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

ELAYNE ANDRADE ARAÚJO

EFEITO DA GLICERINA NA EFICIÊNCIA DE COLCHÕES LAVADORES MICROEMULSIONADOS A BASE DE ÓLEO VEGETAL

JOÃO PESSOA – PB
2019

ELAYNE ANDRADE ARAÚJO

EFEITO DA GLICERINA NA EFICIÊNCIA DE COLCHÕES LAVADORES MICROEMULSIONADOS A BASE DE ÓLEO VEGETAL

JOÃO PESSOA – PB

2019

ELAYNE ANDRADE ARAÚJO

EFEITO DA GLICERINA NA EFICIÊNCIA DE COLCHÕES LAVADORES MICROEMULSIONADOS A BASE DE ÓLEO VEGETAL

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

Orientador(a): Prof.ª Dr.ª Fabiola Dias da Silva Curbelo.
Co-orientador(a): Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica.

JOÃO PESSOA – PB

2019

Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A663e Araujo, Elayne Andrade.
EFEITO DA GLICERINA NA EFICIÊNCIA DE COLCHÕES LAVADORES MICROEMULSIONADOS A BASE DE ÓLEO VEGETAL / Elayne Andrade Araujo. - João Pessoa, 2019.
64 f.

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

1. Tensoativo. 2. Glicerina. 3. Microemulsão. 4. Colchão Lavador. 5. Cimentação de Poços. I. Curbelo, Fabíola Dias da Silva. II. Garnica, Alfredo Ismael Curbelo. III. Título.

UFPB/BC

ELAYNE ANDRADE ARAÚJO

EFEITO DA GLICERINA NA EFICIÊNCIA DE COLCHÕES LAVADORES MICROEMULSIONADOS A BASE DE ÓLEO VEGETAL

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

Aprovada em 19 de julho de 2019.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica – PPGEQ/CT/UFPB
(Co-orientador)

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

Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira - DEMAT/CT/UFPB
Examinador Externo

Aos meus pais, Benival e Célia, e ao meu irmão, Edson, pela paciência, pelo incentivo e por estarem ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me confortar e me fazer acreditar que tudo na vida tem um propósito.

Agradeço aos meus pais, Benival e Célia, pela ajuda, amor e carinho. Agradeço em especial ao meu irmão Edson pela proteção, confiança, amor/brigas, conselhos e por me fazer acreditar que tudo é possível.

Aos meus professores, Fabíola Dias e Alfredo Garnica, pela ajuda e confiança no meu trabalho. Agradeço em especial à minha orientadora Fabíola, que além de professora é amiga, pelos ensinamentos, pela atenção, pelo carinho e por ensinar que nunca devemos desistir dos nossos sonhos.

Aos meus padrinhos, em especial Aurenice e Francisco, por todo carinho e incentivo.

Aos meus amigos de infância, Rodolfo Alves, Demetrius Cavalcante, Luiz Eduardo e Mateus Soares, pela amizade e por acreditarem em mim.

Ao professor Júlio Cezar, por ceder gentilmente reagentes para o desenvolvimento desta pesquisa e por disponibilizar o Laboratório de Cimentos – LABCIM/UFRN para realização de experimentos.

A Adriano, técnico do Laboratório de Cimentos – LABCIM/UFRN, por me ajudar nos experimentos.

As minhas amigas do Laboratório, Roxana, Thaine e Tarsila, pelo apoio.

Aos meus professores da PPGEQ pelos ensinamentos e paciência.

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

“Deus me ama!
Sou capaz de amar,
Pois Deus me ama!
Eu nasci pra amar”

Imagem e Semelhança
(Walmir Alencar)

RESUMO

Colchões lavadores/espaçadores são fluidos de limpeza, bombeados à frente da pasta de cimento, com a finalidade de deslocar e remover o fluido de perfuração e, ainda, inverter a molhabilidade das paredes da formação rochosa. Os colchões lavadores necessitam ser compatíveis com a pasta de cimento e o fluido de perfuração, pois podem ocasionar uma mistura com viscosidade excessiva capaz de diminuir a eficiência de deslocamento do fluido de perfuração e, consequentemente, tornar fraca a aderência do cimento. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi desenvolver colchões lavadores a base de sistemas microemulsionados, para analisar a influência da glicerina na remoção do fluido de perfuração, na inversão da molhabilidade, na compatibilidade entre colchão lavador/fluido de perfuração, colchão lavador/pasta de cimento e fluido de perfuração/colchão lavador/pasta de cimento, e na resistência à compressão da matriz do cimento. Para isso, foram desenvolvidos três diagramas de fases ternários, com os seguintes componentes: óleo vegetal, como fase oleosa (FO); tween 80, como tensoativo não-iônico (T); e, glicerina, glicerina/água (1:1) e água, como fases aquosas (FA). Em seguida, foram escolhidas amostras, uma de cada diagrama, com a mesma composição, sendo 35 % FO, 55 % T, 5 % FA. As microemulsões (ME) do tipo água em óleo (A/O) foram analisadas por estabilidade térmica e mostraram que a presença da glicerina não altera a homogeneidade destes sistemas, quando submetidos a altas temperaturas. Nos testes de remoção do fluido de perfuração não-aquoso, os sistemas microemulsionados, puros e diluídos, apresentaram eficiência na remoção de, aproximadamente, 100%. Nos testes de inversão da molhabilidade de A/O para O/A, apenas os sistemas diluídos foram eficientes nestes testes. Na compatibilidade dos fluidos microemulsionados diluídos, fluido de perfuração não-aquoso e pasta de cimento, foi verificado que as misturas foram compatíveis, pois não apresentaram fatores como separação de fases, variações de viscosidade, gelificação e floculação, embora a presença da glicerina nesses sistemas tenha diminuído a viscosidade das misturas. A contaminação da pasta de cimento com os colchões lavadores diluídos, na proporção 90/10 (v/v) respectivamente, mostrou que ocorreu diminuição na resistência à compressão do cimento, contudo, o sistema com glicerina/água diluído apresentou o melhor resultado na hidratação da pasta de cimento, sendo confirmado através da análise de Difratometria de Raios-X (DRX) que mostrou que a glicerina, em altas concentrações, influência diretamente nas propriedades do cimento hidratado.

Palavras-chaves: tensoativo, glicerina, microemulsão, colchão lavador, cimentação de poços.

ABSTRACT

Flushing/spacers are cleanup fluids, pumped ahead of the cement paste, with the purpose displacing and removing the drilling fluids and, still, reversing the wettability of the walls the rock formation. The flushing fluids need to be compatible with the cement and the drilling fluid because they can cause a mixture with excessive viscosity able to decrease the efficiency of displacement of the drilling fluid and, consequently, to render the adhesion of the cement weak. Therefore, the objective of this work was to develop microemulsion-based flushing fluids and to analyze the influence of glycerin on the removal of the drilling fluid, wettability inversion compatibility between the flushing/drilling fluid, flushing/cement and drilling fluid/ flushing/cement paste and in the compressive strength of the cement matrix. For this, three diagrams of ternary phases were developed, with the following components: vegetable oil, as oil phase (FO); tween 80, as non-ionic surfactant (T); and glycerin, glycerin/water (1:1) and water, as aqueous phases. Then, a sample of each diagram with the same composition was chosen, being 35% FO, 55% T, 5% FA. The microemulsions (ME) of type water in oil W/O were analyzed by thermal stability, which showed that the presence of glycerin does not change physics aspects (homogeneity) the system under high temperatures. In non-aqueous drilling fluid removal tests, the microemulsions systems, pure and diluted, exhibited removal efficiency of, approximately, 100%. In the tests of wettability inversion of the of W/O to O/W, only the diluted systems were able to invert. In the compatibility of the diluted microemulsions fluids, drilling fluid and cement slurry, it was verified that the mixtures were compatible, and no signs of incompatibility such as phase separation, variations of viscosity, gelation and flocculation were observed. Though, the presence of glycerin in these systems decreased the viscosity of the blends. The contamination of the cement paste with the diluted flushing fluids, in the proportion 90/10 (v/v) respectively, showed that there was decrease in the cement strength, however, the diluted glycerin/water system presented better hydration of the cement paste, confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis, which showed that glycerin, at high concentrations, directly influence the properties of the hydrated cement.

Keywords: surfactant, glycerin, microemulsion, flushing fluid, well cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema do bombeamento do *preflush* dentro do poço. 16

Figura 3.2 - Finalidades dos fluidos de escoamento, lavador e espaçador. 17

Figura 3.3 - Modelos estruturais das microemulsões. 19

Figura 3.4 - Modelo esquemático de um diagrama de fases mostrando a região de microemulsão. 20

Figura 3.5 - Classificação dos equilíbrios de Winsor 21

Figura 3.6 - Representação esquemática de uma molécula de tensoativo. 22

Figura 3.7 – Fórmula molecular do glicerol. 23

Figura 3.8 – A) Comportamento reológico e B) Curva de viscosidade de fluido newtoniano. 24

Figura 3.9 – Esquema da molhabilidade por ângulo de contato. 26

Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia do trabalho 30

Figura 4.2 – Fórmula molecular do Tween 80. 31

Figura 4.3 – Brookfield LVDVIII Ultra acoplado a banho termostático e computador. 33

Figura 4.4 – Esquema da janela de visualização (a), coberta com fluido de perfuração (b) e a metodologia de verter o colchão lavador no béquer para o ensaio de remoção (c). 34

Figura 4.5 – Ensaio de remoção do fluido de perfuração. 35

Figura 4.6 – Teste de inversão da molhabilidade. 36

Figura 4.7 – Ultrasonic Cement Analyzer (UCA). 37

Figura 5.1 – Diagrama de fases ternário do sistema 1: óleo vegetal/T80/glicerina. 39

Figura 5.2 – Diagrama de fases ternário do sistema 2: óleo vegetal/T80/glicerina e água (1:1). 40

Figura 5.3 – Diagrama de fase ternário do sistema 3: óleo vegetal/T80/água. 41

Figura 5.4 – Remoção do fluido de perfuração: A) inicial (0 s); B) Sistema 1 (26 s); C) Sistema 2 (27 s); D) Sistema 3 (55 s). 43

Figura 5.5 – Remoção das microemulsões diluídas em água (1:1): A) inicial (0 s); B) Sistema 1, (6 min); C) Sistema 2, (6 min e 30 s); D) Sistema 3, (7 min e 22 s). 43

Figura 5.6 – Curvas das viscosidades dos sistemas 1, 2 e 3 (diluídos) à 88 °C 44

Figura 5.7 – Curvas de fluxo da compatibilidade do fluido de perfuração não-aquoso e o sistema 1 diluído, em diferentes proporções. 48

Figura 5.8 – Curvas de fluxo da compatibilidade do fluido de perfuração não-aquoso e o sistema 2 diluído, em diferentes proporções. 48

Figura 5.9 – Curvas de fluxo da compatibilidade do fluido de perfuração não-aquoso e o sistema 3 diluído, em diferentes proporções. 49

Figura 5.10 – Ensaio reológico da mistura fluido de perfuração e os sistemas diluídos 1, 2 e 3. 50

Figura 5.11 – Curvas de fluxo da compatibilidade da pasta de cimento e o sistema 1 diluído, em diferentes proporções. 50

Figura 5.12 – Curvas de fluxo da compatibilidade da pasta de cimento e o sistema 2 diluído, em diferentes proporções. 51

Figura 5.13 – Curvas de fluxo da compatibilidade da pasta de cimento e o sistema 3 diluído em diferentes proporções 51

Figura 5.14 – Curvas de fluxo do fluido de perfuração, do sistema 1, da pasta de cimento e da mistura 1. 52

Figura 5.15 – Curvas de fluxo do fluido de perfuração, do sistema 2, da pasta de cimento e da mistura 2. 52

Figura 5.16 – Curvas de fluxo do fluido de perfuração, do sistema 3, da pasta de cimento e da mistura 3. 53

Figura 5.17 - Compatibilidade na mistura de 25% fluido de perfuração, 25% pasta de cimento e 50%: a) sistema 1; b) sistema 2; c) sistema 3. 54

Figura 5.18 – Curvas de resistência à compressão da pasta de cimento contaminada com os sistemas 1, 2 e 3 diluídos. 55

Figura 5.19 – DRX para amostras avaliadas: pasta de cimento hidratado (a), pasta de cimento/sistema 3 (b), pasta de cimento/sistema 2 (c), pasta de cimento/sistema 1 (d) e cimento anidro (e). 56

Figura 5.20 - Morfologia da pasta de cimento pura e contaminada com os sistemas 1, 2 e 3. 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Comportamento dos tensoativos em diluição em água de acordo com o BHL.....23

Tabela 3.2 – Componentes presentes no cimento Portland.....28

Tabela 4.1 – Formulação do fluido de perfuração.....32

Tabela 5.1 – Formulação dos colchões lavadores de composição: f_{FO} = 35%; f_T = 60%; f_{FA} = 5%.....41

Tabela 5.2 – Estabilidade térmica dos sistemas microemulsionados.....42

Tabela 5.3 – Inversão da molhabilidade para os sistemas puros e diluídos.....46

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14

2. OBJETIVOS 15

2.1 OBJETIVO GERAL 15

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 15

3 REVISÃO DE LITERATURA 16

3.1 COLCHÕES LAVADORES E ESPAÇADORES 16

3.1.1 Microemulsões para colchões lavadores 18

3.1.2 Diagrama de fases 20

3.1.3 Tensoativos 21

3.1.4 Glicerina 23

3.1.5 Reologia para colchões lavadores 24

3.1.6 Inversão da molhabilidade 25

3.2 CIMENTAÇÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO 26

3.2.1 Tipos de cimentação 26

3.2.2 Cimento 27

3.2.3 Fatores que influenciam a aderência do cimento 29

4 METODOLOGIA 30

4.1 MATERIAIS 31

4.2 OBTENÇÃO DOS DIAGRAMA DE FASES 32

4.3 ENSAIO REOLÓGICO 33

4.4 ENSAIO DE ESTABILIDADE TÉRMICA DA MICROEMULSÃO 33

4.5 ENSAIO DE REMOÇÃO 34

4.6 ENSAIO DE INVERSÃO DA MOLHABILIDADE 35

4.7 ENSAIO DE COMPATIBILIDADE ENTRE FLUIDOS 36

4.8 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO 37

4.9 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) 38

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 39

5.1 OBTENÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES 39

5.1.1 Influência da fase aquosa 39

5.2 ESTABILIDADE TÉRMICA 42

5.3 ENSAIO DE REMOÇÃO DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO 42

5.4 INVERSÃO DA MOLHABILIDADE 46

5.5 COMPATIBILIDADE 47

5.5.1 Compatibilidade com o fluido de perfuração 47

5.5.2 Compatibilidade da pasta de cimento 50

5.5.3 Compatibilidade do fluido de perfuração/colchão lavador/pasta de cimento 52

5.6 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO 54

6 CONCLUSÃO 58

7 REFERÊNCIAS 60

1. INTRODUÇÃO

A perfuração de poços é um dos processos mais complexos dentre as operações de exploração e produção do petróleo. A cimentação de poços é umas das etapas mais importantes durante a perfuração, visto que a integridade e a vida útil dos poços dependem da qualidade e da eficiência desta etapa.

Antes da cimentação, fluidos de perfuração são utilizados para viabilizar a perfuração do poço. Estes fluidos, na sua maioria, são subdivididos em fluidos aquosos e não aquosos, sendo este último de base sintética ou oleosa (S/OBM), utilizados continuamente para viabilizar a perfuração do poço.

Durante o processo de perfuração, quando são empregados fluidos de perfuração base não-aquosa, as paredes do poço/formação podem apresentar características hidrofóbicas, devido ao contato com os fluidos de perfuração não-aquosos. Esta natureza hidrofóbica pode prejudicar a operação de cimentação, logo, é necessário que a superfície rochosa apresente características hidrofílicas e que tenha sido removido os contaminantes presentes nas paredes do poço, como fluidos de perfuração. A falta de limpeza do meio ocasiona baixa eficiência na cimentação, já que o cimento requer uma superfície hidrofílica para facilitar e promover a aderência do mesmo (QUINTERO *et al.*, 2008).

Neste cenário é que são utilizados os colchões lavadores que tem como principal função remover o reboco formado pelo fluido de perfuração não aquoso, deixando as paredes do poço/formação molháveis à água, ou seja, promover a inversão da molhabilidade para, consequentemente, condicioná-las para a cimentação.

Segundo Fink (2012), os sistemas microemulsionados apresentam resultados confiáveis para aplicações como colchões lavadores. Curbelo et al. (2018) afirmaram a eficiência de sistemas microemulsionados como colchão lavador, utilizando tensoativos não iônicos, óleo vegetal e solução glicerina/água (1:1), apresentando excelentes resultados de inversão da molhabilidade e de remoção do fluido de perfuração. No entanto, a presença da glicerina, que é um subproduto da etapa de produção do biodiesel, devido a sua elevada viscosidade, pode ter influenciado na remoção do fluido de perfuração. Baseado nisto, esse trabalho visa avaliar a influência da fase aquosa, contendo glicerina e água, na eficiência em colchões lavadores microemulsionados.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da glicerina na fase aquosa de microemulsões utilizando componentes biodegradáveis (fase oleosa e tensoativo) para serem empregadas como colchões lavadores e obter resultados satisfatórios de remoção, inversão e compatibilidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

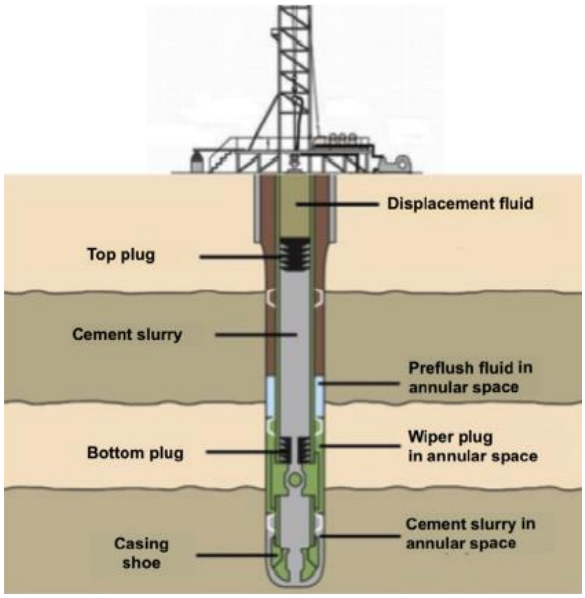
1. Desenvolver diagramas ternários para verificar as regiões de microemulsão;
2. Analisar a estabilidade térmica dos sistemas estudados;
3. Analisar a influência da glicerina na eficiência de remoção do fluido de perfuração (reboco) e inversão da molhabilidade da formação rochosa, utilizando sistemas microemulsionados, puros e diluídos, com diferentes fases aquosas;
4. Determinar a compatibilidade dos fluidos: fluido de perfuração/colchão lavador/pasta de cimento;
5. Analisar a influência da glicerina na resistência à compressão da pasta de cimento contaminada com os colchões lavadores formulados.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 COLCHÕES LAVADORES E ESPAÇADORES

Os colchões, também denominados de *preflushes* ou *flushing fluids*, são bombeados a frente da pasta de cimento, como mostrado na Figura 3.1, com o objetivo de remover o reboco formado pelo fluido presente nas paredes do poço (sistema revestimento-formação) para, consequentemente, garantir a estabilidade estrutural do poço na etapa de cimentação (LI *et al.*, 2016; PERNITES, KHAMMAR e SANTRA, 2015; PINHEIRO, 2013).

Figura 3.1 – Esquema do bombeamento do *preflush* dentro do poço.

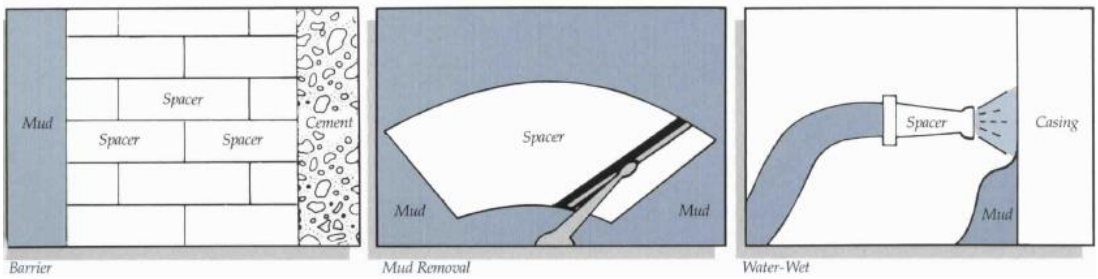


FONTE: CURBELO *et al.* (2018)

Além disso, esses fluidos são utilizados para evitar, ou minimizar, a interação entre o fluido de perfuração não-aquoso e a pasta de cimento, visto que a mistura desses fluidos causam incompatibilidade, proporcionando um aumento significativo na viscosidade (BISHOP *et al.*, 2008; GORDON, LEWIS e TONMYKAYAKUL, 2008; NELSON, 1990). A incompatibilidade pode conduzir a tampões de gel, causando o aumento da pressão, o que pode levar a fraturas na formação e, consequentemente, perda de circulação (LI *et al.*, 2016).

Os colchões são caracterizados por suas funções (Figura 3.2), no qual o colchão lavador apresenta características de uma remoção química, por apresentar em sua constituição água/óleo, tensoativo e dispersantes, enquanto o colchão espaçador atua como uma barreira de separação física, geralmente viscoso.

Figura 3.2 - Finalidades dos fluidos de escoamento, lavador e espaçador.



FONTE: BAKER HUGHES.

- *Colchão espaçador*

Os colchões espaçadores (*spacers*) podem apresentar certas quantidades de partículas sólidas e agem como barreiras compatíveis entre o fluido de perfuração e a pasta de cimento. Suas propriedades, como densidade e viscosidade, podem ser cuidadosamente projetadas e controladas. Alguns espaçadores podem ser bombeados em fluxo turbulento e, assim, apresentar eficiência na remoção do fluido de perfuração (BAKER HUGHES; NELSON, 1990).

McClure *et al.* (2014) estudaram novos sistemas de colchões espaçadores, incorporando tensoativos ou solventes, para melhorar a eficiência de limpeza e deslocamento de fluidos não-aquosos (NAF), visto que estes fluidos apresentam maiores dificuldades de limpeza. Embora a finalidade desses colchões são de separar o fluido de perfuração da pasta de cimento, uma pequena quantidade do espaçador contamina a pasta de cimento. Diante disto, é necessário assegurar que os espaçadores sejam capazes de remover a quantidade máxima do fluido não aquoso, interferindo minimamente nas propriedades do cimento, como tempo de espessamento, reologia e resistência à compressão.

Li *et al.* (2016) desenvolveram um colchão espaçador utilizando um polímero biodegradável com a finalidade de evitar perda de circulação do cimento e melhorar o isolamento zonal. Segundo os autores, este fluido é aplicável em formações permeáveis, frágeis e que apresentem pequenas fraturas de degradação. O produto desenvolvido apresentou perfil reológico de acordo com o requerido pela literatura; eficiente estabilidade térmica, quando submetida a altas temperaturas; elevada compatibilidade com o fluido de perfuração e a pasta de cimento e, por fim, uma cimentação eficaz.

- *Colchão lavador*

Os colchões lavadores (*flushing fluids*) contêm tensoativos e/ou diluentes do fluido de perfuração para ajudar a dispersar e remover o fluido presente no espaço anular, bem como deixar a superfície revestimento-formação molhável à água e apresentar compatibilidade satisfatória com o fluido de perfuração e o cimento (BAKER HUGHES; QUINTERO *et al.*, 2008). Os colchões lavadores possuem viscosidade próxima a da água ou do óleo e, geralmente, são úteis para deslocamento em fluxo turbulento (NELSON, 1990).

Os colchões lavadores são utilizados para remoção do fluido de perfuração (S/OBM) presentes nas paredes da formação por possuir afinidade química pelo fluido de perfuração e, consequentemente, são capazes de inverter a molhabilidade da formação, permitindo, a remoção de forma eficiente das partículas do S/OBM, de modo que o cimento possa se aderir eficientemente a essas superfícies (GORDON, LEWIS e TONMYKAYAKUL, 2008; PERNITES, KHAMMAR e SANTRA, 2015; QUINTERO *et al.*, 2007).

As propriedades reológicas afetam as interações entre os fluidos de perfuração, cimento e colchões lavadores/espaçadores. No processo de cimentação, o colchão lavador possui comportamento newtoniano diferentemente dos demais, que apresentam características não-newtonianas, no qual suas viscosidades variam em função da taxa de cisalhamento (ALBUQUERQUE e LEAL, 2009).

Visando a correção da molhabilidade da formação e a remoção eficiente do fluido de perfuração, têm sido desenvolvidos colchões lavadores a partir de sistemas microemulsionados em função da sua afinidade tanto pelo fluido de perfuração quanto pela pasta de cimento. Segundo Fink (2012), esses colchões a base de sistemas microemulsionados são capazes de remover o óleo e as partículas sólidas do reboco formado nas paredes do poço.

3.1.1 Microemulsões para colchões lavadores

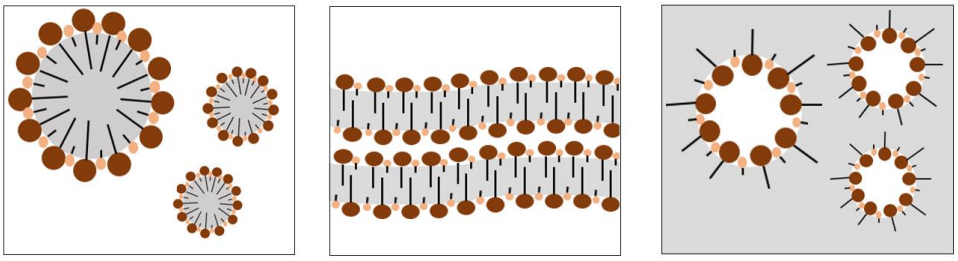
As microemulsões (ME) são sistemas compostos de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis, geralmente água e óleo, na presença de um ou mais tensoativos e, se necessário, de cotensoativos (DALTIN, 2011; ROSSI *et al.*, 2007). Elas se formam por simples misturas dos componentes, sem necessidade de alto cisalhamento, podendo ser preparadas com pouca ou nenhuma entrada de energia mecânica (BREGE *et al.*, 2012; ZANTEN, LAWRENCE e HENZLER, 2010). As ME são sistemas termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidas, com baixa tensão interfacial, devido à presença de compostos tensoativos na interface óleo/água (OLIVEIRA *et al.*, 2004;

ROSSI *et al.*, 2007).

Pietrangeli e Quintero (2013) afirmam que para utilização de sistemas microemulsionados como colchão lavador, é necessário que os fluidos apresentem baixas tensões interfaciais entre a microemulsão e o filtrado (reboco) do OBM, e torne a superfície molhável à água. As microemulsões com essas propriedades produzem boa limpeza/remoção do material orgânico com mínima energia mecânica e, ao mesmo tempo, melhora a condição de molhável à água encontrada na maioria dos reservatórios.

As estruturas das microemulsões se encaixam em três grandes categorias, como apresentado na Figura 3.3: microemulsão água em óleo (A/O), em que o tensoativo utilizado é bastante solúvel em óleo, gerando espaços intramicelares para solubilização micelar da água; microemulsão óleo em água (O/A), em que o tensoativo utilizado é bastante solúvel em água e, com isso, ocorre a formação de micelas em água, gerando espaços intramicelares para solubilização micelar do óleo; e, sistema bicontínuo, que é uma estrutura na qual, ambos os componentes formam domínios contínuos interpenetrantes, ou seja, as moléculas, tanto de água quanto de óleo, estão dispersas pela estrutura organizada de tensoativos (DALTIN, 2011).

Figura 3.3 - Modelos estruturais das microemulsões.



Curbelo *et al.* (2018) estudaram o desenvolvimento de sistemas microemulsionados à base de óleo vegetal para serem aplicados como colchão lavador. Eles mostraram que as microemulsões monofásicas do tipo A/O, quando diluídas, também apresentam excelentes resultados de remoção do fluido de perfuração, inversão da molhabilidade e compatibilidade entre os fluidos pasta de cimento/colchão/fluido de perfuração.

Quintero *et al.* (2015) propuseram a utilização de sistemas microemulsionados para serem utilizados como fluidos de limpeza em campos perfurados em águas profundas. Nos testes laboratoriais de tensão interfacial, compatibilidade entre os fluidos, remoção da camada de fluido de perfuração não-aquoso e inversão da molhabilidade, os resultados obtidos mostraram que esses sistemas apresentaram baixas tensões interfaciais, elevada

compatibilidade, remoção eficiente do fluido de perfuração e inversão da molhabilidade de O/A para A/O, sendo esse último analisado através da medição de ângulo de contato e da microscopia de fluorescência. Consequentemente, quando aplicados em campo, apresentaram-se eficientes e confiáveis para a remoção do dano da formação, restaurando a produção e atingindo o potencial máximo de injeção de água dos poços.

3.1.2 Diagrama de fases

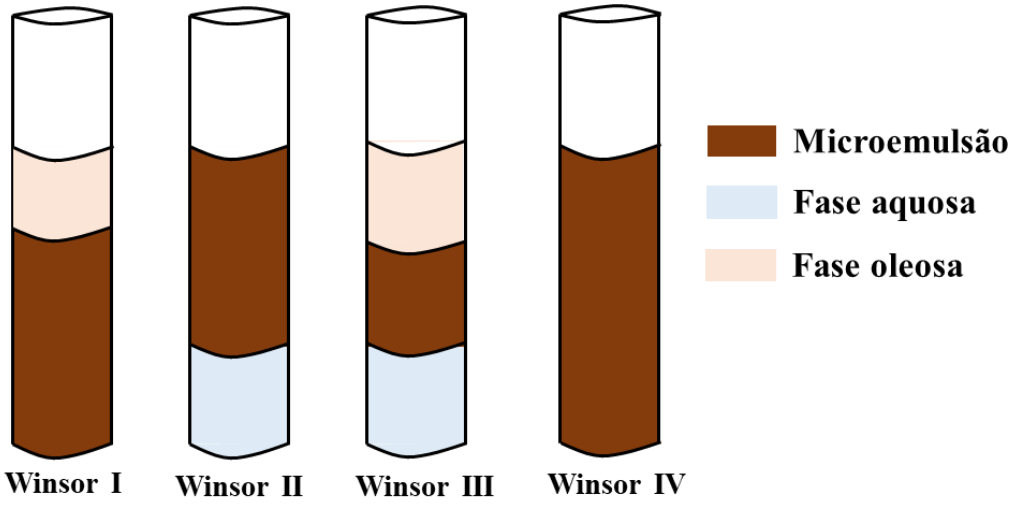
O diagrama de fases é a forma gráfica de mostrar as regiões de estabilização de cada tipo de fase de agregação das microemulsões e as regiões de limites de transição entre emulsões, fases separadas e microemulsões O/A e A/O. Os sistemas microemulsionados são representados através de diagramas de fases ternários, quaternários e pseudoternários, que variam de acordo com a natureza química e com a quantidade de constituintes de cada sistema da microemulsão (ROSSI *et al.*, 2007).

Os diagramas de fases ternários representam microemulsões formadas por 3 constituintes: fase aquosa, fase oleosa e tensoativo. Em um diagrama triangular equilátero, cada componente assume um dos vértices do triângulo, sendo assim, de acordo com as condições e proporções dos constituintes, pode-se delimitar as regiões de microemulsão (Figura 3.4).

Figura 3.4 - Modelo esquemático de um diagrama de fases mostrando a região de microemulsão.

De acordo com Daltin (2011), os sistemas microemulsionados podem ser classificados em quatros tipos de sistemas, em que as microemulsões podem existir em equilíbrio com as fases aquosa e/ou oleosa, formando sistemas multifásicos, como pode ser observado na Figura 3.5.

Figura 3.5 - Classificação dos equilíbrios de Winsor



- Microemulsão do tipo I (Winsor I) – o tensoativo apresenta elevada solubilidade em água, proporcionando a formação de uma região bifásica na qual uma das fases é uma microemulsão de óleo em água (O/A) e a outra é o óleo em excesso;
- Microemulsão do tipo II (Winsor II) – o tensoativo apresenta baixa solubilidade em água, consequentemente, a fase em excesso é a aquosa, representada por uma microemulsão do tipo A/O;
- Microemulsão do tipo III (Winsor III) – o tensoativo apresenta solubilidade intermediária em solução aquosa, logo, as micelas são organizadas em um sistema bicontínuo, tanto na fase aquosa quanto na oleosa, ou seja, as três fases são: microemulsão bicontínua com excesso das fases aquosa e oleosa;
- Winsor IV (WIV) – equilíbrio monofásico de microemulsão. Esse tipo de sistema microemulsionado é aplicado para remoção do reboco formado pelo fluido de perfuração base óleo nas paredes do poço (QUINTERO *et al.*, 2007).

3.1.3 Tensoativos

Tensoativos são moléculas anfifílicas que apresentam uma parte de sua cadeia carbônica com característica apolar e a outra parte polar. Na Figura 3.6, é possível visualizar uma representação da molécula tensoativa, com grupo polar (hidrofílico) com afinidade pela água, e grupo apolar (hidrofóbico) com afinidade por compostos orgânicos, entre eles o óleo.

Figura 3.6 - Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.

Os tensoativos são classificados pela natureza de seu grupo hidrofílico, isto é, se há presença ou ausência de cargas elétricas. Com isso, podem ser classificados como iônicos e não-iônicos. Os tensoativos não-iônicos não apresentam íons em sua constituição, portanto, quando solubilizados em solução aquosa, a solubilidade do tensoativo pela água é devido à presença de grupos funcionais que possuem elevada afinidade entre eles (ROSSI *et al.*, 2007; DALTIN, 2011).

Os tensoativos não-iônicos são compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH. Portanto, devido à combinação desses aspectos, a utilização de tensoativos não-iônico tem sido bastante atrativa industrialmente (CURBELO, 2006). A afinidade química do tensoativo pode ser verificada, quantitativamente, através do Balanço Hidrofílico Lipofílico (BHL).

Griffin, em 1949, introduziu o conceito de BHL dos tensoativos, que é um balanço quantitativo entre as características hidrofílicas e lipofílicas (hidrofóbicas) de uma molécula em solução, ou seja, é uma tentativa de quantificar os efeitos das contribuições das partes polar e apolar existentes na estrutura da molécula. Esta escala foi introduzida para caracterizar os tensoativos não-iônicos utilizando, como grupo hidrofílico, o óxido de etileno.

A solubilidade do tensoativo varia de acordo com o BHL calculado para ele. Quanto maior o BHL, mais solúvel em água é o tensoativo. Os valores de BHL variam de 1 a 20, em que o valor 20 corresponde a um percentual de 100% de caráter hidrofílico. Um tensoativo com BHL entre 1 e 10, tem caráter hidrofóbico, e igual a 10, tem as frações em peso das partes hidrofílica (óxidos de etileno) e hidrofóbica iguais, ou seja, tem igual afinidade tanto pelo óleo quanto pela água. A Tabela 3.1 mostra o comportamento esperado na diluição do tensoativo não-iônico em água, de acordo com sua faixa de BHL.

Tabela 3.1 - Comportamento dos tensoativos em diluição em água de acordo com o BHL.

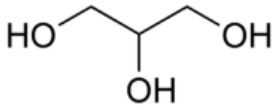
Faixa de BHL	Aparência da diluição em água
1 – 4	Não dispersível
3 – 6	Dispersibilidade ruim
6 – 8	Dispersão leitosa somente após agitação
8 – 10	Dispersão leitosa estável
10 – 13	Mistura translúcida
Acima de 13	Solução límpida.

FONTE: DALTIN (2011)

3.1.4 Glicerina

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a glicerina, conhecido como glicerol, é nomeada como propano-1,2,3-triol, apresentando três grupos de hidroxila na molécula, como mostrado na Figura 3.7, que são responsáveis pela solubilidade em solventes aquosos (MENDES e SERRA, 2012).

Figura 3.7 – Fórmula molecular do glicerol.



A glicerina apresenta-se como um líquido incolor de sabor adocicado, com elevada solubilidade em água e álcool, possuindo densidade de 1,262 kg/m³ e ponto de ebulição em 290 °C e 101,3 kPa. A glicerina é utilizada, em sua maioria, na fabricação de remédios, cosméticos, resinas sintéticas e outros produtos (ARRUDA, RODRIGUES e FELIPE, 2007).

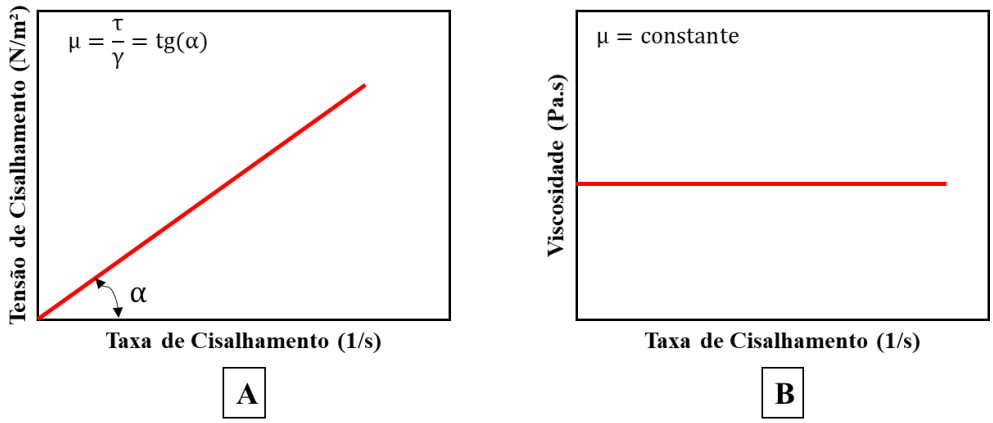
O glicerol é o principal subproduto da indústria do biodiesel. O biodiesel é produzido pela reação de transesterificação de diferentes óleos, que na presença de um catalisador reagem com um álcool, geralmente metanol ou etanol, para produzir o combustível (biodiesel) e o glicerol (GONÇALVES, PEREZ e ÂNGELO, 2009). Segundo Rehman et al. (2008), devido à elevada fabricação desse produto, quantidades excessivas de glicerina estão sendo produzidas, ou seja, na produção de 10 kg de biodiesel é gerado 1 kg de glicerol.

3.1.5 Reologia para colchões lavadores

Reologia é o estudo da deformação e de fluxo de matéria submetido a tensões, em determinadas condições termodinâmicas, levando em consideração a variação no tempo. O estudo de reologia do fluido é importante porque permite analisar, em termos de perfil de velocidade do fluido, a viscosidade, a tensão e a taxa de cisalhamento. Através desses dados, é possível classificar os fluidos como newtonianos e não-newtonianos.

Os fluidos newtonianos apresentam proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação, com início do escoamento na origem dos eixos (Figura 3.8 - A), e sua viscosidade é influenciada apenas pela temperatura e pressão. A sua viscosidade é única e absoluta, permanecendo constante com o aumento da taxa de cisalhamento (Figura 3.8 - B), pois a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento é constante (MACHADO, 2002).

Figura 3.8 – A) Comportamento reológico e B) Curva de viscosidade de fluido newtoniano.



Os parâmetros reológicos dos fluidos podem ser medidos utilizando o Viscosímetro Fann 35. As amostras são submetidas a diferentes velocidades de rotação e, então, é possível a determinação do ângulo de deflexão. As tensões de cisalhamento experimentais podem ser calculadas (em Pa), através da Equação 1, em que θ são as deflexões, em graus. As taxas de cisalhamento, em s^{-1}, podem ser calculadas através da Equação 2, em que N é o número de rotações (em rpm) (MACHADO, 2002; SHIROMA, 2012).

$$\tau = 0{,}51.\theta \quad (1)$$

$$\gamma = 1{,}703.N \quad (2)$$

De acordo com Damasceno *et al.* (2011), as microemulsões apresentam comportamento de fluidos newtonianos. Logo, os sistemas microemulsionados utilizados como colchões lavadores são, em geral, fluidos newtonianos, no qual sua viscosidade permanece constante com o aumento da taxa de deformação (PINHEIRO, 2013).

3.1.6 Inversão da molhabilidade

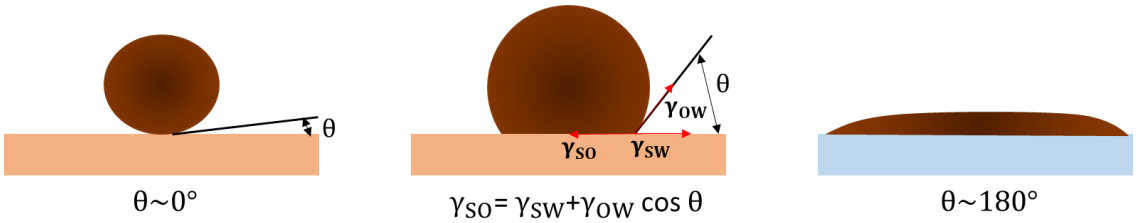
A molhabilidade representa a capacidade de uma superfície rochosa estar em contato com fluidos aquosos ou oleosos. No setor petrolífero, as formações podem ser molháveis à água ou à óleo. Contudo, na cimentação de poços, a formação tem que ser molhável à água devido às características do cimento (ABDALLAH *et al.*, 2007). Dentre as inúmeras formas de analisar a molhabilidade em formações rochosas, destacam-se a condutividade elétrica e a medição do ângulo de contato.

A medição da condutividade elétrica para inversão da molhabilidade foi desenvolvido para obter maior precisão e rapidez na avaliação dos resultados (HEATHMAN, WILSON e CANTRELL, 2000). O teste é realizado através da medição de condutividade elétrica, uma vez que quando ocorre a transição da emulsão água-óleo (A/O) para óleo-água (O/A), o meio conduz uma carga elétrica semelhante à da água. À medida que o fluido inverte a molhabilidade da fase oleosa contínua para fase aquosa, o dispositivo mede a atividade elétrica e, a partir do volume utilizado para a inversão, é possível determinar a molhabilidade "aparente" (Equação 3). A titulação é contínua até que o medidor da condutividade elétrica apresente um valor estável igual ou superior a 1 (CHRISTIAN *et al.*, 2009).

$$\text{Molhabilidade aparente} = \frac{\text{volume do colchão lavador}}{\text{volume do colchão lavador + volume do Fluido de Perfuração}} \quad (3)$$

A medição do ângulo de contato é realizada através de um goniômetro, no qual, uma gota da amostra é colocada sob uma superfície porosa saturada, com água e óleo e, então, é possível verificar a interação da amostra com o meio poroso. A Figura 3.9 representa o esquema dessa análise. Inicialmente, uma gota de óleo (à esquerda) é colocada sob um meio poroso e pode-se observar que o óleo não apresentou interação química com a superfície, demonstrando que o ângulo de contato é nulo ($\theta \sim 0°$), consequentemente, a superfície é preferencialmente molhável à água. No entanto, numa superfície molhável à óleo (à direita), a gota se espalha, resultando em um ângulo de contato de, aproximadamente, 180° (ABDALLAH *et al.*, 2007).

Figura 3.9 – Esquema da molhabilidade por ângulo de contato.



Uma superfície molhável pela água e óleo, apresenta certa afinidade pela amostra, por isso, o ângulo de contato requerido é dado a partir do equilíbrio das forças das tensões interfaciais, determinada pela Equação 6.

$$\gamma_{so} = \gamma_{sw} + \gamma_{ow} \cos\theta \tag{6}$$

Em que: γ_{so} é a tensão interfacial entre o sólido e a fase oleosa; γ_{sw}, tensão interfacial entre o sólido e a fase aquosa; e, γ_{ow}, tensão interfacial entre as fases oleosa e aquosa. As tensões interfaciais podem ser dadas em mN/m.

3.2 CIMENTAÇÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO

A cimentação em poços de petróleo tem como objetivo preencher com cimento o espaço anular formado entre o revestimento e a formação. Essa operação tem a finalidade de fixar o revestimento, proteger o mesmo contra corrosão e isolar diferentes zonas permeáveis de formação, inibindo o fluxo de fluidos da formação por trás do revestimento (GORDON, LEWIS e TONMYKAYAKUL, 2008; HART e SMITH, 1990).

Para obter um isolamento satisfatório, a pasta de cimento deve apresentar propriedades importantes como: baixa permeabilidade, alta resistência à compressão e boa resistência à tração (DESHPANDE e PATIL, 2017).

3.2.1 Tipos de cimentação

Existem dois tipos de cimentação essenciais para as operações de cimentação em poços petrolíferos, sendo elas:

- ✓ Cimentação primária
- ✓ Cimentação secundária

3.2.1.1 Cimentação primária

A cimentação primária tem como finalidade a fixação e vedação, eficiente e permanente, da coluna de revestimento através da utilização de uma pasta de cimento não contaminada no espaço anular (BELEM, 2008).

Segundo Fink (2012), os principais objetivos da cimentação primária são:

- Suportar cargas verticais e radias ao revestimento;
- Isolar as formações permeáveis;
- Proteger de influxos de fluidos subsuperficiais;
- Preservar o revestimento contra corrosão.

3.2.1.2 Cimentação secundária

Segundo Fink (2012), a cimentação secundária tem como finalidade manter e/ou melhorar o funcionamento do poço, reparar falhas que podem ter ocorrido durante a cimentação primária. De acordo com Belem (2008), a cimentação secundária pode ser dividida em função das operações, tais como:

- Tampões de cimento - Tem como objetivo tamponar determinado trecho, e é utilizado caso ocorra perda de circulação, abandono parcial ou total do poço;
- Recimentação - Possibilita a correção da cimentação primária, caso não tenha sido atingida a altura desejada do anular;
- Compressão de cimento (squeeze) - Tem como finalidade a correção local da cimentação primária e sanar vazamentos no revestimento.

3.2.2 Cimento

Nas operações de cimentação de poços de petróleo, são utilizados o cimento Portland. O cimento Portland consiste, principalmente, de quatro componentes (Tabela 3.1): aluminato tricácalcico; silicato tricálcico; silicato dicálcico; e, ferroaluminato de tetracálcico.

Tabela 3.2 – Componentes presentes no cimento Portland.

COMPONENTES	FÓRMULA	NOMENCLATURA	OBSERVAÇÕES
Aluminato Tricálcico	$3CaO\ x\ Al_2O_3$	C_3A	Hidrata rapidamente, responsável pela resistência do cimento no estágio inicial
Silicato Tricálcico	$3CaO\ x\ SiO_2$	C_3S	Responsável pela força em todas as etapas
Silicato Dicálcico	$2CaO\ x\ SiO_2$	C_2S	Responsável pela força final
Ferroaluminato Tetracálcico	$4CaO\ x\ Al_2O_3\ x\ Fe_2O_3$	C_4AF	Pouco efeito nas propriedades físicas

FONTE: Adaptado de FINK (2012)

Os constituintes presentes no cimento Portland são anidros e, quando colocados em contato com a água, são atacados ou decomposto formando compostos hidratados, apresentando diferentes hidratação cinética e formando produtos de hidratação distintos (NELSON, 1990).

Os componentes de silicato, tricálcio ($3CaO\ x\ SiO_2$) e dicálcico ($2CaO\ x\ SiO_2$), quando reagem com moléculas de água formam produtos como hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e hidróxido de cálcio (portlandita), Equações 1 e 2.

$$2(3CaO\ x\ SiO_2) + 6(H_2O) \rightarrow 3CaO\ x\ 2SiO_2\ x\ 3H_2O + 3CaO\ x\ H_2O \quad (1)$$

$$2(2CaO\ x\ SiO_2) + 4(H_2O) \rightarrow 3CaO\ x\ 2SiO_2\ x\ 3H_2O + CaO\ x\ H_2O \quad (2)$$

Segundo Tenorio et al. (2003), as propriedades de hidratação e endurecimento da pasta de cimento estão relacionadas à quantidade de silicato tricálcico (alita). A alita é responsável, em grande parte, pelas propriedades mecânicas do cimento após hidratação e cura (pega do cimento). O componente silicato dicálcico (C_2S) é considerado significativo apenas na resistência final do cimento endurecido (NELSON, 1990).

3.2.3 Fatores que influenciam a aderência do cimento

Os fatores que influenciam na aderência do cimento são oriundos da deficiência das propriedades requeridas pela pasta de cimento, isto é, densidade incorreta da pasta, gelificação prematura, perda de filtrado excessiva, pastas altamente permeáveis, entre outras. Além disso, outro fator que influencia diretamente na qualidade da operação de cimentação é a presença de fluidos de perfuração nas paredes da formação, capaz de alterar as características iniciais da rocha (RIBEIRO, 2012).

Dessa forma, para minimizar problemas na cimentação, é necessário que o fluido presente na parede seja completamente removido, pois o contato entre eles ocasiona uma mistura viscosa, sucedendo um baixo deslocamento da lama e, consequentemente, má aderência da pasta de cimento (BISHOP *et al.*, 2008). Com isso, torna-se necessário utilizar fluidos intermediários denominados colchões lavadores e espaçadores (ABDU e*t al.*, 2015).

4 METODOLOGIA

A metodologia tem como objetivo apresentar os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais empregados no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 4.1 resume as etapas do trabalho que consistem em: obtenção dos diagramas de fases; escolha dos sistemas microemulsionados para aplicações como colchões lavadores; estabilidade térmica dos colchões lavadores; teste de remoção e reologia dos sistemas microemulsionados; inversão da molhabilidade; compatibilidade entre fluido de perfuração/colchão lavador/pasta de cimento; teste de resistência à compressão; e, difratometria de Raios-X (DRX). Sendo os mesmos determinantes para obtenção de uma cimentação eficiente em poços petrolíferos.

Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia do trabalho

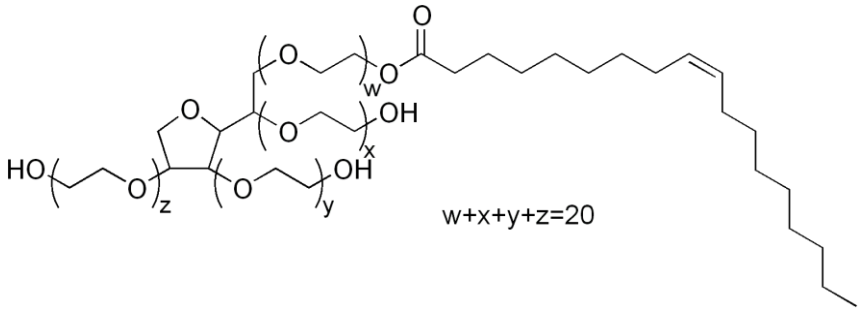
Os ensaios foram realizados no Laboratório de Petróleo (LAPET) da UFPB e no Laboratório de Cimentos (LABCIM) da UFRN.

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados foram: tensoativo não-iônico Tween 80 (Dinâmica); fase oleosa (óleo de pinho – Hidroglass Equipamentos e Produtos Químicos), fases aquosas (glicerina P.A. e água da torneira); fluido de perfuração base olefínica 60/40 (razão A/O); e, pasta de cimento aditivada.

O tensoativo não-iônico Tween 80, também denominado como polissorbato 80, é composto por ésteres de sorbitan etoxilados (Figura 4.2) com viscosidade entre 400 – 620 cP elevada (SIGMA ALDRICH, 2019), apresentando solubilidade em solução aquosa devido aos grupos etoxilados presentes em sua cadeia molecular, os quais formam ligações de hidrogênio com a água.

Figura 4.2 – Fórmula molecular do Tween 80.



O óleo de pinho é produzido a partir da hidrólise ácida da terebintina, produto obtido da goma resina, produto do processo de resinagem do pinheiro (OLIVEIRA, 2008). O óleo de pinho tem sido aplicadoscomo produto de limpeza e desinfetantes. No entanto, para preparação, é necessário a presença de um emulsificador para dispersar o óleo e manter a emulsão quando está diluído em água (PESTANA, MACHADO e ANJOS, 2009).

Os fluidos de perfuração de base sintética (SBM) são usados para proporcionar uma operação de perfuração menos agressiva ao meio ambiente, por possuírem em sua formulação olefinas, parafinas sintéticas ou ésteres. Alguns fluidos olefínicos têm, significativamente, menos toxicidade e maior biodegradabilidade, em comparação com a maioria dos materiais de parafina que podem permanecer no ambiente por períodos mais longos (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2006). Na Tabela 4.1 é possível verificar a formulação do fluido de perfuração utilizado no trabalho.

Tabela 4.1 – Formulação do fluido de perfuração

FORMULAÇÃO	VOLUME / CONCENTRAÇÃO
Olefina	0,57 bbl/bbl
Cal hidratada	5 lb/bbl
Emulsificante Primário	10 lb/bbl
Salmoura de NaCl	0,39 bbl/bbl
Argila Organofílica	5 lb/bbl
Redutor de Filtrado	1 lb/bbl
Modificador Reológico	1 lb/bbl
Barita	80 lb/bbl

Os equipamentos utilizados foram: balança analítica; agitadores automático e magnético; centrífuga; reômetro Brookfield LVDV-III ultra; difratômetro de raios-X; misturador Hamilton Beach; viscosímetro Fann 35; termopar; consistômetro atmosférico, wettability tester e Ultrasonic Cement Analyzer (UCA) da Chandler Engineering.

4.2 OBTENÇÃO DOS DIAGRAMA DE FASES

A construção de diagramas de fases ternário teve como finalidade delimitar diferentes regiões de microemulsões e classificá-las de acordo com Winsor (1968). Os diagramas foram obtidos à temperatura ambiente utilizando: óleo de pinho, como fase oleosa (FO); tween 80, como tensoativo não-iônico (T); e, glicerina, glicerina e água (1:1), e água, como fases aquosas (FA).

A metodologia baseia-se na mistura de dois dos componentes, inicialmente FA e T, com proporções mássicas conhecidas. Posteriormente, esta mistura foi titulada com FO e, para cada gota adicionada, o meio foi agitado e centrifugado para verificação de alguma mudança visual no sistema. Em cada alteração no sistema, a massa da substância titulante foi determinada através da pesagem analítica. O contrário também pode ser realizado, ou seja, fixar os vértices de fase oleosa (FO) e tensoativo (T) e titular com a fase aquosa (FA), sendo capaz de varrer toda a extensão do diagrama e delimitar a formação ou desaparecimento de diferentes regiões de microemulsão. Após a obtenção das massas dos três componentes para cada fase encontrada no sistema, as frações mássicas correspondentes foram calculadas e plotadas no diagrama de fases ternário.

Diante disso, os diagramas de fases ternário são capazes de demonstrar as regiões e

composições em que as microemulsões foram formadas. Após a construção desses diagramas, foram escolhidos um ponto em cada diagrama, na região de microemulsão (WIV), com objetivo de verificar a influência da fase aquosa na formação desses sistemas microemulsionados e, posteriormente, aplicá-los como colchão lavador.

4.3 ENSAIO REOLÓGICO

O estudo reológico das microemulsões foi realizado através de ensaios utilizando o Reômetro Brookfield LV DVIII Ultra (Figura 4.3) com spindle CPE52. O reômetro foi acoplado a um banho termostático e a um computador, controlados pelo software Rheocalc 32, o qual permite mensurar a viscosidade das microemulsões com variação da temperatura, com precisão de 2 °C, fornecendo os valores da viscosidade e taxa de deformação. As medidas são realizadas automaticamente, variando apenas a velocidade de rotação, na faixa de rotação de 1 a 100 rpm.

Figura 4.3 – Brookfield LVDVIII Ultra acoplado a banho termostático e computador.

A temperatura pré-estabelecida (88 °C) tem como intuito observar o comportamento das microemulsões na temperatura utilizada nos testes de remoção do fluido de perfuração, inversão da molhabilidade e compatibilidade dos fluidos, de acordo com a norma API RP 10B-2, 2013.

4.4 ENSAIO DE ESTABILIDADE TÉRMICA DA MICROEMULSÃO

O teste de estabilidade térmica das microemulsões escolhidas como colchões lavadores tem como finalidade determinar se, nas condições de reservatório, principalmente com relação à temperatura, o sistema permanece monofásico, caracterizando um fluido microemulsionado. Um dos grandes motivos que inviabiliza o emprego de tensoativos e microemulsões nos reservatórios de petróleo é a instabilidade térmica, oriundo da variação de temperatura ao longo poço (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006).

Neste experimento, a amostra foi colocada em um béquer sob aquecimento e agitação constantes. O experimento iniciou-se em 25 °C e o aquecimento foi conduzido até que ocorresse a mudança visual do sistema microemulsionado, como a turbidez. Em seguida, deixou-se o sistema resfriar para verificar se houve a separação das fases e, consequentemente, a desestabilização da microemulsão (CURBELO, 2006).

4.5 ENSAIO DE REMOÇÃO

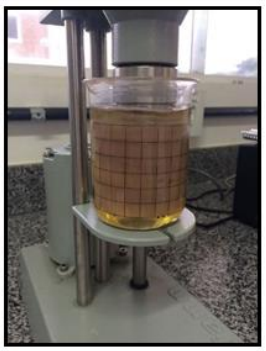
O ensaio tem como finalidade simular a operação de remoção do fluido de perfuração das paredes do poço utilizando o colchão lavador. Inicialmente, 200 mL da microemulsão escolhida como colchão lavador foi aquecida, sob agitação, até a temperatura de 88ºC, para simular a temperatura do poço. Paralelamente, o fluido de perfuração não-aquoso foi homogeneizado no misturador Hamilton Beach por cerca de 15 minutos e, em seguida, foi adicionado cerca de 2 a 4 mL do fluido de perfuração para o béquer do ensaio (Figura 4.4), de modo a cobrir toda a superfície da janela de visualização, formando um filme uniforme de reboco. Por fim, verteu-se o sistema microemulsionado no béquer do ensaio no lado oposto ao da janela de visualização, para manter o filme íntegro.

Figura 4.4 – Esquema da janela de visualização (a), coberta com fluido de perfuração (b) e a metodologia de verter o colchão lavador no béquer para o ensaio de remoção (c).

(a) (b) (c)

A remoção foi realizada no viscosímetro Fann 35 (Figura 4.5). O ensaio de remoção tem duração máxima de 10 minutos, porém pode ser finalizado antes, caso todo o fluido de perfuração esteja removido da parede do béquer. Esta metodologia é proposta por Campos (2009), através do manual de Procedimentos e Métodos de Laboratórios destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos (PROCELAB).

Figura 4.5 – Ensaio de remoção do fluido de perfuração.



Em seguida, pode ser calculada a porcentagem da área limpa em relação à área total da janela de visualização, obtendo, portanto, o valor da eficiência de remoção do colchão (Equação 8).

$$\text{Eficiência de remoção } (\%) = \frac{\text{Área de remoção}}{66\ \text{cm}^2} \times 100 \tag{8}$$

4.6 ENSAIO DE INVERSÃO DA MOLHABILIDADE

O ensaio de inversão da molhabilidade também segue a metodologia proposta por Campos (2009), através do manual de Procedimentos e Métodos de Laboratórios destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos (PROCELAB). Os colchões lavadores à base de microemulsão, juntamente com o fluido de perfuração, foram pré-condicionados em um consistômetro atmosférico e, posteriormente, levados ao aparelho Wettability Test (inversão de molhabilidade). A análise de inversão é medida através da condutividade elétrica fornecida pela titulação do fluido perfuração com o colchão lavador (Figura 4.6). A titulação é contínua até que o medidor da condutividade elétrica apresente um valor estável maior do que 1 (valor de calibração inicial).

Figura 4.6 – Teste de inversão da molhabilidade.

4.7 ENSAIO DE COMPATIBILIDADE ENTRE FLUIDOS

A compatibilidade dos fluidos ocorre quando misturas de fluido de perfuração/colchão lavador/pasta de cimento, em diferentes proporções, não apresentam reações químicas ou mudanças físicas indesejáveis (CAMPOS, 2009). Diante disto, o objetivo deste teste foi determinar a compatibilidade entre os fluidos que serão utilizados nas operações de cimentação.

Os testes de compatibilidade foram realizados entre os sistemas fluido de perfuração/colchão lavador, pasta de cimento/colchão lavador e fluido de perfuração/colchão lavador/pasta de cimento de acordo com a norma do Procedimentos e Métodos de Laboratório destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos (PROCELAB).

Para a realização do ensaio, inicialmente, são preparados 500 mL de colchão lavador. Paralelamente, 400 mL de fluido de perfuração base óleo ou base sintética são homogeneizados no Hamilton-Beach por 15 min, e 335 g de água são misturados com 772 g de cimento, formando a pasta de cimento. Preparados os três fluidos (pasta de cimento/colchão lavador/fluido de perfuração), estes foram condicionados no consistômetro atmosférico RCA-1200, sob agitação constante, até atingir a temperatura de 88 °C.

Em seguida, foram realizadas as misturas da pasta/colchão e fluido/colchão, nas proporções de 95/5, 75/25, 50/50, 25/75, 5/95 (v/v), e 25/50/25 da mistura de fluido/colchão/pasta, num volume total de 400 mL. Na mistura destes componentes, nas proporções determinadas, foi possível realizar análise visual e verificar se as misturas apresentaram, ou não, sinais de incompatibilidade, como aumento excessivo na viscosidade, floculação, sedimentação, gelificação ou separação das fases.

Após realização das misturas, estas foram levadas ao viscosímetro Fann 35, onde foram realizadas as leituras do ângulo de deflexão, nas velocidades de rotação de 300, 200, 100, 60, 30, 20, 10, 6 e 3 rpm. Estas leituras foram realizadas no Laboratório de Cimentos

(LabCim) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Os fluidos são considerados compatíveis, quando o comportamento das curvas de fluxo das misturas estiver situadas entre as curvas dos fluidos puros (CAMPOS, 2009).

4.8 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A Figura 4.7 mostra o equipamento *Ultrasonic Cement Analyzer* (UCA), Modelo 4262 da Chandler Engineering, utilizado para realização de ensaios de resistência à compressão, com a finalidade de simular as condições operacionais da pasta de cimento em poços de petróleo e acompanhar o desenvolvimento contínuo da resistência à compressão.

Figura 4.7 – Ultrasonic Cement Analyzer (UCA).

As pastas de cimento foram formuladas utilizando cimento Portland de classe especial. O cimento Portland de Classe Especial foi desenvolvido para atender as operações de cimentação de poços de petróleo no cenário *onshore* no Brasil e segue a norma (NBR 9831, 2006).

O teste de resistência à compressão foi realizado com a pasta de cimento pura e contaminada com os colchões lavadores, na proporção volumétrica de 90/10, respectivamente, de acordo com a norma API RP 10B-2, 2013, com objetivo de verificar a resistência do corpo de prova com o tempo. Nesse experimento, foi possível determinar se os plugs formados apresentam resistência apropriada para proporcionar um isolamento zonal satisfatório. As condições estabelecidas para o teste foram 234 ° F, 20,7 MPa por 24 horas, a partir de *schedules* de aquecimento e pressurização da API (2002).

4.9 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A análise de difratometria de raios-X teve como finalidade identificar a influência das fases aquosas das microemulsões nas fases cristalinas do cimento hidratado. As amostras para análise foram retiradas do corpo de prova oriundo do ensaio de resistência à compressão. As análises de DRX foram realizadas no equipamento da Bruker, Eco D8 ADVANCE, com tubos de raios X de radiação CuKα. A varredura foi feita em uma faixa de 5 - 80 ° com um aumento de 0,03, um tempo de passo de 0,3 s e uma rotação de 15 rpm foi aplicada no suporte de amostra. O software utilizado na identificação foi o EVA da Bruker, visando a determinação das fases apresentadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES

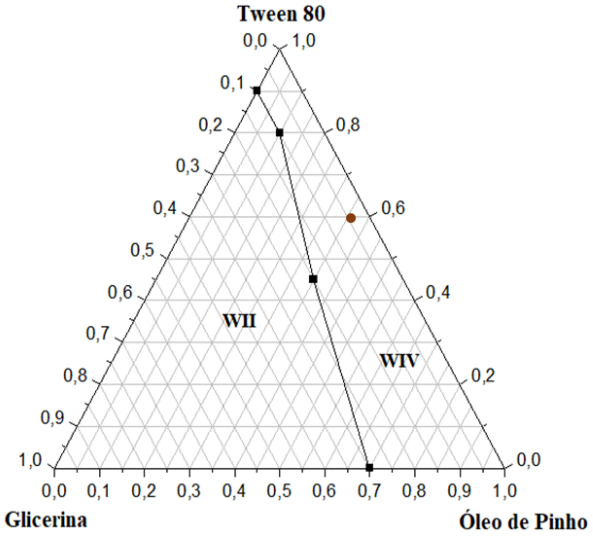
Os diagramas de fases ternários são desenvolvidos para determinar diferentes regiões de microemulsão (ME) e as regiões limites de transição entre emulsões e microemulsões A/O e O/A (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

5.1.1 Influência da fase aquosa

Nesse estudo, foram construídos diagramas ternários considerando três fases aquosas diferentes: glicerina; glicerina e água (1:1, em massa); e água. A glicerina foi utilizada como fase aquosa nos sistemas microemulsionados, devido à alta polaridade na molécula. O estudo da influência da glicerina em sistemas microemulsionados teve como finalidade verificar o comportamento deste produto, quando misturados com as fases oleosa e tensoativa, e sua contribuição na qualidade dos colchões lavadores desenvolvidos.

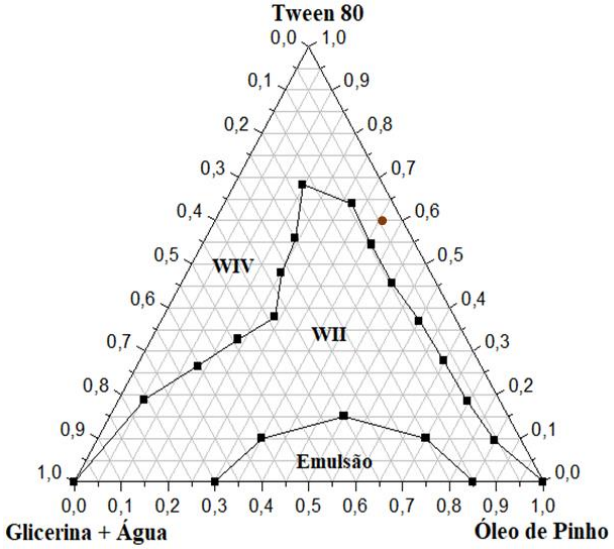
Na Figura 5.1, observa-se o aparecimento das regiões de Winsor II (WII) e Winsor IV (WIV). A região de duas fases apresenta maior área quando comparada a WIV, isto ocorre devido à elevada viscosidade da fase aquosa (glicerina) e do tensoativo, que interfere na solubilização dos componentes em análise. A utilização da glicerina como fase aquosa proporcionou a formação, preferencialmente, das microemulsões do tipo A/O, devido à baixa concentração da fase aquosa na formação da microemulsão. Isto pode ser observado a partir do lado binário 70 % FO (mínimo) e 30% FA (máximo).

Figura 5.1 – Diagrama de fases ternário do sistema 1: óleo vegetal/T80/glicerina.



Visando aumentar a solubilidade da glicerina e, consequentemente, diminuir a viscosidade da fase aquosa, foi realizada a mistura de 50% Glicerina e 50% água, em massa, (proporção 1:1), como mostrado na Figura 5.2. A água adicionada à FA proporcionou maior afinidade com o tensoativo, ou seja, tornou-se mais miscível no tensoativo, devido ao seu elevado valor de BHL (15,0) e, principalmente, pela redução da viscosidade da fase aquosa.

Figura 5.2 – Diagrama de fases ternário do sistema 2: óleo vegetal/T80/glicerina e água (1:1).

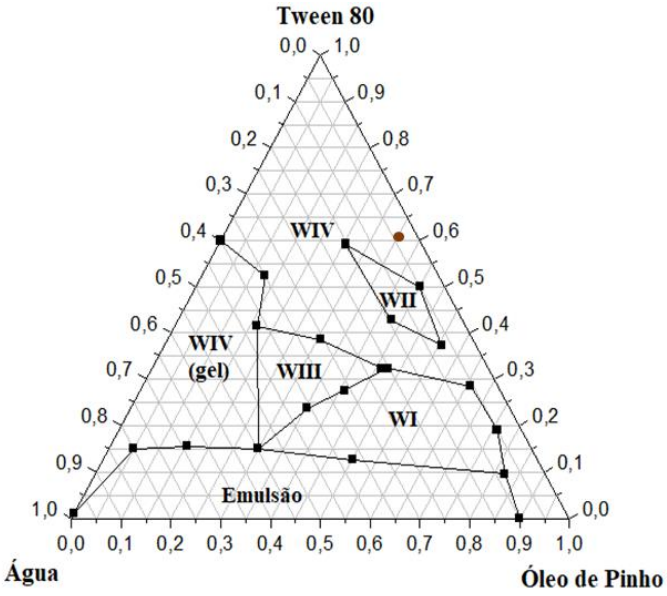


O diagrama apresentado na Figura 5.2, mostra o aparecimento das regiões de WII, WIV e emulsão. Comparando este diagrama com o da Figura 5.1, observa-se que a região de microemulsão monofásica aumentou devido ao aumento da concentração de água no sistema. O sistema 2, contendo água e glicerina (1:1), apresentou microemulsões do tipo O/A e A/O, com elevadas concentrações da fase aquosa e oleosa, respectivamente. Contudo, as microemulsões do tipo A/O são mais apropriadas para serem utilizadas como colchões lavadores para limpeza de fluidos de perfuração não aquosos.

Na Figura 5.3, que contém apenas água como fase aquosa, observa-se o aparecimento de diferentes regiões como WI, WII, WIII, WIV, gel e emulsão. Comparando este diagrama com os demais (Figuras 5.1 e 5.2), a região de WIV com microemulsão (A/O), que é a microemulsão de interesse para desenvolvimento do colchão lavador, aumentou com a mudança da fase aquosa (apenas água).

O aumento da concentração de água na FA proporcionou um aumento na região de emulsão, pois uma maior quantidade de água no sistema requer uma maior concentração do tensoativo para formação de microemulsão. A emulsão é caracterizada por uma fase líquida de aparência branca, que surge a partir de baixas concentrações de tensoativo, sendo insuficientes para solubilização de dois líquidos imiscíveis, como água e óleo.

Figura 5.3 – Diagrama de fase ternário do sistema 3: óleo vegetal/T80/água.



A partir dos diagramas das Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, foi escolhido 1 ponto em cada sistema, com as mesmas frações mássicas, f_{FO} = 35%, f_T = 60%, f_{FA} = 5%, nas regiões monofásicas (WIV) do tipo A/O, para formular os colchões lavadores (Tabela 5.1). Essas microemulsões A/O proporcionam maior eficiência na remoção do fluido de perfuração não-aquoso no poço. As formulações foram avaliadas quanto à influência da glicerina nos testes de remoção, inversão da molhabilidade, compatibilidade, resistência à compressão e na composição do cimento.

Tabela 5.1 – Formulação dos colchões lavadores de composição: f_{FO} = 35%; f_T = 60%; f_{FA} = 5%.

AMOSTRAS		
SISTEMA 1	**SISTEMA 2**	**SISTEMA 3**

5.2 ESTABILIDADE TÉRMICA

A Tabela 5.2 apresenta os resultados de estabilidade térmica, no qual todos os sistemas mantiveram-se estáveis visualmente, em uma só fase, quando submetidos a até 110 °C, ou seja, até esta temperatura, a integridade das microemulsões e, consequentemente, dos colchões lavadores foram mantidas. A figura, mostrada na Tabela 5.2, representa a aparência das amostras aquecidas.

Tabela 5.2 – Estabilidade térmica dos sistemas microemulsionados

AMOSTRAS	TEMPERATURA DE TURBIDEZ	Sistema aquecido até 110°C
Sistema 1	**Não turvou**	
Sistema 2	**Não turvou**	
Sistema 3	**Não turvou**	

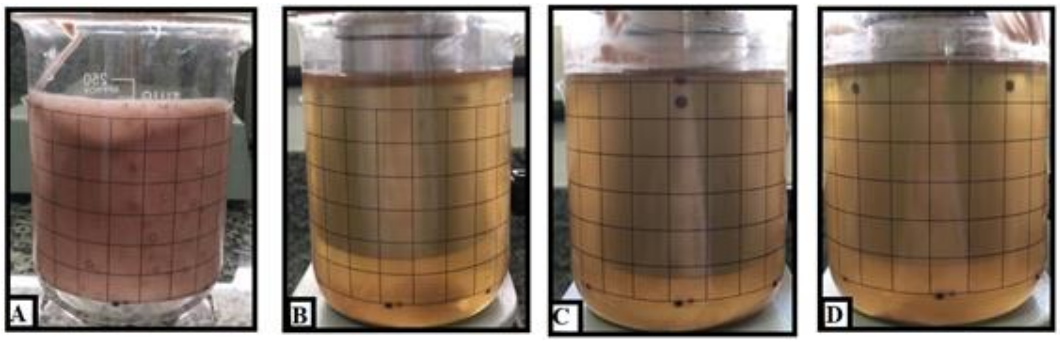
O teste de estabilidade térmica verifica se as amostras apresentam sinais de instabilidade, como turbidez seguida da separação das fases, quando submetidas a altas temperaturas. Uma vez que, o aumento da temperatura proporciona um movimento desordenado das moléculas, podendo ocasionar o rompimento das ligações de hidrogênio e, consequentemente, separação das fases do sistema (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

5.3 ENSAIO DE REMOÇÃO DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO

O ensaio de remoção do reboco, formado pelo fluido de perfuração não aquoso nas paredes do poço, foi realizado através da formação de um filme do S/OBM nas paredes do béquer e, em seguida, foi utilizado um colchão lavador capaz de limpar as paredes do béquer.

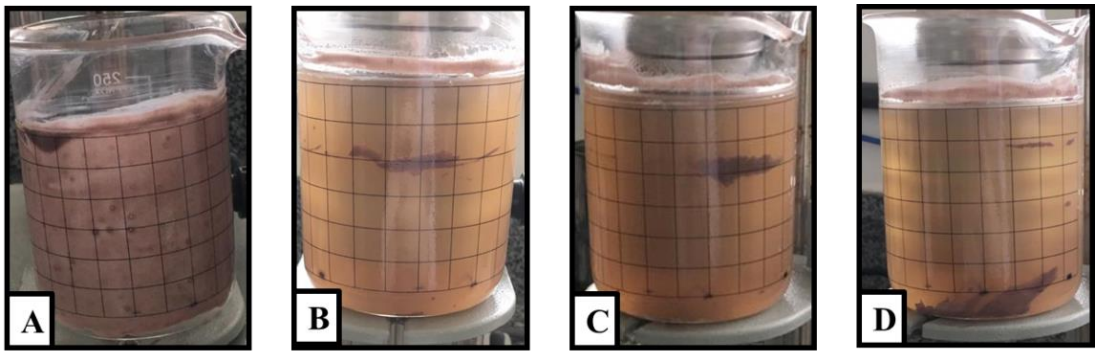
Analisando a Figura 5.4, é possível perceber 100% de remoção do fluido de perfuração de base olefina pelos sistemas formulados. Inicialmente, tem-se apenas o fluido de perfuração na janela de visualização (Figura 5.4 - A), posteriormente, tem-se a remoção total quando em contato com o sistema 1 em 26 s (Figura 5.4 - B), sistema 2 em 27 s (Figura 5.4 - C) e sistema 3 em 55 s (Figura 5.5 - D). Os sistemas considerados atenderam a norma do PROCELAB aplicados em sistemas de cimentação pelo setor petrolífero.

Figura 5.4 – Remoção do fluido de perfuração: A) inicial (0 s); B) Sistema 1 (26 s); C) Sistema 2 (27 s); D) Sistema 3 (55 s).



Carrasquillas et.al. (2012) e See et.al. (2011) consideraram a aplicação de sistemas microemulsionados diluídos em testes para remoção do reboco nas superfícies das paredes do poço. Dessa forma, o presente estudo considerou a diluição das microemulsões em água, na proporção 1:1, para aplicação no teste de remoção, com composição final, após a diluição de 17,5 % FO, 30 % T e 52,5 % FA. Figura 5.5 mostra a remoção dos casos considerando os sistemas microemulsionados diluídos.

Figura 5.5 – Remoção das microemulsões diluídas em água (1:1): A) inicial (0 s); B) Sistema 1, (6 min); C) Sistema 2, (6 min e 30 s); D) Sistema 3, (7 min e 22 s).



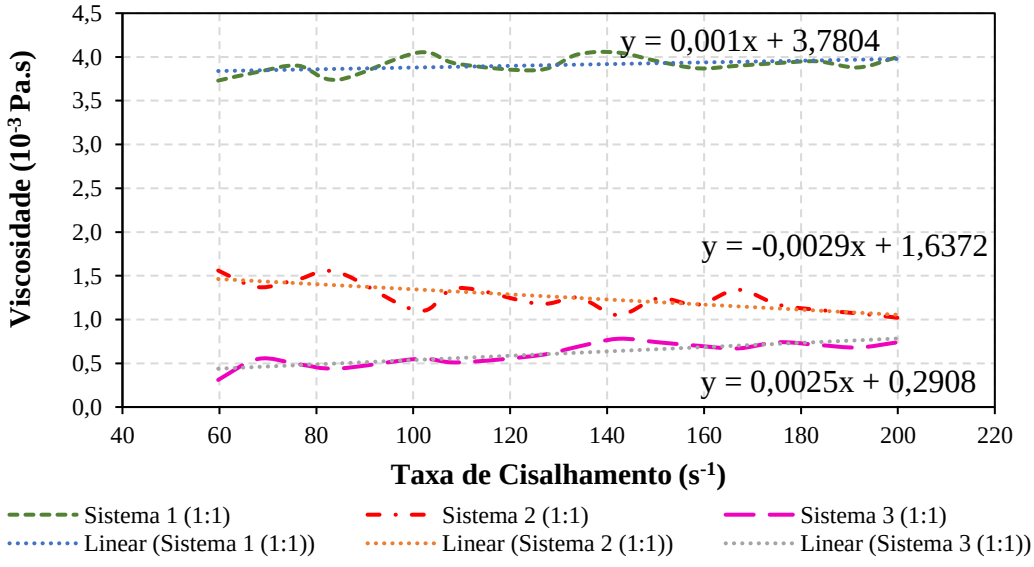
Analisando a Figura 5.5, foi possível verificar que não houve remoção total do filme de fluido de perfuração. Contudo, a remoção utilizando os sistemas diluídos foi de, aproximadamente, 98,5% em 10 min. Os sistemas 1 e 2 diluídos apresentaram remoção de 98,5%, no tempo de 6 min e 6 min e 30 s de teste, respectivamente. O sistema 3 diluído apresentou a mesma porcentagem de limpeza do béquer, sendo que em 7 min 22 s. Além da diluição ter apresentado excelentes resultados na remoção do fluido de perfuração não-aquoso, ela é satisfatória para o ensaio de inversão da molhabilidade do fluido de perfuração, visto que o colchão lavador possuirá mais água disponível no sistema.

Diante destes resultados, foi possível verificar que todos os sistemas atenderam a norma para eficiência de remoção. É notável a influência da glicerina nos resultados observados, puros e diluídos, pois os sistemas 1 e 2 apresentaram menor tempo de remoção comparado ao sistema 3. Essa eficiência na limpeza das paredes do béquer, utilizando determinada concentração de glicerina no meio, dá-se pelo efeito da viscosidade dos fluidos.

Um colchão lavador com maior viscosidade apresenta maior resistência ao escoamento, com isso, há a possibilidade de uma maior interação com a camada de fluido de perfuração formada nas paredes do béquer, devido ao maior tempo de contato. Diferentemente de um colchão com baixa viscosidade, que flui mais facilmente e apresenta menor força de fricção quando em contato com o fluido. Por isso, os sistemas contendo glicerina, que possuem maior viscosidade, apresentaram remoção do filme de fluido em menor tempo, pois possuem viscosidade mais próxima a do fluido de perfuração, conseguindo desloca-lo (removê-lo) mais facilmente e, consequentemente, apresentando uma melhor eficiência de varrido, comparado ao sistema 3, puro e diluído, contendo apenas água na fase aquosa da microemulsão.

A Figura 5.6 mostra as curvas de viscosidade dos sistemas 1, 2 e 3 diluídos, à 88 °C. Nestes sistemas, observa-se que, com a diminuição da concentração de glicerina no meio, ocorre uma diminuição da viscosidade dos colchões. Esses colchões, após a diluição, apresentam comportamento de fluidos newtonianos, visto que, através das equações é possível verificar que as viscosidades permanecem constantes (coeficiente angular da equação ~ 0) com o aumento da taxa de cisalhamento.

Figura 5.6 – Curvas das viscosidades dos sistemas 1, 2 e 3 (diluídos) à 88 °C



A remoção eficiente do fluido não aquoso das paredes do poço acarreta numa cimentação eficiente, minimizando operações de correções devido aos inúmeros problemas operacionais decorrentes da falta de vedação hidráulica, entre outros. Segundo Brege et al. (2012), alguns estudos de remoção são realizados em conjunto com ensaios de inversão da molhabilidade, pois à medida que a fase oleosa do fluido de perfuração é solubilizada e removida do meio, as superfícies tornam-se molháveis à água e os sólidos residuais tornam-se dispersos e mobilizados, facilitando a remoção. A presença do tensoativo no colchão é capaz de aumentar a interação com o fluido não-aquoso e, consequentemente, promover uma cimentação eficiente em superfícies molháveis à água (ADESANYA et al., 2016).

5.4 INVERSÃO DA MOLHABILIDADE

A Tabela 5.3 mostra os resultados da inversão da molhabilidade do fluido de perfuração não aquoso (A/O) para tornar a superfície do sistema molhável à água, utilizando sistemas microemulsionados puros e diluídos em água, na proporção 1:1 (v/v).

Tabela 5.3 – Inversão da molhabilidade para os sistemas puros e diluídos.

Sistemas		**Volume do colchão utilizado**
1	Puro	Não inverteu
	Diluído (1:1)	33 mL
2	Puro	Não inverteu
	Diluído (1:1)	53 mL
3	Puro	Não inverteu
	Diluído (1:1)	37 mL

Com base nestes resultados, pode ser observado que as microemulsões puras não foram capazes de inverter a molhabilidade do fluido de perfuração A/O, pois não apresentaram condutividade elétrica no meio, devido à baixa concentração da fase aquosa das microemulsões, caracterizando-o como uma emulsão A/O com condutividade próxima de zero (DARUGAR et al., 2010).

Brege *et al.* (2012) afirmaram que a presença de microemulsão não garante a solubilização eficiente da fase oleosa do fluido de perfuração para tornar a superfície molhável à água. Diante disso, vale ressaltar que as microemulsões puras estudadas, além de não conseguirem solubilizar a olefina presente no fluido, não apresentavam volume suficiente de água no meio para interagir quimicamente com a fase aquosa presente no fluido de perfuração. Portanto, foi realizada a diluição dos sistemas microemulsionados em água (1:1 v/v).

Os resultados apresentados na Tabela 5.3 mostraram que o sistema 1 diluído em água, com maior concentração de glicerina na fase aquosa, obteve a inversão da molhabilidade em menor volume quando comparado aos demais. A glicerina foi capaz de auxiliar na solubilização do óleo presente no fluido de perfuração, deixando a água do sistema disponível para a fase dispersa do fluido A/O. Os fluidos de perfuração não aquosos (A/O) apresentam água, na fase dispersa, e óleo na fase contínua. Com isso, quando o colchão lavador entra em contato com o fluido de perfuração, a fase dispersa do fluido absorverá a

água presente no colchão, fazendo com que as gotículas de água se tornem tão grandes quanto à camada externa de óleo, quebrando a emulsão, tornando o meio molhável à água, como microemulsão do tipo O/A (HEATHMAN, WILSON e CANTRELL, 2000). Dessa forma, é importante ressaltar que, todos os sistemas diluídos apresentaram resultados satisfatórios, de acordo com o estabelecido pela norma do PROCELAB, por isso, os ensaios seguintes de compatibilidade, resistência à compressão e DRX foram realizados com as microemulsões diluídas em água (1:1).

5.5 COMPATIBILIDADE

O estudo da compatibilidade dos fluidos, colchão lavador, fluido de perfuração e pasta de cimento, é essencial, visto que, à medida que os fluidos são bombeados para o poço, ocorre uma mistura na interface dos sistemas e, consequentemente, esta mistura pode proporcionar a incompatibilidade dos fluidos, causando separação de fases, sedimentação dos sólidos, viscosidade excessiva e, consequentemente, limpeza ineficiente (CHRISTIAN et al., 2009).

5.5.1 Compatibilidade com o fluido de perfuração

A compatibilidade dos fluidos, fluido de perfuração não-aquoso/colchão lavador diluído, é importante para o deslocamento do S/OBM no poço e pode ser analisada através dos estudos reológicos destas misturas.

Nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9, foi possível analisar as curvas de fluxo das misturas, em diferentes proporções. Os sistemas 1, 2 e 3 diluídos apresentaram compatibilidade satisfatória para que ocorra uma cimentação eficiente, visto que, as misturas de FP/colchão lavador não apresentaram curvas de fluxo acima dos valores do fluido de perfuração, mostrando que não houve um aumento no comportamento das curvas de fluxo das misturas, consequentemente, não apresentou sinal de incompatibilidade.

Figura 5.7 – Curvas de fluxo da compatibilidade do fluido de perfuração não-aquoso e o sistema 1 diluído, em diferentes proporções.

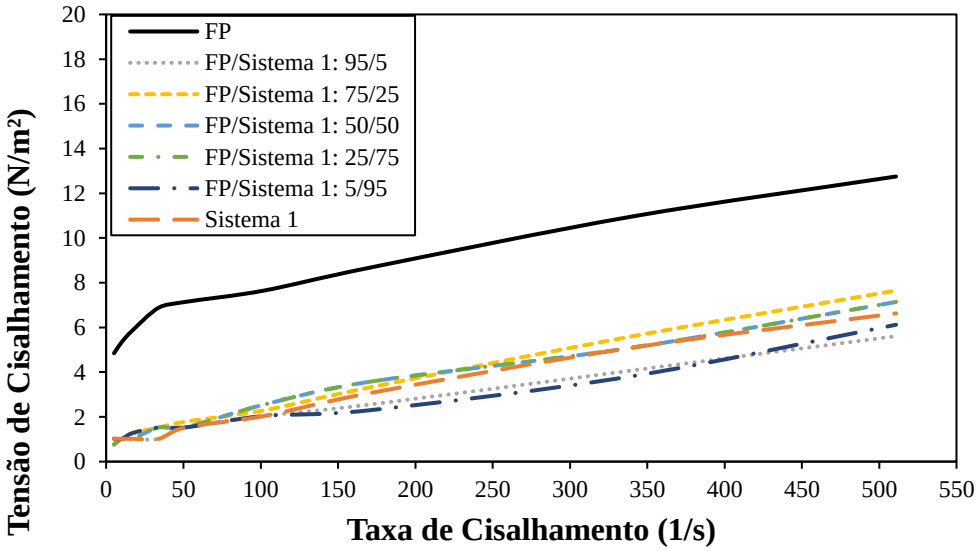


Figura 5.8 – Curvas de fluxo da compatibilidade do fluido de perfuração não-aquoso e o sistema 2 diluído, em diferentes proporções.

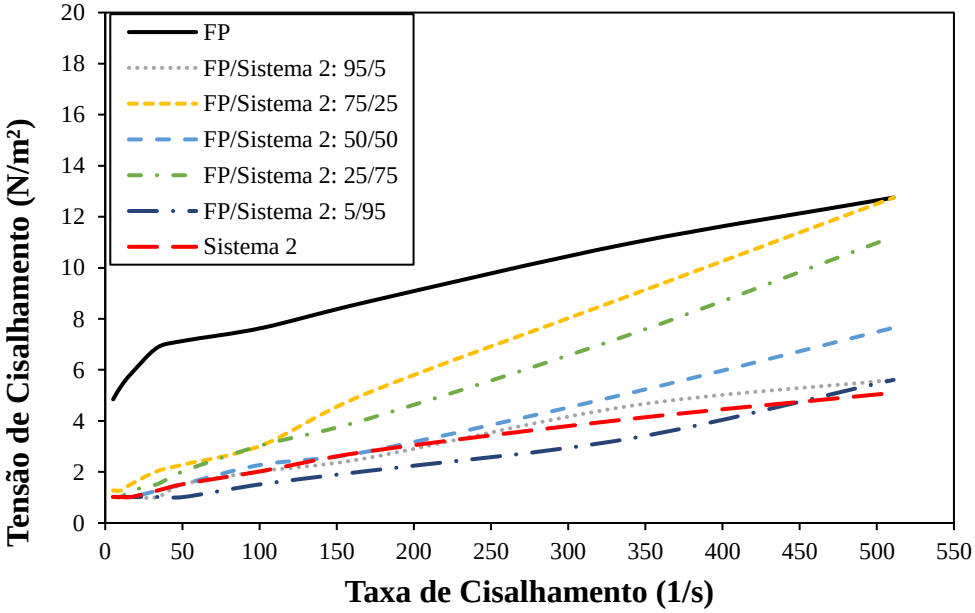
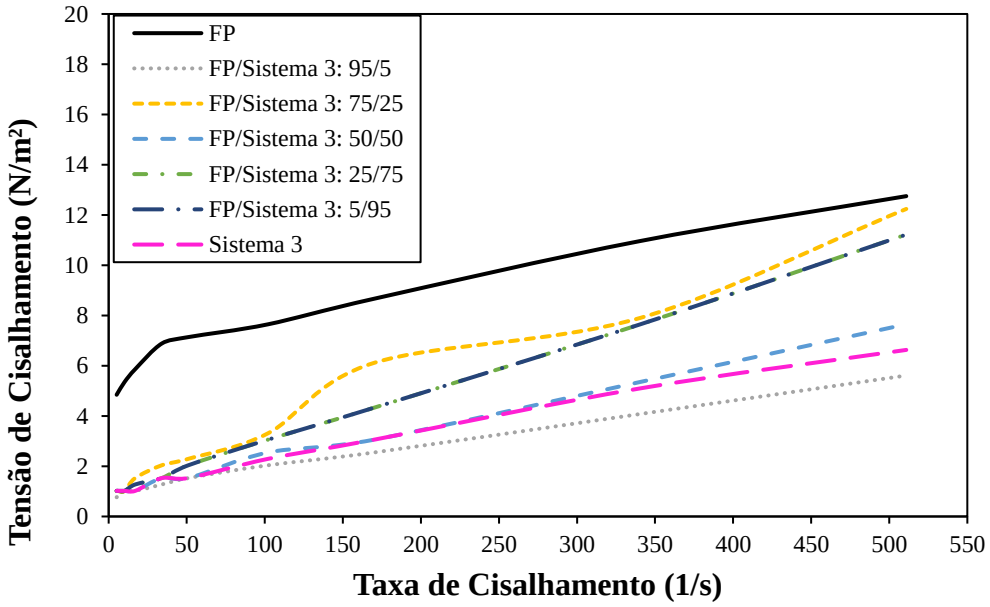


Figura 5.9 – Curvas de fluxo da compatibilidade do fluido de perfuração não-aquoso e o sistema 3 diluído, em diferentes proporções.

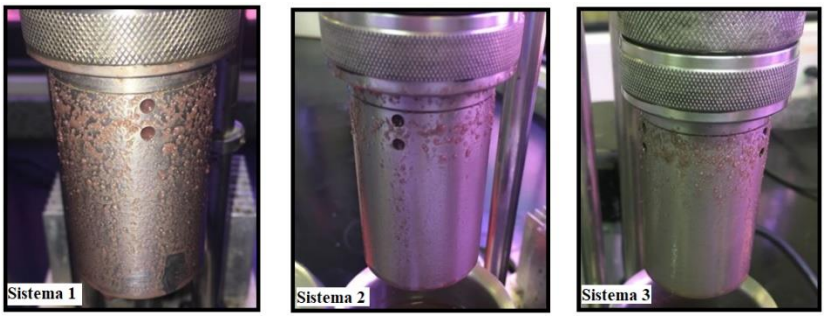


Segundo Shadravan *et al*. (2015), dois ou mais fluidos são compatíveis quando as medidas reológicas de suas misturas se situam entre as leituras dos fluidos puros, mostrando que não houve um aumento excessivo na viscosidade, caracterizando como indício de incompatibilidade. Os resultados apresentados nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10, mostraram que nas concentrações críticas das misturas de 95% FP/5% Colchão e 95% Colchão/5% FP, as medidas reológicas foram inferiores as das microemulsões diluídas, sendo esperado devido à alta interação química entre o tensoativo e a fase oleosa do fluido de perfuração.

Analisando essas curvas de fluxo, é importante ressaltar que a presença da glicerina não afetou na compatibilidade do colchão lavador com o fluido de perfuração. Na Figura 5.7, é possível verificar que o sistema 1 diluído, com maior concentração de glicerina, apresentou uma diminuição nas curvas de fluxos das misturas, quando comparados aos demais.

A Figura 5.10 mostra a análise visual da mistura colchão diluído/fluido de perfuração, após a medida reológica, em que é possível observar pelo rotor do reômetro que a mistura não apresentou sinais de incompatibilidade como floculação e sedimentação.

Figura 5.10 – Ensaio reológico da mistura fluido de perfuração e os sistemas diluídos 1, 2 e 3.



Brandl, Doan e Alegria (2018) e Doan *et al.* (2018) estudaram a compatibilidade de colchões espaçadores, na presença de tensoativo, com o fluido de perfuração e mostraram que as medidas reológicas das misturas estão entre as leituras dos fluidos puros.

5.5.2 Compatibilidade da pasta de cimento

A compatibilidade entre as micromemulsões diluídas e a pasta de cimento também foi analisada. A pasta de cimento é aditivada com antiespumante, látex, controlador de filtrado e retardador, de acordo com a formulação padrão utilizada no Laboratório de Cimentos (LabCim/UFRN). As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 mostram as relações entre a tensão de cisalhamento e taxa de deformação da pasta de cimento, dos sistemas microemulsionados diluídos em água e das misturas (pasta de cimento/colchão lavador) em diferentes proporções, respectivamente.

Figura 5.11 – Curvas de fluxo da compatibilidade da pasta de cimento e o sistema 1 diluído, em diferentes proporções.

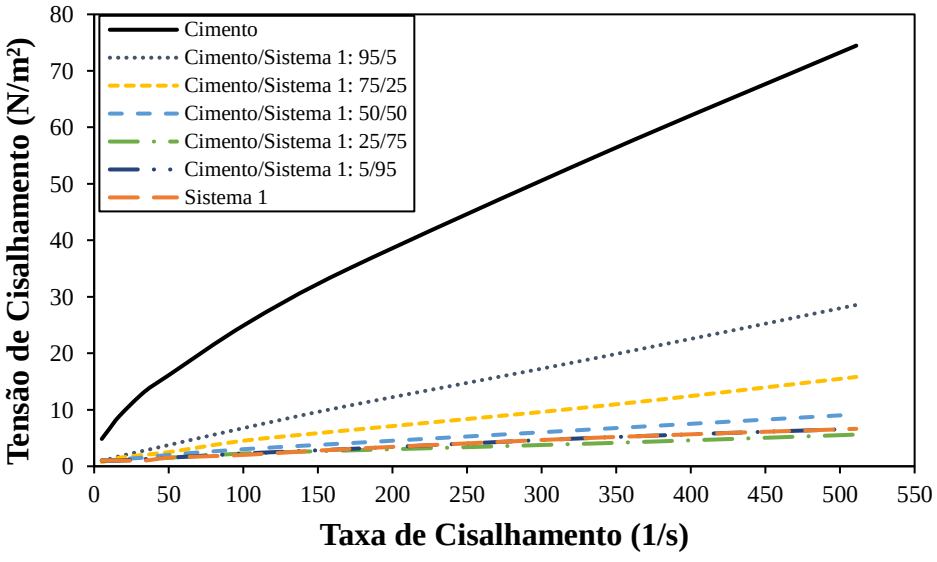


Figura 5.12 – Curvas de fluxo da compatibilidade da pasta de cimento e o sistema 2 diluído, em diferentes proporções.

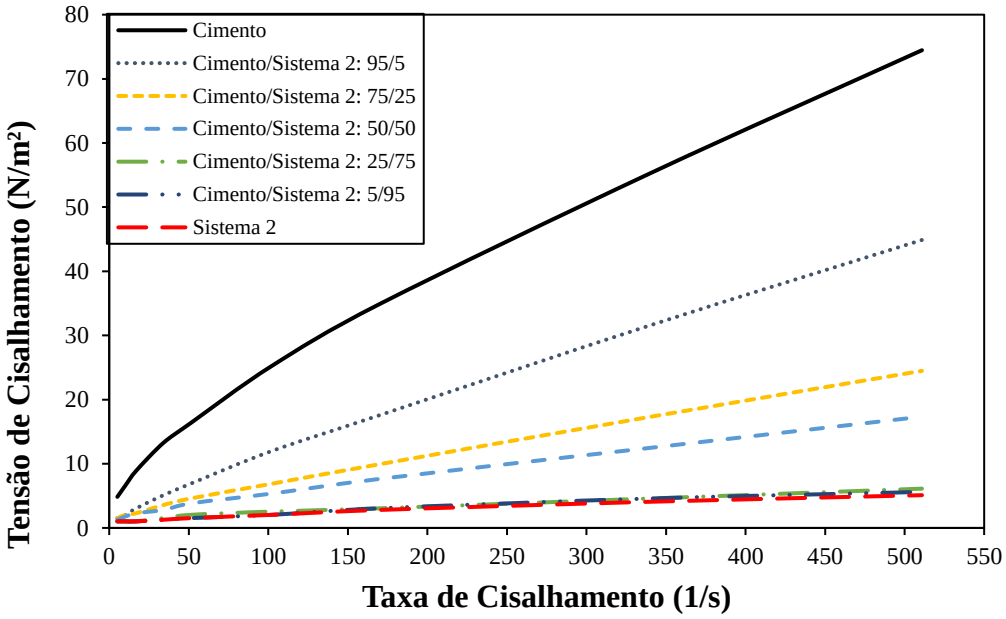
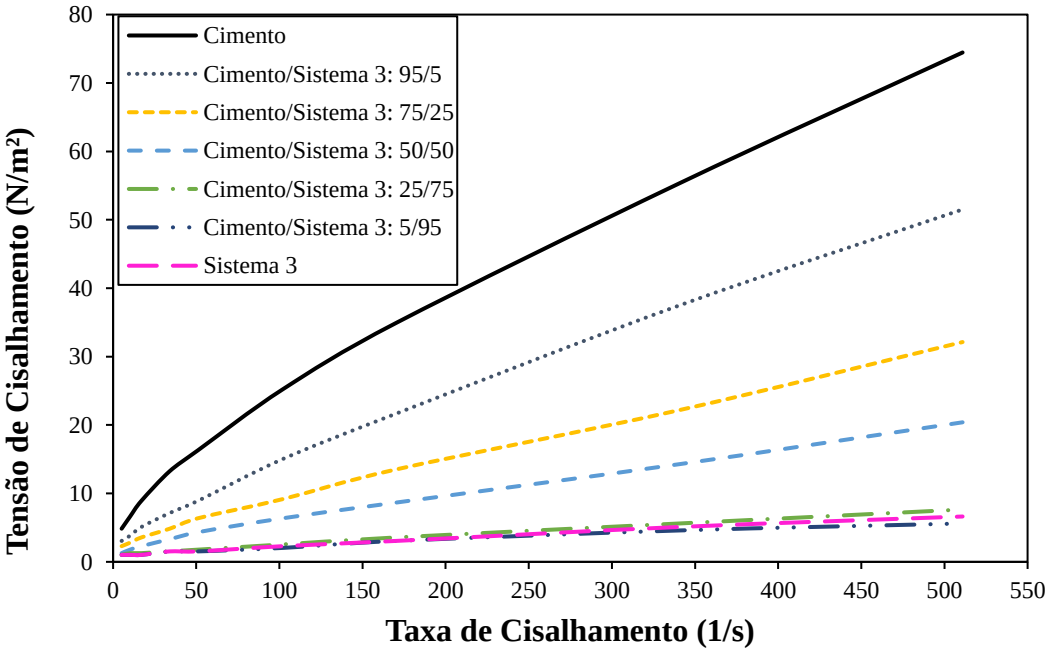


Figura 5.13 – Curvas de fluxo da compatibilidade da pasta de cimento e o sistema 3 diluído em diferentes proporções



Analisando as Figuras 5.11, 5.12 e 5.13, é possível verificar que o comportamento reológico das misturas se situa entre as leituras dos fluidos puros (cimento e colchão lavador), sendo característico da compatibilidade entre os sistemas. A presença da glicerina não interferiu na compatibilidade entre a pasta de cimento e os colchões lavadores diluídos, visto que, não houve aumento da viscosidade em diferentes proporções das misturas.

A pasta de cimento apresenta maior afinidade com sistemas hidrofílicos, portanto, como as microemulsões diluídas apresentam elevada concentração de água, a interação química das misturas não apresentou gelificação do sistema. Analisando as proporções críticas das misturas, 5 % Cimento/95 % do colchão lavador e 95 % Cimento/5 % do colchão lavador, é possível verificar que não apresentaram sinais de incompatibilidade.

5.5.3 Compatibilidade do fluido de perfuração/colchão lavador/pasta de cimento

Li *et al.* (2016) estudaram a compatibilidade de fluidos espaçadores com dois fluidos de perfuração diferentes e com a pasta de cimento. As medidas reológicas mostraram que os fluidos foram compatíveis entre si. A partir desses estudos, é possível verificar que existe uma hierarquia de viscosidade entre os sistemas, ou seja, o colchão espaçador deve apresentar viscosidade intermediária entre a pasta de cimento, mais viscosa, e o fluido de perfuração, menos viscoso. Diferentemente de sistemas espaçadores, colchões lavadores apresentam comportamento reológico próximo da água ou do óleo, pois agem diluindo e dispersando o S/OBM (NELSON, 1990).

As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 mostram o comportamento reológico do fluido de perfuração, dos três sistemas estudados (1, 2 e 3 diluídos), da pasta de cimento e da mistura dos três (25/50/25).

Figura 5.14 – Curvas de fluxo do fluido de perfuração, do sistema 1, da pasta de cimento e da mistura 1.

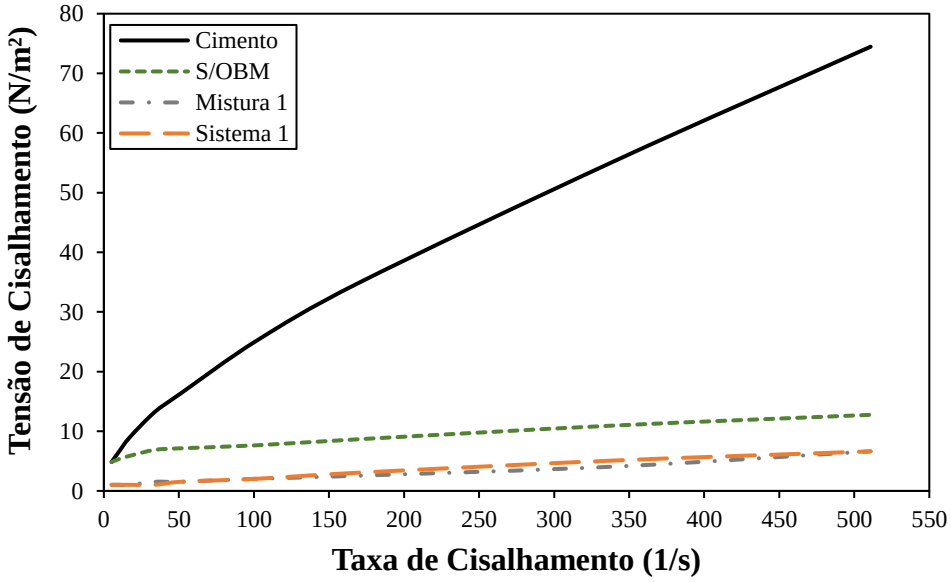


Figura 5.15 – Curvas de fluxo do fluido de perfuração, do sistema 2, da pasta de cimento e da

mistura 2.

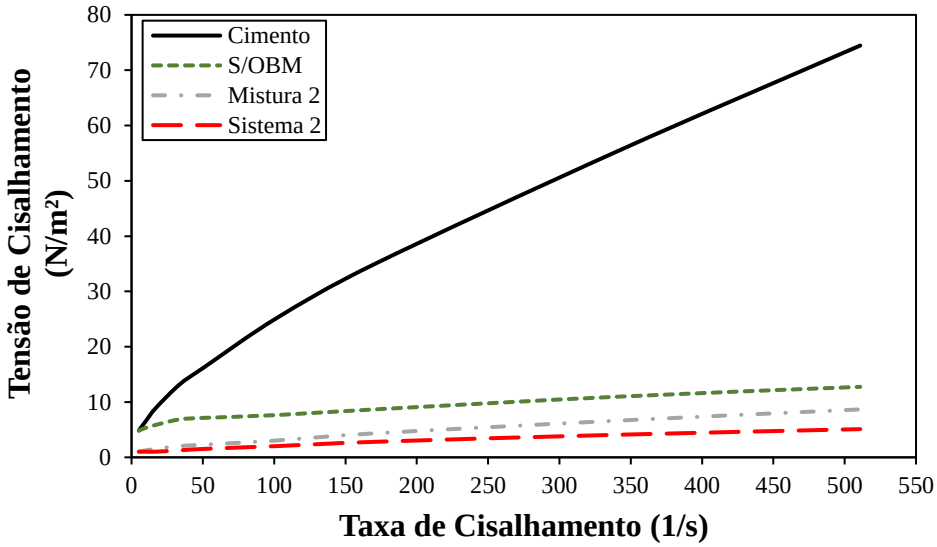
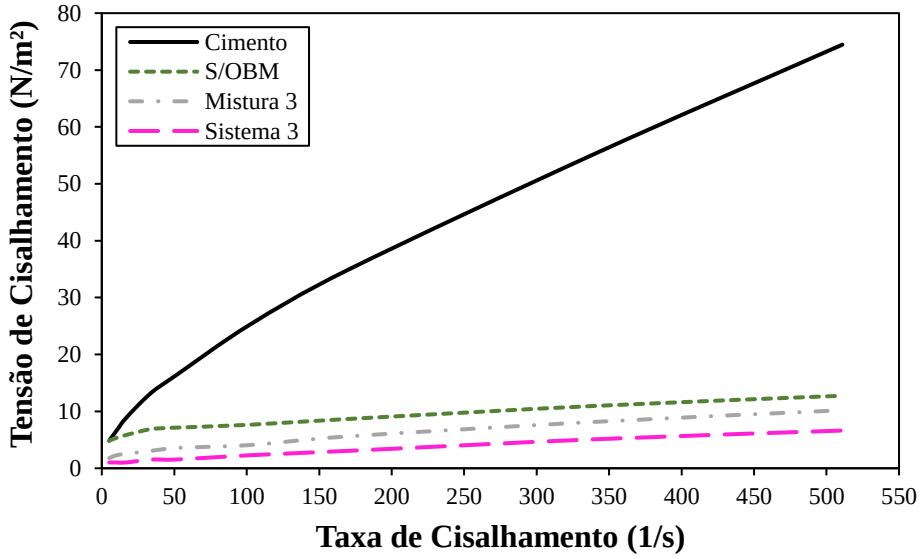


Figura 5.16 – Curvas de fluxo do fluido de perfuração, do sistema 3, da pasta de cimento e da mistura 3.

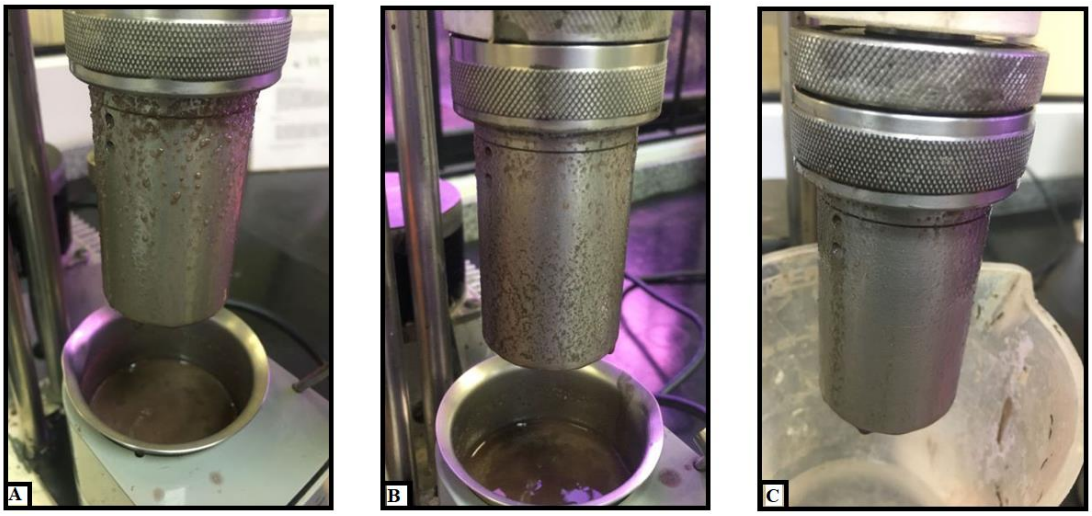


Os três sistemas estudados, mostrados nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16, apresentaram diminuição na reologia da mistura, no qual o comportamento foi inferior ao do fluido de perfuração e da pasta de cimento, indicando que não houve picos de variação na viscosidade da mistura. Entretanto, analisando as curvas de fluxo das misturas (25/50/25), é possível visualizar que o aumento da concentração de glicerina no meio, proporcionou uma redução significativa na medida reológica, consequentemente, na viscosidade. Diante disso, os sistemas 1 e 2 diluídos influenciam positivamente na redução da viscosidade dos sistemas, apresentando, portanto, os melhores resultados para aplicação como colchão lavador.

A Figura 5.17 mostra a análise visual da mistura no teste de compatibilidade

(25/50/25), no qual foi possível perceber no rotor do viscosímetro que não houve separação de fases, viscosidade excessiva, gelificação, floculação, sedimentação ou endurecimento da mistura, indicando que os colchões formulados são compatíveis tanto com o fluido de perfuração quanto com a pasta de cimento, de acordo com a norma do PROCELAB.

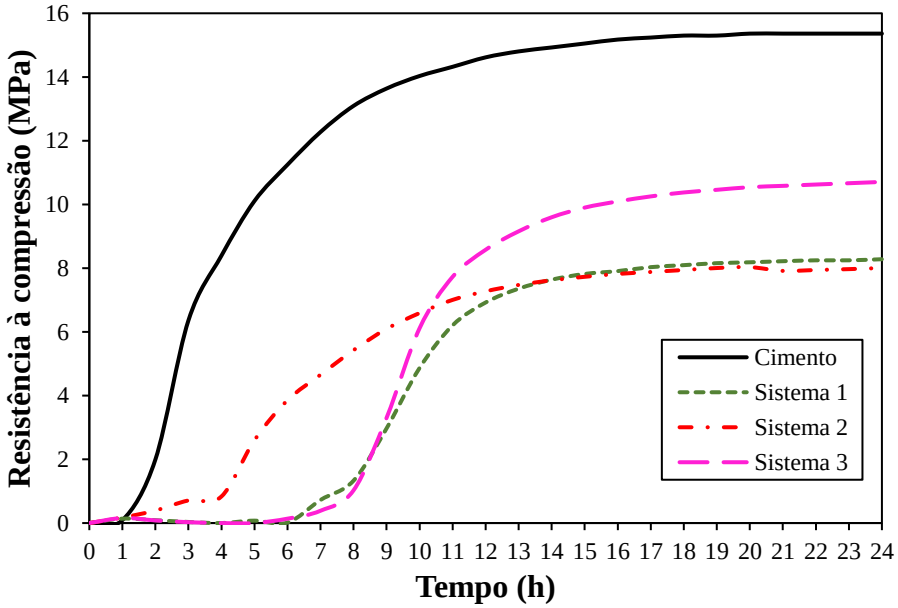
Figura 5.17 - Compatibilidade na mistura de 25% fluido de perfuração, 25% pasta de cimento e 50%: a) sistema 1; b) sistema 2; c) sistema 3.



5.6 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Segundo McClure *et al.* (2014), o deslocamento do S/OBM nas paredes do poço, ocasiona a mistura do colchão lavador com o fluido de perfuração e com a pasta de cimento. Por isso, é necessário avaliar a contaminação da pasta de cimento (PC) com o colchão lavador (CL) (na proporção 90 PC/10 CL em volume), através da análise de resistência à compressão. A Figura 5.18 mostra a resistência à compressão da pasta de cimento contaminada com os sistemas 1, 2 e 3 diluídos.

Figura 5.18 – Curvas de resistência à compressão da pasta de cimento contaminada com os sistemas 1, 2 e 3 diluídos.



A Figura 5.18 mostra que a resistência à compressão da pasta de cimento pura foi de, aproximadamente, 15 MPa. O sistema 1, com maior concentração de glicerina, apresentou resistência de 8,3 MPa, diminuição de 45 %. O sistema 2, com menor percentagem de glicerina, mostrou resistência próxima do sistema 1, cerca de 8 MPa. O sistema 3, por possuir apenas água na microemulsão, apresentou resistência de 10,7 MPa, diminuição de apenas 29%. A resistência da pasta de cimento contaminada com os colchões lavadores foi reduzida. No entanto, os resultados estão de acordo com o esperado, visto que foram obtidas resistências à compressão maiores do que 3,4 MPa (500 psi), proporcionando bom isolamento zonal (FARAHANI *et al.*, 2014).

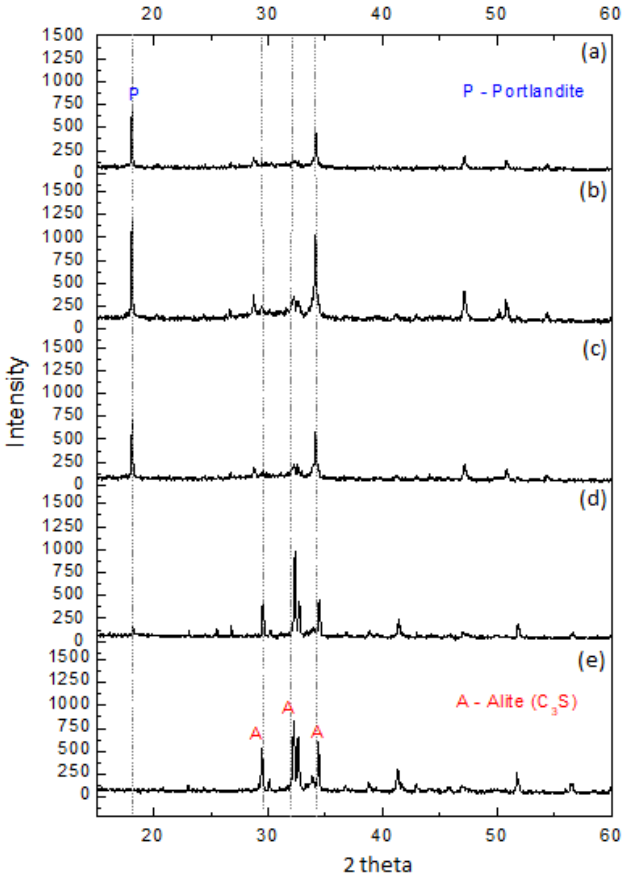
Segundo Li *et al.* (2015), as pastas de cimento são usadas para estabilizar e manter a estrutura, bem como isolar a área de produção/gás da formação rochosa. Com isso, visando manter a estabilidade da estrutura, pode-se concluir que os três sistemas diluídos são satisfatórios para serem utilizados, já que suas resistências à compressão foram superiores ao mínimo estabelecido. No entanto, esses sistemas atuaram como retardadores no endurecimento da pasta de cimento. Componentes retardadores proporcionam um atraso na hidratação do cimento (GARCIA, OLIVEIRA E PANDOLFELLI, 2007).

Analisando a Figura 5.18, é possível visualizar que, apesar das microemulsões terem atuado como retardadores de pega, o sistema 2 (diluído) hidratou a pasta de cimento em menor tempo quando comparado aos demais. Isto ocorreu devido ao fato de que, em determinadas concentrações, a glicerina influencia no tempo de pega do cimento, entretanto os processos, fenômenos e mecanismos que interferem na resistência não são compreendidos,

conforme descrito na patente US 20090078163 mencionado por ROSSETO, SOUSA E TOMAZ (2017). Portanto, visando analisar a influência da glicerina na hidratação do cimento, fez-se necessário a realização do estudo da Difratometria de Raios-X.

A Figura 5.19 mostra os difratogramas das amostras: pasta de cimento hidratada; pasta de cimento/sistema 1 diluído; pasta de cimento/sistema 2 diluído; pasta de cimento/sistema 3 diluído; e, cimento anidro.

Figura 5.19 – DRX para amostras avaliadas: pasta de cimento hidratado (a), pasta de cimento/sistema 3 (b), pasta de cimento/sistema 2 (c), pasta de cimento/sistema 1 (d) e cimento anidro (e).



O difratograma apresenta picos relacionados às fases comuns ao cimento Portland, no qual apenas os componentes alita e portlandita foram analisados. Na Figura 5.19, é possível analisar a presença/ausência da fase portlandita no sistema. A portlandita é resultado da hidratação do silicato tricálcico (alita) responsável pela resistência inicial da pasta de cimento.

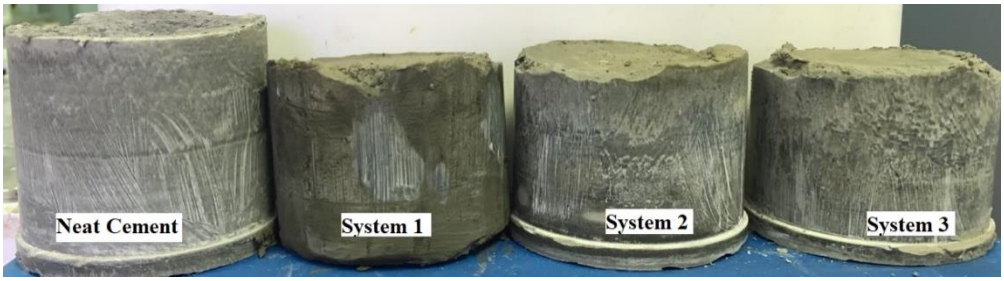
O cimento anidro, representado pelo difratograma (e), apresentou maiores quantidades da alita. No difratograma (d), sistema 1 contendo maior concentração glicerina na

fase aquosa da microemulsão, teve comportamento semelhante ao cimento anidro. No entanto, os difratogramas representados em (a), (b) e (c) apresentaram a formação da fase portlandita, produto gerado devido a maior disponibilidade de água no sistema, proporcionando assim a hidratação do cimento aditivado com as amostras.

A glicerina em maior concentração, presente na microemulsão do sistema 1, além de retardar a hidratação da pasta de cimento, como mostrado na Figura 5.18, não apresentou a formação da satisfatória da portlandita (Figura 5.19). No entanto, o sistema 2 diluído, com baixa concentração de glicerina, influenciou na hidratação do cimento anidro com maior rapidez, formando maiores quantidades da portlandita. Portanto, o sistema 2 diluído apresenta o melhor resultado como colchão lavador por ter apresentado menor influência nas propriedades do cimento hidratado.

A partir da morfologia dos sistemas, mostrada na Figura 5.20, pode-se observar que, as pastas de cimento contaminadas com os colchões lavadores não apresentaram formação de microcavidades na estrutura, o qual mostra que não houve interferência física na estrutura das amostras, garantindo a integridade caso o cimento seja aplicado no poço.

Figura 5.20 - Morfologia da pasta de cimento pura e contaminada com os sistemas 1, 2 e 3.



6 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver colchões lavadores a base de sistemas microemulsionados avaliando o efeito da glicerina na fase aquosa da microemulsão. Diante disto, foram obtidos três diagramas ternários compostos pelas mesmas fases oleosa e tensoativa, mas com diferentes fases aquosas, tais como: glicerina (sistema 1); glicerina e água 1:1 (sistema 2); e água (sistema 3). Dentro desses diagramas, foi escolhido 1 ponto, com a mesma fração mássica (f_{FO} = 35%, f_T = 60%, f_{FA} = 5%), para atuar como colchão lavador em poços petrolíferos. As conclusões obtidas deste trabalho foram:

- Os diagramas ternários desenvolvidos apresentaram diferentes regiões, como: WI, WII, WIII, WIV, WIV, gel e emulsão. Com o aumento da concentração de água no sistema, houve um aumento na região da microemulsão (WIV), devido à maior solubilidade da água no tensoativo;
- As microemulsões escolhidas apresentaram estabilidade térmica no sistema, sem apresentar sinais de instabilidade até 110 °C;
- Todas os colchões lavadores apresentaram remoção de 100% do filme de fluido de perfuração. No entanto, os colchões com glicerina (puros e diluídos) foram capazes de remover o fluido em menor tempo;
- Na análise de inversão da molhabilidade, apenas os colchões diluídos apresentaram condutividade elétrica, devido ao aumento da porcentagem de água livre no meio. Entretanto, o sistema 1 diluído necessitou de menor quantidade da amostra para a inversão;
- Os sistemas 1, 2 e 3 diluídos foram compatíveis com o fluido de perfuração e com a pasta de cimento, apresentando comportamento reológico adequado e, pela análise visual das misturas, não houve sinais de incompatibilidade;
- A pasta de cimento contaminada por microemulsões mostrou uma diminuição da resistência à compressão com a presença glicerina. O DRX mostrou que, o sistema com maior concentração de glicerina, diminui os picos relacionados às fases hidratadas comuns ao cimento Portland, consequentemente, diminuindo a resistência do cimento. No entanto, o sistema 2 (diluído), além de hidratar mais rapidamente, foi capaz de formar maiores quantidades de portlandita no meio, responsável pela resistência inicial do cimento;

- As microemulsões contendo glicerina apresentaram os melhores resultados nos testes como colchões lavadores. Todavia, em altas concentrações, houve influência negativa nas propriedades do cimento, logo, o uso de glicerina em altas concentrações não é satisfatório para operação. Com isso, o sistema 2 (diluído) apresentou os melhores resultados para aplicação como colchões lavadores.

7 REFERÊNCIAS

API RP 10B-2, American Petroleum Institute (API). Recommended Practice for Testing Well Cements, 2013.

ABDALLAH, W.; BUCKLEY, J. S.; CARNEGIE, A.; EDWARDS, J.; FORDHAM, E.; GRAUE, A.; HABASHY, T.; HUSSAIN, H.; MONTARON, B.; ZIAUDDIN, M. **Fundamentals of wettability.** Oilfield Review, ed. 2, v. 19, 2007.

ABDU, A.; FONSECA, B.; NACCAHE, M. F.; MENDES, P. R. S. **Influência dos parâmetros reológicos na eficiência de deslocamento de fluidos**. VI Encontro Nacional de Hidráulica de Poços de Petróleo e Gás, ENAHPE, GO, 2015.

ADESANYA, O.; MOFUNLEWI, S. S.; IGHODARO, O. IDONGESIT, V. **Improving cementing efficiency by optimizing the spacer train: case histories.** SPE-184237-MS, Lagos, Nigeria, 2016.

ALBUQUERQUE, M. L.; LEAL, R. A. V. L. **Deslocamento de fluidos newtonianos em poços de petróleo horizontais não retilíneos**. Curso de Engenharia Mecânica, Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. **A comparison of the environmental performance of olefin and paraffin synthetic base fluids (SBF).** 2006.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. L. B.; FELIPE, M. A. **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica**. Revista Analytica, Lorena, n. 26, p. 56-62, 2007.

BAKER HUGHES. **Cemeting: products and services.**

BELEM, F. A. T. **Operador de sonda de perfuração – cimentação.** Petrobras, CEFET-RN, Mossoró, 2008.

BISHOP, M.; MORAN, L.; STEPHENS, M.; RENEAU, W. **A robust, field friendly, cement spacer system**. AADE-08-DF-HO-07, Houston, Texas, April 8-9, 2008.

BRANDL, A.; DOAN, A. A.; ALEGRIA, A. E. **Overcoming the challenges during cementing spacer design for deep deviated HPHT wells containing heavy oil based muds.** IADC/SPE-191084-MS, Bangkok, Thailand, 2018

BREGE, J.; SHERBENY, W. E.; QUINTERO, L.; JONES, T. **Using microemulsion technology to remove oil-based mud in wellbore displacement and remediation applications.** SPE 150237, Cairo, Egypt, 2012.

CAMPOS, G. **Procelab – Procedimentos e métodos de laboratório destinados à cimentação de poços de Petróleo**, 2009.

CHRISTIAN, C. F., ELLIS, D. R., BREGE, J. J., QUINTERO, L.; CLARK, D. E. **The development of an effective watter-wetting cement spacer for the displacement of nonaqueous fluids (NAF**). AADE-NTC-06-01, New Orleans, LA., March 31-April 2, 2009.

CURBELO, F.D.S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, 2006.
CURBELO, F. D. S.; GARNICA, A. I. C.; ARAUJO, E. A.; PAIVA, E. M.; CABRAL, A. G.; ARAUJO, E. A.; FREITAS, J. C. O. **Vegetable oil-based preflush fluid in well cementing.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 170, p 392 – 399, 2018.

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

DAMASCENO, B. P. G. L; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T. **Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis**. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, p. 9-18, 2011.

DARUGAR, Q.; QUINTERO, L.; CHRISTIAN, C. F.; ELLIS, D. R. **Fluorescence microscopy: a technique to study and evaluate spacer fluids for wettability inversion.** AADE-10-DF-HO-51, Houston, Texas, 2010.

DESHPANDE, A.; PATIL, R. **Applications of nanotechnology in oilwell cementing.** SPE-183727-MS, Manama, Kingdom of Bahrain, march 6-9, 2017.

DOAN, A.; HOLLEY, A.; KELLUM, M.; DIGHE, S.; ARCENEAUX, C.; CONRAD, K. **Application of an innovative spacer system designed for optimal performance in HTHP wells.** Fort Worth, Texas, 2018.

FARAHANI, H. S.; BRANDL, A.; DURACHMAN, R. **Unique cement and spacer design for setting horizontal cement plugs in SBM environment: deepwater Indonesia case history.** Kuala Lumpur, Malaysia, 2014.

FINK, J. K. **Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids.** 1 ed. Elsevier, 2012.

GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R., PANDOLFELLI, V. C. **Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardatores de pega do cimento de aluminato de cálcio**. Cerâmica, São Paulo: v.53, n. 325, p. 42-56, 2007.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. **Glicerol: uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel.** 2nd International Workshop: Advanced in Cleaner Production, São Paulo, Brasil, 2009.

GORDON, C.; LEWIS, S.; TONMYKAYAKUL, P. **Rheological properties of cement spacer: mixture effects**. AADE-08-DF-HO-09, Houston, Texas, April 8-9, 2008.

GRIFFIN, W. C. **Classification of Surface-Active Agents by HLB.** Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1 (5): 311-26, 1949.

HEATHMAN, J.; WILSON, J. M.; CANTRELL, J. H. **Removing subjective judgment from wettability analysis aids displacement.** IADC/SPE 59135, New Orleans, Louisiana, USA, february 23-25, 2000.

LI, M.; OU, H.; LI, Z.; GU, T.; GUO, X. **Contamination of cement slurries with diesel-**

based drilling fluids in a shale gas well. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 27, p. 1312-1320, 2015.

LI, L.; ALEGRIA, A.; DOAN, A. A.; KELLUM, M. G. **A novel spacer system to prevent lost circulation in cementing applications.** AADE-16-FTCE-13, Houston, Texas, April 12-13, 2016.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MCCLURE, J.; KHALFALLAH, I.; TAOUTAOU, S.; BERMEA, J. A. V.; KEFI, S. **New cement spacer chemistry enhances removal of nonaqueous drilling fluid.** Technology Update: JPT, p. 32-15, 2014.

MENDES, D. B.; & SERRA, J. C.V**. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento.** Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 13, n. 20, p. 01-XX, jul./dez. 2012.

NELSON, E. B. Well cementing. Editora Elsevier, 1990.

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

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

OLIVEIRA, O. F. O.; COSTA, J. A.; SPINELLI, L.; MANSUR, C. R. E. **Determinação da temperatura de inversão de fases de sistemas óleo/água/tensoativo por reometria.** Anais do 10° Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 2009.

PERNITES, R.; KHAMMAR, M.; SANTRA, A. **Robust spacer system for water and oil based mud.** SPE-174005-MS, Callifornia, USA, April 27-30, 2015.

PESTANA, M.; MACHADO; H. ANJOS; O. **A produção e aplicação de óleo de pinho.** 6o Congresso Florestal Nacional. Ponta Delgada, 2009.

PINHEIRO, F. S. H. T. **Desenvolvimento de misturas ternárias para remoção de reboco de fluido de perfuração sintético**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2013.

PIETRANGELI, G.; QUINTERO, L. **Enhanced oil solubilization using microemulsion with linkers.** SPE-164131, The Woodlands, Texas, USA, April 8-10, 2013.

QUINTERO, L.; JONES, T.; CLARK, D. E.; TORRES, C.; CHRISTIAN, C. **Single-phase microemulsion technology for cleaning oil or synthetic-based mud.** AADE-07-NTCE-18, Houston, Texas, April 10-12, 2007.

QUINTERO, L.; CHRISTIAN, C.; HALLIDAY, W.; WHITE, C.; DEAN, D.; COURTNEY, G. **New spacer technology for cleaning and water wetting of casing and riser**. AADE-08-DF-HO-01, Houston, Texas, April 8-9, 2008.

QUINTERO, L.; PASSANHA, W. D.; AUBRY, E.; POITRENAUD, H. **Advanced microemulsion cleaner fluid applications in deepwater wells**. OTC-26344-MS, Rio de Janeiro, Brazil, October 27-29, 2015.

REHMAN, A.; WIJESEKARA, S.; NOMURA, N.; SATO, S. MATSUMURA, M. **Pre-treatment and utilization of raw glycerol from sunflower oil biodiesel for growth and 1,3-propanediol production by *Clostridium butyricum*.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 83, p. 1072 – 1080, 2008.

RIBEIRO, D. B. **Utilização de nanosílica como aditivo estendedor para pastas cimentantes de baixa densidade destinadas à cimentação de poços petrolíferos.** Dissertação de Mestrado, PPGCEM, UFRN, Natal, RN, 2012.
ROSA, A. J. CARVALHO, R.S.; XAVIER, J. A.D. **Engenharia de reservatório de petróleo**. Editora Interciência, 2006.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena.** 1ª Ed., New York: Interscience Publication, 1978.

ROSSETO, R; SOUSA, T. W. A.; TOMAZ, A. Aditivos à base de poliidróxidos para pastas, argamassas e concretos, Patente de invenção BR 102017012227-1 A2, Data do Depósito: 08/06/2017, Data da Publicação Nacional: 26/12/2018.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. M**icroemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial.** Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR , v. 26, n. 1-2, p. 45-66, 2007.

SIGMA-ALDRICH. **Informações do Tween 80**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/P1/P1754/P1754-BULK_____SIAL_____.pdf >. Acesso em: 19 de julho de 2019.

SHADRAVAN, A.; NARVAEZ, G.; ALEGRIA, A.; CARMAN, P.; PEREZ, C.; ERGER, R. **Engineering the mud-spacer-cement rheological hierarchy improves wellbore integrity.** SPE-173534-MS, Denver, Colorado, USA, 2015.

SHIROMA, P. H. **Estudo do Comportamento Reológico de Suspensões Aquosas de Bentonita e CMC: Influência da Concentração do NaCl.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2012.

TENORIO, J. A. S.; ARAÚJO, F. G. S.; PEREIRA, S. S. R.; FERREIRA, A. V.; ESPINOSA, D. C. R.; BARROS, A. **Decomposição da fase majoritária do cimento Portland – parte II: alita com adições de Fe e Al.** Revista Escola de Minas: Metalurgia e Materiais, v. 56, n. 2, p. 113 – 117, 2003.

WINSOR, P. A. **Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds.** Chemical Review, v. 68, n. 1, 1968.

ZANTEN, R. V.; LAWRENCE, B.; HENZLER, S. **Using surfactant nanotechnology to engineer displacement packages for cementing operations.** IADC/SPE 127885, New Orleans, Louisiana, USA, 2010.