their rheological properties. Initially, a ternary graph was developed using Praepagen WB® ionic surfactant, co-tensile Ethyl Alcohol, salmora (aqueous phase) and n-Paraffin (oil phase). From the ternary diagram three points were chosen within the emulsion region to determine the compositions of the drilling fluids to be analyzed. Cloisite 2A organophilic clay was added to the chosen systems as a viscosifying agent. The prepared fluids were submitted to rheological studies. From the results, it can be observed that the emulsions and the fluids of organic base obtained show a pseudoplastic behavior and fit in a significant way to the Herschel-Bulkley Model. The apparent viscosity results are satisfactory and meet the specifications required by Petrobrás. But the gaseous forces are above the upper limits required.

Keywords: Emulsion, Paraffin, Drilling Fluid.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Fluidos base orgânica	53
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Equações de modelos matemáticos.	41
Tabela 2 - Concentração dos constituintes das Emulsões.	56
Tabela 3 - Valores de τ_0 , n e K obtidos pelo modelo de potência para as Emulsões estudadas.	57
Tabela 4 - Resultado da viscosidade aparente das Emulsões.	59
Tabela 5 - Valores de τ_0 , n e K obtidos pelo modelo de potência para o Fluido 1.	61
Tabela 6 - Valores de τ_0 , n e K obtidos pelo modelo de potência para o Fluido 2.	61
Tabela 7 - Valores de τ_0 , n e K obtidos pelo modelo de potência para o Fluido 3.	61
Tabela 8 - Resultado da viscosidade aparente dos Fluidos em cP.	63
Tabela 9 - Resultado das forças géis do Fluido 1 em lbf/100 ft ²	67
Tabela 10 - Resultado das forças géis do Fluido 2 em lbf/100 ft ²	67
Tabela 11 - Resultado das forças géis do Fluido 3 em lbf/100 ft ²	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos mecanismos de desestabilização de emulsões do tipo O/A. sendo a – flocculação, b- cremagem, c- acomodação de ostwald, d- coalescência. ..	19
Figura 2 - Representação da classificação de Winsor.....	21
Figura 3 - Representação do diagrama ternário. O ponto M representa a concentração de 50% de fase aquosa, 20% de fase oleosa e 30% de tensoativos.	22
Figura 4 - Molécula do Tensoativo.....	25
Figura 5 - Molécula Co-tensoativa.	27
Figura 6 - Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita.	30
Figura 7 - Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita.	31
Figura 8 - Hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.	33
Figura 9 - Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila.....	36
Figura 10 - Curva de fluxo e de viscosidade para fluido Newtoniano.....	40
Figura 11 - Curva de fluxo e de viscosidade para fluido Não-Newtoniano.....	40
Figura 12 - Curvas de fluxo características dos modelos matemáticos.	41
Figura 13 - a) Diagrama referente ao sistema composto por uma solução de água salina, Praepagen WB®/Álcool Etílico e n-Parafina e b) ampliação da região de Emulsão.	54

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Resultado da viscosidade aparente das Emulsões.....	59
Gráfico 2 - Resultado da viscosidade aparente dos Fluidos.....	63
Gráfico 3 - Resultado das forças géis do Fluido 1.....	65
Gráfico 4 - Resultado das forças géis do Fluido 2.....	66
Gráfico 5 - Resultado das forças géis do Fluido 3.....	66
Gráfico 6 - Curvas de Fluxo referente à Lama base do Fluido 1.....	84
Gráfico 7 - Curvas de Fluxo referente à Lama base do Fluido 2.....	85
Gráfico 8 - Curvas de Fluxo referente à Lama base do Fluido 3.....	86
Gráfico 9 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 1 com adição de 2,4g de Cloisite 2A.	87
Gráfico 10 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 1 com adição de 6,0g de Cloisite 2A.	88
Gráfico 11 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 1 com adição de 9,6g de Cloisite 2A.	89
Gráfico 12 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 1 com adição de 13,2g de Cloisite 2A.	90
Gráfico 13 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 2 com adição de 2,4g de Cloisite 2A.	91
Gráfico 14 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 2 com adição de 6,0g de Cloisite 2A.	92
Gráfico 15 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 2 com adição de 9,6g de Cloisite 2A.	93
Gráfico 16 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 2 com adição de 13,2g de Cloisite 2A.	94
Gráfico 17 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 3 com adição de 2,4g de Cloisite 2A.	95
Gráfico 18 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 3 com adição de 6,0g de Cloisite 2A.	96
Gráfico 19 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 3 com adição de 9,6g de Cloisite 2A.	97

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	14
2 - OBJETIVOS.....	16
2.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.1 - EMULSÃO	17
3.1.1 - ESTABILIDADE DAS EMULSÕES.....	18
3.1.2 - EMULSIONAMENTO	19
3.1.3 – CLASSIFICAÇÃO DE WINSOR	20
3.1.4 - DIAGRAMA DE FASES.....	22
3.2 - TENSOATIVO	24
3.3 - CO-TENSOATIVOS.....	27
3.4.1 - ESTRUTURA.....	30
3.4.2 - HIDRATAÇÃO	32
3.5 - ARGILAS ORGANOFÍLICAS	35
3.6 - REOLOGIA	38
3.6.1 - MODELO DE HERSCHEL - BUCKLEY.....	42
3.7 - FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	43
3.8 - CLASSIFICAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	44
3.8.1 – ADITIVOS.....	45
3.8.2 - PROPRIEDADES DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	46
4.1 - MATERIAIS	49

4.2 - MÉTODOS	50
4.2.1 - DIAGRAMA DE FASES.....	50
4.2.2 - PREPARAÇÃO DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO	51
4.2.3 - DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE FLUXO.....	51
4.2.4 - MODELO REOLÓGICO DE HERSHEY-BUCKLEY	52
4.2.5 - DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE APARENTE	52
4.2.6 - DETERMINAÇÃO DA FORÇA GEL.....	53
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1 - DIAGRAMA DE FASES	54
5.2 – PROPRIEDADES REOLÓGICAS	56
5.2.1 - CURVAS DE FLUXO.....	56
5.2.2 – VISCOSIDADE APARENTE	59
5.3 - FLUIDO DE PERFURAÇÃO	60
5.3.1 - PROPRIEDADES REOLÓGICAS	60
5.5 - FORÇA GEL	65
6 – CONCLUSÃO.....	69
7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
REFERÊNCIAS	71

1 – INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração, também chamados de lamas, podem ser conceituados como composições frequentemente líquidas destinadas a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo, poços tubulares e operações de sondagem, consistem em uma fase dispersante e em uma fase dispersa (aditivos químicos) e são classificados de acordo com a fase dispersante, podendo ser base água, óleo ou gás. (AMORIM, 2003; MELO, 2008). São indispensáveis durante as atividades de perfuração, pois desempenham uma série de funções essenciais, dependentes diretamente das suas propriedades físicas e químicas, como por exemplo, viscosidade e consistência de gel (LUMMUS e AZAR, 1986). Os aditivos são empregados na composição do fluido de modo a controlar estas propriedades.

Os fluidos podem apresentar-se na forma de emulsão, sendo uma formulação de aspecto leitoso com as características de um sistema disperso de duas fases líquidas (PRISMA et al., 1995). São geralmente descritas como sistemas heterogêneos, termodinamicamente instáveis, constituídos por uma fase interna, dispersa ou ainda conhecida como descontínua e por uma fase externa, contínua ou dispersante (AZZINI, 1999; PRISTA et al., 1981; RIBEIRO, 2002).

Devido à alta instabilidade das emulsões, a manutenção da fase dispersa na contínua depende da presença de adjuvantes como substâncias tensoativas, que são moléculas constituídas por uma parte polar (hidrofílica) e uma parte apolar (lipofílica) razoavelmente equilibradas, denominados de anfifílicos, que atuam reduzindo a tensão interfacial. Como resultado desta estrutura anfifílica, na presença de água e óleo, atraem as partes oleosa e aquosa do sistema, residindo preferencialmente na interface com seus grupos orientados para as respectivas fases nas quais é solúvel (AZZINI, 1999; RIBEIRO, 2002; SILVA & SOARES, 1996).

Para estudar a estabilidade das emulsões, como a avaliação da viscosidade e do comportamento reológico. De acordo com Azzini (1999), a viscosidade de uma emulsão é dependente da viscosidade de sua fase externa, das proporções entre fase interna e externa e também do tamanho das partículas dispersas na fase contínua. Segundo a literatura, os aditivos são utilizados como uma tentativa de controlar as propriedades de um fluido de perfuração. Dentre os materiais usados como aditivos, tem-se as argilas organofílicas, que são amplamente utilizadas em fluidos de perfuração à base de óleo, conferindo ao fluido boas

propriedades viscosificantes, formadoras de gel e controladoras de filtração (GUIMARÃES; ROSSI, 2007)

Em um estudo sobre a influência que as leis ambientais causaram na tecnologia dos fluidos de perfuração, Clark (1994) mostrou que a partir de 1984 a indústria de fluidos passou por mudanças, cujos objetivos eram minimizar os danos em ambientes marítimos provocados pelo descarte dos fluidos, dos cascalhos e das sucatas associadas, levando ao aumento do uso de fluidos poliméricos, da aplicação de aditivos do tipo glicol e glicerol e ao desenvolvimento dos fluidos sintéticos, que apresentam alto custo, porém, são menos prejudiciais ao meio ambiente (AMORIM, 2003),

Neste trabalho, para a formulação do fluido de perfuração, partiu-se de um diagrama ternário obtido utilizando-se o tensoativo iônico Praepagen WB®, co-tensoativo Álcool Etilico, solução salina (fase aquosa) e n-Parafina (fase oleosa). Foi escolhido três pontos dentro da região de emulsão para determinar as composições dos fluidos de perfuração a serem analisados. A argila organofílica Cloisite 20A foi adicionada aos sistemas escolhidos, como agente viscosificante. Os fluidos preparados foram submetidos a estudos reológicos.

2 - OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver e estudar um fluido de base emulsionada aplicável à perfuração de poços de petróleo. Para isto, foi utilizada uma emulsão composta por três fases: uma solução salina, um óleo n-Parafina, um tensoativo iônico Praepagen WB®, e um co-tensoativo Álcool Etílico. Sendo utilizada uma razão de tensoativo/co-tensoativo.

2.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obter um diagrama de fases pseudoternário para a identificação da região de emulsão, utilizando a razão tensoativo/co-tensoativo
2. Escolher pontos dentro da região de emulsão para determinar a composição do fluido a ser estudado como fluido de perfuração;
3. Avaliar a viscosidade aparente das emulsões e dos fluidos base óleo, bem como as curvas de fluxo e a força gel .

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - EMULSÃO

A palavra emulsão (EM) deriva do verbo latino *emulgeo*, que significa mungir, aplicando-se, de um modo geral, a todas as preparações de aspecto leitoso com as características de um sistema disperso de duas fases líquidas. Atribui-se a Grew a obtenção das primeiras emulsões para uso medicinal (PRISTA et al., 1995).

A emulsão é um sistema cineticamente estável, constituído basicamente por uma fase líquida dividida na forma de gotículas no interior de outro líquido imiscível, estabilizada por tensoativos associados ou não a co-tensoativos (OLIVEIRA et al., 2004; MCCLEMENTS, 2012; TANG et al., 2013). As emulsões podem ser obtidas de óleo em água (O / W) se gotas de óleo são dispersos em água ou água em óleo (W / O), se gotículas de água estão dispersas em óleo. O tamanho da gota está tipicamente entre 0,5 e 50 μm . Em consequência, as emulsões têm um aspecto turvo, devido ao efeito *Tyndal*, efeito óptico de espalhamento ou dispersão da luz provocado por partículas de uma dispersão coloidal (BURGUERA e BURGUERA, 2012).

Como sistemas termodinamicamente instáveis, as emulsões não se formam espontaneamente. Assim, suas propriedades dependem não apenas de condições termodinâmicas como também do método de preparo, das características de cada componente e da ordem de adição dos mesmos (LIN, KURIHARA & OHTA, 1975; SAJJADI, 2006; MCCLEMENTES, 2012; ZHANG, LIU & FAN, 2013). A sua área de superfície e a tensão interfacial é baixa e a energia livre de formação da emulsão é maior do que zero ($\Delta G > 0$) e, como tal, apresentam uma tendência a separar em seus dois componentes. A degradação física das emulsões é devido à tendência espontânea para uma área interfacial mínima entre a fase dispersa e o meio de dispersão (BURGUERA e BURGUERA, 2012).

A fase que está presente como gotículas nas emulsões é geralmente chamada de fase interna, descontínua ou dispersa, enquanto a fase na qual as gotículas encontram-se dispersas é denominada de fase externa, dispersante ou contínua. (CONSTANTINIDES, TUSTIAN & KESSLER, 2004; AULTON, 2005; MCCLEMENTES, 2012).

Para obtenção destes sistemas emulsionados, as propriedades físicoquímicas e a concentração do tensoativo são fatores relevantes para determinar o tipo de estruturas e as propriedades reológicas do sistema (FORMARIZ et al., 2010). Outra variável importante é a escolha da fase oleosa, pois, além de garantir a biocompatibilidade do sistema, deve levar a obtenção de sistemas cineticamente estáveis.

3.1.1 - ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

A instabilidade física de um sistema disperso, em particular, das emulsões, é causada pela separação de fases, promovendo mudança considerável na aparência, na consistência, na redispersibilidade e na “performance” do produto (IDSON, 1993).

Segundo Daltin (2011) as principais propriedades que levam a separação de emulsões são:

- a diferença de densidade entre a fase óleo e a fase água que propicia a força motriz da separação de fases.

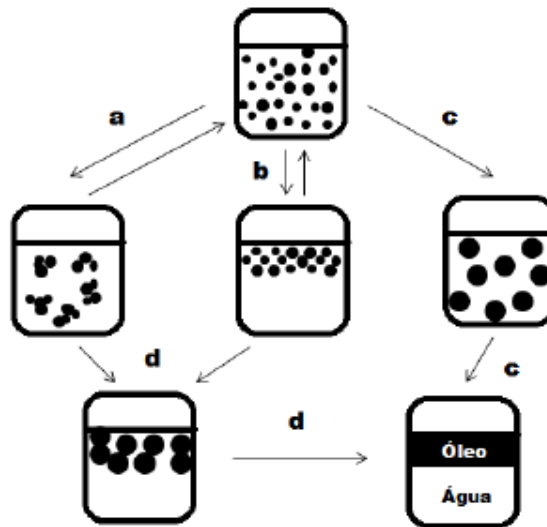
- a ascensão das gotículas de óleo em uma emulsão, decorrente da diferença de densidade entre as fases. Sendo que esta pode ser retardada pela alta viscosidade da fase contínua.

- tensão interfacial dos dois líquidos que formam a emulsão. Quanto maior a tensão interfacial dos dois líquidos que formam as emulsões, maior a energia necessária para a formação das superfícies entre as fases dessa emulsão, já que a formação de gotículas pequenas de óleo em água somente é alcançada com o aumento das superfícies.

Portanto, para manter uma emulsão estável por mais tempo, é importante evitar a coalescência das gotículas, utilizar fases com densidades mais próximas (o que nem sempre é possível) e atuar também na viscosidade da fase contínua. E também, reduzir a tensão interfacial para que se possa diminuir o tamanho das gotículas sem que seja necessária a aplicação de quantidade muito grande de energia (DALVIN, 2011).

A instabilidade pode apresentar-se sob vários mecanismos, tais como, a cremagem (*creaming*), a floculação, a coalescência ou a inversão de fases (Figura 1) (HUCK-IRIART et al., 2011; ZHANG, LIU & FAN, 2013). Pode resultar ainda, da instabilidade química como, alteração dos valores de pH, hidrólise de tensoativos, contaminação microbiana e processos fotoquímicos (AZZINI, 1999).

Figura 1 - Representação esquemática dos mecanismos de desestabilização de emulsões do tipo O/A. sendo a – floculação, b- cremagem, c- acomodação de ostwald, d- coalescência.



Fonte: Adaptado de Taylor, 1998.

3.1.2 - EMULSIONAMENTO

Na preparação de uma emulsão, os fatores susceptíveis de influenciar os resultados finais podem ser divididos em três grupos. (DALTIM, 2011).

Grupo 1 - Variáveis de formulação: natureza do agente emulsificante e das fases aquosa e orgânica, incluindo-se a temperatura.

Grupo 2 - Variáveis de composição: proporção relativa de água e óleo e concentração do emulsionante. Estas são variáveis extensivas.

Grupo 3 - fatores mecânicos e de fluxo: tipo de equipamento utilizado, intensidade de agitação e procedimento.

A partir do momento que se tenha as condições de formulação e composição definidas, é necessário realizar o processo físico ou físico-químico para a dispersão de uma fase em outra. Há três formas básicas de proceder a um emulsionamento, cada uma delas baseadas em um princípio diferente, a primeira delas consiste em produzir agitações mecânicas e de fluxo, utilizando agitadores de hélice ou turbina, homogenizadores, moinhos coloidais, dispersores ultrassônicos e dispersores de fluxo; a segunda forma consiste em colocar as gotas da fase interna no meio da fase externa por um processo essencialmente físico, como a condensação de vapor por redução da temperatura ou a formação de dispersões

por precipitação de soluções saturadas. Este processo é utilizado em casos e substâncias bastante específicos. E a terceira forma é a emulsificação espontânea, em que ocorre a formação de gotículas de fase interna em uma fase externa sem a necessidade de grande agitação mecânica (DALTIM, 2011).

Estudos de estabilidade devem ser realizados durante as diferentes etapas do desenvolvimento da formulação, a fim de fornecer dados que irão permitir a seleção do produto que será seguro, estável e efetivo. (CADWALLADER, 1989). Segundo Rieger (1996), para a rápida avaliação da estabilidade da emulsão, as condições de estresse mais utilizadas são a centrifugação e a temperatura. O teste de centrifugação é de grande interesse, já que possibilita informação muito rápida e comparável sobre as propriedades de estabilidade de diferentes emulsões (WITTERN et al., 1985).

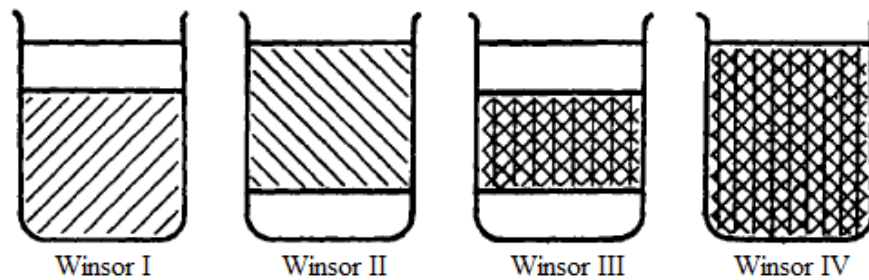
A centrifugação permite verificar a estabilidade, possibilitando observar rapidamente a separação de fases da dispersão, avaliando a coalescência ou a cremação, podendo dessa forma, prever se o produto irá separar em função do tempo. É uma ferramenta que permite avaliar, em curto espaço de tempo, possíveis instabilidades físico-químicas das formulações. Neste teste, pode-se constatar rapidamente a separação das fases da dispersão avaliando a coalescência ou cremação exibidas pelas formulações (AZZINI, 1999; CADWALLADERR, 1989; IDSON, 1993b; SILVA & SOARES, 1996).

O aumento da temperatura aumenta a solubilidade em água de emulsionantes aniônicos e reduz a solubilidade dos tensoativos não iônicos. Além disso, o aumento de temperatura diminui a viscosidade do sistema emulsionado, o que aumenta a taxa de coalescência e a quebra de emulsão (DALTIM, 2011).

3.1.3 – CLASSIFICAÇÃO DE WINSOR

A mistura dos constituintes nem sempre conduzirá a um sistema disperso homogêneo, podendo coexistir diferentes estruturas. Dependendo da natureza e do número de fases líquidas presentes, esses sistemas podem ser classificados de acordo com Winsor (Figura 2) (BERTHOD, 1983; BINKS et al, 2000; JACOVWISCS et al, 1993).

Figura 2 - Representação da classificação de Winsor.



Fonte: Winsor, 1948.

- Winsor I (WI): Sistema bifásico contendo uma fase oleosa em equilíbrio com uma solução contendo óleo, fase aquosa e a maior parte de mistura de tensoativo. A fase oleosa se encontra na parte superior por possuir densidade menor que a da água;

- Winsor II (WII): Apresenta-se também num sistema bifásico, constituído de uma fase aquosa em equilíbrio com uma solução contendo óleo, fase aquosa e a maior parte de mistura de tensoativo. A fase aquosa se entra na parte inferior por possuir maior densidade.

- Winsor III (WIII): É caracterizada por um sistema trifásico, contendo uma fase aquosa e outra oleosa, separadas por uma terceira fase solubilizada contendo tensoativo, óleo e água. Sendo que o óleo é a fase superior, por possuir menor densidade.

- Winsor IV (WIV): Este sistema, em escala macroscópica, é monofásico, ou seja, não contém óleo ou água livres, estando o óleo a água e o tensoativo mutuamente solubilizados, representando uma emulsão homogênea.

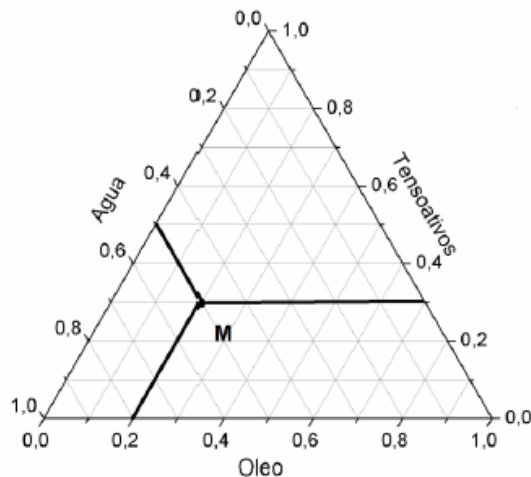
Silva (2009) teve como objetivo em seu trabalho a obtenção de uma nanoemulsão transdérmica (NEs). Para isso construiu um diagrama pseudoternário utilizando polietilenoglicol-8 cáprico caprílico glicerídeo (Tensoativo) com poligliceril 6-dioleato (Co-tensoativo), miristato de isopropila (fase oleosa) e água purificada ultrapura Milli-Q® (fase aquosa). Os sistemas multifásicos obtidos foram descritos através da classificação de Winsor. A partir dos resultados obtidos na pesquisa foi possível determinar em condições experimentais as regiões limites de transição, ou seja, equilíbrio entre a fase emulsionada e a fase oleosa em excesso (Winsor I), equilíbrio entre a fase emulsionada e a fase aquosa em excesso (Winsor II), sistema trifásico óleo/emulsão/água (Winsor III) e formação de um sistema monofásico (Winsor IV), caracterizando as NEs.

Rodrigues (2008) utilizou a classificação de Winsor para determinar um sistema microemulsionado com objetivo de utilizá-lo na síntese de nanopartículas de óxido de nióbio hidratado. Para isso construiu um diagrama de fases ternário utilizando Butanol/CTAB, heptano (fase oleosa) e água deionizada (fase aquosa). Outros sistemas também foram utilizados substituindo a água deionizada por NH_4OH e também por NbOF_5^{-2} . Com os pontos obtidos, as regiões foram detectadas visualmente e o diagrama de fases pode ser construído determinando as regiões através da classificação de Winsor.

3.1.4 - DIAGRAMA DE FASES

Na preparação das emulsões, a construção de diagramas de fase (Figura 3) pode ser uma ferramenta fundamental para caracterizar em que condições experimentais as emulsões existem e em que proporções dos componentes outras estruturas tais como microemulsões e cristais líquidos podem estar presentes. O diagrama ternário é representado no plano como um triângulo equilátero, onde os três constituintes são simétricos. Os três vértices do triângulo correspondem a 100% dos constituintes: óleo, tensoativos e água. Na Figura 3, para determinar as concentrações de cada constituinte no ponto M, deve-se traçar sucessivamente por este ponto as paralelas aos lados opostos aos vértices 100% de cada constituinte (ARAÚJO, 2013).

Figura 3 - Representação do diagrama ternário. O ponto M representa a concentração de 50% de fase aquosa, 20% de fase oleosa e 30% de tensoativos.



Fonte: Araújo, 2013.

Diagramas Pseudoternários: é o método mais usual para descrever sistemas com quatro componentes, onde a fase aquosa, fase oleosa e mistura de tensoativo/co-tensoativo são representadas nos vértices do triângulo. Esse tipo de diagrama também suporta misturas, como por exemplo óleo, co-tensoativo e água/tensoativo (KHAN, 1996).

Albuquerque et al. (2007) estudou a eficiência de sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo. Os métodos de recuperação constam basicamente da injeção de fluidos visando deslocar o óleo para fora dos poros da rocha. Assim, o fluido injetado, denominado de fluido deslocante, deve empurrar o óleo, chamado de fluido deslocado, para fora da rocha e ao mesmo tempo, ocupar o espaço deixado à medida que este vai sendo expulso. Para a determinação da composição necessária para a preparação das microemulsões, foram elaborados diagramas de fases pseudoternário utilizando dois tensoativos aniônicos, sendo um (sabão) derivado de ácidos graxos e outro denominado de R95; álcool isoamílico e álcool isopropílico como co-tensoativos, óleo de pinho e querosene (fases orgânicas), água destilada e solução de p-tolueno sulfonato de sódio (fases aquosas). Nos diagramas foi escolhido dentro de cada região de microemulsão um ponto, cujas composições são as seguintes: 1) S1 – 20% C/T (C = álcool isoamílico e T = TA), 50% óleo de pinho (fase orgânica) e 30% água destilada (fase aquosa), sendo a razão C/T = 0,5. 2) S2 – 40% C/T (C = álcool isopropílico, T = R95), 2% de querosene (fase orgânica) e 58% de solução de p-tolueno sulfonato de sódio (fase aquosa), sendo a razão C/T = 1. O trabalho obteve como resultados a eficiência do diagrama de fases pseudoternários para obtenção de regiões de microemulsão e também os sistemas escolhidos apresentaram excelentes fatores de recuperação total, mostrando que estes sistemas microemulsionados são uma excelente alternativa para recuperação de petróleo.

Silva et al. (2009) avaliaram o uso de diagramas de fases pseudoternários como ferramenta de obtenção de nanoemulsões transdérmicas. Para isso utilizaram polietilenoglicol-8 cáprico caprílico glicerídeo (T) com poligliceril 6-dioleato (CO) na proporção 4:1; 3:1; 2:1 e 1:1 e, a esta mistura, foi adicionado miristato de isopropila (fase oleosa) nas proporções de 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 e 9:1, respectivamente. As titulações foram feitas com água purificada ultrapura Milli-Q®. Como resultado desse trabalho, os autores concluíram que a técnica empregada para a determinação do diagrama de fase pseudoternários se mostrou bastante simples e reprodutível, onde foi possível determinar e identificar as várias regiões geradas como NE líquida e gel, emulsão líquida branca leitosa, emulsão opaca, emulsão semissólida e separação de fases, além de indicar a melhor

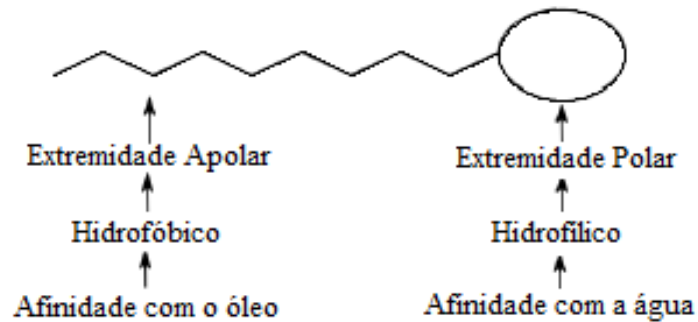
combinação dos componentes das fórmulas em suas respectivas quantidades a fim de produzir um sistema mais estável.

Valença et al. (2014) avaliaram o uso de um sistema microemulsionado para extração de cloretos contidos em cascalho de petróleo. Para a escolha do sistema microemulsionado foi elaborado um diagrama pseudoternário apresentando como seus constituintes CTAB-16 (Tensoativo), Butanol (Co-tensoativo), querosene (Fase Óleo) e água deionizada (Fase Aquosa). A partir do diagrama, os pontos escolhidos foram baseados na rede de Scheffé, onde foram escolhidos 7 pontos para avaliar a influência dos constituintes da microemulsão perante a extração. Os autores tomaram como conclusão que os sistemas microemulsionados apresentaram eficiência de extração bem superior a água e que o ponto ótimo a ser utilizado para a extração sólido-líquido contém em fração mássica 25,0 de razão C/T, 5,00 de querosene e 70,00 de água deionizada.

3.2 - TENSOATIVO

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, agentes emulsivos ou emulgentes, são substâncias que, pela sua estrutura e propriedades, modificam a tensão superficial ou interfacial do sistema onde se encontram. De maneira simplificada, um tensoativo pode ser definido como uma substância que apresenta, na mesma molécula, grupos apolares (hidrófobos) conhecida como cauda do tensoativo, sem afinidade com a água, mas com afinidade com outros solutos, e grupos polares (hidrófilos) conhecidos como sendo a cabeça do tensoativo, que tem afinidade com água (CONDE, 2003). A molécula do tensoativo pode ser observada na Figura 4.

Figura 4 - Molécula do Tensoativo.



Fonte: Schramm (2000).

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

Para selecionar um tensoativo para determinada aplicação, pode-se utilizar o “sistema HLB”, ou seja, “balanço hidrófilo – lipófilo ou hidrofóbo (*Hydrophile – Lypophile Balance*)). O HLB é um número que expressa a relação entre o grupo hidrófilo e o grupo hidrófobo (CONDE, 2003b).

Segundo Conde (2003b), o HLB é um sistema empírico em que o número é obtido por meio de cálculos a partir da estrutura da molécula. Apesar de orientar a escolha do tensoativo mais adequado, não é o único fator que influencia. Existem outros, como a estrutura do substrato, as condições do meio e a temperatura que também são decisivos na escolha do tensoativo mais apropriado.

Hayet e Dalmazzone (2006) estudaram a aplicação de tensoativos em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Para isso estudaram diferentes formulações de fluidos base água. O tensoativo utilizado para estudo foi o Ester de Poliglicerol. A partir dos resultados foi observado que houve uma redução na tensão superficial e interfacial do fluido de perfuração base água quando o agente tensoativo foi adicionado ao sistema. Estes autores concluíram que o efeito do tensoativo sobre a formulação do polímero é complexa, mas perceberam que os surfactantes alteraram o tipo de ligação entre o polímero e a superfície.

Patakfalvi e Dékány (2001) realizaram experimentos com argila com o objetivo de investigar a interação desta com sistemas tensoativo/pentanol/água. Foram utilizados dois tipos de tensoativos: o brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) e o cloreto de hexadecilpiridina (HDPCL). Foram realizados estudos para avaliar a adsorção destes sistemas em montmorilonita. Assim como, foram determinadas as características estruturais das argilas organofílicas por DRX e as propriedades reológicas a partir dos ensaios realizados. Então, considerando os resultados concluiu-se que a força motriz que provoca o inchaço máximo e a adsorção correspondente é o desenvolvimento de um sistema líquido cristalino de estrutura ordenada que se projeta no espaço interlamelar do silicato.

Babadagli et al. (2005), estudaram a recuperação de óleo através da injeção de soluções diluídas de tensoativos. Os experimentos foram divididos em três grupos: (1) deslocamento de óleo por injeção de água numa amostra virgem (água de inundação primária), (2) deslocamento de óleo por solução de tensoativo numa amostra nuclear saturada de óleo (secundário recuperação por surfactante), e (3) deslocamento de óleo em uma amostra de núcleo original totalmente inundada por água de injeção não modificada (recuperação terciária por tensoativo). A partir desses experimentos seus resultados foram comparados com a injeção de água. Eles trabalharam com tensoativos catiônicos, aniônicos, não-iônicos e com misturas de não-iônico e aniônico. Verificaram que a eficiência da recuperação depende do tipo de tensoativo utilizado e, que, foi obtido um percentual de 7,4% na recuperação de petróleo.

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar ou hidrofílica, em: tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros); tensoativos não-iônicos (NETA, 2003).

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

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

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

Por vezes é associado um co-tensoativo a um tensoativo, por exemplo, um pequeno anfifílico com uma cabeça reduzida e a cauda de tamanho comparável com o

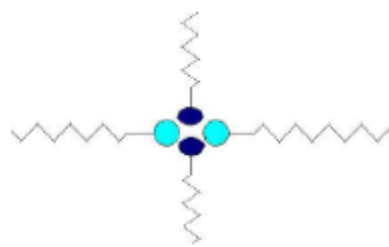
tensoativo (DALTON, 2011), com a função de ajudar na estabilização do sistema. Na maioria dos casos, pode-se utilizar um álcool de cadeia curta (normalmente até C₄), apesar das aminas e ácidos orgânicos desempenharem o mesmo papel. (BARROS NETO, 1995)

3.3 - CO-TENSOATIVOS

O co-tensoativo, tem como função proporcionar a diminuição da tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados pelo tensoativo e se posiciona na monocamada do tensoativo, aumentando assim, a flexibilidade e diminuindo a tensão interfacial, e, conseqüentemente, ocasionando uma curvatura de superfície favorável energeticamente à formação de uma dispersão (MOULIK; PAUL, 1998; OLIVEIRA et al., 2004). A Figura 5 apresenta uma molécula co-tensoativa.

Segundo Alany et al. (2000), a natureza anfifílica do co-tensoativo e a massa molecular pequena podem influenciar na curvatura da interface e na energia interfacial dos sistemas, proporcionando uma menor quantidade de tensoativo utilizado.

Figura 5 - Molécula Co-tensoativa.



Fonte: Neta, 2003.

Segundo Dalton (2011), co-tensoativos tem três diferentes papéis, dois que são chamados de “convencionais” e um terceiro papel, mais recentemente reconhecido, que é referido como o “efeito ligante”.

- Papel do co-tensoativo como um modificador de formulação: o co-tensoativo se adsorve na interface óleo-água e torna-se parte da mistura anfifílica tensoativo+água. Ele

modifica interações na camada interfacial com o óleo e água, dessa forma, alterando a formulação.

- Co-tensoativo como fonte de desordem: tem como finalidade evitar a formação de fases gel, ou seja, cristais líquidos. Os cristais líquidos podem ser evitados por meio da introdução de desordem geométrica. Devido ao caráter anfifílicos, os co-tensoativos são conduzidos para a região entre as moléculas de tensoativo e são capazes de produzir uma desordem na mistura tensoativo+água nas interfaces.

- Efeito ligante: ocorre o posicionamento de moléculas semelhantes ao óleo, mas ligeiramente polares perto da interface, alargando o alcance da cauda do tensoativo na fase óleo e, assim, aumentando as interações com a fase óleo ao longo de uma zona “ordenada” espessa.

Souza (2016) avaliou a influência do co-tensoativo em sistemas microemulsionados na quebra de emulsão de petróleo, pois a água emulsionada no petróleo pode comprometer etapas importantes nas áreas de produção, transporte e refino, e com isso aumentar os custos operacionais da empresa. Neste trabalho foram utilizados sistemas contendo álcool etílico e isopropílico como co-tensoativos. A partir dos resultados foi observado que o sistema utilizando álcool isopropílico como co-tensoativo apresentou uma melhor eficiência na quebra da emulsão do que o álcool etílico.

Oliveira (2015) avaliou a aplicação de microemulsão, nanoemulsão e solução de tensoativo na recuperação avançada de petróleo. Para obtenção dos sistemas estudados foram utilizados os seguintes reagentes: tensoativo comercial de caráter não-iônico (TCN), Butanol como co-tensoativo (C), o querosene como fase oleosa e a água de abastecimento como fase aquosa, onde a razão C/T (razão co-tensoativo/tensoativo) é igual a um. Para os ensaios de recuperação avançada de petróleo foi utilizada a rocha carbonática da formação Jandaíra, do estado do Rio Grande do Norte. Com respeito aos ensaios de recuperação, observou-se que aquele que apresenta maior eficiência é o sistema microemulsionado, seguido pela nanoemulsão e solução de tensoativo.

Borges (2014) analisou a reologia e o escoamento de um fluido de perfuração a partir de microemulsão a base de óleo vegetal. O fluido de perfuração estudado neste trabalho é constituído de óleo de pinho (fase orgânica), água, sabão base (tensoativo), argila organofílica, baritina (BaSO₄) e álcool etílico e álcool isoamílico (co-tensoativo). Os co-tensoativos foram incorporados com a função de estabilizar a microemulsão diminuindo a repulsão entre as partes hidrofílicas do tensoativo. Os resultados da reologia obtidos

mostraram que os fluidos microemulsionados preparados não apresentaram características de fluidos de perfuração.

3.4 - ARGILAS BENTONÍTIAS

As argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas. As argilas são usadas para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores. A possibilidade de modificação química das argilas permite o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural (TEIXEIRA NETO, 2009).

As argilas bentoníticas têm sido usadas há muitos anos como agentes dispersos na composição dos fluidos de perfuração (CAENN & CHILLINGAR, 1996). Segundo Darley & Gray (1988), o termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Essa argila apresentava a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. A definição dada por Grim & Nüven (1978) é a mais adotada. O autor afirma que a bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonítico e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral.

No Brasil, são utilizados os termos bentonita e bentonítico para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou à composição mineralógica (SOUZA SANTOS, 1992).

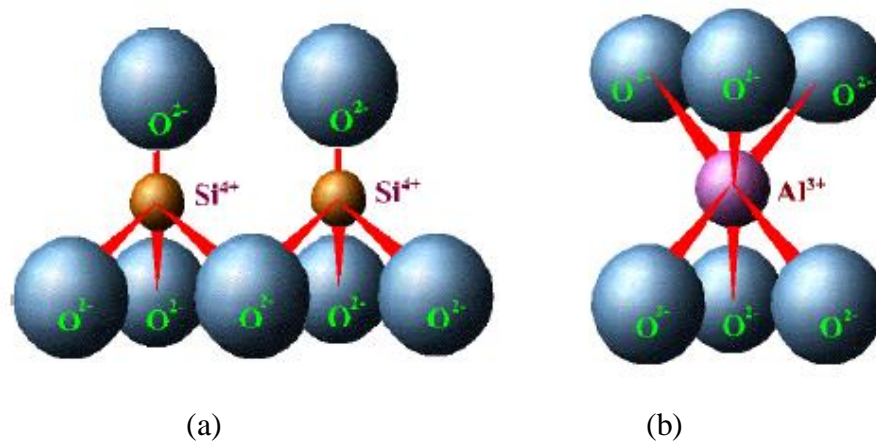
As argilas bentoníticas podem ser encontradas em várias localidades no Brasil, sendo a mais estudada e conhecida a localizada na Região Nordeste, estado da Paraíba, no município de Boa Vista. Estas argilas foram descobertas no início da década de 60, sendo desenvolvidos vários estudos de caracterização que permitiram sua utilização em uma vasta gama de aplicações tecnológicas (ZANDONADI, 1972; SOUZA SANTOS, 1968; KIMINAMI E FERREIRA, 1980,1981; VALENZUELA DÍAZ, 1983; VALENZUELA DÍAZ, SANTOS E FERREIRA, 1986).

Segundo último levantamento do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2015), o estado da Paraíba apresenta-se como o principal produtor de bentonita bruta do Brasil, perfazendo 60,8% da produção nacional, seguida pela Bahia com 39,2%. A produção da bentonita beneficiada (ativada + moída) foi de 394.387 t. A bentonita ativada teve produção de 344.612 t e a argila moída seca totalizou em 49.775 t. A distribuição geográfica ocorreu da seguinte forma: Paraíba (47,7%), Bahia (39,7%), São Paulo (8,1%) e Paraná (4,6%). O produto beneficiado de bentonita ativada teve produção na Paraíba e Bahia, enquanto a argila moída seca no Paraná e São Paulo.

3.4.1 - ESTRUTURA

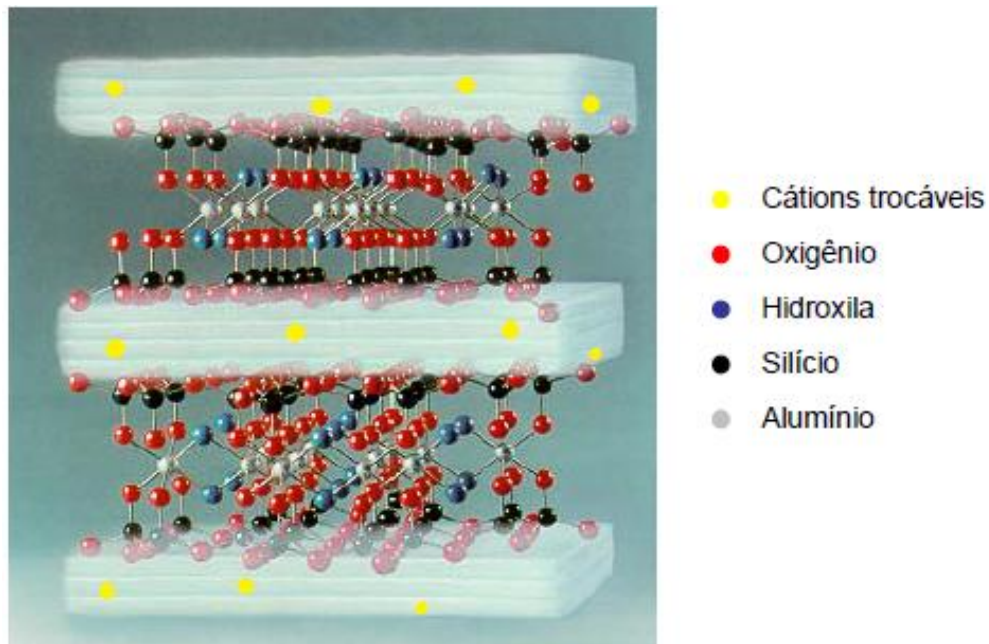
A montmorilonita, argilomineral do grupo das esmectitas, é constituída por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, como pode ser observado nas Figuras 6 e 7. As camadas são contínuas nas direções dos eixos a e b e seu empilhamento podem ser ao acaso ou, em alguns casos, com alguma ordem. Suas camadas sucessivas encontram-se ligadas fracamente entre si, permitindo que camadas de água possam penetrar entre elas (SOUZA SANTOS, 1989).

Figura 6 - Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita.



Fonte: Valenzuela Díaz, 2003.

Figura 7 - Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita.



Fonte: Valenzuela Díaz, 2003.

O Si^{4+} da folha tetraédrica pode ser substituído por cátions trivalentes, tais como o Al^{3+} ou o Fe^{3+} , ou cátions divalentes, Mg^{2+} ou Fe^{2+} , podem substituir o Al^{3+} na folha octaédrica. Neste caso, tem-se uma deficiência de cargas, sendo criado na superfície da argila um potencial negativo, que por sua vez é compensado pela adsorção de cátions nos espaços interlamelares. Cátions e ânions são também mantidos nas arestas do cristal. Em suspensões aquosas, estes íons podem permutar com íons da solução e são então chamados de cátions trocáveis. A quantidade de cátions adsorvidos à argila, expressa em meq/100 g de argila seca, é denominada a capacidade de troca de cátions (CTC) (VAN OLPHEN, 1977).

Mooney et al. (1952) afirmaram que a carga negativa é balanceada por cátions intercalados entre as unidades estruturais e esses cátions, denominados cátions trocáveis, podem ser íons alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) ou metal alcalino Na^+ . Quando este cátion é o Na^+ , a argila é conhecida como bentonita sódica, e na literatura de fluidos de perfuração, como bentonita. De forma análoga, quando cátions Ca^{2+} são adsorvidos à superfície da argila, esta é conhecida como bentonita cálcica. Não são comuns as argilas magnesianas, mas há ainda um terceiro tipo denominado de bentonitas policatiônicas, nas quais estão presentes os três cátions supracitados. Argilas desse tipo são encontradas no Brasil.

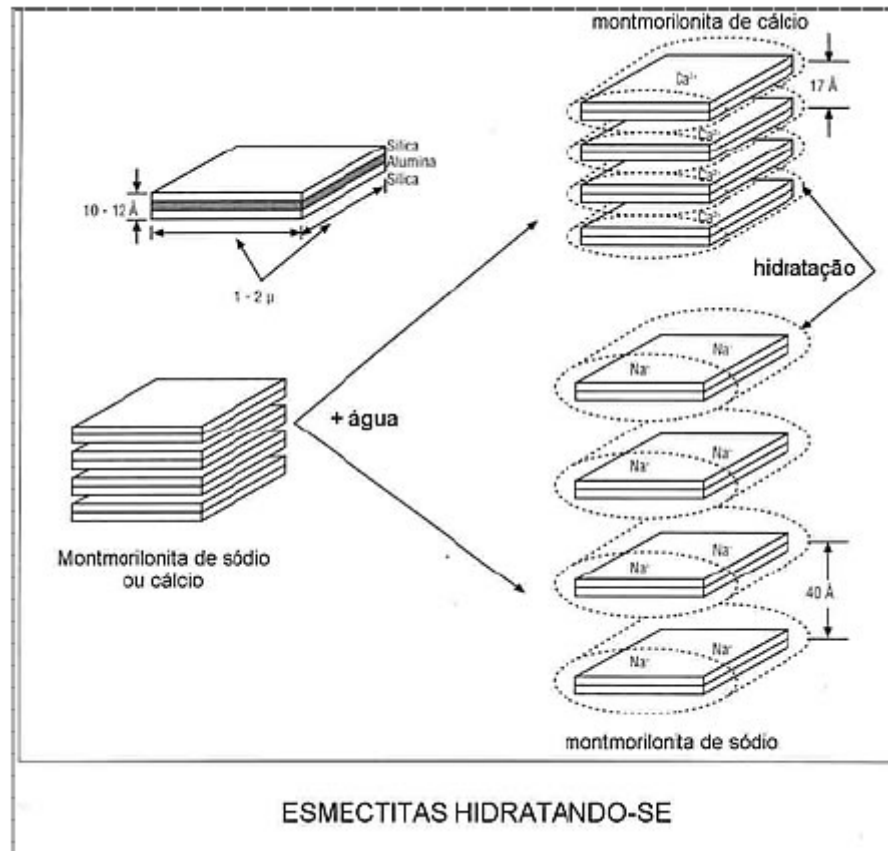
3.4.2 - HIDRATAÇÃO

Quando folhas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas nas superfícies das camadas de sílica, com o avanço da adsorção tem-se como resultado a separação das camadas de argila que proporciona a exposição de uma maior área para hidratação. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e com a quantidade de água disponível (BRINDLEY, 1955).

Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em um meio líquido (LUMMUS & AZAR, 1986). Até os 40,0 Å de expansão basal, as camadas lamelares basais de cargas elétricas opostas são atraídas umas às outras pelas forças de van der Waals. Aos 40,0 Å, as camadas estruturais não possuem praticamente forças de atração entre si suficientes para formar o empilhamento das camadas basais. Acima dos 40,0 Å, o movimento browniano do meio vence as forças de van der Waals, as camadas lamelares separam-se e se dispersam no líquido (SOUZA SANTOS, 1992).

Segundo Lummus & Azar (1986), quando o cátion associado à estrutura da argila é o cálcio, o inchamento interlamelar varia de 11,8 Å, quando em estado seco, a um máximo de 18,0 Å. A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida. Esta diferença está representada na Figura 8.

Figura 8 - Hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.



Fonte: Lummus & Azar, 1986.

O tamanho, estrutura e forma das partículas, capacidade de troca de cátions, adsorção de água, densidade e a associação de partículas determina o comportamento reológico de suspensões de bentonitas, sendo de grande importância aos fluidos de perfuração (CAMPOS, 2007).

Segundo Lummus e Azar (1986) apud Amorim (2003), a hidratação de argilas bentônicas é também resultante das forças de cisalhamento aplicadas às dispersões, que quebram as ligações químicas das estruturas das argilas, resultando na exposição de valências positivas dos átomos de sílica, negativas dos átomos de oxigênio, ou ambas, dependendo de onde ocorra a quebra. Estes íons adsorvem maior quantidade de água, promovendo assim uma maior delaminação das camadas de argila. Esta água adsorvida é chamada de “água de ligação quebrada” e promove diminuição da água livre disponível. Este fenômeno justifica a aplicação de elevadas taxas de cisalhamento quando do preparo de lamas de bentonita e explica o porque da viscosidade destas lamas aumentar quando o cisalhamento é aplicado.

Delpech et al (2011) avaliaram o caráter hidrofílico das argilas Brasgel Pa, de natureza sódica e Brasgel Nt, de natureza cálcica, através do grau de inchamento em água ou inchamento de Foster. O ensaio foi realizado em uma proveta, contendo 100 mL de água destilada e deionizada, na qual foram adicionados lentamente 5 g de argila de volume seco previamente aferido. O material ficou em repouso por 24 horas e o volume ocupado pela argila na proveta foi então medido e o grau de inchamento determinado. Foi observado que, após 24 horas de repouso, duas fases distintas foram formadas na proveta, uma com o sedimento relacionado à argila expandida e outra fase formada unicamente por água sem argila. A argila sódica apresentou um elevado grau de inchamento em água, enquanto que a argila cálcica apresentou um valor bem inferior, conforme esperado.

Valenzuela Diaz (2001) avaliou o inchamento, em água de uma amostra de argila esmectítica, bruta, policatiônica, denominada de verde-clara. Verificou-se que está argila apresenta Inchamento de Foster, em água, de 3ml/g e em dispersão aquosa a 6,0% em peso, sendo assim uma argila de baixo grau de inchamento em água e de baixo grau de delaminação em água.

Vidal et al (2007) estudou a incorporação de inibidores de inchamento de argilas em fluidos de perfuração base água, pois, durante a perfuração de poços de petróleo, muitas vezes torna-se necessário a utilização de inibidores a fim de se evitar a incorporação dos sólidos perfurados ao fluido de perfuração e a perda de estabilidade das paredes do poço, devido a grande capacidade de inchamento das argilas bentoníticas na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial. Os fluidos foram preparados utilizando polímeros catiônicos como inibidores e uma das formulações estava isenta de inibidor para servir como referência com as demais. Verificou-se que a presença de inibidores catiônicos associados aos sais NaCl e KCl em fluidos de perfuração apresentaram uma redução significativa na taxa de inchamento linear de argilas hidrofílicas, quando comparados aos fluidos não inibidos.

Em países, como no Brasil, em que não existem depósitos conhecidos de argilas esmectíticas apresentando, na sua forma natural ou bruta (após secagem a temperaturas moderadas e moagem), a propriedade de inchar em água, é prática industrial tratar argilas esmectíticas não preponderantemente sódicas com carbonato de sódio, obtendo-se, por reações de troca catiônica, argilas esmectíticas sódicas que incham em água (VALENZUELA DÍAZ, 1999).

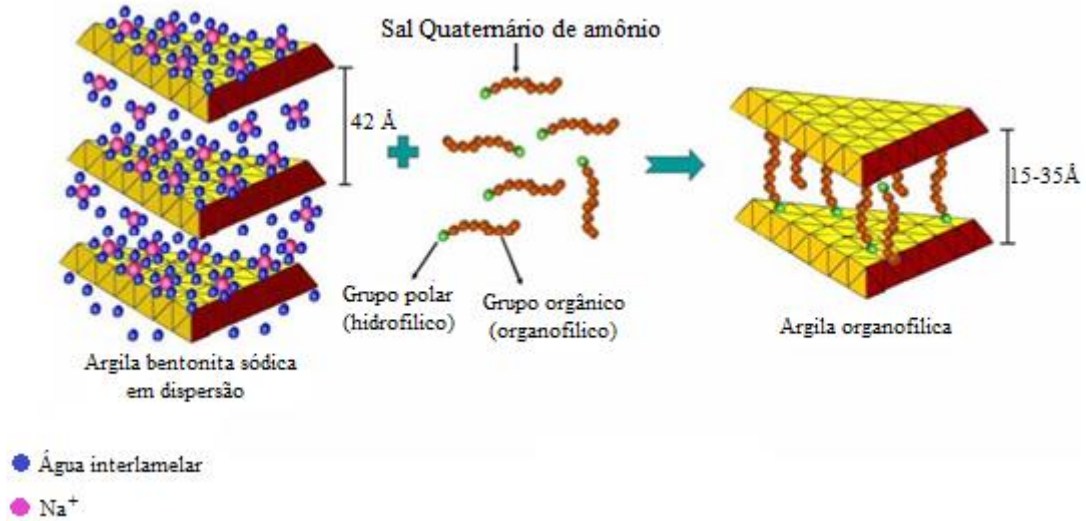
Em situações especiais, como abertura de poços em altas pressões e temperaturas ou em perfurações de folhelhos arenosos que são sensíveis ao contato com a água, torna-se necessária a utilização de fluidos de perfuração base óleo (MAHTO & SHARMA, 2004). Nestes casos, as argilas bentoníticas não podem ser usadas sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas, pois naturalmente seu estado é hidrofílico (SOUZA SANTOS, 1992). Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofílicas, e são obtidas tradicionalmente através de dois métodos, a adição, em meio aquoso, de um tensoativo, geralmente iônico, que substitui o íon Na^+ na estrutura do argilomineral (VAN OLPHEN, 1991) ou por adsorção, também em meio aquoso, de um tensoativo, geralmente não iônico, na superfície do argilomineral (SHEN, 2001).

3.5 - ARGILAS ORGANOFÍLICAS

As argilas organofílicas podem ser sintetizadas a partir de sais primários, secundários, terciários ou quaternários de amônio, com 12 ou mais átomos de carbono (BOYDE, MORTLAND, & CHIOU, 1988; JOSÉ, 2001). Nestas dispersões aquosas as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas.

Segundo Loba (1993), a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral, passando de hidrofílica para hidrofóbica, como pode ser visto na Figura 9. Estando essa argila na presença de um solvente orgânico adequado, adsorve continuamente moléculas do solvente, inchando, aumentando de volume e fornecendo dispersões tixotrópicas a baixas concentrações de argila. Frequentemente o “desfolheamento” ou delaminação das partículas do argilomineral só é obtido após forte agitação da dispersão.

Figura 9 - Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila.



Fonte: Ferreira et al, 2007.

As argilas organofílicas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos específicos. Também apresentam a propriedade de fornecer dispersões tixotrópicas, a baixas concentrações de argila, nesses solventes específicos. Em quais solventes orgânicos uma dada argila organofílica vai inchar dependerá do tipo de bentonita sódica que serviu de matéria-prima, do tipo de sal quaternário de amônio e do processo de obtenção da argila organofílica (VALENZUELA DÍAZ, 1999).

A preferência quanto ao uso de argilas bentoníticas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais (SOUZA SANTOS, 1992). Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e que sua eficiência de troca chegue a 100%. Além disso, a expansão que ocorre na distância interplanar basal passa de valores geralmente entre 12 e 16 Å para valores situados entre 20 e 40 Å (LAGALY, 1986; VALENZUELA DÍAZ, 1999). A efetiva intercalação das moléculas dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios-X dos materiais organofílicos na forma de pó (GRIM, 1968; JORDAN et al, 1950).

Os compostos com argilas organofílicas obtidas a partir de sais quaternários de amônio e tensoativos ou surfactantes não são tóxicos; são biodegradáveis (SOUZA SANTOS, 1992). Devido às suas características peculiares as argilas organofílicas são amplamente

utilizadas na indústria de petróleo como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo (LAGALY, 1986).

Costa et al (2012) promoveu a organofilização de argilas bentoníticas visando o uso em fluidos de perfuração base óleo. As argilas utilizadas foram: Brasgel PA (bentinita sódica industrializada e Chocolate (bentonítica natural, policatiônica). Os tensoativos utilizados na modificação foram: tensoativo iônico Praepagen WB e o tensoativo não iônico Imidazolina Oléica Vegetal. A argila chocolate, por ser uma argila bentonítica natural, policatiônica, necessitou de sua transformação em sódica para ser submetida ao processo de organofilização. Já a Brasgel PA por ser uma argila bentonítica sódica industrializada, não há necessidade de tratamento de transformação para forma sódica. Inicialmente torna-se necessário um processo de purificação da argila que tem como objetivo eliminar as frações não argilosas, que geralmente são sais e minerais insolúveis, de forma a concentrar apenas a fração argilosa que possui propriedades reológicas bem mais estáveis e controláveis. O processo de organofilização foi realizado segundo o procedimento descrito a seguir: as dispersões de argila foram preparadas com velocidade de agitação de 1750 rpm, adicionando-se tensoativo iônico Praepagen WB, ou o tensoativo não iônico Imidazolina Oléica Vegetal, no teor de 60% em relação ao teor de argila seca, mantendo a agitação por 20 min. Através dos resultados de caracterização por difração de raios-X (DRX) foi comprovado o aumento do pico característico do argilomineral esmectítico, indicando que houve intercalação dos tensoativos na fração argila. A partir disso, as argilas organofílicas foram utilizadas na preparação de fluidos não aquosos.

Martins (2007) promoveu a organofilização da argila bentonítica Chocolate do município de Boa Vista, PB, para ser utilizada em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. Para o processo de organofilização foram utilizados os tensoativos (sais quaternários de amônio) Cetremide, Dodigem, Genamim e Praepagem. Inicialmente foi realizado o processo de purificação e em seguida foi realizado o processo de organofilização. Também foi utilizada uma argila organofílica comercial chamada VG-69® como elemento comparativo nos ensaios reológicos das argilas organofílicas obtidas. Verificou-se através do ensaio de difração de raios- X a efetiva troca do cátion Na^+ pelos cátions orgânicos dos sais quaternários de amônio para as argilas organofílicas obtidas. E os fluidos obtidos a partir das argilas organofílicas sintetizadas apresentam resultados reológicos superiores ao fluido obtido com a argila organofílica comercial VG-69® para os casos de utilização de meios dispersantes de baixo conteúdo aromático, evidenciando a eficiência dos tratamentos.

Lopes et al (2010) sintetizou uma argila organofílica utilizando o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio, $C_{16}TAB$, com o objetivo de utilizá-la na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. Através de análise de DRX foi observado um aumento no espaçamento basal d_{001} das argilas organofílicas o que comprova a intercalação do surfactante na região interlamelar com expansão da argila. Para avaliar a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas foi realizado estudos de adsorção. A partir dos resultados de adsorção foi observado que a argila organofílica adsorveu cerca de 3,33 vezes mais que a argila natural.

3.6 - REOLOGIA

A Reologia é definida como a ciência da deformação e do fluxo e é reconhecido como um campo importante do estudo científico. Segundo Darley e Gray (1988), o estudo é focado primeiramente na relação entre a pressão exercida ao fluxo e a taxa do fluxo, e depois disso na influência das características do fluido no fluxo. Existem dois fundamentos diferentes:

1. O regime laminar, que acontece a baixas velocidades. O fluxo é organizado e a relação entre velocidade e pressão é função das propriedades de viscosidade do fluido.
2. O regime turbulento, que acontece em altas velocidades. O fluxo é desordenado e é governado primeiramente por propriedades inerciais do fluido em movimento. As equações de fluxo são empíricas.

A existência destes foi demonstrada experimentalmente por Reynolds, que mostrou que um fluido escoando em um tubo circular de diâmetro pequeno ou com baixa velocidade o faz em escoamento laminar, também chamado de escoamento viscoso. Em altas velocidades, ou através de tubos de grande diâmetro, o escoamento se torna turbulento (MACHADO, 2002).

Um gráfico da tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento é chamada de curva de consistência, ou modelo de fluxo, cujo formato depende da natureza do fluido em teste.

A tensão de cisalhamento (τ em Pa) é a tensão gerada pela resistência ao escoamento de um fluido em relação a um dado gradiente de velocidade. A taxa de

deformação ($\dot{\gamma}$ em s^{-1}) representa a variação da velocidade de dois pontos do fluido dividido pela distância entre eles.

Isaac Newton propôs uma lei para a viscosidade que afirma que a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente local de velocidade é definida através de uma relação linear (linhas retas que passam pela origem), sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido. Portanto, os fluidos que mantêm essa relação linear seguindo este modelo são denominados fluidos newtonianos. Já um fluido que não se comportam segundo as leis de Newton, tais como os fluidos de perfuração, cuja viscosidade varia com o tempo e a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento não é constante, é dito um fluido não newtoniano. Este tipo de fluido apresenta várias subdivisões, esses fluidos são classificados conforme o aspecto da curva de fluxo e viscosidade desses fluidos, portanto, varia com a taxa de cisalhamento. Pode-se classificar esses fluídos em fluido plástico ideal, fluido pseudoplástico e fluido dilatante (MACHADO, 2002).

De acordo com Schramm (1988), Isaac Newton foi o primeiro a desenvolver a lei básica da viscosimetria, descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal. Matematicamente, os fluidos Newtonianos são definidos pela Equação (1).

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (1)$$

Sendo:

τ – tensão de cisalhamento (Pa)

μ – viscosidade (Pa.s)

$\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento (s^{-1})

Machado (2002) descreve tensão de cisalhamento como a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido. A resistência ao escoamento é quem solicita esta tensão.

$$\tau = \frac{F}{A}$$

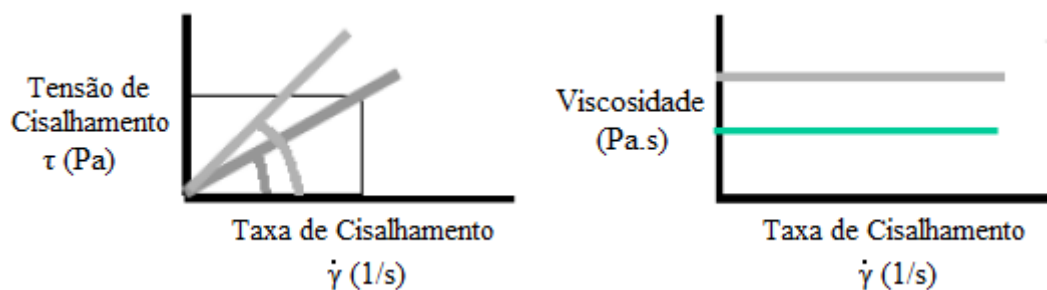
Qualquer fluido não Newtoniano pode ser definido pela Equação (2).

$$\mu_A = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

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

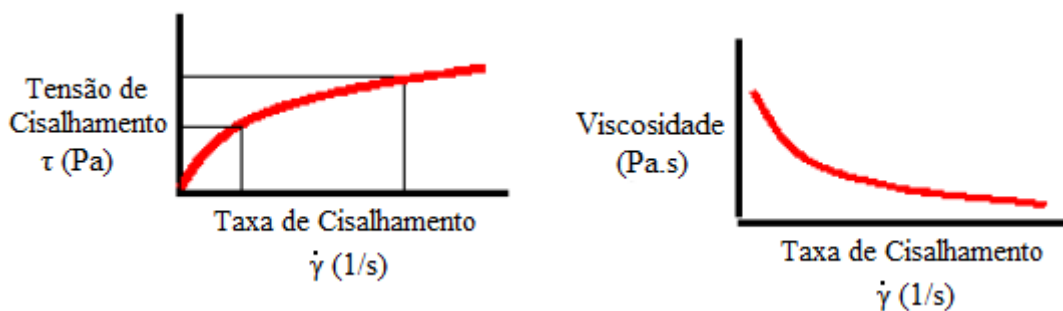
Os fluidos são classificados, quanto à relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento, como newtonianos, onde a viscosidade é constante, como mostra a Figura 10 e não Newtoniano, onde a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento não é constante, como mostra a Figura 11.

Figura 10 - Curva de fluxo e de viscosidade para fluido Newtoniano.



Fonte: Diaz, 2002.

Figura 11 - Curva de fluxo e de viscosidade para fluido Não-Newtoniano.

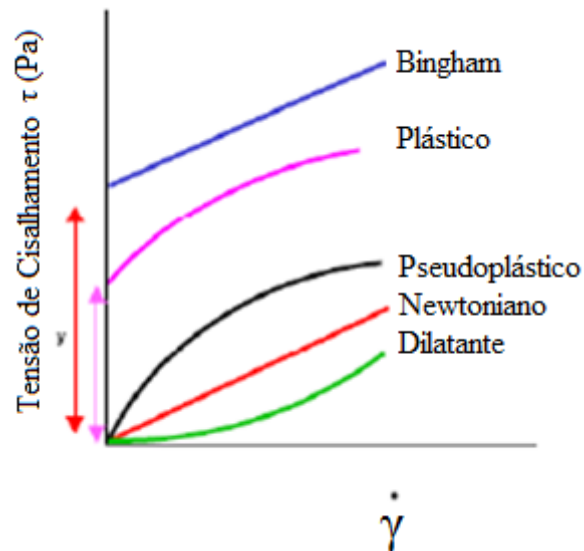


Fonte: Diaz, 2002.

Os modelos de comportamento de fluidos não Newtonianos mais usuais apresentados na literatura são: modelo de Bingham ou plástico ideal, de Ostwald ou de potência e o de Herschel-Bulkley ou potência modificada (MACHADO, 2002b).

A Figura 12 mostra as curvas de fluxo características para cada modelo matemático e a Tabela 1 traz as equações destes modelos matemáticos.

Figura 12 - Curvas de fluxo características dos modelos matemáticos.



Fonte: Diaz, 2002.

Tabela 1 - Equações de modelos matemáticos.

Modelo Matemático	Equação do modelo
Newtoniano	$\tau = \mu \dot{\gamma}$
Pseudo-plástico (Ostwald De Waale ou Modelo de Potência)	$\tau = K \dot{\gamma}^n$
Dilatante	$\tau = K \dot{\gamma}^n$
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}^n$
Plástico (Herschel-Bulkley)	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$
Plástico (Casson)	$\tau = \sqrt[n]{\tau_0^n + (\dot{\gamma} \eta_p)^n}$

Fonte: Adaptado de Machado (2002b).

3.6.1 - MODELO DE HERSCHEL - BUCKLEY

O modelo de Herschel - Buckley também conhecido como fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificada, é dito ser o mais completo por envolver três parâmetros reológicos, como mostra a Equação (3), Materiais típicos que exibem limite de escoamento real são dispersões de argila com polímeros, empregados amplamente na indústria de petróleo como fluidos de perfuração (Machado, 2002).

$$\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n \quad (3)$$

sendo:

τ_0 – limite de escoamento inicial

K – índice de consistência, que indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento

n – índice de comportamento, que indica fisicamente o afastamento do fluido do modelo Newtoniano.

n é uma grandeza adimensional, mas K tem dimensão física igual a Pa.s^n (SI) (MACHADO, 2002; SHIROMA, 2012). Para determinar os parâmetros deste modelo, inicialmente estima-se o valor de τ_0 por extrapolação através do gráfico de tensão cisalhante (τ) versus taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) em coordenadas cartesianas, posteriormente, determina-se o valor de K e n através do gráfico de $(\tau - \tau_0)$ versus $\dot{\gamma}$, em coordenadas logarítmicas (MACHADO, 2002).

Em 1984, Machado e Magalhães estudaram o comportamento reológico de dispersões aquosas de argilas e polímeros utilizadas como fluido de perfuração, ajustando os dados aos modelos de Bingham e de Ostwald de Waale para prever o comportamento de fluxo do fluido. O estudo foi realizado em um viscosímetro Fann-286. As dispersões aquosas poliméricas estudadas foram CMC (carboximetilcelulose), Hidroxietilcelulose, Hidroxipropilguar, Goma Xantana, e Goma Guar diluídos em água a concentrações diferentes, as dispersões argilosas a base de bentonita foram estudadas em diferentes concentrações em água pura, em presença de Lignossulfonato de Ferro e Cromo (LFC) e em presença de eletrólitos inorgânicos (NaOH, NaCl, Ca(OH)_2 e KCl a diferentes concentrações.

Estes autores concluíram que o modelo de Potência se adapta melhor, em todos os casos estudados, para baixas taxas de cisalhamento ($5,11$ e 511s^{-1}) e acima de 511 s^{-1} o modelo de Bingham se ajustou perfeitamente as dispersões, porém o limite de escoamento desse modelo se afastou do real.

Melo et al (2013) estudaram o comportamento reológico da Goma Xantana (GX) da Carboximetilcelulose (CMC) e da Bentonita (BNT) em função da temperatura utilizando os modelos matemáticos de Ostwald de Waale e o de Herschel-Bilkley. Os fluidos de perfuração foram preparados em um agitador Hamilton Beach, com 0,85% de CMC, 0,68% de GX e 5% de Bentonita e em seguida os ensaios reológicos foram realizados em diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 °C). Os parâmetros reológicos, dos modelos de Ostwald de Waale e Herschel-Bulkley, foram obtidos utilizando o software do equipamento. Os modelos de Ostwald de Waale e Herschel-Bulkley se adequou bem aos dados obtidos experimentalmente.

Rigo et al (2009) estudou o efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de butiá, na forma integral, e a influência da geometria de medida na determinação do comportamento reológico da polpa de butiá. O reômetro utilizado foi da marca Haake Rotovisco, modelo RV-20, com cilindros concêntricos ou placas paralelas. Os dados experimentais dos reogramas para a polpa de butiá foram bem ajustados pelos modelos de Herschell-Bulkley, Casson e Ostwald-de-Waale. O melhor ajuste se deu pelo modelo de Herschell-Bulkley.

3.7 - FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

O conceito de fluido de perfuração é encontrado de diferentes formas na literatura, segundo o Instituto Americano de Petróleo (API), fluidos de perfuração são fluidos que circulam no poço durante as operações de perfuração de poços de forma a viabilizarem o processo de perfuração. Contudo, Triggia et al (2001) define os fluidos de perfurações como composições de diferentes componentes sólidos, líquidos e produtos químicos, utilizados em perfurações de poços, de forma que cada um dos componentes é adicionado para acrescentar aos fluidos determinadas propriedades físico-químicas e reológicas, que devem ser cuidadosamente controladas de modo a garantir o bom desempenho desses fluidos durante a

perfuração. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes. Do ponto de vista físico, os fluidos de perfuração assumem comportamentos de fluidos não-newtonianos, ou seja, a relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação não é constante (MACHADO, 2002).

O fluido de perfuração está relacionado, direta ou indiretamente, com a maioria dos problemas na perfuração, sendo assim, é a ferramenta que pode ser usada para aliviar situações problemáticas (ANNIS e SMITH, 1996). Segundo Thomas et al (2001) para garantir uma perfuração rotativa segura e rápida, os fluidos de perfuração devem apresentar as seguintes funções: ser estável quimicamente, ser inerte em relação às rochas produtoras, apresentar baixo grau de corrosão e de abrasão em relação à coluna de perfuração e demais equipamentos do sistema de circulação, ser passível de bombeamento, carrear os cascalhos gerados na broca, transportá-los pelo espaço anular e permitir sua separação na superfície, além dessas funções cruciais, eles ainda devem resfriar e limpar pequenas impurezas, apresentar baixo custo de operação, facilitar as interpretações geológicas do material retirado do poço, etc.

3.8 - CLASSIFICAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os fluidos de perfuração de maneira geral são classificados em três categorias, de acordo com a sua formulação: fluidos base óleo, fluido base água e fluido base gás (DARLEY, 1998). Os fluidos são ditos de base óleo quando a fase contínua ou dispersante é constituída por uma fase óleo, composta de uma mistura de hidrocarbonetos líquidos. Apresenta como suas principais características: baixa solubilidade das formações de sal, alta capacidade de inibição em relação às formações argilosas hidratáveis, resistência a temperaturas elevadas, apresentando propriedades reológicas e filtrantes controláveis até 500 °F que equivale a 260 °C, alto índice lubrificante ou baixo coeficiente de atrito, intervalo amplo para variação de densidade (0,89 a 2,4), baixa taxa de corrosão (MACHADO, 2002a).

O óleo inicialmente empregado como base para os fluidos de base oleosa foi o diesel, devido à sua boa disponibilidade e baixo custo. Na década de 60 as lamas chegavam a sofrer a adição de até 10% de diesel, tendo este percentual variado entre 40 e 50% no final da

década de 70 (FAULDS, 1999). No início da década de 80 testes de toxicidade feitos na Inglaterra com lamas à base de diesel chamaram a atenção para a sua toxicidade, culminando em 1984 com o banimento do uso do diesel em fluidos de perfuração em toda a Europa (JACHNIK, 1994).

A preocupação com a saúde, segurança e impacto ambiental fez com que os fluidos base óleo diesel, evoluíssem para óleos sintéticos como ésteres e parafinas, oferecendo menor toxicidade e produção de menor volume de resíduos de perfuração. Os sintéticos são muito utilizados em áreas marítimas onde é proibido o descarte de cascalho quando se perfura com lamas à base de óleo. Os fluidos sintéticos são mais caros do que os oleosos, não deixando de serem economicamente compensadores, pois o descarte marítimo dos fluidos de perfuração à base de óleo está proibido em diversas partes do mundo implicando em custos e riscos extras a serem assumidos com o transporte dos resíduos para descarte em terra (SCHAFFEL, 2002). No Brasil, a n-parafina é o principal óleo sintético utilizado (ATOLINI, 2008).

3.8.1 – ADITIVOS

Segundo a literatura, os aditivos são utilizados como uma tentativa de controlar as propriedades de um fluido de perfuração. Dentre os materiais usados como aditivos em fluidos de perfuração, tem-se as argilas, os polímeros, os sais, os tensoativos, etc. cada tipo de aditivo é responsável por desempenhar uma propriedade no fluido. A utilização de aditivos ocorreu pela primeira vez no ano de 1921 (DARLEY, 1988).

As argilas são agregadas em pacotes laminares como um baralho de cartas que ao entrarem em contato com a água vão se separando à medida que a água penetra entre as camadas, causando um efeito chamado dispersão. A atuação dessas argilas no campo petrolífero se dá pela alta retenção de água, conferindo ao fluido boas propriedades viscosificantes, formadoras de gel e controladoras de filtração (GUIMARÃES; ROSSI 2007).

Ferreira (2005) realizou estudos com argilas visando o desenvolvimento de argilas organofílicas adequadas para o uso em fluidos de perfuração base óleo, no qual obteve resultados satisfatórios e possibilitou a obtenção de fluidos com parâmetros reológicos que atendem às especificações exigidas para aplicação em fluidos de perfuração base óleo.

Melo (2008) e Cunha Filho (2015) utilizaram argila como agente viscosificante em seus estudos, na preparação de fluidos de perfuração base óleo.

3.8.2 - PROPRIEDADES DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

A determinação das propriedades dos fluidos de perfuração é de fundamental importância no acompanhamento do fluido durante sua aplicação no poço. Eles apresentam várias propriedades físico-químicas que devem ser levadas em considerações durante a sua utilização. É importante o estudo dessas propriedades, pois, por exemplo, os estudos dos parâmetros reológicos podem auxiliar no cálculo de perdas de carga na tubulação e na determinação da velocidade de transporte de cascalhos, e as forças géis por indicarem o grau de gelificação de um fluido de perfuração e medir a resistência para colocar o fluido em fluxo ou reiniciar o fluxo após um repouso (CUNHA FILHO, 2015; GUIMARÃES; ROSSI 2007).

3.8.2.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades reológicas de um fluido de perfuração são aquelas propriedades que descrevem o fluxo de matéria e o comportamento deformacional quando submetidos a tensões, sob determinadas condições termodinâmicas, de temperatura e pressão, ao longo de um intervalo de tempo. Portanto, descrevendo a deformação de um corpo sob influência de tensão. Em um sistema de circulação de fluido, o fluxo ocorre em uma variedade de taxas nas canalizações de tamanhos e de formas diferentes. De forma, a saber, ou prever os efeitos deste fluxo é preciso saber o comportamento reológico do fluido nos vários pontos do interesse no sistema de circulação (ANNIS e SMITH, 1996).

O controle de propriedades reológicas é de extrema importância nas operações de perfuração, pois, elas são responsáveis pela remoção dos cascalhos perfurados. Além disso, influenciam no progresso da perfuração, que se chama de taxa de penetração. No campo as propriedades reológicas de interesse para o desenvolvimento de um fluido de perfuração são: viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel (MELO, 2008).

Segundo Amoco (2007), fluidos de perfuração são geralmente compostos de uma fase fluida contínua em que sólidos estão dispersos. Viscosidade plástica é a parte da resistência ao fluxo causada pela fricção mecânica. Esta fricção pode ser causada por: concentração de sólidos, tamanho e forma dos sólidos e viscosidade de fase fluida. Para aplicações de campo, a viscosidade plástica é considerada como um guia de controle de sólidos, se a viscosidade plástica aumenta, o volume percentual de sólidos aumenta, ou se o volume percentual permanece constante, o tamanho das partículas sólidas diminui. Diminuindo o tamanho das partículas, a área superficial das partículas aumenta, aumentando assim a fricção das mesmas dentro do fluido.

Fluidos de perfuração são tixotrópicos, isto é, adquirem um estado semi-rígido quando estão em repouso e quando em movimento apresentam fluidez. Essa característica é chamada na indústria do petróleo de força gel, que é um parâmetro de natureza reológica que indica o grau de gelificação devido à interação elétrica entre partículas dispersas. A força gel inicial mede a resistência inicial para colocar o fluido em fluxo e a força gel final mede a resistência do fluido para reiniciar o fluxo quando este fica um tempo em repouso. A diferença entre elas indica o grau de tixotropia do fluido (MACHADO, 2002b).

O fluido de perfuração é projetado para gelificar gradativamente quando não há cisalhamento aplicado sobre ele. A esta propriedade dá-se o nome de tixotropia, a qual é definida como um decréscimo contínuo da viscosidade com o tempo quando um escoamento é aplicado a uma amostra que tenha estado previamente em repouso e a subsequente recuperação da viscosidade no tempo quando o escoamento é descontinuado. Quando o escoamento é então reiniciado, o gel é quebrado e picos de pressão são observados, os quais podem ser suficientes para comprometer a estabilidade do poço ou até fraturar a formação nas imediações do poço (ROCHA, 2010).

Cunha Filho (2015) avaliou as propriedades reológicas de um fluido de perfuração constituído de Bentonita (viscosificante), n-parafina (fase óleo), água salina (fase aquosa) e Nonilfenoletoxilado (tensoativo emulsificante). Os ensaios reológicos foram realizados no reômetro Thermo Cientific – HAAKE MARS (modulador Advanced Rheometer System), variando a taxa de cisalhamento a fim de se determinar a viscosidade plástica e o limite de escoamento, como também, calcular a área do ciclo de histerese, caracterizando o grau de tixotropia do fluido. Foi inferido que maiores valores de viscosidade foram alcançados utilizando-se menores temperaturas e maiores concentrações de viscosificante. Verificou-se que com relação ao limite de escoamento, a concentração de viscosificante e a combinação de

temperatura e concentração de viscosificante apresentaram efeitos significativos. E que uma interação de altas concentrações de viscosificante e de baixas temperaturas fornece maiores valores para o limite de escoamento. Foi observado também que o grau tixotrópico aumentou significativamente com a temperatura e com a concentração de viscosificante.

Borges et al (2009) avaliou o comportamento reológico de Xantanas produzidas por *Xanthomonas arboricola* PV pruni, utilizada como viscosificante de fluido para aplicação na perfuração de poços de petróleo. Para a preparação do fluido foram utilizadas dois fluidos bases: A) solução aquosa de Xantana; B) solução salina de NaCl, CaCl₂, MgCl₂ adicionada de Xantana. A força gel foi determinada em viscosímetro (FANN modelo 35) conforme norma N-2605 da Petrobras. Os resultados de força gel apresentados estão em conformidade com os valores especificados na norma da Petrobras.

Nascimento et al (2012) estudou a influência do envelhecimento térmico nas propriedades reológicas de fluidos argilosos. Para a preparação dos fluidos foi utilizada uma argila bentonítica, comercialmente conhecida por Brasgel Pa e água deionizada. Foi utilizado um planejamento fatorial, com variável qualitativa de 2 níveis, onde as variáveis de entrada de concentração de argila foi (8,75 g/350mL e 22,4 g/350mL de água), a temperatura de envelhecimento (38 °C e 177 °C). Observou-se que a concentração de argila, a temperatura e a interação entre a concentração de argila e a temperatura têm efeito nas propriedades avaliadas, sendo estatisticamente significativa. A variável temperatura é o parâmetro de maior influência na força gel, apresentando valores bem superiores aos observados a baixas temperaturas. Além disso, o aumento da concentração de argila associado ao aumento da temperatura resultou em maiores valores de força gel.

3.9 ANÁLISE CRÍTICA

Nesta revisão foi realizada uma abordagem teórica partindo da definição de emulsões, que é a base deste trabalho, e trata-se de um sistema cineticamente estável, constituído basicamente por uma fase líquida dividida na forma de gotículas no interior de outro líquido imiscível, estabilizada por tensoativos associados ou não a co-tensoativos. Os tensoativos são substâncias que, pela sua estrutura e propriedades modificam a tensão

superficial ou interfacial do sistema onde se encontra, já os co-tensoativos é adicionado com a função de ajudar na estabilização do sistema.

A construção de diagramas de fase é uma ferramenta fundamental para caracterizar em que condições experimentais as emulsões existem e determinar as proporções dos componentes que constitui o sistema. E para classificar esses sistemas é utilizada a classificação de Winsor capaz de avaliar se o sistema é bifásico, trifásico ou monofásico.

As argilas bentoníticas têm sido usadas há muitos anos como agentes dispersos na composição dos fluidos de perfuração. Essas argilas são constituídas de duas folhas tetraédricas de silicato e uma folha octaédrica central unida entre si por oxigênio. Em situações em que é necessário fluidos de perfuração base óleo, as argilas bentoníticas não podem ser usadas sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas, pois naturalmente seu estado é hidrofílico. Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofilicas.

A determinação das propriedades dos fluidos de perfuração é de fundamental importância no acompanhamento do fluido durante sua aplicação no poço. Eles apresentam várias propriedades que devem ser levadas em considerações durante a sua utilização, dentre as principais abordadas nesta revisão, destacam-se: viscosidade aparente, limite de escoamento, índice de fluxo, índice de consistência e forças géis. De modo a calcular esses parâmetros e adequá-los a um modelo matemático, foi abordado um breve revisão sobre o modelo Herschell-Bucley.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - MATERIAIS

Os materiais escolhidos para este trabalho são:

- Álcool Etílico Absoluto 99,8% - P.A – A.C.S (ANIDRO). Fabricante: ALPHATEC;
- Argila montmorilonitas Cloisite® 20 A. Fabricante: Southern Clay, Gonzales, Texas, EUA;

- Cloreto de Sódio (NaCl). Fabricante: LABSYNTH Produtos para Laboratórios Ltda;
- n-Parafina, fornecido pela empresa Oxiteno S.A. Indústria e Comércio;
- Sal Quartenário de Amônio, comercialmente conhecido como Praepagen WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio), tensoativo iônico, fornecido pela empresa Oxiteno S.A. Indústria e Comércio.

4.2 - MÉTODOS

4.2.1 - DIAGRAMA DE FASES

Para obtenção do diagrama, será utilizado uma solução de NaCl (2%) como fase aquosa, n-Parafina como fase oleosa, tensoativo iônico Praepagen WB e Álcool Etilico, como co-tensoativo.

Os sistemas de dispersão serão preparados usando a metodologia de titulação da fração mássica. A titulação mássica se baseia em fixar 2 componentes do diagrama (lado binário do triângulo) e titular com o terceiro componente. As regiões de emulsão foram obtidas através da seguinte metodologia:

a) uma mistura binária da fase oleosa (ou fase aquosa) com uma determinada percentagem da razão C/T (2:1) foi titulada com a fase aquosa (ou fase oleosa) para a determinação das regiões que compõem o diagrama de fases. Durante a titulação, a mistura foi homogeneizada por agitador da marca Brookfield durante 3 minutos e em seguida essa mistura foi submetida a centrífuga da marca SP labor e as mudanças do aspecto visual foram observadas.

b) o ponto limite é determinado a partir da mudança de seu aspecto, ou seja, para a determinação da região de emulsão observa-se inicialmente um aspecto límpido e ao titular esta mistura binária observa-se que a mesma torna-se turva, indicativo da sua mudança de aspecto. Então, pesa-se a mistura característica do ponto e assim, determina-se sua composição mediante um balanço de massa;

c) O diagrama de fases pode ser construído a partir dos pontos limites definidos, várias curvas de separação entre os sistemas de Winsor I, II, III e IV são traçadas dentro do diagrama pseudoternário.

Após a construção do diagrama foi possível escolher os pontos de melhores composições para preparação dos fluidos.

4.2.2 - PREPARAÇÃO DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO

Para preparação do fluido de perfuração, a argila Cloisite® 20A foi incorporada sob agitação, durante 5 minutos a 18000 rpm nas seguintes concentrações: 2,4 g/420ml, 6,0 g/420ml, 9,6 g/420ml, 13,2 g/420ml de emulsão. Percentual de adição do material organoflizado (Cloisite® 20A) são padrões estabelecidos pela Norma da Petrobrás EP-1EP-00023-A.

4.2.3 - DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE FLUXO

Para construção as curvas de fluxo, o fluido já preparado foi colocado no copo do viscosímetro Fann 35 para armazenamento da amostra durante as medições. Foram lidos os valores do ângulo de deflexão (torque) com taxas de cisalhamento variando de 5,1 a 1021,8 s⁻¹. O fluido foi agitado durante 1 minuto a uma velocidade de 3 rotações por minuto (rpm) e a leitura foi efetuada. O mesmo procedimento foi repetido para leituras de 6 rpm, 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm e 600 rpm, anotando-as.

Através das deflexões lidas (θ), pode-se calcular a tensão cisalhante, a taxa de cisalhamento e a viscosidade aparente. O valor da tensão de cisalhamento (τ), em Pascal é obtido pela Equação 4 abaixo (SHIROMA, 2012):

$$\tau = 0,51.\theta \quad (4)$$

Os valores de taxa de cisalhamento (γ) em s⁻¹ são obtidos segundo a Equação 5:

$$\dot{\gamma} = 1,703.N \quad (5)$$

Onde,

N = Velocidade de rotação.

4.2.4 - MODELO REOLÓGICO DE HERSCHELL-BUCKLEY

Nesta pesquisa as curvas de fluxo foram obtidas pelo *software Origin Pro 8.0* através do modelo de potência ajustado ao modelo Herschell-Buckley. Segundo Machado (2002) este modelo é o mais completo dentre os demais, pois sua equação engloba três parâmetros, além do que, os modelos de Newton Bingham e Ostwald podem ser analisados como casos particulares deste. A equação que o define já foi mencionada anteriormente, Equação 3.

4.2.5 - DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE APARENTE

Outra maneira de interpretar o comportamento do fluido de potência consiste em analisar a variação de sua viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento. A viscosidade aparente em Pa.s^{-1} é obtida pela Equações 6 abaixo.

$$\mu_a = K (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (6)$$

Os fluidos base orgânica devem seguir as normatizações estabelecidas pela Petrobrás de requisitos mínimos de viscosidade aparente, apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Fluidos base orgânica

Fluidos base orgânica (Norma EP-1EP-0023-A, 2011)	Fluidos base orgânica (Norma EP-1EP-0023-A, 2011)
Massa do produto (g/420mL de lama base)	Viscosidade Aparente (cP) mínima
2,4	6
6	8
9,6	11
13,2	16

Fonte: Norma EP-1EP-0023-A, 2011 .

4.2.6 - DETERMINAÇÃO DA FORÇA GEL

O ensaio de força gel é fundamental para avaliar o comportamento tixotrópico dos fluidos, para isso foram coletados valores das forças gel G_0 , G_{10} e G_{30} , seguindo os passos determinados pela norma EP-1E-00011-A, da Petrobrás.

- (i) Acionar o viscosímetro e manter o fluido a 600 rpm durante 15 segundos;
- (ii) Deixar o fluido em repouso por 10 segundos;
- (iii) Alterar a velocidade para 3 rpm e medir o maior ângulo de deflexão; este será o valor de G_0 ;
- (iv) Manter o fluido em repouso por 10 minutos;
- (v) Após este intervalo, voltar para a velocidade de 3 rpm e registrar o maior ângulo de deflexão, que corresponderá ao G_{10} ;
- (vi) Manter o fluido em repouso por 30 minutos;
- (vii) Voltar a velocidade para 3 rpm e registrar o maior ângulo de deflexão, G_{30} .

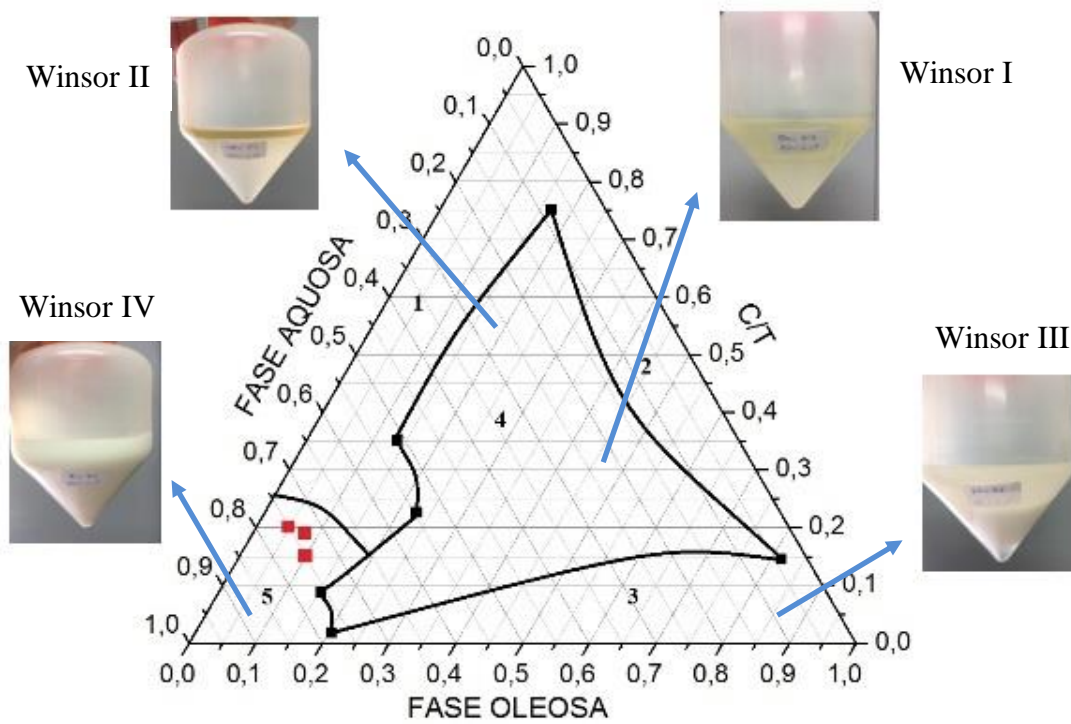
O objetivo dos testes de gel foi avaliar a capacidade que o fluido tem em reter os detritos quando a perfuração é interrompida.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

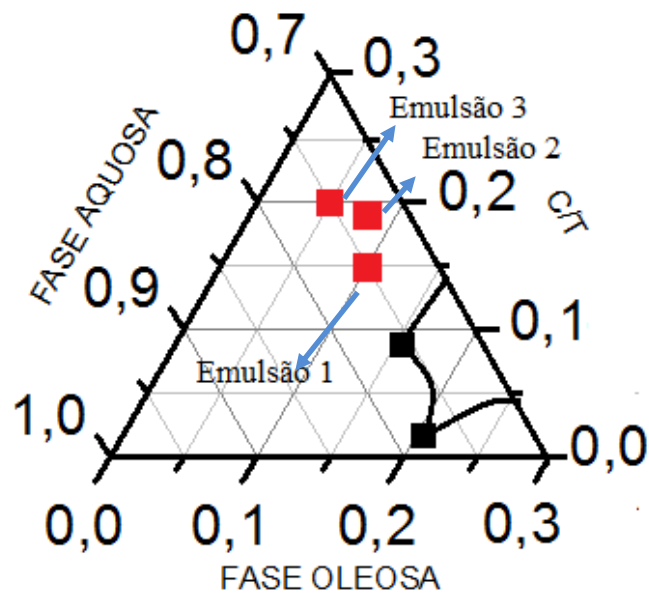
5.1 - DIAGRAMA DE FASES

Foi construído um diagrama ternário a partir do sistema composto por uma solução de água salina (FA), Álcool Etilico/Praepagen WB® (C/T) e n-Parafina (FO) (Figura13a)

Figura 13 - a) Diagrama referente ao sistema composto por uma solução de água salina, Praepagen WB®/Álcool Etilico e n-Parafina e b) ampliação da região de Emulsão.



a)



b)

Fonte: Autora.

O diagrama de fases (Figura 13a) pôde ser construído a partir de 38 pontos limites definido, de modo que as quatro regiões definidas por Winsor foram observadas. O ponto 4 mostra as regiões de WI e WII. Os pontos 1,2 e 3 representam a região WIII e o ponto 5 a região de WIV.

A partir do diagrama, foram escolhidos três pontos dentro da região de emulsão (WIV) que estão destacados de cor vermelha nas Figuras 13a e b, sendo melhor visualizado na Figura 13b, para ser a base do fluido de perfuração, chamados de Emulsão 1, contendo 10% de fase oleosa (FO), 15% de co-tensioativo/tensioativo (C/T) e 75% de fase aquosa (FA), Emulsão 2, contendo 8% de FO, 19% de C/T e 73% de FA e Emulsão 3, contendo 5% de FO, 20% de C/T e 75% de FA, conforme Tabela 2. Estes pontos foram escolhidos por apresentar frações mássicas de tensoativo relativamente pequena e fração mássica de fase aquosa relativamente alta, diminuindo o custo do fluido de perfuração

Tabela 2 - Concentração dos constituintes das Emulsões.

Emulsões	FO (%)	C/T (%)	FA (%)
Emulsão 1	10	15	75
Emulsão 2	8	19	73
Emulsão 3	5	20	75

Fonte: Autora

5.2 – PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Antes da preparação do fluido de perfuração, fez-se um estudo com as Emulsões 1, 2 e 3, através de ensaios reológicos à temperatura ambiente, 28 °C. A partir das leituras de deflexões, θ , pode-se calcular as tensões de cisalhamento, τ (N/m²), com suas respectivas velocidades de rotação, N (rpm), convertidas para taxa de cisalhamento (s⁻¹).

5.2.1 - CURVAS DE FLUXO

Para a Emulsão 1 não foi possível fazer a leitura da deflexão à 600 rpm, e para as Emulsões 2 e 3 não foi possível fazer a leitura de deflexão à 200, 300 e 600 rpm, pois, estes apresentaram um valor superior a 300, leitura máxima do aparelho. Esse alto valor de deflexão indica uma alta viscosidade da Emulsão.

A partir das leituras obtidas com o viscosímetro Fann 35, foi possível adequar os dados aos modelos reológicos já existentes e verificou-se que as Emulsões aqui estudadas se enquadram no modelo a três parâmetros, conhecido como Herschell-Buckley.

O primeiro gráfico construído foi referente à Emulsão 1, pois, está foi a que permitiu uma maior leitura de deflexões, dessa forma, apresentando um valor de índice de fluxo (n) mais próximo do resultado que seria obtido para o gráfico construído com todas as leituras de deflexão. Devido ao fato das Emulsões 2 e 3 apresentarem leitura de deflexão em apenas três velocidades, tornou-se inviável o ajuste ao modelo Herschell-Buckley para a determinação do valor de n , dessa forma, o valor de n obtido a partir do ajuste ao modelo

Herschell-Buckley para a Emulsão 1 foi fixado para a construção dos demais gráficos, já que estes apresentavam o mesmo comportamento da Emulsão 1. Os gráficos 6, 7 e 8 referentes às curvas de fluxo podem ser encontrados no Anexo.

A partir dos referidos gráficos, obtidos pelo modelo reológico de Herschell-Buckley, concluiu-se que todas as Emulsões estudadas nesta pesquisa adéquam-se bem a este modelo, classificando as Emulsões como pseudoplástico, $0 < n < 1$, no qual apresentam uma diminuição da viscosidade quando a taxa de cisalhamento é aumentada. A tabela 2 mostra os valores de τ_0 , n e K obtidos pelo modelo de potência para as Emulsões estudadas.

Tabela 3 - Valores de τ_0 , n e K obtidos pelo modelo de potência para as Emulsões estudadas.

Emulsões	τ_0 (lbf/100ft²)	n	K (Pa.sⁿ)
Emulsão 1	3,37	0,54	4,8
Emulsão 2	19,98	0,54	5,31
Emulsão 3	29,43	0,54	5,73

Fonte: Autora.

De acordo com Machado (2002), o índice de comportamento, n , indica fisicamente o afastamento do fluido do modelo Newtoniano. Se o seu valor se aproxima de um, então o fluido está próximo do comportamento newtoniano. Enquanto isso, o valor do índice de consistência, K , como o próprio nome diz, indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento. Quanto maior o valor de K , mais “consistente” o fluido será.

A partir da Tabela 3, podemos observar que o índice de consistência (K) é superior para a Emulsão 3, esta apresenta maior concentração da razão C/T, como pode ser observado na Tabela 2, e é responsável pelo aumento da viscosidade do sistema. Isso porque a razão C/T tem como função baixar a tensão superficial dos líquidos imiscíveis, que neste caso é a fase oleosa e a fase aquosa e permitem a sua mistura. Segundo Daltin (2011) e também como mencionado na revisão, a molécula do tensoativo apresenta parte polar (hidrofílica) e parte apolar (hidrofóbica), dessa forma, a sua presença em uma mistura contendo água e óleo, faz com que a molécula de tensoativo se posicione perpendicularmente à superfície óleo – água, fazendo com que a parte lipofílica (apolar) do tensoativo esteja solubilizada na fase óleo e a parte hidrofílica (polar) esteja solubilizada na fase água. E o co-tensoativo posiciona

moléculas semelhantes ao óleo, mas ligeiramente polares perto da interface, alargando o alcance da parte lipofílica do tensoativo na fase óleo e, assim, aumentando as interações com a fase óleo. Ainda segundo Daltin (2011), emulsões estabilizadas por tensoativos acoplados a co-tensoativos, tendem a ser mais rígidas que emulsões estabilizadas por um só tensoativo.

Dessa forma, o aumento da razão C/T aumenta o arrasto das moléculas para que ocorra a mistura do sistema, aumentando assim a viscosidade do sistema.

Seguindo essa linha de raciocínio, observamos que o índice de consistência (K) para a Emulsão 1 é bem inferior em comparação a Emulsão 3, com uma diferença de 19,36% e isso está associado a concentração da razão C/T como mencionado anteriormente, que neste caso apresenta um valor 5% menor. Já analisando a Emulsão 2, esta tem valor de índice de consistência (K) intermediário as Emulsões 1 e 3, porém, apresenta valor da razão C/T bem próximo da Emulsão 3, mas no caso da Emulsão 2 o teor de fase aquosa é 2% inferior, o que pode influenciar na mistura do sistema.

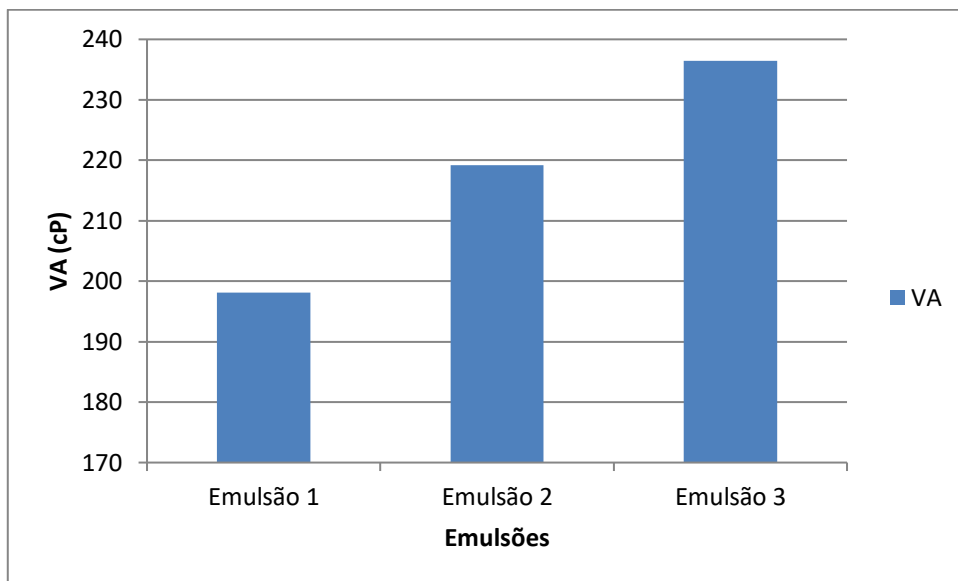
Quanto ao limite de escoamento, observamos uma correlação com o índice de consistência (K), a medida que K aumenta, o limite de escoamento real aumenta. Isto é observado em todas as Emulsões estudadas. Sabemos que o limite de escoamento é o ponto onde começa a deformação irreversível (ou plástica) do material. A partir deste ponto o material só recuperará a parte elástica de sua deformação. Segundo Machado (2002) o fluido pseudoplástico são dispersões que em repouso pode formar uma rede estruturada interpartículas ou intermoléculas, devido a forças de atração polares e/ou forças de van der Waals. Estas forças restringem a mudança posicional de um elemento de volume e confere ao sistema uma estrutura semi-sólida de alta viscosidade. Portanto, é necessário que a força externa seja maior que a força da rede para que esta se desfaça e provoque uma mudança de posição irreversível num elemento de volume. A tensão que ultrapassa este ponto é denominado de limite de escoamento real. Sendo assim, quanto mais consistente for a Emulsão, maior será o limite de escoamento real, o que está de acordo com os resultados mostrados na Tabela 3.

Não foi possível comparar os resultados obtidos neste trabalho com a literatura, pois não foram encontrados estudos reológicos em Emulsões.

5.2.2 – VISCOSIDADE APARENTE

O Gráfico 1 e a Tabela 4 apresentam os resultados de viscosidade aparente (VA) das emulsões, para uma velocidade de 600 rpm, obtidos a partir da Equação 6.

Gráfico 1 - Resultado da viscosidade aparente das Emulsões.



Fonte: Autora.

Tabela 4 - Resultado da viscosidade aparente das Emulsões.

Emulsões	Viscosidade Aparente (cp)
Emulsão 1	198,1
Emulsão 2	219,14
Emulsão 3	236,47

Fonte: Autora.

Analisando os dados do Gráfico 1 e da Tabela 4, podemos observar o aumento da viscosidade aparente para a Emulsão 3. Este resultado era esperado e esta em conformidade com os resultados obtidos na seção anterior, no qual, a Emulsão 3 apresentou índice de

consistência (K) superior as outras Emulsões. De acordo com Machado (2002) quanto maior o valor de K mais viscoso será o fluido.

Não foi possível comparar os resultados obtidos neste trabalho com a literatura, pois não foram encontrados estudos determinando viscosidade aparente em Emulsões.

5.3 - FLUIDO DE PERFURAÇÃO

Foram preparados os fluidos de perfuração de acordo com a metodologia descrita na seção 4.2.2. Os fluidos preparados foram denominados como Fluido 1, usando como base a Emulsão 1, Fluido 2, usando como base a Emulsão 2 e Fluido 3, usando como base a Emulsão 3. As Emulsões puras nas próximas seções serão denominadas como Lama base.

5.3.1 - PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Foram feitos ensaios reológicos à temperatura ambiente de 28 °C. A partir das leituras das deflexões, θ , pôde-se calcular as tensões de cisalhamento, τ (N/m²), com suas respectivas velocidades de rotação, N (rpm), convertidas para taxa de cisalhamento (s⁻¹).

5.3.1.1 - CURVAS DE FLUXO

A partir das leituras obtidas com o viscosímetro Fann 35, foi possível adequar os dados aos modelos reológicos já existentes e verificou-se que os Fluidos aqui estudados se enquadram no modelo a três parâmetros, conhecido como Herschell-Buckley.

As curvas de fluxo (Gráficos de 9 a 19) foram elaboradas fixando o valor de $n = 0,54$ como mencionado na seção 5.2.1 e podem ser observadas no Anexo.

A partir dos referidos gráficos, obtidos pelo modelo reológico de Herschell-Buckley, concluiu-se que todos os fluidos estudados nesta pesquisa adequam-se bem a este

modelo, classificando os Fluidos como pseudoplástico, com $0 < n < 1$. As Tabelas 5, 6 e 7 mostram os valores de τ_0 , n e K obtidos pelo modelo de potência para os Fluidos estudados.

Tabela 5 - Valores de τ_0 , n e K obtidos pelo modelo de potência para o Fluido 1.

Fluido base orgânica (massa do produto/420mL de lama base)	τ_0 (lbf/100ft²)	n	K (Pa.sⁿ)
2,4	11,40	0,54	4,23
6,0	14,42	0,54	5,11
9,6	30,72	0,54	6,45
13,2	46,90	0,54	11,60

Fonte: Autora.

Tabela 6 - Valores de τ_0 , n e K obtidos pelo modelo de potência para o Fluido 2.

Fluido base orgânica (massa do produto/420mL de lama base)	τ_0 (lbf/100ft²)	n	K (Pa.sⁿ)
2,4	18,17	0,54	5,04
6,0	17,83	0,54	5,57
9,6	24,28	0,54	6,72
13,2	*	0,54	7,65

Fonte: Autora.

Tabela 7 - Valores de τ_0 , n e K obtidos pelo modelo de potência para o Fluido 3.

Fluido base orgânica (massa do produto/420mL de lama base)	τ_0 (lbf/100ft²)	n	K (Pa.sⁿ)
2,4	30,48	0,54	6,99
6,0	47,68	0,54	10,55
9,6	81,74	0,54	15,71
13,2	*	*	*

Fonte: Autora.

Observando as tabelas 5, 6 e 7, podemos afirmar que esses fluidos são ditos fluidos de potência com limite de escoamento e as curvas (anexo) estão de acordo com as teorias explicitadas em Machado (2002).

Silva (2011) avaliou as curvas de fluxo para fluidos de perfuração base orgânica e também observou que os fluidos desenvolvidos apresentavam um comportamento pseudoplástico e sugeriu que esse comportamento pode ser causado por diversos motivos, dentre eles: as características físicas das partículas, como sua área superficial, formato e dimensões; o tipo de interação entre as partículas (atração ou repulsão) e a presença de aglomerados relativamente fracos na suspensão, originados pela atuação de forças de interação atrativas entre partículas, que pode ser considerada a principal causa do fenômeno de pseudoplasticidade.

Analisados os valores de K para todos os fluidos, podemos observar o seu aumento à medida que a concentração de argila aumenta. Comparando o Fluido 1 contendo 9,6 g de argila com a sua lama base correspondente, podemos observar um aumento de 34% no índice de consistência (K). Fazendo a mesma comparação para o Fluido 2 contendo 9,6 g de argila com a sua lama base correspondente, observamos um aumento de 26,55% e agora para o Fluido 3 contendo 9,6 g de argila com um aumento de 174%. Evidenciando a maior significância para o Fluido 3. Esses aumentos nos valores do índice de consistência comprovam a atuação da argila, que tem como função aumentar a viscosidade do sistema.

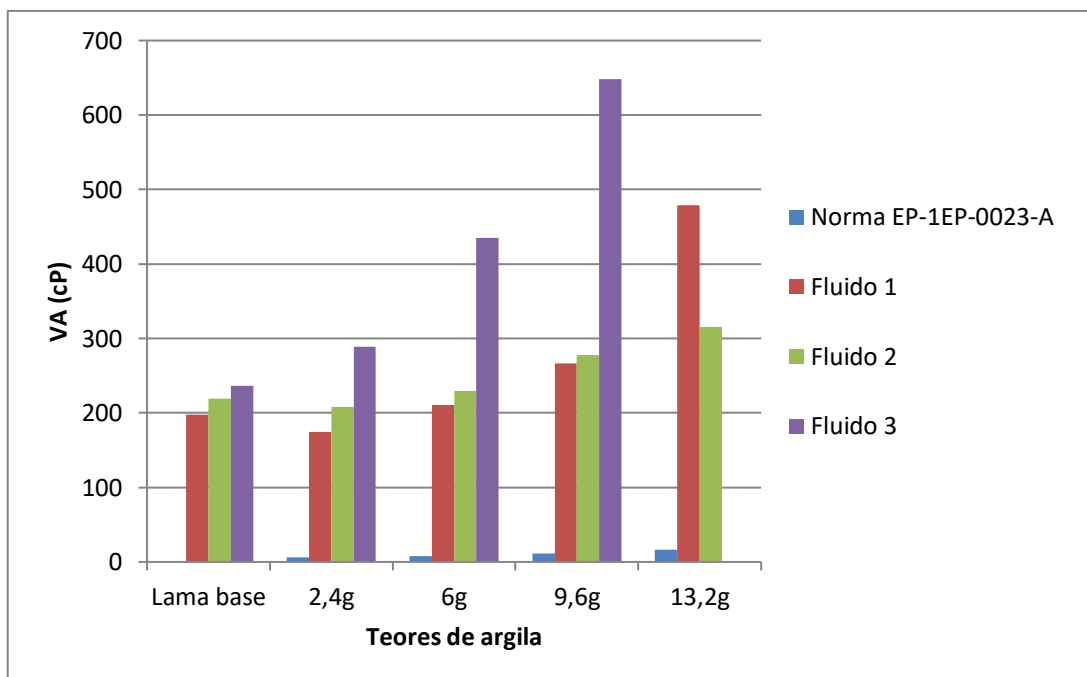
Já analisando o limite de escoamento, percebe-se a influência da concentração do viscosificante, e que este influencia diretamente na variável de resposta. A justificativa para o aumento do limite de escoamento real à medida que o teor de argila aumenta segue o mesmo raciocínio da seção anterior, dessa forma, com o aumento da consistência do fluido, a viscosidade do sistema aumenta e com isso maior será o limite de escoamento real. O limite de escoamento para o Fluido 2 com um teor de 13,2 g de argila divergiu do comportamento esperado, devido a elevada viscosidade do sistema, o que não pode ser obtido corretamente a partir do equipamento.

De acordo com Machado (2002) e Rocks, 1971, o alto valor de K é desejável em fluidos de perfuração, pois alta viscosidade é necessária para manter em suspensão os cascalhos gerados durante a perfuração.

5.3.1.2 - VISCOSIDADE APARENTE

O Gráfico 2 e Tabela 8 apresentam os resultados de viscosidade aparente (VA) das lamas base e dos fluidos 1,2 e 3, para uma velocidade de 600 rpm, obtidos a partir da Equação 6.

Gráfico 2 - Resultado da viscosidade aparente dos Fluidos.



Fonte: Autora.

Tabela 8 - Resultado da viscosidade aparente dos Fluidos em cP.

Fluido base orgânica	Norma EP-1EP-0023-A, 2011	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 3
Lama base		198,1	219,14	236,47
2,4g	6	174,6	208	288,5
6,0g	8	210,9	229,8	435,4
9,6g	11	266,2	277,3	648,3
13,2g	16	478,73	---	---

Fonte: Autora.

Analisando o Gráfico 2 e a Tabela 8, podemos observar que todas as amostras apresentaram viscosidades muito superiores aos mínimos prescritos pela norma EP-1EP-0023-A, 2011 para fluidos de perfuração que é de 16,0 cP.

Fazendo uma análise inicial da viscosidade aparente das lamas bases, podemos observar que estas, na forma pura, ou seja, sem a adição da argila, já atingiram viscosidades superiores aos mínimos estabelecidos pela norma. Sabemos que o uso de argilas como aditivos em fluidos de perfuração para elevação da viscosidade é prática comum, porém a partir dos resultados obtidos no presente estudo para as lamas bases, o uso de argila poderia ser dispensado, já que o aumento da viscosidade para atingir os valores estabelecidos não seria necessário, isso do ponto de vista reológico. Mas o uso de argilas é de fundamental importância para controle da densidade dos fluidos.

Analisando a influência da adição de argila na lama base, podemos observar que para o Fluido 1, a adição de 13,2g de argila aumentou a viscosidade em 141 %, para o Fluido 2 o aumento foi de 44 % para o mesmo teor de argila. Já para Fluido 3 o aumento da viscosidade só pode ser observado até o teor de 9,6g, no qual apresentou um aumento na viscosidade de 174%. Todos esses aumentos mencionados foram em relação a Lama base do seu respectivo Fluido. Para o Fluido 3, o valor da viscosidade do fluido com a adição de 13,2g não pode ser calculado porque não foi possível fazer a leitura de deflexão em nenhuma velocidade, pois, estes apresentaram valores superiores a 300, leitura máxima do aparelho. Dessa forma, não foi construído o gráfico da curva de consistência para este teor, no qual gera o valor de K que é uma variável necessária para o cálculo da viscosidade aparente.

Amorim (2005) avaliou a influência do teor de argila no sistema e também verificou o aumento da viscosidade aparente a medida que aumenta o teor de argila no sistema, e explica que isso ocorre devido as interações elétricas e de massa entre partículas que se tornam predominantes com o aumento da concentração de argila. Essas interações promovem a formação de reticulados mais ou menos rígidos, que retêm as moléculas de água diminuindo assim a quantidade de água livre no sistema.

Analisando a viscosidade aparente entre os fluidos, percebemos que a viscosidade apresentou-se mais elevada em todos os teores de argila para o Fluido 3, isso está em conformidade com o que foi debatido nas seções anteriores, já que o Fluido 3 foi formulado a partir da Emulsão 3, e esta apresentou o maior valor de viscosidade aparente em comparação com as demais. O Fluido 3 apresenta uma viscosidade de 648,3 cP para a formulação com a adição de 9,6g de argila, enquanto que o Fluido 1 e o Fluido 2 com 9,6g de argila apresenta

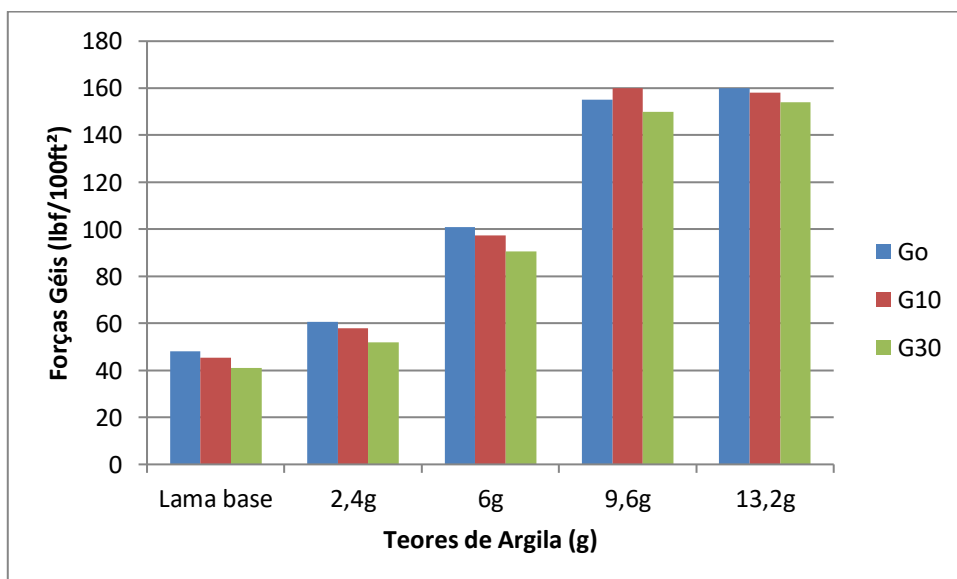
valores bem inferiores a este. Dessa forma, em um análise geral, o Fluido 3 apresenta maior viscosidade aparente para menores teores de argila que o Fluido 2 e o mesmo acontece para o Fluido 2 em comparação com o Fluido 1.

As viscosidades aparentes para todos os fluidos se apresentaram muito superior do que os encontrados na literatura. Dantas (2015) avaliou a viscosidade aparente para fluidos de base oleosa e obteve como resultados uma viscosidade aparente máxima por volta de 16 cP, que é o mínimo estabelecido pela norma. Martins (2007) também avaliou a viscosidade aparente em fluidos de base oleosa e os valores obtidos também ficaram em torno dos valores mínimos estabelecidos pela Petrobrás. Dessa forma, fica claro o resultado inovador obtido neste trabalho, em que não foi observado na literatura valores parecidos para a viscosidade aparente obtidos aqui.

5.5 - FORÇA GEL

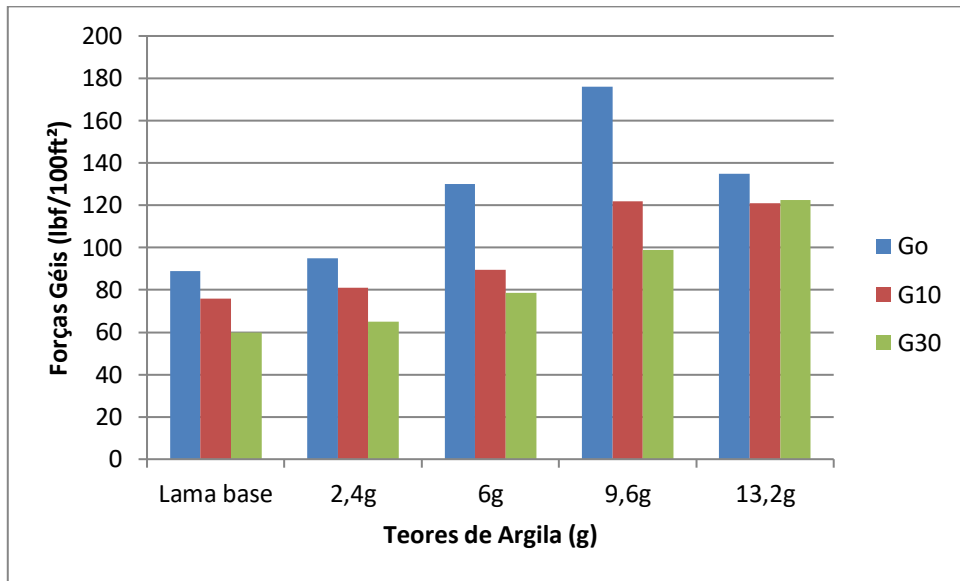
Os gráficos 3, 4 e 5 e as Tabelas 9, 10 e 11 apresentam os resultados experimentais das forças géis dos fluidos 1, 2 e 3, respectivamente.

Gráfico 3 - Resultado das forças géis do Fluido 1.



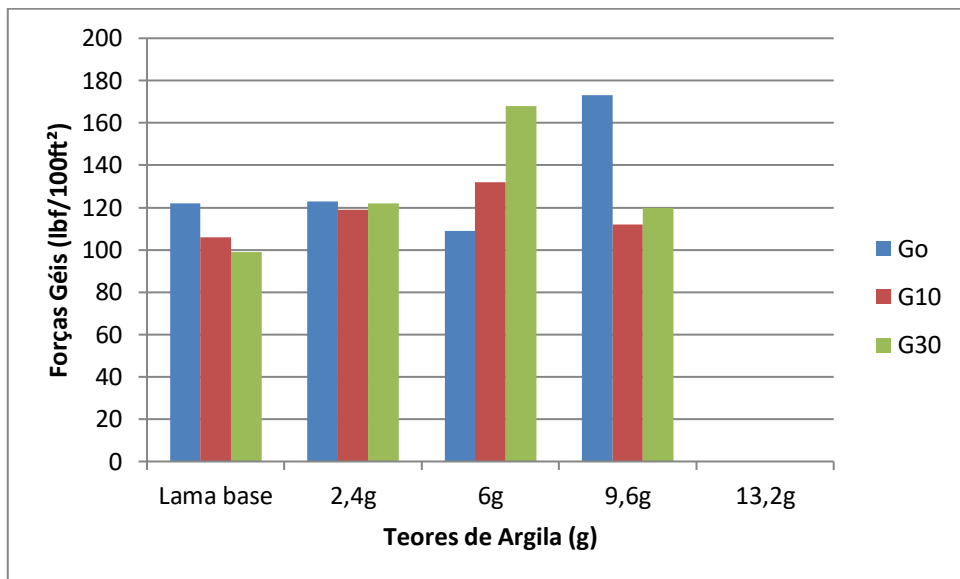
Fonte: Autora.

Gráfico 4 - Resultado das forças géis do Fluido 2.



Fonte: Autora.

Gráfico 5 - Resultado das forças géis do Fluido 3.



Fonte: Autora.

Tabela 9 - Resultado das forças géis do Fluido 1 em lbf/100 ft².

Teores de Argila (g)	G₀	G₁₀	G₃₀
Lama base	48	45,5	41
2,4g	60,5	58	52
6g	101	97,5	90,5
9,6g	155	160	150
13,2g	160	158	154

Fonte: Autora.

Tabela 10 - Resultado das forças géis do Fluido 2 em lbf/100 ft².

Teores de Argila (g)	G₀	G₁₀	G₃₀
Lama base	89	76	60
2,4g	95	81	65
6g	130	89,5	78,5
9,6g	176	122	99
13,2g	135	121	122,5

Fonte: Autora.

Tabela 11 - Resultado das forças géis do Fluido 3 em lbf/100 ft².

Teores de Argila (g)	G₀	G₁₀	G₃₀
Lama base	122	106	99
2,4g	123	119	122
6g	109	132	168
9,6g	173	112	120
13,2g	--	--	--

Fonte: Autora.

Para a Petrobrás, baseada na norma API-13A, 1993 um bom fluido apresenta um valor de G₀ mínimo de 5 lbf/100 ft²; G₁₀: entre 10 lbf/100 ft² e 15 lbf/100 ft² e G₃₀: máximo de

20 lbf/100 ft². Ao analisar os resultados apresentados nos gráficos 3, 4 e 5 e nas Tabelas 9, 10 e 11, verificamos que as amostras se enquadraram apenas nas especificações estabelecidas para G_0 , em que estabelece apenas um valor mínimo de 5 lbf/100 ft². Já para G_{10} e G_{30} nenhuma das amostras se enquadrou nos valores estabelecidos, no qual, apresentaram valores bem acima dos estabelecidos pela norma.

De acordo com Thomas (2001), a força gel G_0 mede a resistência inicial para colocar o fluido em fluxo, e G_{30} neste caso, mede a resistência do fluido para reiniciar o fluxo quando este fica certo tempo em repouso devido a manobras e conexões. A diferença entre as forças géis indica o grau de tixotropia do fluido, no qual, apresenta um incremento de viscosidade quando em condições estáticas (em repouso) pela formação do estado gel, e recuperação da fluidez (estado sol), quando submetido a condições dinâmicas (cisalhamento) (SOUZA SANTOS, 1992).

Analisando a influência do teor de argila nos fluidos, podemos observar comportamento similar para todos os fluidos. À medida que o teor de argila aumenta, os valores de força gel G_0 , G_{10} e G_{30} também aumenta, isso era esperado, já que a argila atua como um viscosificante no sistema e com o aumento do seu teor, o sistema torna-se mais viscoso, como consequência a força gel se eleva.

Para o Fluido 3 com concentração de 13,2g de argila, a força gel não pode ser avaliada devido a elevada viscosidade do sistema, que não permitia a leitura de deflexão no equipamento, no qual, apresentaram valores superiores a 300, leitura máxima do aparelho.

De modo a comparar a força gel entre os fluidos, podemos observar uma força gel G_0 , G_{10} e G_{30} superior para o Fluido 3 atingindo valores de 123, 119 e 122 lbf/100 ft², respectivamente, para um teor de 2,4g de argila, seguido do Fluido 2 que apresentou valores de G_0 , G_{10} e G_{30} igual a 95, 81 e 65 lbf/100 ft², respectivamente e do Fluido 1 que apresentou valores de G_0 , G_{10} e G_{30} igual a 60,5, 58 e 52 lbf/100 ft², respectivamente. Esses resultados eram esperados, já que a força gel mede a resistência para colocar o fluido em fluxo, tornando-se necessário um esforço maior para colocar os fluidos com viscosidade mais elevadas em fluxo e como debatido nas seções anteriores, a viscosidade é superior para o Fluido3>Fluido2>Fluido1.

Uma força gel elevada pode acarretar em perda de fluido de perfuração quando a ferramenta é descida ao poço e também a alta viscosidade do sistema exigiria grande esforço no sistema de bombas de fluido. Enquanto que valores baixos acarretam na decantação de cascalhos nos poços (SHIROMA, 2012). Dessa forma, a avaliação da força gel é de extrema

importância para a perfuração de poços de petróleo, de modo que seja obtido um sistema contendo força gel adequados.

Sousa et al (2011) avaliou a força gel de fluidos de perfuração base orgânica de diversas formulações, obteve como resultados para G_0 um valor máximo de 35,0 lbf/100 ft² e para G_{10} um valor máximo de 38 lbf/100 ft².

Comparando os resultados encontrados na literatura com os obtidos no presente trabalho, concluímos que os valores obtidos aqui são inovadores, isso porque não foram encontrados registros de força gel tão elevado para fluidos de perfuração base orgânica.

A partir de uma análise conjunta de todos os resultados encontrados nesta pesquisa, podemos afirmar a importância do diagrama de fases que se mostrou bastante simples e reprodutível, onde foi possível determinar e identificar as várias regiões geradas, sendo a de maior importância a região de Winsor IV, que foi utilizada como base para a preparação dos fluidos de perfuração e pra os estudos reológicos.

O estudo dos modelos reológicos indicou que as emulsões e os fluidos base orgânica aqui apresentados se enquadram dentro do modelo de Hershell-Buckley, portanto, trata-se de um fluido de potência com limite de escoamento e através da curva de fluxo, foi possível determinar que trata-se sistemas pseudoplásticos.

Os resultados de VA para as emulsões e para os fluidos base orgânica são satisfatórios e atingem as especificações exigidas pela Petrobrás. Neste contexto, a viscosidade das emulsões e dos fluidos são tão altas, que os valores normativos estabelecidos para as forças géis, ficam acima dos limites superiores exigidos.

Os resultados aqui obtidos são referentes a um estudo preliminar sobre a formulação de um fluido de perfuração à base oleosa. Portanto, torna-se necessário adquirir técnicas de aditivação para melhoramento da eficiência deste.

6 – CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, chegamos as seguintes conclusões:

Foi construído um diagrama de fases pseudoternário a partir do sistema composto por uma solução de água salina (FA), Álcool Etilico/Praepagen WB®/ (C/T) e n-Parafina (FO), que foi de suma importância para o desenvolvimento dos sistemas utilizados, pois, com

a sua construção foi possível delimitar a região de Winsor IV, da qual pontos foram selecionados para a obtenção dos sistemas emulsionados e posteriormente utilizadas na formulação de fluidos de perfuração.

As emulsões e os Fluidos obtidos apresentaram comportamento pseudoplástico e se ajustou de maneira significativa ao modelo Herschel-Bulkley, caracterizando o fluido como fluido de potência com limite de escoamento.

A adição da argila Cloisite 20A aumentou consideravelmente a viscosidade aparente de todas as amostras. Todas as amostras apresentaram viscosidades aparente superiores aos mínimos prescritos pela norma.

As Emulsões e os Fluidos se enquadraram nas especificações estabelecidas pela norma para valores de força gel G_0 , mas não se enquadraram para os valores de G_{10} e G_{30} estabelecidos.

Em uma análise conjunta dos resultados, observamos que as Emulsões e os Fluidos obtidos apresentam resultados bastante superiores em comparação a aqueles encontrados na literatura, tornando um estudo inovador no ramo de fluidos de perfuração base óleo.

7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuras contribuições nas pesquisas, sugere-se:

1. Modificação da razão co-tensoativo/tensoativo;
2. Utilização de um novo tensoativo;
3. Aumento do teor de NaCl na fase aquosa;

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, H. S. et al. “**Estudo da eficiência de sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo**”. *Anais do 4º PDPETRO*, 2007.

ALBUQUERQUE, H. S. “**Estudo dos efeitos da contaminação por argila e Ca(OH)_2 em um fluido aquoso salgado tratado com polímeros**” Trabalho de Conclusão de Curso, UFRN. Natal, RN, Dezembro, 2016.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. “**Recommended practice for field testing water-based drilling fluids**”, 13A, 1993.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. “**Glossary of drilling fluid and associated terms**,” 2ª edição, Bulletin D 11, 1979.

ALMOCO PRODUCTION COMPANY. *Drilling Fluids Manual*. Junho, 1994.

AMOCO PRODUCTION COMPANY. **Drilling Fluids Manual**. Disponível em: <WWW.4shared.com>. Acesso em: 09 de Janeiro de 2018

AMORIM, L. V. et al. “**Rheological behavior of suspensions of bentonite clays: effects of the type of tool, speed and stirring time**”. *Cerâmica*, v. 48, n. 308, p. 234-238, 2002.

AMORIM, L. V. “**Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo**”. Tese de Doutorado, Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, dezembro de 2003.

AMORIM, L. V. et al. “**Estudo reológico de fluidos de perfuração à base de água: influência do teor de sólidos, velocidade e tempo de agitação**”. *Águas Subterrâneas*, v. 19, n. 1, 2005.

ANNIS R. M.; SMITH V. M. “**Drilling Fluids Technology**”, *Revised Edition Exxon Company U.S.A*, 1996.

ARAÚJO, M. M. “**Preparação e caracterização de sistemas emulsionados lipídicos contendo praziquantel**”. 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ATOLINI, T. M. et al. “**Estudo de comportamento PVT de misturas de metano em emulsões base N-parafina a altas temperaturas, pressões e concentrações de metano**”. 2008.

AUDIBERT-HAYET, A.; DALMAZZONE, C. “**Surfactant system for water-based well fluids**”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 288, n. 1-3, p. 113-120, 2006.

AULTON, M. E. “**Delineamento de formas farmacêuticas**”. 2. ed. Porto Alegre, *Artmed* 2005. cap 6, p 106-107.

AZZINI, R. G. “**Desenvolvimento e avaliação *in vitro* e *in vivo* de emulsões contendo óleo de canola e ácidos carboxílicos**”. São Paulo, 1999, 169 p. dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

AZIRA, H.; TAZEROUTI, A.; CANSELIER, J. P. “**Phase Behavior of Pseudoternary Brine/Alkane/Alcohol-Secondary Alkanesulfonates Systems. Surfactant ratio effects of salinity and alcohol**”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 92, n. 3, p. 759-763, 2008.

BABADAGLI, T. et al. “**A laboratory feasibility study of dilute surfactant injection for the Yibal field, Oman**”. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 48, n. 1-2, p. 37-52, 2005.

BARROS NETO, E. L. “**Extração de Cobre Utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem**”. 138p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 1995.

BERTHOD, A. “**Structures physico-chimiques des milieux disperses, micelles émulsions et microémulsions**”. *Journal de chimie physique*, v. 80, p. 407-424, 1983.

BEZERRA, E. M.; RIBEIRO, P. R.; LOMBA, R. F. T.; SANTOS, O. L. A.; “**Aspectos Teóricos e Experimentais Sobre o Controle de Poços com Fluidos de Perfuração Sintéticos**”. ENAHPE 2006 - Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás Pedra Azul, Domingos Martins – ES, 29 a 31 de agosto de 2006.

BELLOCQ, A. M., ROUX, D. “**Phase diagram and critical behavior of a quaternary microemulsion systems. Microemulsion: structure and dynamics**”. CRC Press, Boca Raton. 1987.

BHARGAVA, H.N.; NARURKAR, A.; LIEB, L.M. “Using microemulsions for drug delivery”. *Pharmaceutical Technology*, v.3, p.46-54, 1987.

BINKS, B. P. et al. “Stability of oil-in-water emulsions in a low interfacial tension system”. *Langmuir*, v. 16, n. 3, p. 1025-1034, 2000.

BORGES, T. A., “Análise da reologia e do escoamento de um fluido de perfuração a partir de microemulsão a base de óleo vegetal”. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

BORGES, C. D. et al. “Comportamento Reológico de Xantana Produzida por *Xanthomonas arboricola pv pruni* para Aplicação em Fluido de Perfuração de Poços de Petróleo”. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 19, n. 2, p. 160-165, 2009.

BOURGOYNE JUNIOR, A. T. “Applied Drilling Engineering”. TEXAS USA: SPE Textbook, 2 v, 1986.

BOYDE, S. A., MORTLAND, M. M., CHIOU, C. T., “Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite”, *Soil Science Society. American Journal* 54, p. 652-657, 1988.

BRINDLEY, G.W., “Structural Mineralogy of Clays”, *Clays and Clays Technology Bulletin* 169, 53 (1955).

BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. “Analytical applications of emulsions and microemulsions”. *Talanta*, v. 96, p. 11– 20, 2012.

CAENN, RYEN; DARLEY H. C. H, “Fluidos de perfuração e completção”. Elsevier, Rio de Janeiro, 2014.

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

CAENN, R., CHILLINGAR, G. V., “Drilling fluids: state of the art”, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 14 221, 230, 1996.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. **“Drilling Fluids : State of the Art.. Journal of Petroleum Science and Engineering”**. USA: Westport technology Center; Civil engineering department, University of Southern California. June 1995.

CADWALLADER, D.E. **“Stability Testing – Its role in pre-formulation and formulation of cosmetic products”**. *Cosmetics & Toiletries*, v. 104, n. 11, p. 87-102, 1989.

CAMPOS, L. F. A. **“Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo”**. Tese de Doutorado, UFCG. Campina Grande, PB, Abril, 2007.

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

CONDE, A. L., PONZETO, E. E ROSA, F., **“Tensoativos: Conceitos Gerais e Suas Aplicações em Tintas”**. Oxiteno, Artigos Técnicos ART TV007 – 08/03, 2003.

CONDE, A. L., **“Tensoativos e Suas Aplicações em Couros. Oxiteno, Couros Artigos Técnicos”**, 2003b. Disponível em <<http://www.oxiteno.com.br>> Acesso em: janeiro de 2018.

CONSTANTINIDES, P. P.; TUSTIAN, A.; KESSLER, D. R. **“Tocol emulsions for drug solubilization and parenteral delivery”**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 56, p. 1243–1255, 2004.

COSTA, J. M. R. et al. **“Getting purified organoclays by ionic and non-ionic surfactant aiming use in oil based drilling fluids”**. *Cerâmica*, v. 58, n. 348, p. 419-435, 2012.

CUNHA FILHO, F. J. V. da. **“Estudo Reológico de um Fluido de Perfuração à Base n-Parafina, Utilizando Argila Modificada com Tensoativo”**. Dissertação de Mestrado, UFRN. Natal, RN, Agosto, 2015. 79 f.

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

DANTAS, S. L. A.; MARQUES, K. A.; FERREIRA, H. S. **“Influência da rota alcoólica e razão tensoativo/argila no processo de organofilização de argilas bentoníticas e em suas propriedades reológicas em meios não aquosos”**. *Cerâmica*, v. 61, n. 358, p. 199-205, 2015.

DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. “**Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**”. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1998.

DELPECH, M. C.; MIRANDA, G. S.; SANTO, W. L. E. “**Dispersões aquosas a base de nanocompósitos de poliuteros e argilas hidrofílicas brasileiras: síntese e caracterização**”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 21, n. 4, p. 315-320, 2011.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), Bentonita Sumário Mineral Brasileiro (2015).

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

FARIAS, K. V. et al. “**Estudo da reologia e espessura do reboco de fluidos de perfuração; influência de dispersantes e umectante aniônicos** Study of rheology and filter-cake thickness of drilling fluids; influence of anionic dispersants and surfactant”. *Cerâmica*, v. 52, n. 324, p. 307-314, 2006.

FAULDS, E.C., 1999, “**The U.K. Offshore Operators Drill Cuttings Initiative: New Ways of Seeking Solutions**”, 1999 Offshore Europe Conference, SPE 56966, Aberdeen, Scotland, 7-9 September.

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

FERREIRA, H.S., “**Obtenção de Argilas Organofílicas Purificadas para Uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo**”. Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande, PB, 2005. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.

FORMARIZ, T. P.; SILVA JUNIOR, A. A. da; SCARPA, M. V.; OLIVEIRA, A. G. de. “**Bioteχνologia de sistemas coloidais aplicável na otimização do efeito terapêutico de fármacos usados no tratamento do câncer**”. *Infarma* v.16, n 1-2, 2004.

FORMARIZ, T. P.; CHIAVACCI, L. A.; SCARPA, M. V.; SILVA JUNIOR, A. A. da; EGITO, E. S. T.; TERRUGI, C. H. B.; FRANZINI, C. M.; SARMENTO, V. H. V.; OLIVEIRA, A. G. “**Structure and viscoelastic behavior of pharmaceutical biocompatible anionic microemulsions containing the antitumoral drug compound doxorubicin**”. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, v. 77, p. 47 – 53, 2010.

GRIM, R.E. & Nüven, N., “**Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses**”, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.

GRIM, R. E. “**Clay mineralogy**”, New York: Mc Graw-hill, 1968. P.362.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. dos S. “**Estudo dos Constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta**”. In: 4º PDPETRO, Campinas, SP. Outubro 2007.

HUCK-IRIART, C.; ÁLVAREZ-CERIMEDO, M. S.; CANDAL, R. J.; HERRERA, M. L. “**Structures and stability of lipid emulsions formulated with sodium caseinate**”. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. v. 16, p. 412–420, 2011.

IDSON, B. “**Stability testing of emulsions**”, *I. Drug & Cosmetics Industry* V. 151, n. 1, p.27-28,29, 1993.

JACHNIK, R.P. 1994, “**Variance in environmental legislation. Cause and effect on Drilling Fluid Research and Use**”. SPE International Petroleum Conference & Exhibition of Mexico, SPE 28740, Veracruz, Mexico, 10-13 October 1994.

JACHOWICZ, J.; BERTHIAUME, M. D. “**Microemulsions vs. macroemulsions in hair care products**”. *Cosmetics and toiletries*, v. 108, n. 3, p. 65-72, 1993.

JORDAM, J. W., HOOK, B. J. FINLAYSON, C. M. “**Organophilic bentonitas. II. Organic liquid gels**”. *J. Phy. Coll. Chem.*, v. 54, n. 8, p. 1196-1207, 1950)

JOSÉ, C. L. V., “**Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays**”, *International Latin-American Conference on Powder Technology* v. 3, 2001

KHAN, A. “**Phase science of surfactants**”. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 1, n. 5, p. 614-623, 1996.

KIMINAMI, R. H. G. A. FERREIRA,H. C., *Cerâmica* 26, (1980) 307.

KIMINAMI, R. H. G. A. FERREIRA,H. C., *Cerâmica* 27, (1981) 21.

KIMINAMI, R. H. G. A. FERREIRA,H. C., *Cerâmica* 27, (1981) 225.

KOEFOED O. “**Resistivity Sounding Measurements**”. Elsevier, Amsterdam, 276pp, 1979.

KREUTER, J. “**Colloidal drug delivery systems**”. Marcel Dekker, New York. 1994.

LABA, D., “**Rheological properties of cosmetics and toiletries**”, New York, Editora Marcel Dekker, 1993.

LAGALY, G., “**Interaction of alkylamines with different types of layered compounds**”, *Solid State Ionic* 22, p. 43-51, 1986.

LAWRENCE, M. J.; REES, D. G. “**Microemulsions-based as novel drug delivery systems**”. *Advanced Drug Delivery Review*, v. 45, p. 89-121, 2000.

LIN, T. J.; KURIHARA, H.; OHTA, H. “**Effects of phase inversion and surfactant location on the formation of O/W emulsions**”. *Journal of Society of Cosmetics Chemists*, v. 26, p. 121 – 139, 1975.

LOPES, C. W. et al. “**Aplicação de uma argila organofílica na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas**”. *Erechimstry Perspectiva*, v. 34, n. 127, p. 85-90, 2010.

LUMMUS, J.L. & AZAR, J.J., “**Drilling Fluids Optimization A Practical Field Approach**”, *PennWell Publishing Company*, Tulsa, Oklahoma, 1986.

MACHADO, J. C. V.; MAGALHÃES, A. C. “**Comportamento reológico de dispersões aquosas utilizadas como fluido de perfuração**”. IV COLAPER – Cuarto Congresso Latino Americano de Perforacion. Venezuela, 1984.

MACHADO, J. C. Fundamentos e Classificação de Fluidos Viscosos. **Reologia e Escoamento de Fluidos–Ênfase na indústria do petróleo**. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2002. pg 1-40.

MACHADO, J.C.V., “**Reologia e escoamento de fluidos**”, Rio de Janeiro: Interciência, 2002a.

MACHADO, J. C. V. “**Fluido de perfuração. Programa Trainees Petrobrás**” – UM-BA/ST/EP 2002b.

MCCLEMENTS, D. J. “**Crystals and crystallization in oil-in-water emulsions: Implications for emulsion-based delivery systems**”. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 174, p. 1–30, 2012.

MCCLEMENTS, D. J. “**Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles**”. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. v.17, p. 235–245, 2012.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. “**Desenvolvimento de argilas bentônicas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático**”. 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Campinas, SP, (2007).

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

MELO, K. C. “**Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água**”. Dissertação de Mestrado, UFRN. Natal, RN, Setembro, 2008.

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

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. “**Estudo do comportamento reológico das argilas bentônicas de Cubati, Paraíba, Brasil**”.

MOONEY, R.W., KEENAN, A.G. & WOOD, L.A., *Journal American Chemical Society* 74, 1371 (1952).

MOULIK, S. P.; PAUL, B. K. “**Structure, dynamics and transport properties of Microemulsions**”. *Advance in Colloid Interface Science*, v.78, p. 99-195, 1998.

NASCIMENTO, R. C. A. M.; COSTA, A. C. A.; AMORIM, L. V. “**Desempenho de fluidos argilosos envelhecidos termicamente**”. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)*, v. 7, n. 3, p. 205-214, 2012.

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

OLIVEIRA, A. C. “**Avaliação da aplicação de microemulsão, nanoemulsão e solução de tensoativo na recuperação avançada de petróleo**”. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

OLIVEIRA, A.G.; SCARPA, M.V.; CORREA, M.A.; CERA, L.F.R.C.; FORMARIZ, T.P. “**Microemulsões: estrutura e aplicação como sistema de liberação de fármacos**”. *Química Nova*, v. 27, n.1, p. 131-138, 2004.

PAUL, B. K., MOULIK, S. P. “**Uses and applications of microemulsions**”. *Curren science*, 80, p. 990-1001, 2001

PATAKFALVI, R.; DÉKÁNY, I. “**Structural properties of cationic surfactant/pentanol/water systems and their interaction with negatively charged layer silicates**”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 183, p. 715-724, 2001.

PEREIRA, E. “**O Uso de Inibidores de Argilas como Soluções de Problemas em Sondagens**”. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/24024/16061>. Acesso em: 08 de Janeiro, 2018

PETROBRÁS. “**Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo especificação e método de ensaio**”. Norma EP-1EP-00023-A, 2011A.

PETROBRAS. “**Viscosificante para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás**”. Norma EP-1EP-00011-A, 2011B.

PRISTA, L.N.; ALVES, A.C.; MORGADO, R. In:____. “**Técnica Farmacêutica e Farmácia Galênica**”, 3. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1981, v. 1, p. 179-210 e 1125-81.

PRISTA, L. N.; ALVES, A. C.; MORGADO, R. “**Tecnologia Farmacêutica**”, 5 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v. 1, 1995.

ROCHA, L. L. V. “**Modelagem do reinício do escoamento de um fluido de perfuração tixotrópico**”. Dissertação de Mestrado, 2010.

RODRIGUES, Liana Alvares. “**Síntese de nanopartículas de óxido de nióbio hidratado via microemulsão inversa**”. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

RIBEIRO, H.M. “**Teorias de estabilidade de emulsões cosméticas**”. *Cosmetics & Toiletries* (ed. Port.), v. 14, n. 4, p. 88-92, 2002.

RIGO, M.; BEZERRA, J. R. M. V.; CÓRDOVA, K. R. V. “**Study of temperature effect on rheological parameters of the butia pulp (Butia eriospatha)**”. *Ambiência*, v. 6, n. 1, p. 25-36, 2010.

SAJJADI, S. “**Nanoemulsion Formation by Phase Inversion Emulsification: On the Nature of Inversion**”, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 22, n13, 2006.

SANTANNA, V. C. “**Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível**”. Tese de Doutorado. UFRN. Natal, RN, 2003. 144 f. il.

SCHAFFEL, S. B. “**A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil**”. Rio de Janeiro, 2002.

SCHRAMM, G. “**A practical Approach to Rheology and Reometry**”. 2ª Ed. Gbreeder HAAKE Gmbh, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1988.

SHEN, Y. “**Preparations of Organobentonite using Noionic Surfactans**”, *Chemosphere*, 41 (2001) 989-995.

SHIROMA P. H., “**Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: influência da concentração do NaCl**”. São Paulo, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).

SILVA, J. A. et al. Uso de diagramas de fase pseudoternários como ferramenta de obtenção de nanoemulsões transdérmicas. **Rev. Bras. Farm**, v. 90, n. 3, p. 245-249, 2009.

SILVA, G. C. “**Sistema microemulsionado: Caracterização e aplicação na indústria do petróleo**”. 2011. p25. Tese (Doutorado em Química). Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

SILVA, E.C.; SOARES, I.C. “**Tecnologia de emulsões**”. *Cosmetics & Toietries* (ed. Port.), v.8, n. 5, p. 37-46, 1996.

SOUSA, F. K. A. et al. “**Composição de argilas organofílicas obtida com tensoativo não-iônico para fluidos de perfuração base orgânica**”. *Cerâmica*, v. 57, n. 342, p. 199-205, 2011.

SOUZA SANTOS, P. “**Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, Paraíba**”. Publication 862, IPT, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1968.

SOUZA SANTOS, P., “**Tecnologia de argilas**”, Ed. Edgard Blücher, Vol 3, São Paulo, 1992.

SOUZA SANTOS, P., “**Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 2**”, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1992.

SOUZA, D. R. Q. A. et al. “**Influência do cotensoativo em sistemas microemulsionados na quebra de emulsão de petróleo**”. *RUnPetro-ISSN 2316-6681*, v. 4, n. 2, p. 33-42, 2016.

TANG, S. Y.; SHRIDHARAN, P.; SIVAKUMAR, M. “**Impact of process parameters in the generation of novel aspirin nanoemulsions – Comparative studies between ultrasound cavitation and microfluidizer**”. *Ultrasonics Sonochemistry*. v. 20, p. 485–497, 2013.

TAYLOR, P. “**Ostwald ripening in emulsions**”. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 75, p. 107 – 163, 1998.

TENJARLA, S. “**Microemulsions: overview and pharmaceutical applications**”, *Critical Reviews Therapeutic Drug Carrier Systems*, 16, p. 461-521, 1999.

TEIXEIRA NETO, E. “**Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**”. *Química Nova*, Vol 32, No. 3, 2009.

THOMAS, J.E., organizador. “**Fundamentos de Engenharia de Petróleo**”. Rio de Janeiro, Editora Interciência, PETROBRAS, 2001.

THOMAS, Perfuração. “**In:Fundamentos de Engenharia do Petróleo**”. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2002. Pg 81-87.

TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A., FILHO, C. V., XAVIER, J. A.D., MACHADO, J. C. V., THOMAS, J. E., ROSSI, N. C. M., PITOMBO, N. E. S., GOUVEA, P. C. V.M.,

CARVALHO, R. S., BARRAGAM, R. V., “**Fundamentos da engenharia de petróleo**”, Ed. Interciência, PETROBRAS, 2001.

URBAN, M. C. C.; MAINARDES, R. M.; GREMIÃO, M. P. D. “**Development and validation of HPLC method for analysis of dexamethasone acetate in microemulsions**”. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* v. 45, n. 1, 2009.

VALENÇA, P. H. A. et al. “**Extração de Cloretos em Cascalho de Petróleo Utilizando Microemulsões**”. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 2, p. 7823-7830, 2015.

VALENZUELA DÍAZ, F. R. “**Estudos, em Escala de Laboratório, Visando Corrigir a Viscosidade Plástica Dilatante de Esmectita de Cor Verde-lodo, de Lages, Distrito de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba**”. 1983. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 1983.[Links].

VALENZUELA DÍAZ, F. R. SANTOS, P. S. SANTOS, FERREIRA, H. C., *Cerâmica* 32 (1986) 319.

VALENZUELA DÍAZ, F. R., “**Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio “ARQUAD 2HT-75”**”, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2 a 5 de julho de 1999.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. “Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay”. *In: Key Engineering Materials. Trans Tech Publications*, 2001. p. 203-207.

VALENZUELA DÍAZ, F.R., “**Zeolitas e Argilas na Indústria do Petróleo**”, Curso promovido pela Pós-Graduação em Engenharia Química/CCT/UFCG, Campina Grande, março de 2003.

VAN OLPHEN, H., “**An Introduction to Clay Colloid Chemistry**”, Second Edition, Interscienc, New York, 1977.

VAN OLPHEN, H., “**An introduction to clay colloid chemistry**”, Krieger Publishing Company, Second Edition, Malabar, Florida, 1991.

VIDAL, Emanuella Layne Ferreira et al. “**Aplicação de novos polímeros catiônicos como inibidores de argila em fluidos de perfuração à base de água**”. Anais do 4o PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

VITAL, G. S. “**Seleção de tensoativos e influência de um estabilizante para a otimização de formulações de fluidos de perfuração à base de óleo vegetal**”, Monografia de fim de Curso. Natal: UFRN, 2005, 50p.

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

WITTERN, K.P.; ANSMANN, A.; HUTTINGER, R.; BILLEK, D.; CHARLET, E.; HOENEN, L.; KUCZERA, K.; MOTITSCHKE, L.; QUACK, J.; SEIB, K.; UMBACH, I.; WOLFF, G. “**Stability testing of cosmetic emulsions**”. v. 100, n. 10, p. 33-39, 1985.

XIN, X.; ZHANG, H.; XU, G.; TAN, Y.; ZHANG, J.; LV, X. “**Influence of CTAB and SDS on the properties of oil-in-water nano-emulsion with paraffin and span 20/Tween 20**”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 418, p. 60–67, 2013.

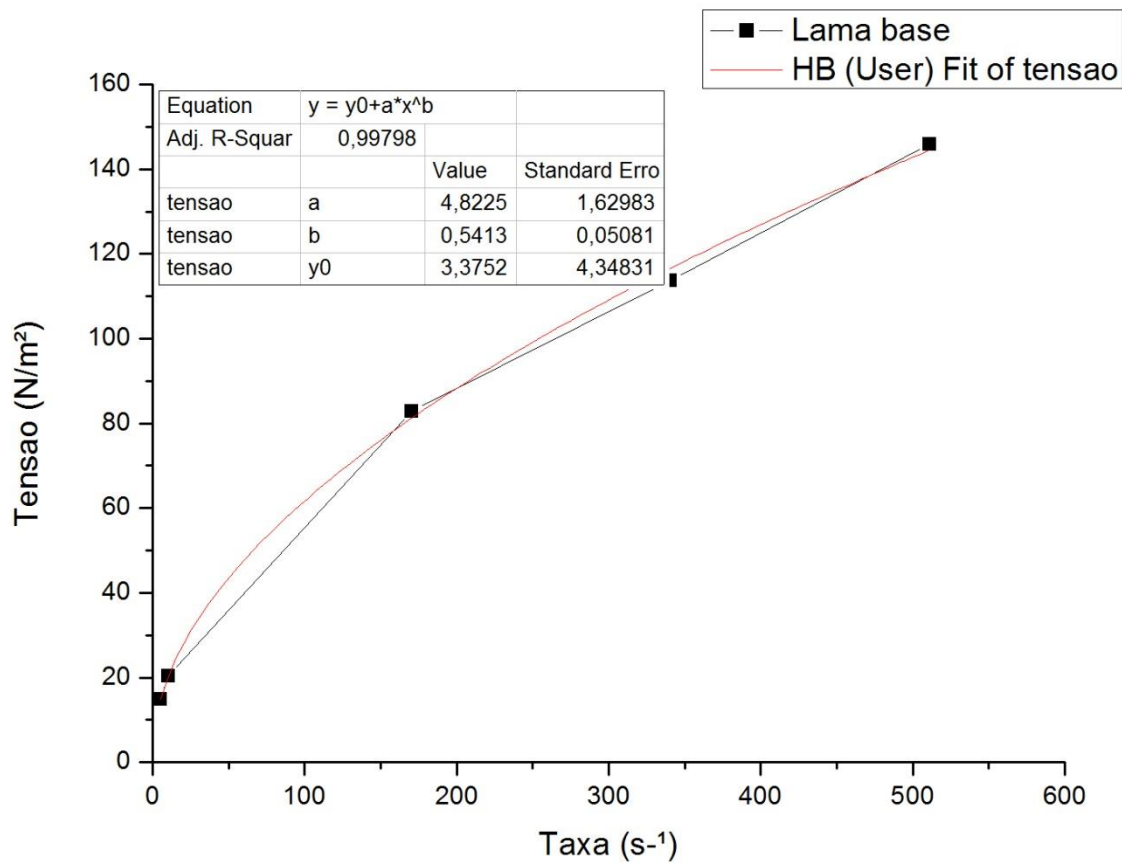
YANG, Y.; LESER, M. E.; SHER, A. A.; MCCLEMENTS, D. J. “**Formation and stability of emulsions using a natural small molecule surfactant: Quillaja saponin (Q-Naturale)**”. *Food Hydrocolloids*. v. 30, p. 589 – 596, 2013.

ZHANG, X.; LIU, J.; FAN, Z. “**Stability of etofenprox in water emulsion induced by block copolymer and surfactant**”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 422, p. 191– 198, 2013.

ANEXO

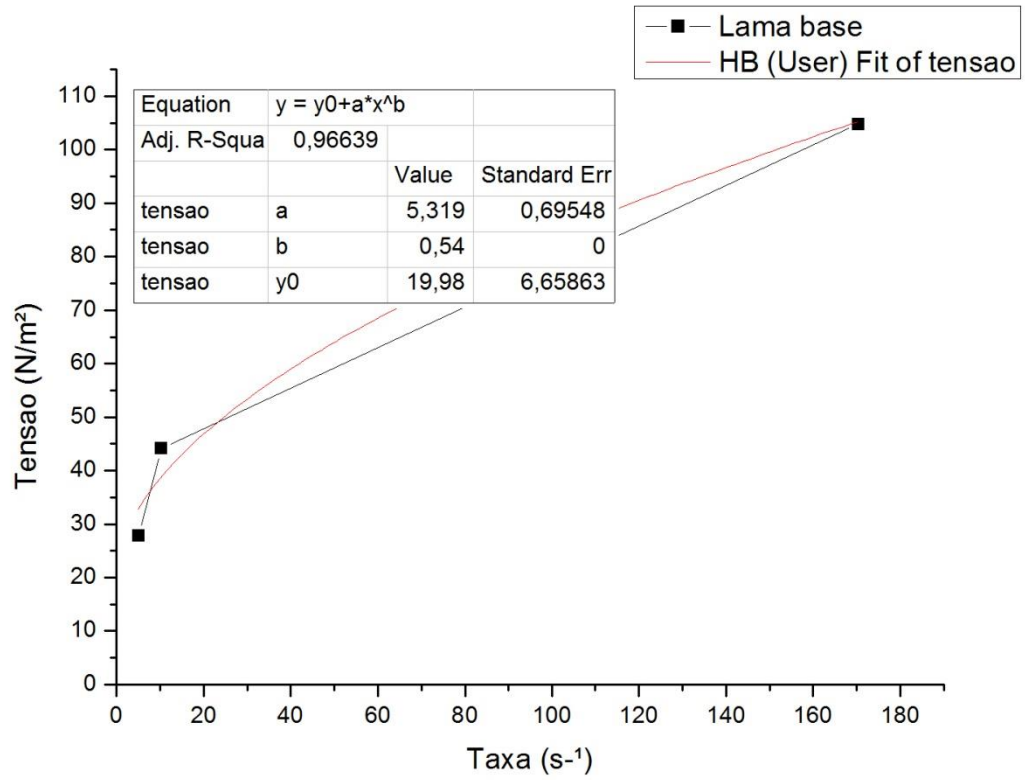
Os gráficos 6 ao 19, apresentam os resultados de curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) das amostras obtidas com o viscosímetro Fann 35A ajustadas ao modelo Herschell-Buckley.

Gráfico 6 - Curvas de Fluxo referente à Lama base do Fluido 1.



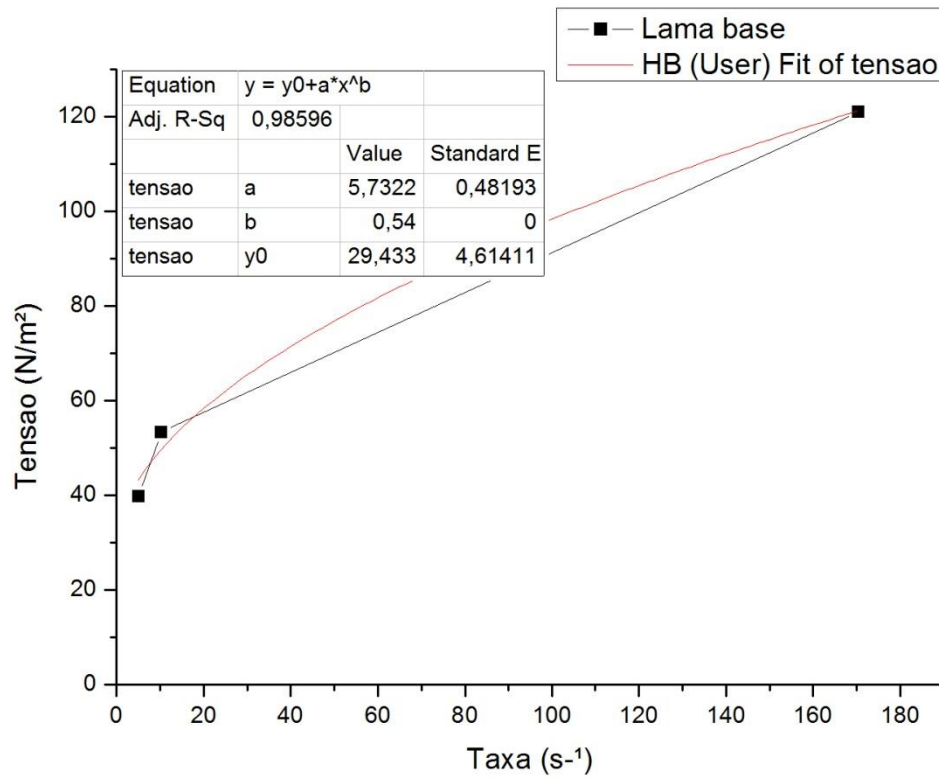
Fonte: Autora.

Gráfico 7 - Curvas de Fluxo referente à Lama base do Fluido 2.



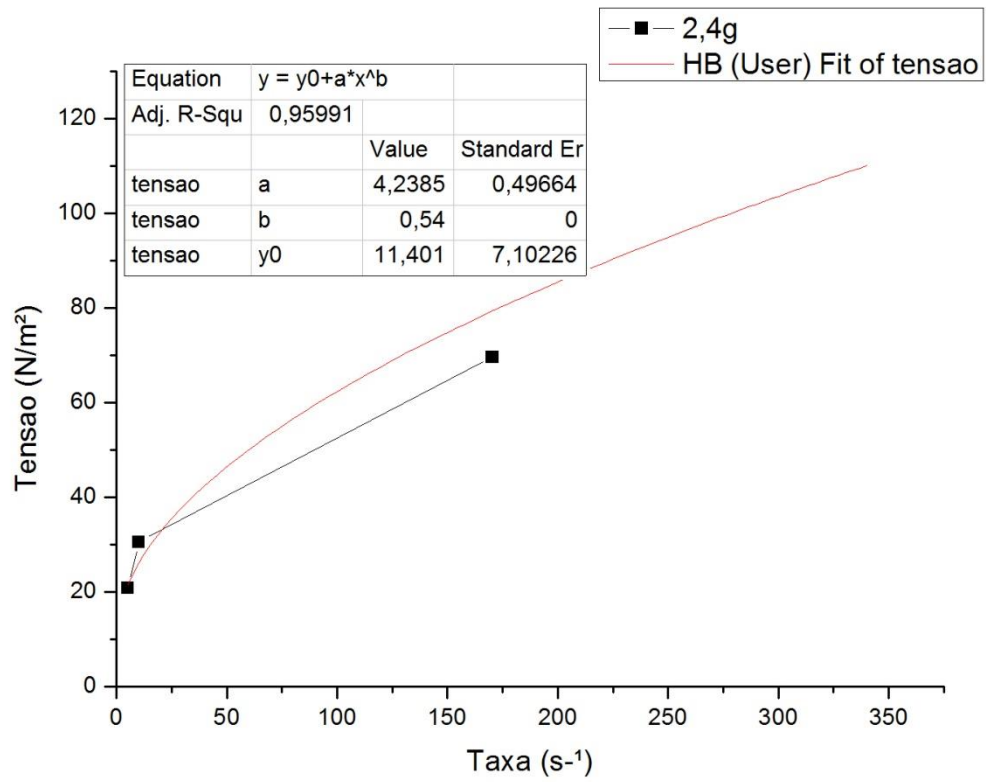
Fonte: Autora.

Gráfico 8 - Curvas de Fluxo referente à Lama base do Fluido 3.



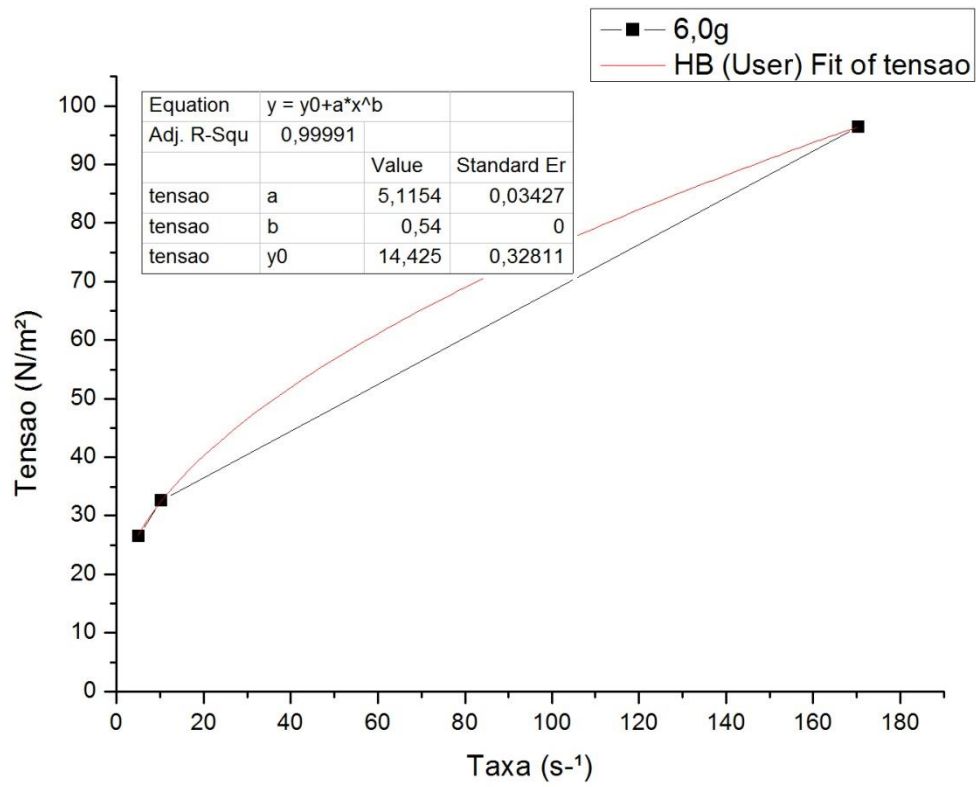
Fonte: Autora.

Gráfico 9 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 1 com adição de 2,4g de Cloisite 2A.



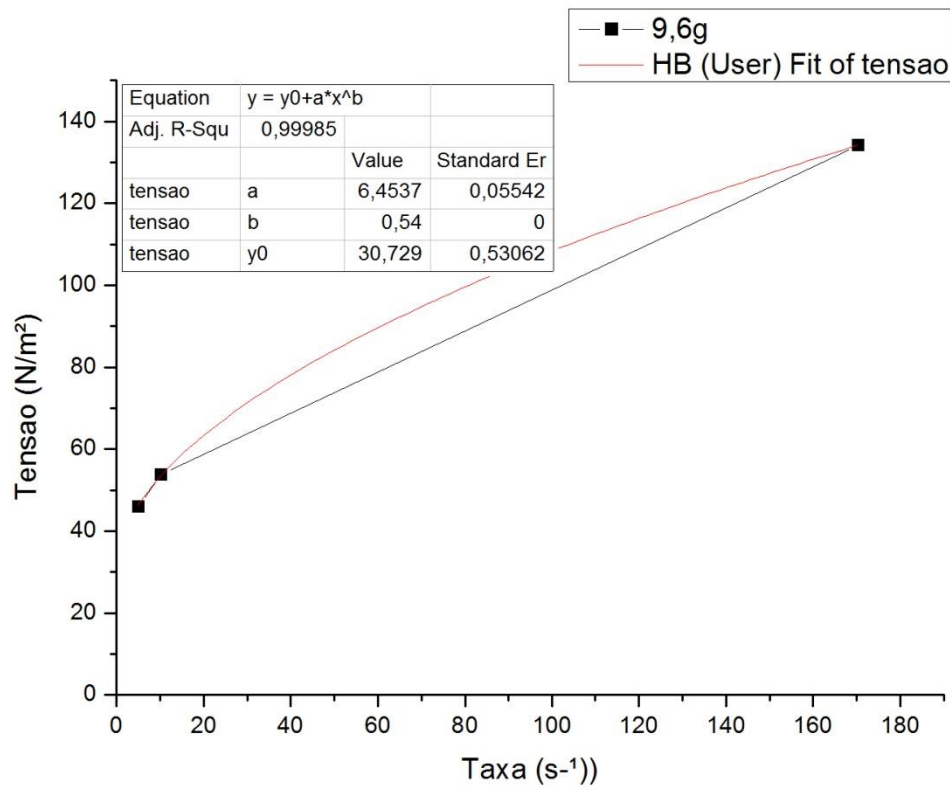
.Fonte: Autora.

Gráfico 10 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 1 com adição de 6,0g de Cloisite 2A.



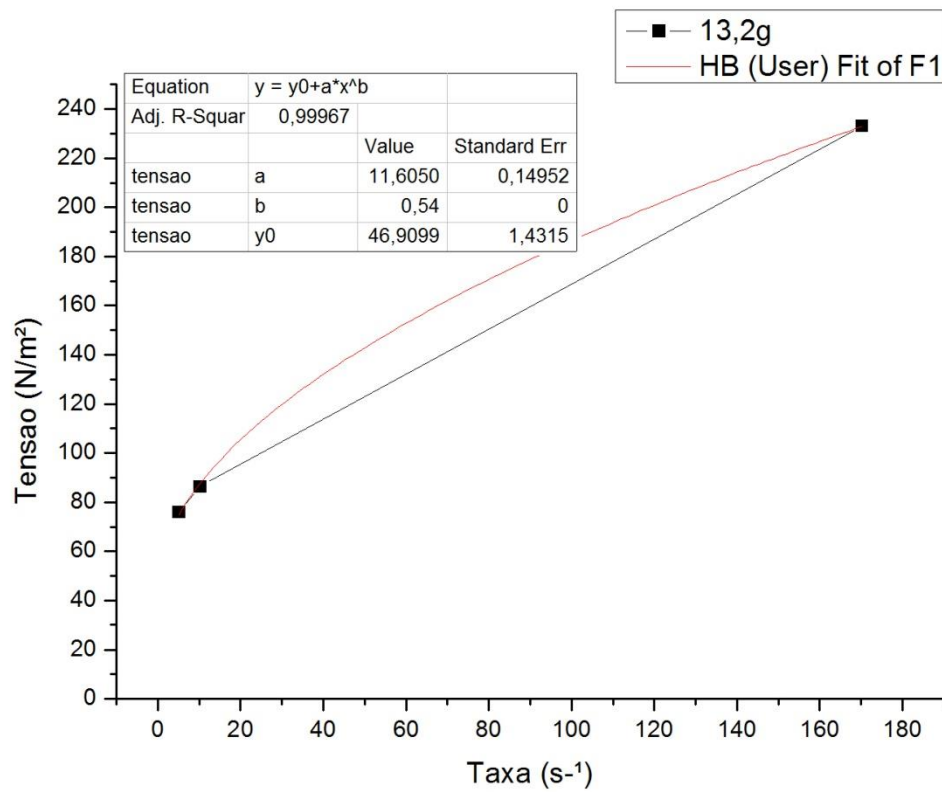
Fonte: Autora.

Gráfico 11 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 1 com adição de 9,6g de Cloisite 2A.



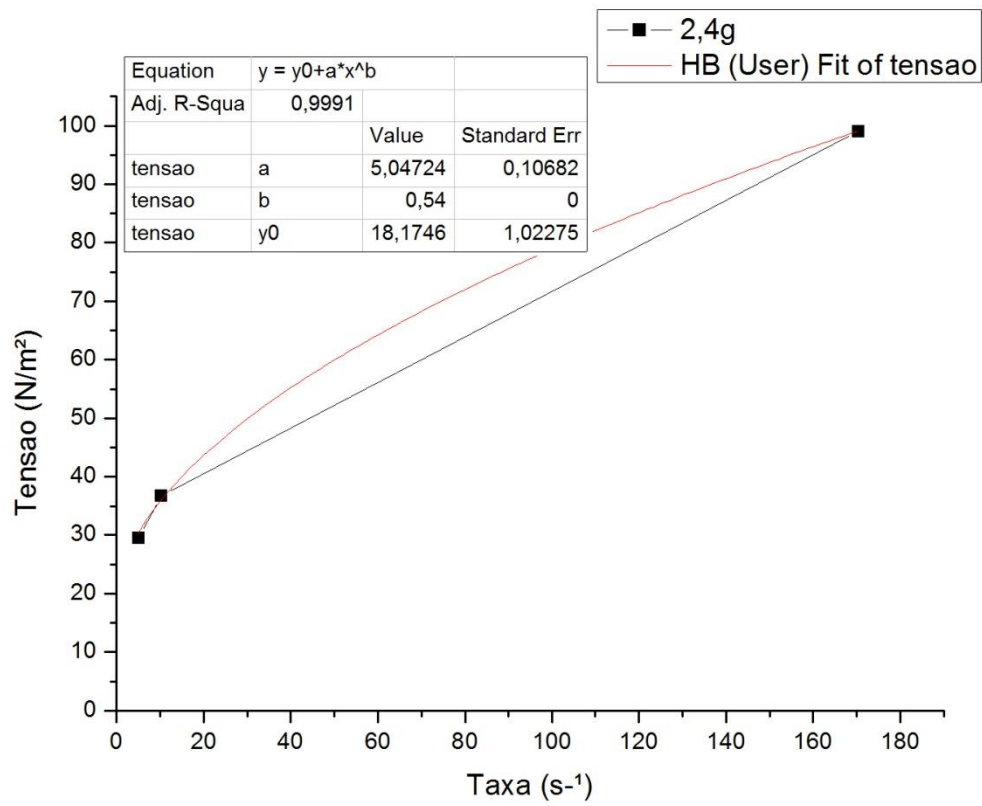
Fonte: Autora.

Gráfico 12 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 1 com adição de 13,2g de Cloisite 2A.



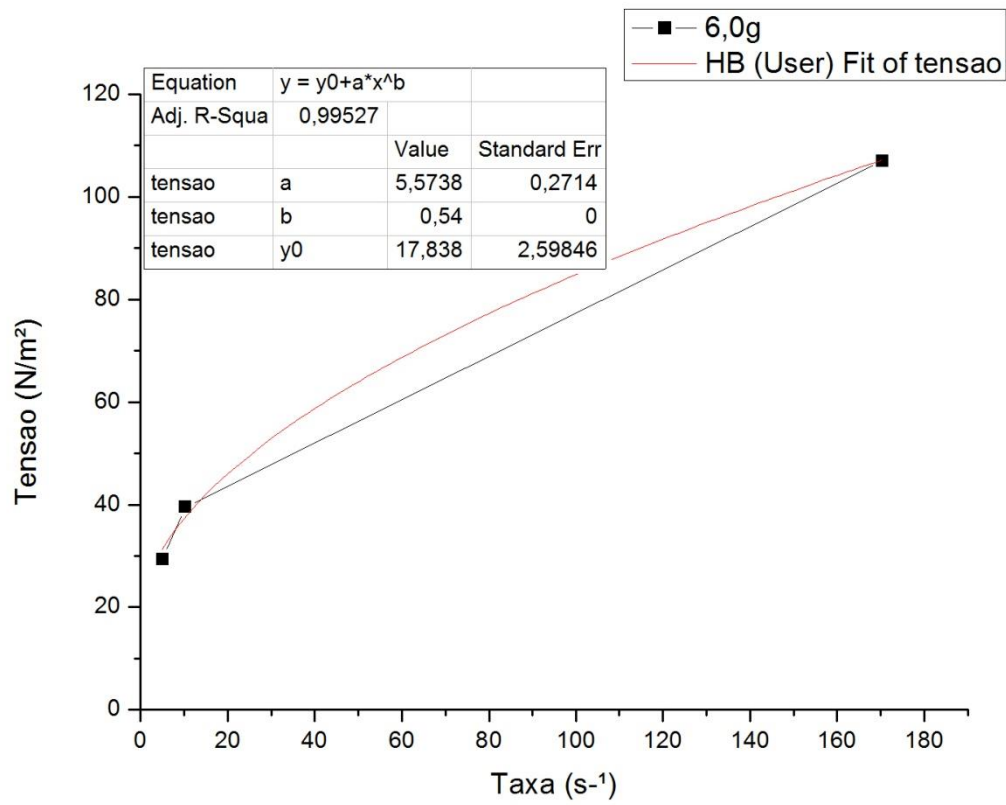
Fonte: Autora.

Gráfico 13 – Curvas de Fluxo referente ao Fluido 2 com adição de 2,4g de Cloisite 2A.



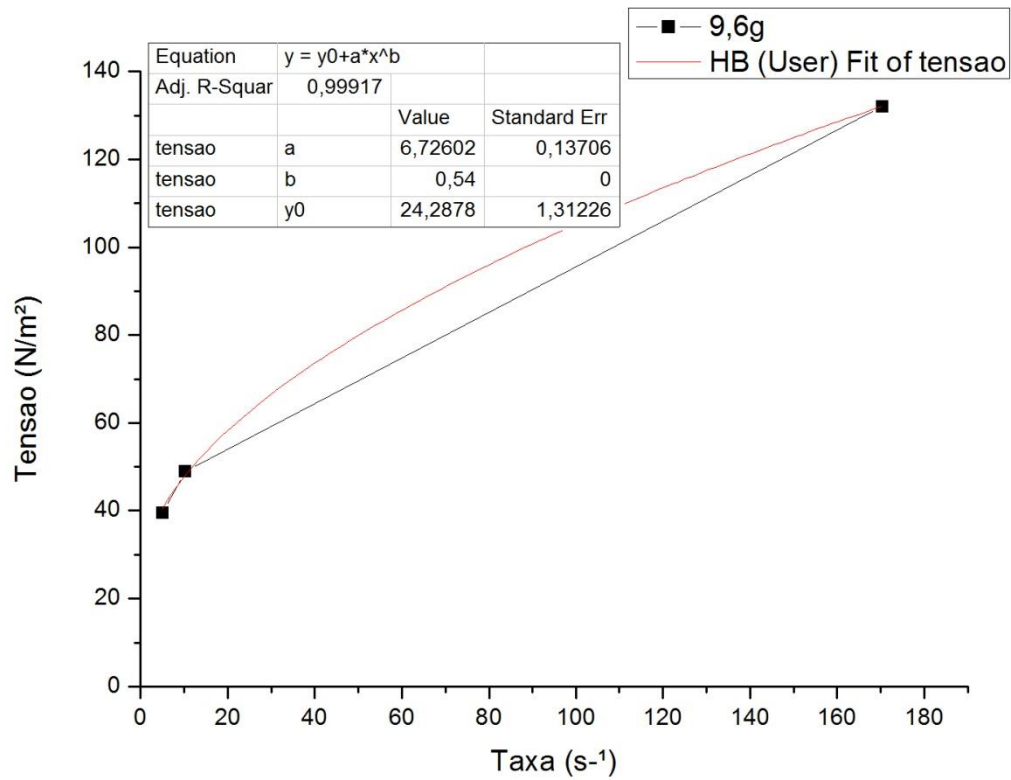
Fonte: Autora.

Gráfico 14 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 2 com adição de 6,0g de Cloisite 2A.



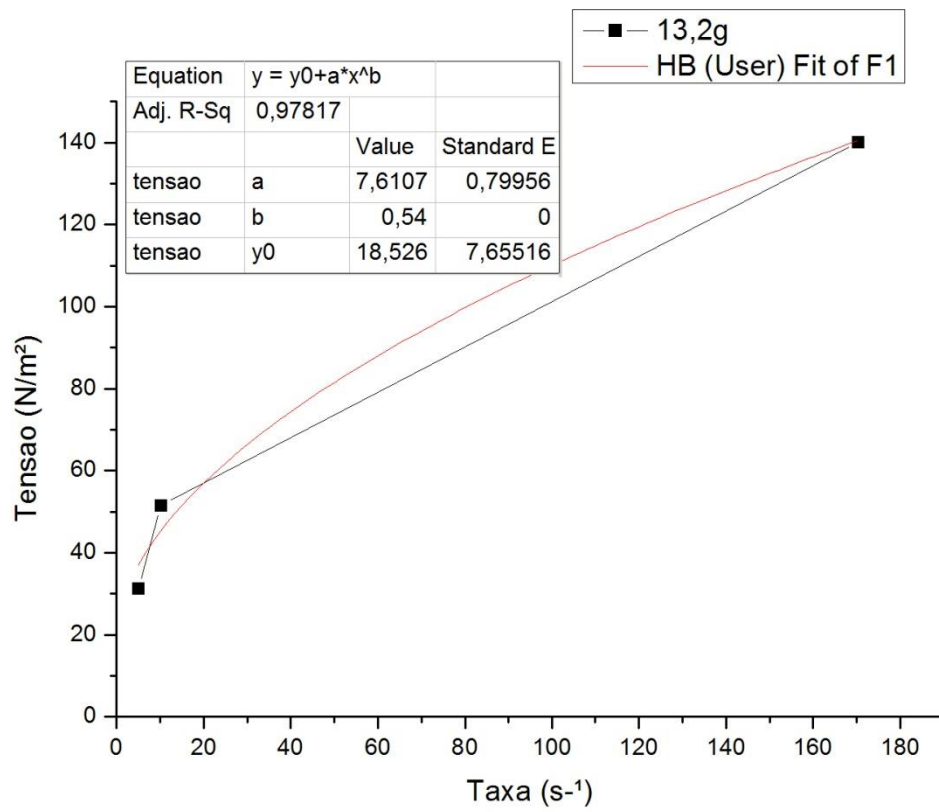
Fonte: Autora.

Gráfico 15 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 2 com adição de 9,6g de Cloisite 2A.



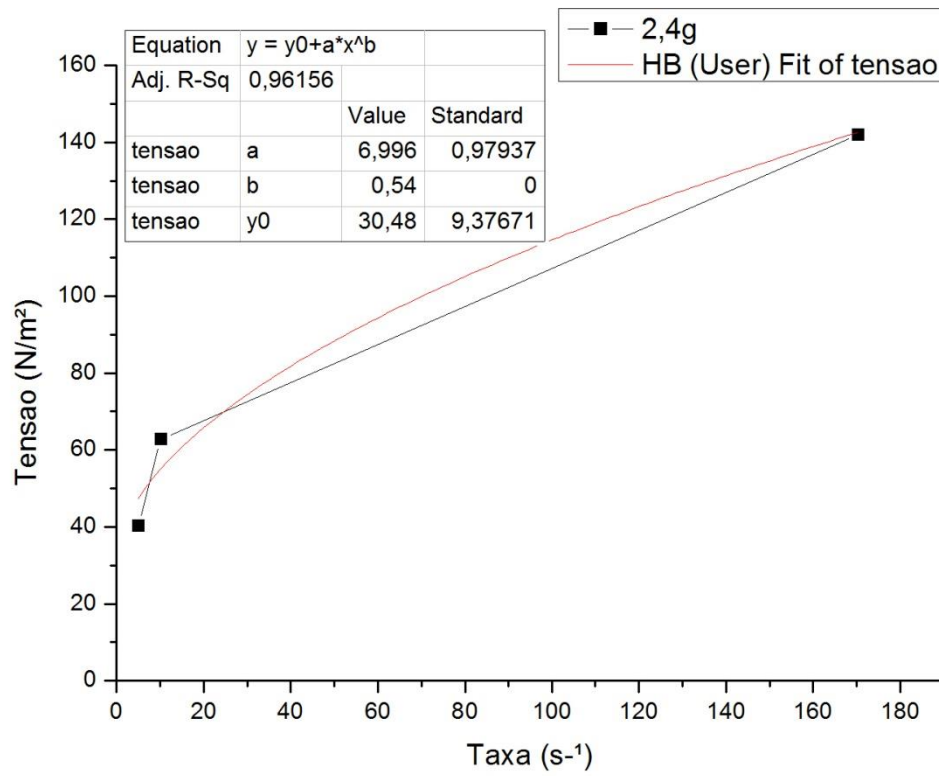
Fonte: Autora.

Gráfico 16 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 2 com adição de 13,2g de Cloisite 2A.



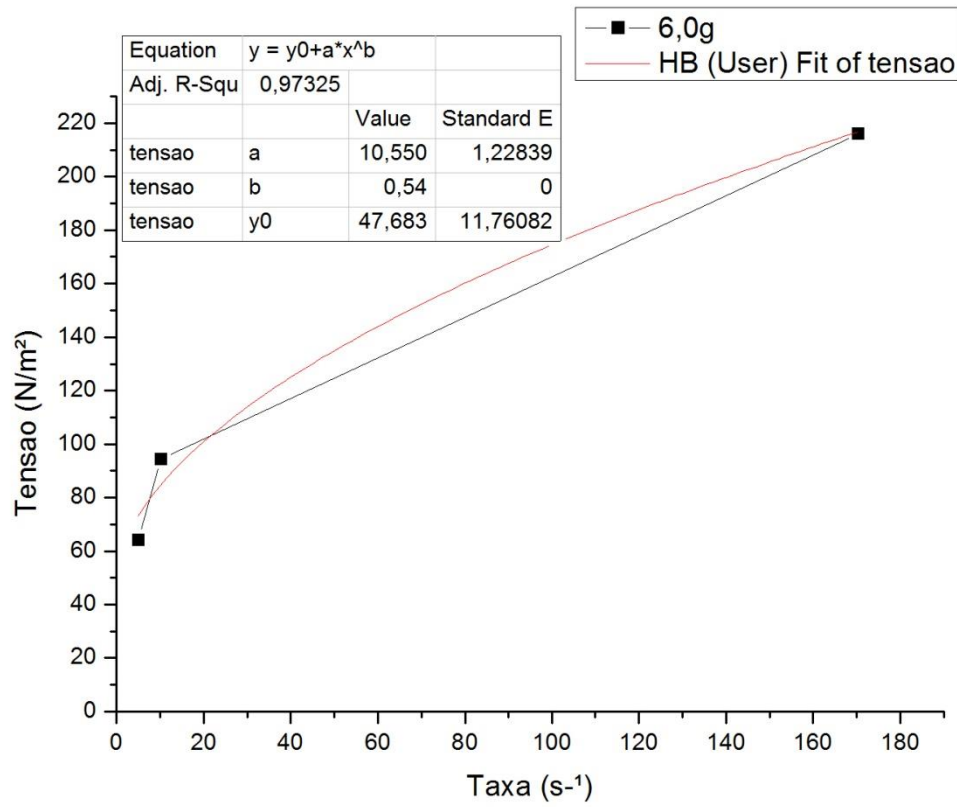
Fonte: Autora.

Gráfico 17 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 3 com adição de 2,4g de Cloisite 2A.



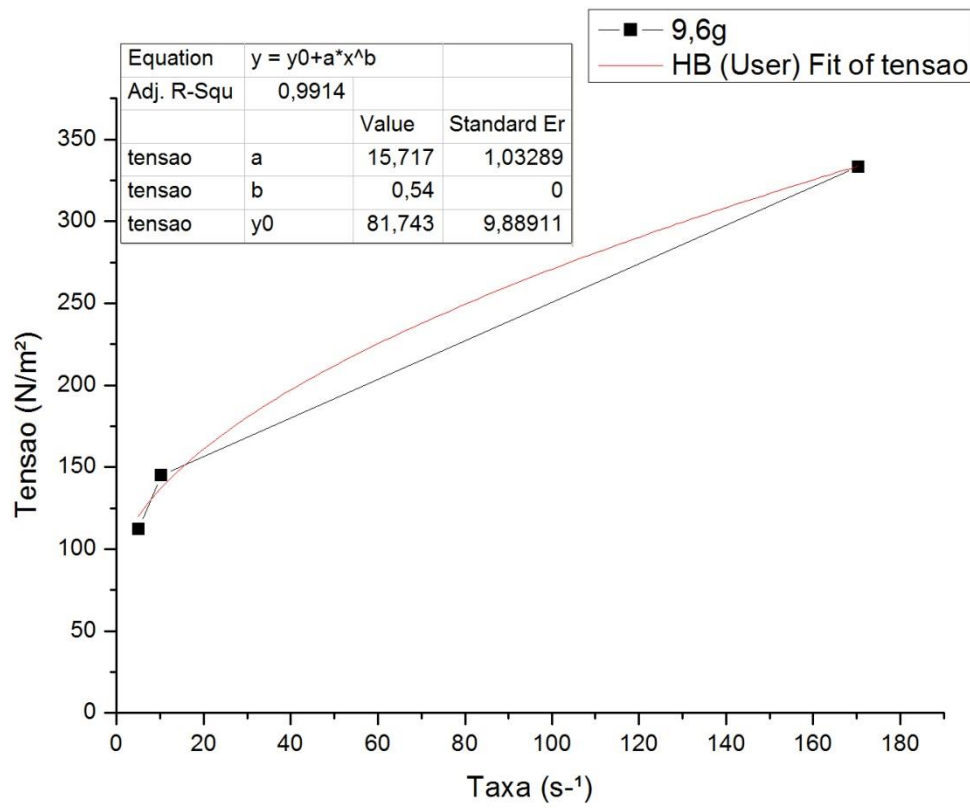
Fonte: Autora.

Gráfico 18 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 3 com adição de 6,0g de Cloisite 2A.



Fonte: Autora.

Gráfico 19 - Curvas de Fluxo referente ao Fluido 3 com adição de 9,6g de Cloisite 2A.



Fonte: Autora