

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

LUARA RIBEIRO VIANA

**USO DA CONCHA DE MARISCO NA FORMULAÇÃO DE FLUIDOS
DE PERFURAÇÃO DE PETRÓLEO**

JOÃO PESSOA – PB

2021

LUARA RIBEIRO VIANA

**USO DA CONCHA DE MARISCO NA FORMULAÇÃO DE FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO DE PETRÓLEO**

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

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

Coorientador: Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo
Garnica

JOÃO PESSOA – PB

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

V614u Viana, Luara Ribeiro.

 Use da concha de marisco na formulação de fluidos de perfuração de petróleo / Luara Ribeiro Viana. - João Pessoa, 2021.

 121 f. : il.

 Orientação: Fabíola Dias da Silva Curbelo.

 Coorientação: Alfredo Ismael Curbelo Garnica.

 Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

 1. Engenharia química. 2. Fluido de perfuração. 3. Microemulsão. 4. Conchas de mariscos. 5. Óleo de pequi. 6. Tensoativo. I. Curbelo, Fabíola Dias da Silva. II. Garnica, Alfredo Ismael Curbelo. III. Título.

UFPB/BC

CDU 66.017(043)

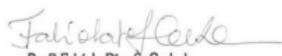
LUARA RIBEIRO VIANA

**USO DA CONCHA DE MARISCO NA FORMULAÇÃO DE FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO DE PETRÓLEO**

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.

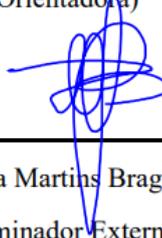
Aprovada em 27 de setembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA


Profª Fabíola Dias S. Curbelo
Mat. 2453534

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

(Orientadora)



Profª. Dra. Renata Martins Braga- EAJ/UFRN

Examinador Externo



Prof. Dr. Joan Manoel Rodriguez Diaz – PPGEQ/CT/UFPB

Examinador Interno

Ao meu Deus, por minha vida, por minha saúde, por ter me abençoado durante toda essa caminhada acadêmica.

Aos meus queridos pais, Antonia Idelsuite Viana e Antonio Ribeiro Neto, pelos conselhos que me ajudaram a seguir os caminhos certos, dando-me sempre amor paciência além de priorizar sempre minha educação.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, o autor de toda a minha trajetória, pelo seu infinito amor e misericórdia.

Especialmente aos meus queridos pais, Antonia Idelsuite Viana e Antonio Ribeiro Neto pelo amor, apoio, carinho, paciência e dedicação. Por todas as coisas abdicadas até hoje em prol do meu crescimento e aprimoramento, pela compreensão, pela confiança e pelo belo exemplo de vida.

Ao meu noivo André Henrique Brandão da Silva que me ajudou na conclusão desta jornada, me dando apoio e ficando ao meu lado em momentos difíceis.

Aos meus professores Prof^a, Dr^a, Fabíola Dias e Prof, Dr. Alfredo Garnica (*in memoriam*), a qual tenho grande admiração desde o princípio, suas orientações foram essenciais nesta etapa da minha vida. Obrigada pela paciência, por compartilhar seus conhecimentos e principalmente por acreditarem na minha capacidade.

A Universidade Federal da Paraíba– UFPB, aos professores (as) que estiveram presentes durante toda a minha caminhada na realização do mestrado em engenharia química, por terem contribuído de forma direta ou indiretamente na minha formação;

Aos professores Renata Martins e Joan Manoel Rodriguez por aceitarem comporem a banca avaliadora. Seus conhecimento e dicas foram de grande valia para o aperfeiçoamento do meu trabalho.

Aos meus amigos e colegas de laboratório que acompanharam minha jornada na realização do curso de Mestrado em Engenharia Química, em especial Giovanna Laís, Raphael Ribeiro, Rafael Peixoto, Wanessa Elaine (*in memoriam*) e Tarsila Tertuliano.

RESUMO

Os aditivos conferem propriedades especiais aos fluidos de perfuração. A escolha adequada com as propriedades corretas, interfere profundamente no sucesso da perfuração e nos custos totais do poço. As conchas de mariscos são resíduos provenientes do consumo de moluscos. Essas conchas são ricas em carbonato de cálcio (CaCO_3), aditivo amplamente utilizado nos fluidos como agente obturante. O objetivo deste trabalho é utilizar o pó das conchas de mariscos (PCM) como aditivo em fluidos de perfuração microemulsionados. Um estudo preliminar foi desenvolvido para se obter a melhor faixa granulométrica do uso do PCM e a melhor concentração de goma xantana. Foi realizado a determinação de dois sistemas microemulsionados, a fim de observar o comportamento do PCM em sistemas distintos, o primeiro sistema consiste em uma mistura ternária composta por óleo de pinho, tensoativo alkonat L 100 W e glicerina/água e o segundo sistema é formado por óleo de pequi, tensoativo alkosynt 9160 e glicerina/água. Logo após a preparação das microemulsões, dois pontos foram escolhidos em cada diagrama, um ponto óleo em água (O/A) e outro água em óleo (A/O). Em seguida oito fluidos foram preparados utilizando como base as microemulsões e como agente obturante o pó das conchas de mariscos, foram preparados fluidos com o carbonato de cálcio para fins de comparação. As propriedades dos fluidos foram avaliadas através de ensaios reológicos, de envelhecimento, volume de filtrado, reologia em alta pressão e alta temperatura (HPHT), degradação térmica, permeabilidade, pH e densidade. A melhor concentração de goma xantana foi 0,5% e a faixa granulométrica do PCM utilizada foi a 74 μm . Os fluidos O/A obtiveram o melhor desempenho, comparado aos A/O. Para o fluido preparado com a ME1 O/A, aditivado com pó das conchas de mariscos, a massa específica foi de 1,09 g/cm^3 e uma viscosidade aparente de 67,75 cP, não muito distante dos dados apresentados pelo fluido adicionado com carbonato de cálcio. O fluido preparado com a ME2 O/A e aditivado com pó das conchas de mariscos, apresentou massa específica de 1,13 g/cm^3 e uma viscosidade aparente de 68,5 cP, comparando com o fluido formulado com o carbonato de cálcio, não apresenta grandes discrepâncias. Os fluidos formulados com o PCM e o CaCO_3 apresentaram comportamento bastante similares, fazendo com que o uso do PCM seja uma alternativa viável para atuar como agente obturante de fluidos de perfuração base microemulsionada. Gerando aproveitamento de um resíduo sólido, agregando valor a este resíduo e criando novas fontes de renda para os moradores das comunidades que trabalham com mariscos.

Palavras-chave: fluido de perfuração; microemulsão; conchas de mariscos; óleo de pequi; tensoativo.

ABSTRACT

Additives impart special properties to drilling fluids. Choosing the right choice with the right properties has a profound impact on drilling success and overall well costs. Shellfish shells are waste products from shellfish consumption. These shells are rich in calcium carbonate (CaCO_3), an additive widely used in fluids as a filling agent. The objective of this work is to use shellfish shell powder (PCM) as an additive in microemulsified drilling fluids. A preliminary study was developed to obtain the best particle size range for the use of PCM and the best concentration of xanthan gum. The determination of two microemulsified systems was carried out in order to observe the behavior of PCM in different systems, the first system consists of a ternary mixture composed of pine oil, alkonat L 100 W surfactant and glycerin/water and the second system is formed by pequi oil, alkosynt 9160 surfactant and glycerin/water. Right after the preparation of the microemulsions (ME), two points were chosen in each diagram, an oil-in-water (O/A) and a water-in-oil (A/O) point. Then, eight fluids were prepared using microemulsions as a base and shell powder as a filling agent. Calcium carbonate fluids were prepared for comparison purposes. The properties of the fluids were evaluated through rheological, aging, filtrate volume, high pressure and high temperature (HPHT) rheology, thermal degradation, permeability, pH and density tests. The best concentration of xanthan gum was 0.5% and the particle size range of PCM used was 74 μm . O/A fluids performed better compared to A/O. For the fluid prepared with ME1 O/W, added with powder from shellfish shells, the specific mass was 1.09 g/cm^3 and an apparent viscosity of 67.75 cP, not far from the data presented by the fluid added with calcium carbonate. The fluid prepared with ME2 O/W and added with powder from shellfish shells had a specific mass of 1.13 g/cm^3 and an apparent viscosity of 68.5 cP, compared to the fluid formulated with calcium carbonate, not has large discrepancies. The fluids formulated with PCM and CaCO_3 showed very similar behavior, making the use of PCM a viable alternative to act as a filling agent for microemulsified base drilling fluids. Generating use of solid waste, adding value to this waste and creating new sources of income for residents of communities that work with seafood.

Keywords: drilling fluid; microemulsion; shellfish shells; pequi oil; surfactant.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Funções dos aditivos nos fluidos de perfuração.....	26
Tabela 3.2 - Equações dos modelos de fluidos newtonianos e não-newtonianos	31
Tabela 3.3 - Comparação entre emulsões e microemulsões.....	37
Tabela 3.4 - Propriedades físico-químicas do glicerol.....	40
Tabela 3.5 - ANOVA.....	46
Tabela 4.1 - Aditivos utilizados.....	49
Tabela 4.2 - Características físico-químicas dos tensoativos utilizados	49
Tabela 4.3 - Equipamentos utilizados no trabalho.....	50
Tabela 4.4 - Fatores e níveis do planejamento fatorial	53
Tabela 4.5 - Matriz do planejamento fatorial (fatorial 2^2 + pontos centrais)	54
Tabela 4.6 - Set point de pressão e temperatura para medidas da reologia HPHT.....	59
Tabela 5.1 - Composição química do PCM e CaCO_3	62
Tabela 5.2 - Resultado do planejamento experimental.....	64
Tabela 5.3 - ANOVA – Viscosidade aparente (VA)	65
Tabela 5.4 - ANOVA – Viscosidade plástica (VP)	66
Tabela 5.5 - ANOVA – Limite de escoamento (LE).....	66
Tabela 5.6 - ANOVA – Volume de filtrado (VF)	66
Tabela 5.7 - Composição das microemulsões	77
Tabela 5.8 - Parâmetros do modelo de Bingham para as microemulsões estudadas.....	80
Tabela 5.9 - Parâmetros reológicos das microemulsões	81
Tabela 5.10 - Temperatura de turbidez das microemulsões.....	82
Tabela 5.11 - Formulação dos fluidos de perfuração.....	88
Tabela 5.12 - Parâmetros reológicos do modelo de Bingham.....	92
Tabela 5.13 - Parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração.....	93
Tabela 5.14 - Parâmetros reológicos do modelo de Bingham.....	95
Tabela 5.15 - Parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração.....	95
Tabela 5.16 - Volumes de filtrado dos fluidos.	105
Tabela 5.17 - Dados da espessura da torta de filtração	106
Tabela 5.18 - Aspecto das tortas de filtração	107
Tabela 5.19 - Permeabilidade das tortas	108
Tabela 5.20 - Densidade dos fluidos.....	109

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Estrutura de uma sonda de perfuração rotativa	22
Figura 3.2 - Estrutura da goma xantana	27
Figura 3.3 - Representação do escoamento unidirecional.....	28
Figura 3.4 - Classificação dos fluidos.....	29
Figura 3.5 - Processo de formação da torta.....	33
Figura 3.6 - Representa a molécula de tensoativo	34
Figura 3.7 - Classificação dos tensoativos	35
Figura 3.8 - Representação estrutural de micelas	38
Figura 3.9 - Classificação Winsor.....	38
Figura 3.10 - Modelo de um diagrama de fases de uma mistura ternária	39
Figura 3.11 - Estrutura química glicerol	40
Figura 3.12 - Fruto pequi.....	41
Figura 3.13 - Cochas dos mariscos	42
Figura 3.14 - Representação geral de um sistema	44
Figura 4.1 - Fluxograma geral da metodologia	48
Figura 4.2 - Coleta das conchas	51
Figura 4.3 - Moinho de bolas	51
Figura 4.4 - Agitador Hamilton Beach.....	56
Figura 4.5 - Balança de lama	57
Figura 4.6 - Viscosímetro FANN, modelo 35A	57
Figura 4.7 - Estufa roller oven.....	59
Figura 4.8 - Filtro API.....	60
Figura 4.9 - Representação esquemática da medição da espessura do reboco.....	60
Figura 5.1 - Difratogramas do (a) PCM e (b) CaCO ₃	63
Figura 5.2 - Valores observados versus valores preditivos- viscosidade aparente.....	67
Figura 5.3 - Valores observados versus valores preditivos- viscosidade plástica	68
Figura 5.4 - Valores observados versus valores preditivos- limite de escoamento	68
Figura 5.5 - Valores observados versus valores preditivos- volume de filtrado	68
Figura 5.6 - Diagrama de Pareto- viscosidade aparente.....	69
Figura 5.7 - Diagrama de Pareto- viscosidade plástica.....	69
Figura 5.8 - Diagrama de Pareto- limite de escoamento.....	70
Figura 5.9 - Diagrama de Pareto- volume de filtrado	70
Figura 5.10 - Viscosidade aparente- superfície de resposta (a) e de contorno (b)	71
Figura 5.11 - Viscosidade plástica- superfície de resposta (a) e de contorno (b).....	72
Figura 5.12 - Limite de escoamento- superfície de resposta (a) e de contorno (b)	73
Figura 5.13 - Volume de filtrado- superfície de resposta (a) e de contorno (b)	74
Figura 5.14 - Pontos escolhidos para os Sistemas 1 e 2.....	76
Figura 5.15 - Viscosidade do alkonat L100W e óleo de pinho	78
Figura 5.16 - Viscosidade do alkosynt 9160 e óleo de pequi.....	79
Figura 5.17 - Curvas de fluxo das quatro microemulsões.....	80
Figura 5.18 - Curvas TG e DTG dos óleos vegetais, tensoativos e glicerina.....	83
Figura 5.19 - TG e DTG das microemulsões	84
Figura 5.20 - Curvas TG e DTG dos fluidos FP1 e FP2	86
Figura 5.21 - Curvas TG e DTG dos fluidos FP3 e FP4	87

Figura 5.22 - Fluidos de perfuração formulados	89
Figura 5.23 - Fluidos A/O com consistência pastosa.....	90
Figura 5.24 - Curvas de fluxo para o fluido 1 e o fluido 2 antes e após o envelhecimento	91
Figura 5.25 - Curvas de consistência comparação fluido 3 e fluido 4 antes e após o envelhecimento	94
Figura 5.26 - Curvas de consistência HPHT dos fluidos (a) FP1 e (b) FP2.....	96
Figura 5.27 - Curvas de consistência HPHT dos fluidos (a) FP3 e (b) FP4.....	97
Figura 5.28 - Parâmetros reológicos do fluido FP1 (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) limite de escoamento	98
Figura 5.29 - Parâmetros reológicos do fluido FP2 (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) limite de escoamento	99
Figura 5.30 - Parâmetros reológicos do fluido FP3 (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) limite de escoamento	101
Figura 5.31 - Parâmetros reológicos do fluido FP4 (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) limite de escoamento	103
Figura 5.32 - (a) Filtro Prensa API pressurizado, (b) Volume de filtrado	104
Figura 5.33 - Formação da torta interna e externa.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

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

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

G_0 – Força gel inicial;

G_F – Força gel final;

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

LE – Limite de Escoamento;

VA – Viscosidade Aparente;

VP – Viscosidade Plástica;

WI – Winsor I;

WII – Winsor II;

WIII – Winsor III;

WIV – Winsor IV;

ME – Microemulsão;

PCM – Pó das conchas de marisco;

FG – Faixa granulométrica;

GX – Goma xantana;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 ESTADO DA ARTE	19
3.1.1 Fluidos de perfuração microemulsionados	19
3.1.2 Uso das conchas de mariscos	20
3.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	21
3.2.1 Funções dos fluidos de perfuração	22
3.2.2 Classificação dos fluidos de perfuração	23
3.2.3 Aditivos de fluidos de perfuração	26
3.2.4 Reologia dos fluidos de perfuração	28
3.2.5 Classificação reológica	29
3.2.6 Propriedades dos fluidos de perfuração	32
3.3 TENSOATIVOS	34
3.3.1 Classificações dos tensoativos	34
3.4 MICROEMULSÕES	36
3.4.1 Classificação de Winsor	38
3.4.2 Diagrama de fases ternário.....	39
3.5 GLICEROL.....	39
3.6 ÓLEO VEGETAL.....	40
3.6.1 Óleo de pinho	40
3.6.2 Óleo de pequi	41
3.7 CONCHAS DOS MARISCOS ANOMALOCARDIA BRASILIANA	42
3.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 REAGENTES UTILIZADOS	49
4.1.1 Aditivos utilizados.....	49
4.1.2 Tensoativos utilizados	49
4.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	50
4.3 ETAPA 1: CONCHAS DE MARISCOS	50
4.3.1 Obtenção das conchas de mariscos	50
4.3.2 Obtenção do pó das conchas dos mariscos (PCM)	51
4.3.3 Caracterização do PCM	52
4.3.4 Preparação das soluções com PCM.....	52
4.3.5 Planejamento fatorial 2 ²	53
4.4 ETAPA 2: DETERMINAÇÃO DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS	54
4.4.1 Componentes das microemulsões	54
4.4.2 Caracterização das microemulsões.....	55
4.5 ETAPA 3: PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS	55
4.5.1 Fluidos de perfuração O/A.....	56
4.5.2 Fluidos de perfuração A/O.....	56
4.5.3 Massa específica.....	56
4.5.4 Reologia	57
4.5.5 Envelhecimento.....	58
4.5.6 Reologia HPHT	59
4.5.7 Ensaio de filtração	59

4.5.8 pH.....	61
4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PCM	62
5.1.1 Fluorescência de Raios X- FRX.....	62
5.1.2 Difração de raio X- DRX.....	62
5.2 Soluções com pó das conchas de marisco (PCM).....	64
5.2.1 Análise estatística	65
5.3 Determinação dos sistemas microemulsionados.....	75
5.3.1 Composição das microemulsões	76
5.3.2 Caracterização das microemulsões.....	77
5.4 Termogravimetria.....	82
5.4.1 Componentes puros	82
5.4.2 Microemulsão.....	84
5.4.3 Fluidos de Perfuração	85
5.5 Fluidos de perfuração	88
5.5.1 Formulação dos fluidos de perfuração para caracterização	88
5.5.2 Caracterização dos fluidos de perfuração	90
6 CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS.....	112

1 INTRODUÇÃO

O sucesso da perfuração de um poço de petróleo depende de vários fatores, entre eles pode-se citar como uma das mais importantes a escolha do fluido de perfuração (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011; FINK, 2015; CAENN, DARLEY e GRAY, 2017; DAI e ZHAO, 2018). Para que o fluido obtenha destaque em relação a outros, ele necessita demonstrar uma viabilidade adequada para aquela operação, tanto no quesito custo, como nas suas propriedades. A escolha adequada do fluido, com as propriedades corretas para perfuração, interfere profundamente nos custos totais do poço. A seleção adequada também irá interferir na vida útil do poço e na formação explorada (BOURGOYNE et al., 1991; ASME, 2005; HOSSAIN e ISLAM, 2018; ALI et al., 2020). Os fluidos de perfuração são classificados de acordo com sua base.

Em geral, os fluidos de perfuração utilizados em poços de petróleo podem ser classificados em três categorias principais: fluidos de perfuração à base de água, à base de óleo e à base de gás. O uso de cada fluido depende da necessidade de cada operação de perfuração. (BOURGOYNE et al., 1991; APALEKE et al., 2012; FINK, 2015; DAI e ZHAO, 2018).

A indústria de fluidos sofreu grandes mudanças devido às normas ambientais que visavam minimizar os danos ambientais causados pelo descarte de fluidos. O alto custo das ações judiciais e multas por poluição ambiental, originaram a busca por aditivos ecológicos na formulação dos fluidos. Diante dessas exigências, uma classe de fluidos de perfuração foi desenvolvida, os chamados fluidos de base sintética (CLARK, 1994; HOSSAIN e ISLAM, 2018; AKPAN et al., 2019; ALI et al., 2020)

Os fluidos de base sintética combinam as qualidades operacionais dos fluidos base óleo, com as qualidades de redução de toxicidade e impactos ambientais dos fluidos base água (FINK, 2012; FINK, 2015; DARDIR et al., 2014; DIAS, SOUZA e LUCAS, 2015).

Os sistemas microemulsionados se revelam como uma boa alternativa para bases de fluidos de perfuração sintéticos, por serem formulados a partir de uma mistura não tóxica e biodegradável composta de uma fase aquosa, uma fase oleosa e tensoativo. Dessa forma, atendem aos requisitos de fluidos sintéticos, apresentando tanto características dos fluidos base água quanto características dos fluidos base óleo (HAYES et al., 1977; AGARWAL et al., 2013; NUMKAM e AKBARI, 2019).

Diversas áreas da indústria utilizam os sistemas microemulsionados. Estes são sistemas termodinamicamente estáveis, transparentes, espontâneos, de fácil preparo e por

facilitarem a solubilização de diversos compostos (SCHULMAN et al., 1959; EASTOE; ROBINSON; STEYTLER, 1990; VICENTINI et al., 2010; AUM et al., 2021).

Cada perfuração tem seus critérios, ou seja, os fluidos são formulados conforme a necessidade de cada campo de trabalho. Porém, existem algumas funções básicas que eles geralmente atendem. Entre essas funções, pode-se citar o resfriamento e lubrificação da broca, o transporte dos cascalhos gerados pela broca até a superfície, exercer pressão fluido-estática sobre as formações, de modo a evitar influxo de fluidos nativos do reservatório para o interior do poço, conhecido como kick e evitar a perda de circulação, que é caracterizada quando ocorre perda apreciável ou total do fluido de perfuração para a formação rochosa explorada (BOURGOYNE et al., 1991; MOREIRA, 2014; ODABASI, 2015; AHMAD et al., 2018; HOSSAIN e ISLAM, 2018).

Quando o fluido de perfuração, contendo um agente obturante, entra em contato com a formação rochosa ocorre um processo de filtração (Magioni et al., 2014), onde uma camada fina e de baixa permeabilidade é formada, chamada de reboco. O componente geralmente utilizado na indústria do petróleo como agente obturante, na formação e selagem da torta de filtração, é o carbonato de cálcio (CaCO_3).

O CaCO_3 , também, é utilizado como material de ponderação para controlar a pressão do fundo do poço (TALUKDAR; GOGOI, 2015; SALI, 2015; MORENOV et al., 2018; VARGAS et al., 2019;), e vem ganhando cada vez mais destaque como aditivo, chegando a aumentar o seu consumo em 16% em um ano (Seedat, 2017).

Mesmo usando o CaCO_3 como controlador de perda de filtrado (Odabasi, 2015; Toka e Toka, 2015; Ezeakacha, Salehi e Hayatdavoudi, 2017; e Ettehadi e Altun, 2017), algumas pesquisas adicionam alguns componentes para melhorar a eficiência da filtração, como a goma xantana (AGWU; AKPABIO; AKPABIO, 2020). Porém, o uso da goma xantana em fluidos de perfuração de base microemulsionada requer um certo cuidado, pois ela também age como um viscosificante, e algumas microemulsões apresentam elevada viscosidade.

A extração do carbonato de cálcio na natureza causa diversos problemas ambientais, como o desmatamento, visto que a vegetação é retirada de acordo com o andamento da exploração, assoreamento nos leitos dos rios, lançamento de resíduos nas encostas, entre outros (OLIVEIRA et al., 2018b). Com isso, alguns segmentos industriais têm se esforçado para formular produtos ambientalmente amigáveis, uma vez que o uso de aditivos com importante significado ecológico é bem visto.

Na natureza, o carbonato de cálcio pode ser encontrado nas conchas do mar. As conchas de mariscos apresentam, em sua composição, cerca de 95% de carbonato de cálcio

(CaCO₃) (YOON et al, 2002; AGWU; AKPABIO; AKPABIO, 2020). Essas conchas são resíduos provenientes do consumo de moluscos e o cultivo desses organismos é a maricultura. Esses resíduos são um problema ambiental para as regiões produtoras, pois o depósito inadequado deles pode acarretar diversos problemas como o assoreamento de bacias, já que muitas vezes as conchas são descartadas no mar. Quando as conchas são descartadas em terrenos baldios, ocorre a infestação de roedores e insetos, facilitando a disseminação de doenças (MATOS et al., 2017).

Alguns estudos foram desenvolvidos utilizando as conchas de ostras como aditivo em fluidos de perfuração base água e base óleo, devido a sua ampla disponibilidade, como a adição de conchas de ostras para controle da perda de filtrado (Phansalkar e Popham, 1959; Akeju et al., 2014), porém não apresentaram grandes efeitos nas viscosidades dos fluidos.

Apesar de alguns trabalhos terem sido feitos utilizando conchas do mar em fluidos base água e base óleo, nenhum deles foi realizado utilizando as conchas de mariscos como aditivos em fluidos de perfuração de base microemulsionada. Além disso, nenhum comparou o desempenho dessas conchas em substituição ao carbonato de cálcio, avaliando o desempenho desses dois aditivos no mesmo sistema.

Com isto, este trabalho teve como objetivo estudar o uso do pó das conchas de mariscos como um novo aditivo na formulação de fluidos de perfuração de base microemulsionada, buscando desenvolver fluidos que propiciem propriedades adequadas para uso, com relação aos parâmetros reológicos, baixo custo e função ambiental positiva.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a influência do pó da concha de marisco (PCM) na formulação de fluidos de perfuração de base microemulsionada. Para isso, foram utilizados sistemas microemulsionados para formulação de fluidos de perfuração, compostos por uma fase aquosa, uma fase oleosa e um tensoativo não iônico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a faixa granulométrica mais adequada para a utilização do pó da concha de marisco (PCM) e definir a melhor concentração de goma xantana, a partir da análise de uma solução base, composta apenas de goma xantana, água e PCM;
- Construir diagramas ternários para delimitação da região de microemulsão, utilizando uma solução aquosa composta de glicerina e água, na proporção mássica de 1:1, como fase aquosa; óleo vegetal de pequi ou pinho, como fase oleosa; e os tensoativos Alkonat L100W ou Alkonsynt 9160;
- Selecionar dois pontos da região de microemulsão, em cada diagrama, um na região A/O e outro na região O/A, para usar como base na formulação dos fluidos de perfuração;
- Formular os fluidos de perfuração, a partir das regiões de microemulsão selecionadas, utilizando o PCM como agente obturante;
- Submeter os fluidos de perfuração microemulsionados formulados a testes reológicos, de perda de filtrado, de envelhecimento, de alta pressão e alta temperatura (high pressure high temperature - HPHT), pH e permeabilidade.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ESTADO DA ARTE

3.1.1 Fluidos de perfuração microemulsionados

Para formular um fluido de perfuração alguns parâmetros necessitam obter um bom desempenho, entre ele pode-se citar propriedades reológicas, volume de filtrado, permeabilidade e espessura do reboco. A seguir, estão apresentados alguns trabalhos relacionados com estes parâmetros, em que, o principal objetivo é utilizar as microemulsões nos fluidos e obter parâmetros aceitáveis.

Hayes, Haws e Gogarty (1975), em sua patente US1012329A, estudaram as propriedades de um fluido formulado com microemulsão. A formulação desse fluido foi composta pela mistura de água, hidrocarboneto, bentonita, lauril sulfato de sódio e, opcionalmente, um tensoativo e/ou um eletrólito. Foi constatado que esses fluidos apresentaram baixa perda de filtrado, uma boa estabilidade na presença de argilas, baixa resistividade elétrica, boa lubrificação da coluna de perfuração, aumento das taxas de perfuração e vida útil da broca.

Davies, Meeten e Way (1997), em sua patente US5652200A, estudaram o uso de uma microemulsão como aditivo para uso em fluidos de perfuração base água, que mostraram uma redução na probabilidade da prisão diferencial do tubo de perfuração, ferramentas de exploração ou tubos em espiral ao perfurar poços de petróleo, de gás ou similares. A microemulsão causou uma redução nas partículas do reboco, bloqueando os poros e reduzindo a perda de filtrado. O tensoativo utilizado foi adsorvido na superfície de argila e dos minerais, com rebocos menos permeáveis, inibindo a perda de fluido e o crescimento do reboco.

Gonçalves (2018) desenvolveu fluidos de perfuração utilizando microemulsões óleo em água, composta por água industrial e glicerina na fase aquosa, tensoativo não iônico Alkonat 70 e parafina ou olefina como fase orgânica. Obteve resultados em que os fluidos microemulsionados apresentaram-se como uma alternativa para fluidos de perfuração, tendo em vista que, suas propriedades reológicas foram consideradas satisfatórias, mesmo após o envelhecimento, além de apresentarem baixos volumes de filtrado.

Sousa (2018) desenvolveu um fluido de base microemulsionada óleo em água (O/A) composta por uma solução aquosa de glicerina e água, óleo de pinho e tween 80. O fluido foi avaliado através de ensaios reológicos, de envelhecimento, de filtrado, coeficiente de lubricidade, reologia de alta pressão e alta temperatura (high pression high temperature -

HPHT), degradação térmica, toxicidade, densidade e pH. Também foi estudada a influência do NaCl nas propriedades do fluido. O fluido microemulsionado O/A apresentou baixo volume de filtrado, boa estabilidade em altas pressões e temperaturas, baixo custo, alta viscosidade e boa lubrificidade.

Dong (2019) usou uma microemulsão em um fluido de perfuração, com o intuito de melhorar o desempenho do mesmo diante dos problemas de invasão de fluidos na formação geológica, que acarreta a diminuição da permeabilidade e induz a redução da produção de gás. A microemulsão apresentou desempenho eficaz na prevenção do bloqueio de água e diminuiu a tensão superficial. Com isso, verificou-se a contribuição deste para a recuperação da permeabilidade e para o aumento na produção do gás.

3.1.2 Uso das conchas de mariscos

Na literatura, não há relatos das conchas de mariscos serem usadas como aditivos em fluidos de perfuração de base microemulsionada. Porém, existem alguns estudos que já evidenciavam que sua composição é rica em carbonato de cálcio e que utilizaram conchas de ostras em fluidos de perfuração base água e base óleo. As conchas marinhas também foram utilizadas em outras áreas de estudo como os compósitos e cerâmicas.

Muccillo et al. (2005), em sua patente MU 8500364-6 U2, inventou uma rota de produção para obtenção de carbonato de cálcio, a partir de conchas de ostras e mariscos. Essas conchas eram resíduos provenientes da indústria da maricultura e a rota desenvolvida é simples e econômica. A rota desenvolvida pelos inventores se baseou na lavagem das conchas, para eliminação das impurezas; na secagem, que propicia também a esterilização das conchas; na moagem e peneiramento, de forma a obterem classificações granulométricas diferentes que pudessem ser selecionadas de acordo com o uso. Desta forma, o resíduo passou a ser matéria-prima para utilização em vários ramos de atividades, como alimentícia, para seres humanos e de outros animais; agrícola e química.

Jung et al. (2011), em sua patente PI0903086-7 A2, usaram as cascas de moluscos como matéria-prima principal na confecção de um material compósito, com aspecto ornamental, tipo mármore.

Fulgêncio (2015) estudou a possibilidade do uso das conchas de mariscos em massa de porcelanato. A massa para porcelanato, a calcita e o pó das conchas foram caracterizados usando as técnicas de fluorescência de raio-X, difração de raios-X, análise térmica diferencial, análise térmica gravimétrica e análise granulométrica. Os corpos de prova foram

confeccionados e os testes foram realizados segundo as normas ABNT, para revestimentos cerâmicos do grupo B1a. Os resultados obtidos mostraram uma incorporação de pó das conchas, em até 7% em peso, mantendo as propriedades nos padrões exigidos pela norma regulamentadora de materiais cerâmicos e concluíram que a incorporação das conchas de mariscos pode gerar vantagens econômicas e sociais.

Posteriormente, Fulgêncio et al. (2018) publicaram a patente BR 102016024465-0 A2, mostrando a invenção de um processo de obtenção de cobaltitas de cálcio usando conchas de moluscos bivalves como fonte de íons de cálcio que pode ser utilizada em sistemas de conversão de energia química/térmica em elétrica.

Agwu, Akpabio e Akpabio (2020) estudaram o uso do pó das conchas do mar como aditivo em fluido de perfuração base óleo. Do ensaio de filtração foi concluído que, a adição de pequenas quantidades de pó de concha reduz significativamente a perda de fluido de perfuração.

3.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Com a finalidade de encontrar água, a perfuração de poços é realizada desde tempos remotos. No século XIX, houve um aumento da demanda mundial por derivados de petróleo, como consequência do processo de industrialização. Com o desenvolvimento tecnológico, os poços passaram a ser abertos por equipamentos rotativos, em profundidades extremamente elevadas e utilizando fluidos cada vez mais complexos (BALTAR; LUZ, 2003). O engenheiro francês Flauville, em 1833, efetuava perfurações de poços de água, quando notou que a água, ao jorrar, poderia transportar para fora do poço os detritos resultantes na perfuração de poços (DARLEY e GRAY, 1988).

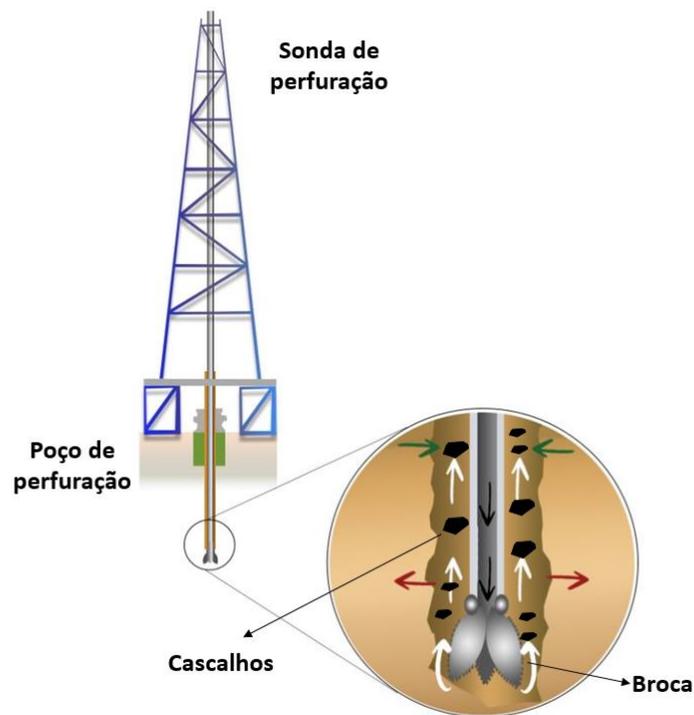
A definição de fluido de perfuração é vista de diversas maneiras por diferentes autores. Para Asme (2005), a denominação pode ser usada para qualquer fluido aplicado na operação de perfuração de um poço de petróleo, onde esse fluido é circulado ou bombeado da superfície, pela coluna de perfuração através da broca, e regressa a superfície via espaço anular compreendido entre as paredes do poço e a coluna.

Para o sucesso de uma operação de perfuração, a eficiência do fluido é de suma importância. A prospecção de petróleo é efetuada por uma sonda de perfuração (

Figura 3.1). A perfuração consiste na escavação das rochas por uma broca existente na extremidade da coluna de perfuração, na qual é aplicada uma força descendente. No decorrer da perfuração de um poço de petróleo, a broca ejeta por pequenos orifícios o fluido de perfuração. Com o avanço da trituração das formações geológicas, a broca gera cascalhos que são transportados até a superfície pelo fluido de perfuração. O transporte é realizado pelo espaço

anular formado entre a coluna de perfuração e as paredes do poço. Esses cascalhos são trazidos para a superfície, onde haverá a separação dos mesmos, em seguida, com a ajuda de bombas, o fluido retorna para a operação de perfuração (BOURGOYNE et al., 1991; SCHAFFEL, 2002; GUO e LIU, 2011; VRYZAS; KELESSIDIS, 2017; HOSSAIN e ISLAM, 2018).

Figura 3.1 - Estrutura de uma sonda de perfuração rotativa



3.2.1 Funções dos fluidos de perfuração

O primeiro objetivo do fluido de perfuração era remover os cascalhos resultantes da perfuração, porém, com o tempo, novas funções foram atribuídas aos fluidos. Na perfuração rotativa, as principais funções desempenhadas pelo fluido de perfuração são (DARLEY e GRAY, 1988; BOURGOYNE et al., 1991):

- Auxiliar no carreamento do material cortado pela broca e transportá-lo para superfície por meio do espaço anular do poço;
- Auxiliar no resfriamento e na limpeza da broca;
- Diminuir a fricção entre a coluna de perfuração e as paredes do poço;
- Auxiliar na manutenção da estabilidade da seção do poço não revestida;
- Auxiliar no controle da pressão para evitar a entrada de fluxos de óleo, gás ou água oriunda das rochas perfuradas;

- Promover a formação da torta (reboco) de baixa permeabilidade que sele os poros e outras aberturas da formação;
- Auxiliar na coleta e interpretação de informações disponíveis a partir de amostras geológicas do material retiradas do poço;
- Proporcionar o efeito de flutuação. A tubulação de um poço imerso no fluido tem seu peso reduzido devido ao empuxo reduzindo a tensão no mecanismo de perfuração.

Atualmente, os fluidos que são utilizados na perfuração, completação e operações especiais nos poços de petróleo são misturas de diferentes produtos cautelosamente selecionados para atender às condições específicas de cada poço (BALTAR; LUZ, 2003). Eles devem ser preparados de forma a garantir uma perfuração rápida e segura. Dessa forma, é desejável que o fluido apresente as seguintes características (DARLEY e GRAY, 1988; THOMAS, 2004; ASME, 2005):

- Ser estável quimicamente (não alterar sua composição química com o tempo);
- Conceder uma estabilização do poço, mecânica e quimicamente;
- Facilitar a separação dos cascalhos na superfície;
- Garantir a suspensão dos sólidos quando a operação estiver em repouso;
- Ser inerte a danos às rochas produtoras;
- Deve ser bombeável;
- Tolerar qualquer tratamento, físico ou químico;
- Deve servir como meio para facilitar as interpretações geológicas do material retirado do poço;
- Não causar nenhum dano corrosivo e abrasivo à coluna de perfuração e demais equipamentos do sistema de circulação;
- Apresentar custos compatíveis com a operação.

3.2.2 Classificação dos fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração podem ser classificados em fluidos base água, base óleo e base ar e gás (pneumáticos). Para cada fase da perfuração do mesmo poço, fluidos de diferentes bases podem ser utilizados (DARLEY e GRAY, 1988; ASME, 2005).

3.2.2.1 Fluidos base água

Os fluidos base água (FBA) são amplamente utilizados na perfuração de poços. Eles possuem características que tornam o seu uso mais atrativo, entre elas pode-se citar a sua fácil preparação, baixo custo e podem ser formulados para superar a maioria dos problemas de perfuração (AMOCO, 1994). Os FBA foram os primeiros fluidos a serem utilizados no processo de perfuração. O seu desenvolvimento ocorreu com o início da tecnologia de perfuração de poços de petróleo (DARLEY e GRAY, 1988).

Segundo Amorim (2003), os fluidos base água geralmente têm concentrações volumétricas superiores a 90,0%, e aditivos especiais como argila, barita, lignosulfonato, lignito, soda cáustica, entre outros, introduzidos conforme as necessidades e com as condições das formações geológicas onde está ocorrendo a perfuração do poço.

A água utilizada na fase aquosa pode ser doce, salgada ou dura, com a função de prover o meio de dispersão para os materiais coloidais, como argilas e polímeros, que controlam algumas propriedades. É considerada doce a água que apresenta uma salinidade inferior a 1000 ppm de cloreto de sódio (NaCl). A água doce não afeta o desempenho dos aditivos utilizados na formulação do fluido, com isso ela não necessita de um pré-tratamento químico (THOMAS, 2004; ASME, 2005).

A concentração de sais da água dura, com os sais de cálcio e de magnésio, é suficiente para causar uma alteração nos aditivos químicos do fluido. A água salgada pode ser natural, proveniente da água do mar, ou pode ser salgada com a adição de sais NaCl, KCl ou CaCl₂. É considerada salgada a água que possui uma salinidade superior a 1000 ppm de NaCl (THOMAS, 2004; ASME, 2005).

3.2.2.2 Fluidos base óleo ou não aquosos

Os fluidos designados base óleo são aqueles que possuem a fase dispersante constituída por uma fase óleo, geralmente composta por hidrocarbonetos líquidos (DARLEY e GRAY, 1988). As principais características dos fluidos de perfuração base óleo (FBO) são a sua baixa taxa de corrosão, um elevado grau de lubrificidade, inibição elevada às rochas ativas, ou seja, a interação química entre o fluido e a rocha é baixa, garantindo que as propriedades do fluido não serão alteradas quando entrar em contato com a rocha, propriedades controláveis acima de 350 °F, até 500 °F, pouca solubilidade em sais inorgânicos (ASME, 2005).

Os fluidos de perfuração base óleo foram utilizados inicialmente na perfuração de folhelhos problemáticos (AMOCO, 1994). Esses fluidos também são utilizados em poços HPHT (alta pressão e alta temperatura), poços direcionais ou delgados ou de longe afastamento, formações de folhelhos argilosos e plásticos, formações com baixa pressão de poros ou fraturas, entre outros (THOMAS, 2004).

Quando se compara os fluidos base água com os fluidos base óleo, algumas desvantagens do FBO se destacam como o alto risco ambiental, o maior custo inicial, as menores taxas de penetração e a dificuldade na detecção do gás no poço devido a sua solubilidade na fase contínua (THOMAS, 2004).

3.2.2.3 Fluidos pneumáticos

Os fluidos Pneumáticos, baseados em ar/gás, são menos empregados em comparação com os fluidos aquosos e não aquosos, devido a sua tecnologia pouco consolidada na indústria (NEGRAO; LAGE, 1997).

Por meio destas categorias de fluido, o ar ou o gás circulam do mesmo modo que o fluido líquido convencional através de pressão fornecida por compressores, instalados na superfície com os demais equipamentos (DARLEY e GRAY, 1988; SCHAFFEL, 2002).

Para situações com zonas com perdas de circulação severas e formações produtoras com pressão muito baixa ou com grande vulnerabilidade a danos, são recomendados fluidos de baixa densidade, como os fluidos pneumáticos. Também é indicado para formações muito duras como o basalto ou o diabásio e em regiões com difícil acesso à água. Eles executam eficientemente a sua função nas operações de perfuração, com exceção do transporte de cascalho e ao controle de pressões subterrâneas (SCHAFFEL, 2002; THOMAS, 2004).

3.2.2.4 Fluidos sintéticos

Os fluidos à base sintética surgiram na década de 90. O objetivo da sua criação era causar menos impactos ambientais, os fluidos sintéticos são ecologicamente corretos e têm menor toxicidade (CLARK, 1994; DARDIR et al., 2014; AKPAN et al., 2019). Os fluidos sintéticos, na equivalência técnica são semelhantes aos fluidos base óleo e são superiores a todos os sistemas base água (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

A maior vantagem desse fluido é o seu potencial menos agressivo a natureza, sendo usado como substituto dos fluidos base óleo, que são proibidos em várias partes do mundo

(SCHAFFEL, 2002). Sua desvantagem é o custo, segundo Caenn, Darley e Gray (2011), dois fatores influenciam para o seu custo direto: os custos por barril e as perdas do fluido de perfuração por filtração.

3.2.3 Aditivos de fluidos de perfuração

Os aditivos são substâncias químicas que, quando misturados ao fluido, oferecem propriedades especiais e necessárias durante as atividades de perfuração. Esses aditivos podem desempenhar uma série de funções no fluido de perfuração (SERRA; SANTOS NETO, 2002). Os aditivos são classificados nos seguintes grandes grupos, são eles: viscosificantes, agentes densificantes, redutores de viscosidade (defloculantes), redutores de filtrado, emulsificantes e aditivos especiais. (LUMMUS E AZAR, 1986). A Tabela 3.1 descreve algumas funções desempenhadas pelos aditivos nos fluidos de perfuração.

Tabela 3.1 - Funções dos aditivos nos fluidos de perfuração

Função	Ação	Fonte
Viscosificantes	Promove o aumento da viscosidade para melhorar o desempenho do fluido, em relação a suspensão de sólidos e limpeza do poço.	(SERRA; SANTOS NETO, 2002).
Inibidores de inchamento	Prevenir ou minimizar o processo de hidratação das argilas.	(NASCIMENTO et al., 2009)
Obturante	Proporciona \ selagem das paredes do poço, evitando perda de circulação durante a perfuração.	
Adensantes	Promovem a adição de peso ao fluido, controlando as pressões de formação.	(SERRA; SANTOS NETO, 2002).
Controlador de Filtrado	Melhora as propriedades de filtração.	

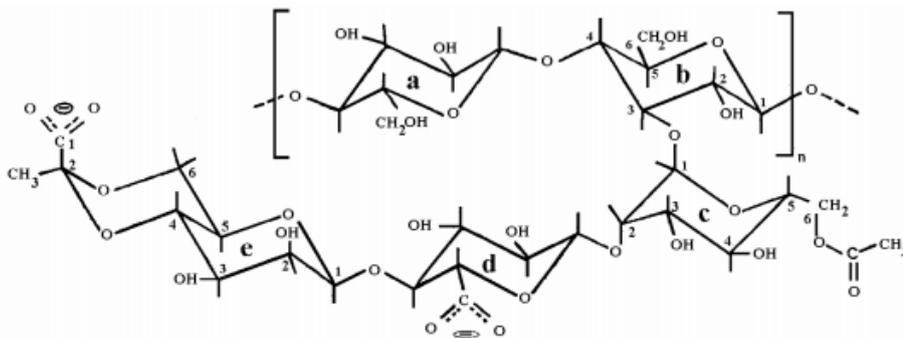
A seguir serão descritos alguns aditivos utilizados nessa pesquisa.

Goma Xantana

A goma xantana (Figura 3.2) é um polissacarídeo sintetizado pela bactéria *xantomonas campestris*. Tem um amplo campo de utilização na indústria devido a suas propriedades reológicas distintas (LUZ; FAGUNDES; BALABAN, 2017). Utilizada como aditivos na fabricação de alimentos, na indústria farmacêutica, entre outras (VENDRUSCOLO et al., 2005).

No ramo dos fluidos de perfuração, especialmente nos fluidos base água, a goma xantana é usada como aditivo para aumentar a viscosidade e controlar a perda de filtrado. Também apresenta uma excelente estabilidade em amplas faixas de pH e temperatura (LUZ; FAGUNDES; BALABAN, 2017 e ASSIS et al., 2014).

Figura 3.2 - Estrutura da goma xantana



Fonte: Vendruscolo et al. (2005)

Carbonato de cálcio (CaCO₃)

O carbonato de cálcio é utilizado nos fluidos de perfuração como agente obturante e adensante. Quando adicionado aos fluidos, tem o objetivo de formar uma fina camada (reboco) nas paredes do poço, que reduz a invasão de fluidos nos reservatórios (MOREIRA, 2014). O carbonato de cálcio pode substituir os materiais adensantes em fluidos de perfuração que não exigem um alto peso destes. É um material barato, se comparado aos outros aditivos, e menos abrasivo (DARLEY e GRAY, 1988; CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

HPA

Hidroxipropilamido (HPA) trata-se de um amido modificado que pode ser utilizado na perfuração e na manutenção de poços em formações subterrâneas. O objetivo principal da adição do HPA nos fluidos de perfuração é a redução da perda de filtrado (THORMANN, 2007)

Baritina

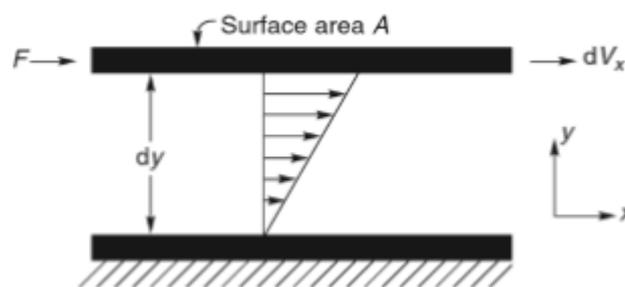
Segundo Caenn, Darley e Gray (2011), a baritina é usada como agente adensante desde a década de 1920. Por possuir uma alta densidade, baixo custo de produção, baixa abrasividade e facilidade de manuseio, é preferível em relação a outros materiais.

3.2.4 Reologia dos fluidos de perfuração

Reologia é o estudo da deformação e do fluxo da matéria (ASME, 2005). Os fluidos são substâncias que se deformam continuamente perante a ação de uma tensão de cisalhamento e sua classificação é feita conforme a relação entre a tensão cisalhante aplicada e a taxa de deformação (MACHADO, 2002; GUO e LIU, 2011).

Considere duas placas paralelas (Figura 3.3), de área A , contendo uma fina camada de fluido entre elas, e separadas por uma distância (dy), em que uma força de cisalhamento (F) é aplicada na placa superior, causando uma movimentação da mesma e o sistema encontra-se em estado estacionário (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

Figura 3.3 - Representação do escoamento unidirecional



Fonte: Chhabra e Richardson (2008)

Conforme o modelo, a força requerida por unidade de área (F/A) para conservar uma diferença de velocidade entre as placas (dv/dx) é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade através do líquido. Dessa forma, o coeficiente de proporcionalidade é igual à viscosidade (FERREIRA et al., 2005).

A tensão de cisalhamento é análoga ao atrito que acontece quando uma camada de fluido se move em relação às paredes planas, é a força por unidade de área requerida para sustentar um determinado tipo de fluxo de fluido (Equação 3.1).

$$\tau = \frac{F}{A}; \left(\frac{N}{m^2}\right) \quad (3.1)$$

A taxa de cisalhamento, também conhecida como taxa de deformação, é o gradiente de velocidade entre as placas (Equação 3.2).

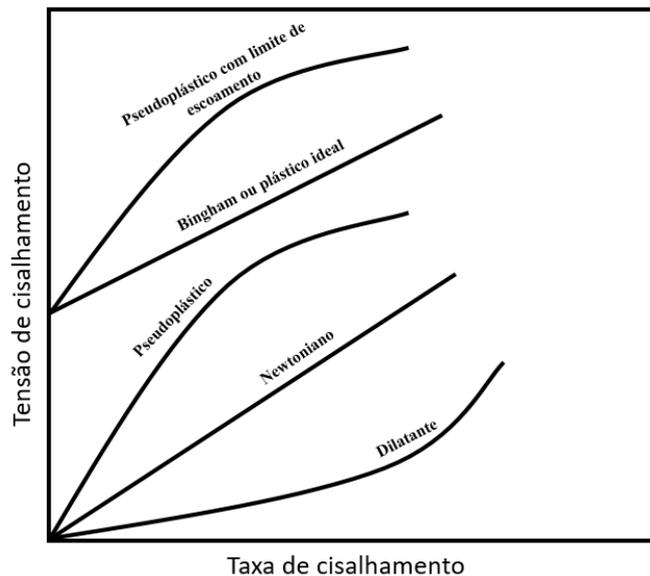
$$\gamma = \frac{dv_x}{dy}; (s^{-1}) \quad (3.2)$$

3.2.5 Classificação reológica

O comportamento reológico dos fluidos considerados puramente viscosos é definido pela relação entre a tensão de cisalhante e a taxa de cisalhamento. A equação matemática que expressa a relação entre essas duas variáveis é chamada equação de fluxo, e sua representação gráfica (Figura 3.4) é conhecida como curva de fluxo (MACHADO, 2002).

Os fluidos viscosos podem ser classificados em fluidos Newtonianos e não Newtonianos.

Figura 3.4 - Classificação dos fluidos



Fonte: Adaptado de Machado (2002)

3.2.5.1 Fluidos newtonianos

São chamados fluidos newtonianos os fluidos que obedecem à lei de Newton da viscosidade. A relação entre a tensão de cisalhamento (força/área) e o gradiente de velocidade

(taxa de cisalhamento) é estabelecida através de uma relação linear, sendo a viscosidade do fluido, a constante de proporcionalidade.

Nos fluidos Newtonianos, a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de deformação. São representados, matematicamente pela Equação 3.3.

$$\tau = \mu\gamma \quad (3.3)$$

Em que: τ é a tensão de cisalhamento (N/m^2); μ é a viscosidade dinâmica absoluta (cP) e γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

3.2.5.2 Fluidos não-newtonianos

Os fluidos não newtonianos são aqueles que não obedecem a lei de Newton. Segundo Machado (2002), um fluido não newtoniano é aquele em que a relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento não é constante. Esses fluidos também podem ser classificados em: viscoelásticos, dependentes e independentes do tempo.

Os fluidos viscoelásticos são materiais que apresentam as propriedades elásticas e viscosas juntas. Fluidos não newtonianos dependentes do tempo são fluidos que a tensão de cisalhamento é uma função do tempo para a velocidade de cisalhamento constante, podem ser divididos em tixotrópicos e reopéticos. Nos fluidos tixotrópicos, ocorre a diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma taxa de deformação constante, o inverso acontece nos fluidos reopéticos. Já os fluidos que têm suas propriedades reológicas independentes do tempo são os fluidos não newtonianos independentes do tempo (SHIROMA, 2012).

Os modelos de fluidos não newtonianos mais apresentados na literatura são: o modelo de Ostwald de Waale ou *power-law* (lei de potência); modelo de Bingham, que por ser um modelo linear; e o modelo Herschel-Bulkley (BICALHO et al., 2017).

Especificamente, a partir das leituras das deflexões, realizadas no viscosímetro Fann, pode-se calcular as tensões de cisalhamento experimentais, através da Equação 3.4, e as taxas de cisalhamentos (s^{-1}), por meio da Equação 3.5. O N é o número de rotação em (rpm) e θ as deflexões. Também é possível calcular a viscosidade aparente, através da Equação 3.6 (SHIROMA, 2012).

$$\tau = 0,51. \theta \quad (3.4)$$

$$\gamma = 1,703.N \quad (3.5)$$

$$\mu = 300 \cdot \frac{\theta}{N} \quad (3.6)$$

O modelo de Bingham, ou plástico ideal requer a aplicação de uma tensão mínima, τ_L , chamado limite de escoamento, para haver alguma tensão cisalhante. A equação matemática que define o fluido de Bingham é expressa pela Equação 3.7, em que μ_p e τ_L são denominados de viscosidade plásticas e limite de escoamento, respectivamente. A viscosidade aparente, Equação 3.8, não é constante, ou seja, ela é função da taxa de cisalhamento (MACHADO, 2002).

$$\tau = \mu_p \gamma + \tau_L \quad (3.7)$$

$$\mu_a = \mu_p + \frac{\tau_L}{\gamma} \quad (3.8)$$

Um modelo reológico considerado simples, é o modelo de Herschel-Bulkley, descrito pela Equação 3.9, que envolve três parâmetros reológicos: τ_0 , tensão inicial de escoamento; k , índice de consistência e n , índice de comportamento do fluido. Mesmo com sua simplicidade este modelo consegue descrever o comportamento de fluidos newtonianos e todas as classes principais dos não newtonianos independentes do tempo. O ajuste desse modelo reduz-se ao modelo Power-law, quando $\tau_0 = 0$ e $n = 1$ (SOCHI, 2010). O modelo descrito acima é considerado o mais completo, em comparação aos outros existentes, pois ele possui 3 parâmetros (MACHADO, 2002). O resumo das equações dos outros modelos está descrito na Tabela 3.2.

$$\tau = \tau_0 + K(\gamma)^n \quad (3.9)$$

Tabela 3.2 - Equações dos modelos de fluidos newtonianos e não-newtonianos

Modelo	Equação
Newton	$\tau = \mu \gamma$
Bingham	$\tau = \mu_p \gamma + \tau_L$
Ostwald	$\tau = k \gamma^n$
Herschell-Buckley	$\tau = k \gamma^n + \tau_0$
Robertson-Stiff	$\tau = a (\gamma + \gamma_0)^b$
Casson	$\tau^{\frac{1}{2}} = (\mu_\infty \gamma)^{\frac{1}{2}} + \tau_0^{\frac{1}{2}}$

Fonte: Adaptado de Machado (2002)

3.2.6 Propriedades dos fluidos de perfuração

3.2.6.1 Densidade

Pode-se determinar a densidade do fluido, pesando um volume preciso do fluido de perfuração e dividindo o peso pelo volume (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011). Na sonda de perfuração, o peso do fluido é o responsável pela pressão hidrostática no interior do poço. A pressão hidrostática do fluido de perfuração deve ser levemente superior à pressão da formação.

Segundo Thomas (2004), para se perfurar determinada fase das formações expostas, os limites de variação da densidade dos fluidos são definidos pelas pressões dos poros e da fratura. A pressão de poros (limite mínimo) é atuante no fluido que se encontra no espaço poroso da rocha e a pressão de fratura (limite máximo) é o valor para o qual a rocha se rompe.

Para aumentar os valores da densidade, adiciona-se, geralmente, a baritina que tem densidade igual a $4,25 \text{ g/cm}^3$, e, para diminuir, adiciona-se água ($1,00 \text{ g/cm}^3$) ou óleo diesel ($0,82 \text{ g/cm}^3$) (THOMAS, 2004).

3.2.6.2 Parâmetros reológicos

Os parâmetros reológicos definem o comportamento do fluxo dos fluidos. Para tal, considera-se que o fluido segue um modelo reológico, cujos parâmetros vão influenciar diretamente no cálculo de perdas de carga na tubulação e na velocidade de transporte dos cascalhos (THOMAS, 2004).

3.2.6.3 Forças géis

A força gel representa a força resistiva desenvolvida pela formação do estado gel no repouso. Os fluidos de perfuração aumentam sua tensão cisalhante, quando deixados em repouso, dando lugar à formação de um gel. Entretanto, eles recuperam a sua fluidez, retornando ao estado sol, quando sob condições dinâmicas, caracterizando a tixotropia como um fenômeno isotérmico e reversível (MACHADO, 2002), ou seja, as forças géis indicam o grau de gelificação de um fluido de perfuração e mede a resistência para colocar o fluido em fluxo ou reiniciar o fluxo após um período de repouso.

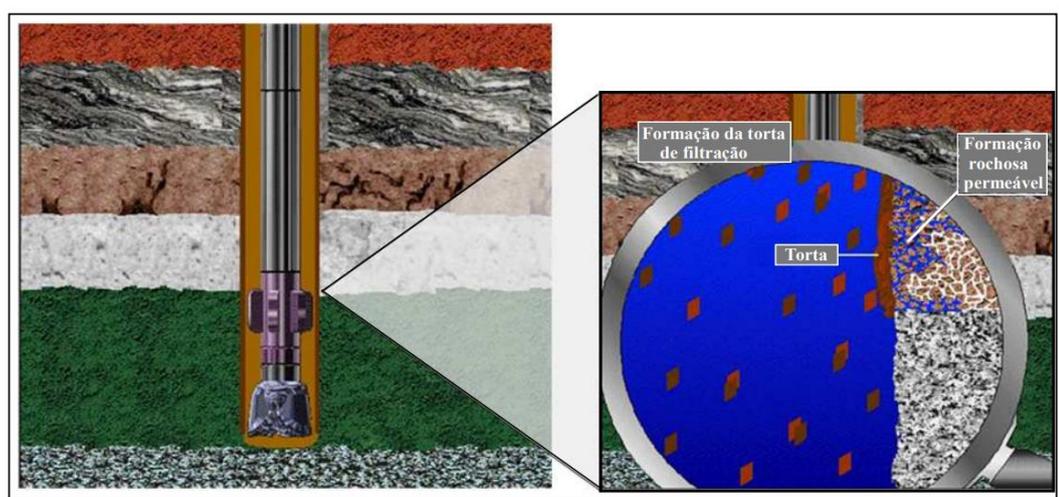
3.2.6.4 Processo de filtração

Uma das Operações unitárias mais conhecidas é a filtração. Em uma determinada suspensão, a filtração tem por objetivo a separação das fases particulada e fluida. O processo acontece em um meio poroso, onde detém a fase particulada e é permeável a fase fluida (CREMASCO, 2014).

O fenômeno da filtração ocorre, basicamente, quando uma solução contendo sólidos em suspensão percola contra um meio poroso, por meio de uma força impulsora (SILVA et al., 2015). A filtração é amplamente utilizada em vários segmentos da indústria. No estudo dos fluidos de perfuração, a filtração é um dos parâmetros mais importantes, através do teste de filtração pode-se extrair algumas informações significativas como a espessura de formação do reboco (ou torta) e o volume de filtrado. Essas informações auxiliam no desenvolvimento do fluido mais adequado para cada modelo de formação geológica.

A filtração é gerada quando há um diferencial de pressão positivo na direção da formação perfurada, ou seja, quando ocorre a invasão da fase líquida do fluido nas formações rochosas perfuradas (CALABREZ, 2013). Esse influxo que ocorre da fase líquida do fluido para a formação é responsável por produzir uma camada de partículas sólidas úmidas, denominado reboco. É fundamental que o fluido tenha uma fração razoável de partículas com dimensões menores que as dimensões dos poros das rochas perfuradas. Assim, a obstrução dos poros é rápida e somente a fase líquida do fluido, o filtrado, invade a rocha (THOMAS, 2004). A Figura 3.5 mostra um processo de formação da torta.

Figura 3.5 - Processo de formação da torta



Fonte: Catarina, 2011, apud Shiroma (2012)

Segundo Calabrez (2013), se o controle adequado da invasão de filtrado e do crescimento da torta não forem eficientes, poderão causar diversos problemas como: a perda da produtividade do poço, aprisionamento da coluna de perfuração e desmoronamento de perfurações hidratáveis. Com isso, a espessura da torta e o filtrado são dois parâmetros medidos rotineiramente para definir o comportamento do fluido quanto à filtração (THOMAS, 2004).

3.2.6.5 Determinação do pH

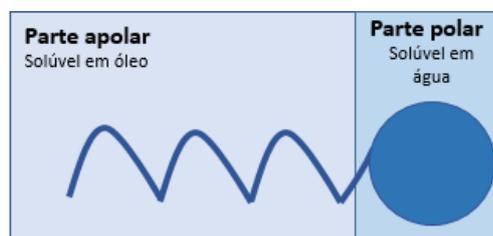
A medição do pH procura minimizar a taxa de corrosão dos equipamentos e impedir a dispersão das formações argilosas (THOMAS, 2004).

3.3 TENSOATIVOS

Os tensoativos, ou surfactantes, são moléculas que possuem em sua estrutura duas regiões distintas, uma parte com característica apolar (hidrofóbica) ligada a outra parte com característica polar (hidrofílica). Os tensoativos podem ser classificados segundo a região polar hidrofílica em: iônicos e não iônicos (WINSOR, 1968; HOLMBERG et al., 2002; DALVIN, 2011; ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

Os tensoativos são substâncias que se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo assim a sua tensão superficial, isso acontece devido à estrutura química e as suas propriedades (MITTAL, 1969; OTTEWILL, 1992; HOLMBERG et al., 2002). A molécula típica de tensoativo está representada na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Representa a molécula de tensoativo



3.3.1 Classificações dos tensoativos

De acordo com as variações no grupo hidrofílico funcional do tensoativo, este pode ser classificado em: iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e não-iônicos (HOLMBERG et al., 2002; DALVIN, 2011; BERA e MANDAL, 2015). A classificação dos tensoativos está apresentado na Figura 3.7.

Figura 3.7 - Classificação dos tensoativos



3.3.1.1 Tensoativos iônicos

Os tensoativos iônicos são classificados conforme a carga elétrica da parte hidrofílica, quando em solução aquosa, e dividem-se em três grupos.

Tensoativos aniônicos

Apresentam carga negativa na parte polar da molécula, quando dissolvidos em água. Os tensoativos aniônicos são a maior classe de tensoativos e a mais utilizada na indústria. Nessa classe, se encontram os principais sabões, sabonetes, xampus e detergentes (DALTIM, 2011; BERA e MANDAL, 2015; MAHBOOB et al., 2022).

Tensoativos catiônicos

A dissociação dos tensoativos catiônicos em água forma íons carregados positivamente na superfície ativa. Os principais representantes desta classe são os quaternários de amônia (KUME; GALLOTTI; NUNES, 2008; DALTIM, 2011; BERA e MANDAL, 2015).

Tensoativos anfóteros (zwitteriônicos)

Os tensoativos anfóteros possuem duplo caráter iônico, se comportam como aniônicos em meio alcalino, pois a alta concentração de hidroxilas neutraliza a carga positiva e, também, se comportam como catiônicos, em meio ácido. Formam a classe de tensoativos menos utilizada no mercado devido ao alto custo (DALTIM, 2011; BERA e MANDAL, 2015).

3.3.1.2 Tensoativos não-iônicos

São assim definidos por possuírem grupos hidrofílicos sem cargas ligados à cadeia carbônica. Sua solubilidade em água se deve à hidratação dos grupos hidrófilos, via pontes de hidrogênio. Podem ser citados, como exemplos, os alquilaril e alcoóis etoxilados e etoxilados

propoxilados, ésteres de alcoóis poli-hídricos, amidas e aminas etoxiladas (MYERS, 2005; OLIVEIRA, 2008; BERA e MANDAL, 2015; MAHBOOB et al., 2022).

Os tensoativos não-iônicos são bastante atrativos industrialmente, devido a sua vasta possibilidade de aplicação. Estas diversas aplicações se devem a combinações de algumas características como a compatibilidade química com a maioria dos tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH (DALTIM, 2011; PARK et al., 2015).

3.4 MICROEMULSÕES

Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, composta por dois líquidos imiscíveis, geralmente água e óleo, que são homogeneamente misturados na presença de um tensoativo e, às vezes, um cotensoativo (SCHULMAN et al., 1959; DANIELSSON e LINDMAN, 1981; FANUN, 2008).

Hoar e Schulman (1943) descrevem a obtenção de um sistema composto por micelas microscópicas, opticamente transparentes, de água dispersa em óleo e chamaram esse fenômeno de inversão da micela. Eles observaram que, à medida que a água era adicionada gradativamente ao sistema, este obtinha um aspecto opaco e “leitoso”, voltando a ficar transparente quando mais água era adicionada, tornando-se uma micela de óleo disperso em água. Anos depois, Schulman et al. (1959) definiram a observação feita anteriormente como microdispersões líquidas contendo água, óleo e substâncias anfifílicas (tensoativos), opticamente isotrópicos e termodinamicamente estáveis.

Segundo Van Zanten, Lawrence e Henzler (2010), microemulsões são misturas termodinamicamente estáveis de óleo, água e tensoativo. A formação das microemulsões ocorre a partir da mistura simples dos componentes e não requerem as condições de alto cisalhamento comumente utilizadas na formação das emulsões.

As microemulsões (ME) se diferenciam das emulsões em vários aspectos, mas, essencialmente, devido à estabilidade termodinâmica. Uma emulsão é termodinamicamente instável, sendo essa instabilidade mantida a maior parte do tempo pelo tensoativo, que atua como um redutor da velocidade de quebra, ou seja, atua na cinética da desestabilização. Consequentemente, toda emulsão um dia se separará em fases. Ao contrário das microemulsões que são termodinamicamente estáveis, independem da cinética para sua estabilização, ou seja, já se encontra em um mínimo de energia livre de Gibbs (DANIELSSON e LINDMAN, 1981; ANTON e VANDAMME, 2011; DALTIM, 2011).

As principais diferenças entre as microemulsões e as emulsões são claras (Tabela 3.3). Segundo Damasceno et al. (2010), a tensão interfacial de uma ME é muito baixa quando comparada com a tensão interfacial de uma emulsão. AS emulsões, ao contrário das microemulsões, são termodinamicamente instáveis, ou seja, só podem ser obtidas por agitação mecânica.

Tabela 3.3 - Comparação entre emulsões e microemulsões

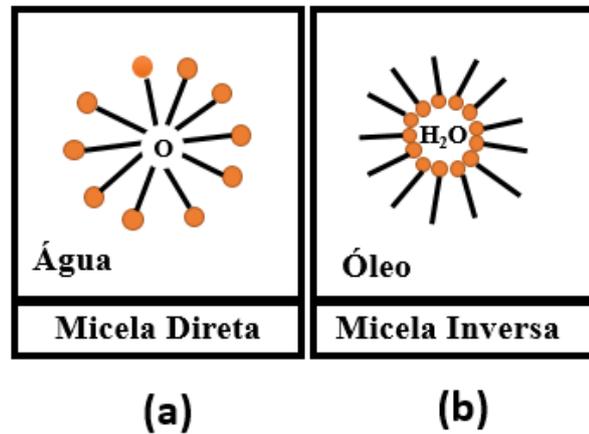
	Emulsão	Microemulsão
Tamanho das gotículas dispersas	1-10 μm	10 nm-300 nm
Aparência	Turva e leitosa	Transparente e translúcida
Estabilidade	Termodinamicamente instável	Termodinamicamente estável
Tensão intefacial	Alta	Muito baixa
Quantidade de tensoativo	Baixa	Alta

Fonte: Damasceno et al. (2010)

As microemulsões podem ser classificadas conforme a hidrofília e lipofília da fase dispersa. É possível diferenciar os tipos de microemulsões em: óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O). Há ainda as MEs classificadas como bicontínuas (VAN ZANTEN; LAWRENCE; HENZLER, 2010; SCHULMAN et al., 1959; DALTIM, 2011; BURGUERA e BURGUERA, 2012; BERA e MANDAL, 2015).

Nas microemulsões em que a água é predominante, a fase dispersa é constituída por micelas diretas formadas de uma parte central ocupada pelo óleo, cercada por um filme monomolecular contendo moléculas de tensoativos e, quando necessário, cotensoativos, tendo em volta um meio contínuo aquoso. Já nas microemulsões ricas em óleo, a fase dispersa é formada por micelas inversas, mais ou menos esféricas. Possui um centro aquoso rodeado por um filme monomolecular contendo moléculas de tensoativo e, quando necessário, cotensoativos, havendo em volta um meio contínuo e oleoso (MOURA, 2001). A Figura 3.8 mostra a representação estrutural das micelas direta e inversa.

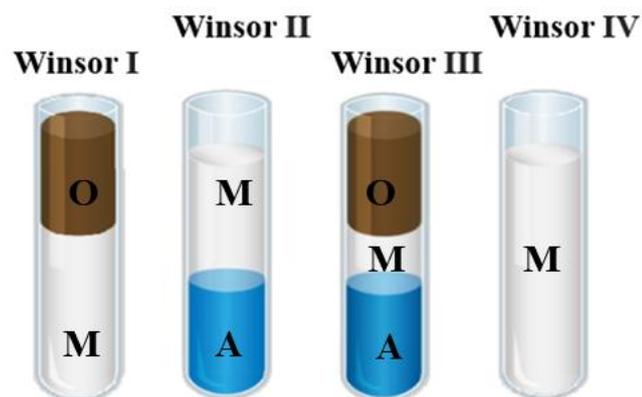
Figura 3.8 - Representação estrutural de micelas



3.4.1 Classificação de Winsor

Há três possibilidades para o equilíbrio de fases dos sistemas multifásicos, dependendo da temperatura, composição e salinidade. Esses sistemas foram descritos por Winsor (1968) e carregam seu nome. Os sistemas Winsor I e Winsor II são sistemas bifásicos e representam, respectivamente, uma microemulsão óleo em água, coexistindo com uma fase óleo em excesso, e uma microemulsão água em óleo, em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso. Quando o tensoativo concentra-se em uma fase intermediária, em que coexiste com uma fase aquosa e uma oleosa, em equilíbrio, é chamado de Winsor III. A Figura 3.9 apresenta as classificações Winsor.

Figura 3.9 - Classificação Winsor



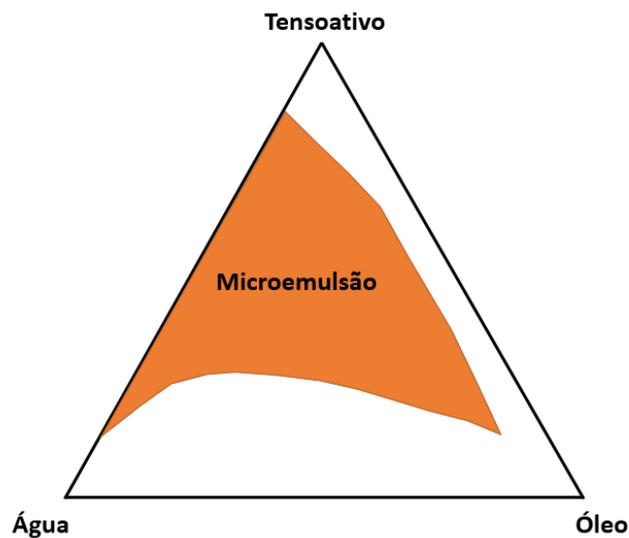
M: Microemulsão O: Óleo A: Água

3.4.2 Diagrama de fases ternário

Os diagramas de fases ternários são utilizados para representar os sistemas microemulsionados. Cada constituinte puro ocupa um vértice do diagrama ternário. Cada lado representa a mistura binária e dentro do diagrama tem-se a mistura ternária.

Quando um sistema é formado por quatro constituintes, dois destes são agrupados, construindo um “pseudo-constituente”, facilitando assim a representação em um triângulo (DANTAS et al., 2014). A Figura 3.10 mostra um diagrama de fases de uma mistura ternária composta por água, óleo e tensoativo.

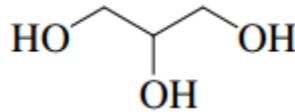
Figura 3.10 - Modelo de um diagrama de fases de uma mistura ternária



3.5 GLICEROL

O glicerol (1,2,3-propanotriol) pode ser derivado de fontes petroquímicas e de fontes naturais, sendo um líquido incolor viscoso, sem cheiro, também conhecido como glicerina, nome que se refere a sua forma comercial (TEIXEIRA et al., 2014). O glicerol é um composto orgânico referente a função álcool com três hidroxilas, que são responsáveis por seu caráter higroscópico e solúvel em água (FERREIRA et al., 2013; TEIXEIRA et al., 2014). A Figura 3.11 mostra a estrutura química do glicerol.

Figura 3.11 - Estrutura química glicerol



Fonte: Pagliaro et al. (2007)

Segundo Schneemann (2000), o glicerol é usado em vários segmentos da indústria. Suas aplicações mais importantes são: no ramo farmacêutico, possuindo uma porcentagem de consumo global de 28%; na indústria de alimentos e bebidas, com uma porcentagem 8%; e em várias outras áreas como nos filmes de celulose, tabacos, papel. Essa enorme variedade de aplicações deve-se as suas propriedades físico-químicas, descritas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Propriedades físico-químicas do glicerol

Densidade	1,261 g/cm ³
Ponto de ebulição	290 °C
Massa molar	92,09 g/mol
Ponto de fusão	18,2 °C
Viscosidade	1,5 Pa.s

Fonte: Lide (2003)

3.6 ÓLEO VEGETAL

Os óleos vegetais se apresentam como substitutos aos óleos minerais, pois possuem comportamentos similares. São atóxicos e facilmente biodegradáveis, o que é uma grande vantagem perante os problemas ambientais. Castro (2009) apresentou um teste de biodegradabilidade de óleos minerais em comparação aos óleos vegetais. Após 35 dias de teste, a degradação do óleo mineral foi de apenas 3,9%, enquanto os óleos vegetais tiveram um percentual de 82,5%.

Nos tópicos seguintes, serão descritos dois óleos vegetais usados para formulação das microemulsões desenvolvidas nessa pesquisa.

3.6.1 Óleo de pinho

O óleo de pinho, caracterizado pelo seu odor pináceo característico, é um líquido transparente variando a coloração de incolor a amarelo. É extraído das agulhas, ramos e brotos do *Pinus*, pelo processo de destilação a vapor. Tem diversas aplicações, uma das mais

conhecidas é na produção de desinfetantes à base de pinho. Na medicina popular, é usado para o tratamento de bronquite, gripe, entre outras (OLIVEIRA, 2008).

O óleo de pinho é uma mistura de álcoois terpênicos (álcoois terpênicos totais 40%) e hidrocarbonetos terpênicos (alfa pineno, beta pineno, canfeno, limoneno, terpinolene e outros) (QUIMIDROL, 2014).

3.6.2 Óleo de pequi

O pequi (*Caryocar coriaceum Wittm.*) tem grande ocorrência na América do Sul. No Brasil, o fruto é encontrado em vários estados como Ceará, Minas Gerais, Goiás, entre outros (SENA JR. et al., 2010). Na medicina popular, suas folhas são usadas contra infecções virais, seu óleo da polpa e da semente são utilizados na cicatrização de feridas e na amenização de doenças reumáticas (ARARUNA et al., 2013 e PIANOVSKI et al., 2008).

Na culinária, é usado como uma excelente fonte nutricional, pois apresenta vitaminas A e E, antioxidantes e ácidos graxos essenciais (SENA JR. et al., 2010). O óleo de pequi apresenta-se como um líquido de cor amarela e com odor característico do fruto. É tema de diversas pesquisas, tanto no desenvolvimento de emulsões, quanto no de microemulsões esse para uso como anti-inflamatórios.

Pianovski et al., (2008) desenvolveram e avaliaram a estabilidade das emulsões O/A contendo óleo de pequi. O método de duas etapas foi utilizado para a preparação da emulsão, e a caracterização foi realizada através da microscopia óptica. Conclui-se que, nas condições padronizadas, é possível formular emulsões do tipo O/A estáveis com o óleo de pequi. A Figura 3.12 mostra o fruto do pequizeiro o pequi.

Figura 3.12 - Fruto pequi



3.7 CONCHAS DOS MARISCOS (*ANOMALOCARDIA BRASILIANA*)

O cultivo de organismos aquáticos como moluscos, algas, peixes, camarões, mexilhões e ostras, para fins econômicos, é conhecido como maricultura (MATOS et al., 2017). A partir de 1990, o cultivo de molusco foi desenvolvido primeiro no estado de Santa Catarina e, depois, em outras regiões. Atualmente, quase todos os estados localizados no litoral apresentam alguma atividade de pesquisa e/ou produção de moluscos. Anualmente, são produzidas cerca de quinze mil toneladas no Brasil, sendo 90% da produção nacional concentrada na região sul (CAVALLI; FERREIRA, 2010).

No litoral do Estado Paraibano, a pesca do marisco é fonte de renda das famílias residentes nas comunidades costeiras, possuindo um caráter familiar e artesanal. Segundo Cavalli e Ferreira (2010), poucas empresas são autorizadas a comercializar com o Selo de Inspeção Federal (SIF), restringindo a comercialização ao mercado local.

A *Anomalocardia brasiliana* (Figura 3.13), espécie utilizada no desenvolvimento desse trabalho, pode ser encontrado em todo litoral brasileiro. É um dos moluscos bivalves marinhos mais consumidos e comercializados na costa brasileira (BOEHS et al, 2010).

Figura 3.13 - Cochas dos mariscos



O aproveitamento dos mariscos extraídos no estuário do rio Paraíba é apenas 10% da biomassa total (SANTOS et al., 2013). Sendo assim, os 90% restante, as cochas, são classificadas como resíduos. Estes rejeitos são descartados, geralmente, em ambientes de manguezais como aterro ou nas margens do rio (SANTOS et al., 2017).

Estudos vêm sendo desenvolvidos em vários países para o aproveitamento das conchas, devido à quantidade produzida (SOUZA et al., 2015). As cochas dos mariscos, segundo um estudo publicado por Yoon et al., (2002) é composta por cerca de 95,99 % de carbonato de cálcio (CaCO_3), e outros minerais em quantidade trivial. Essa composição amplia

sua utilização em diversas áreas, garante sua utilização como matéria-prima de diversos produtos, como: cerâmicas, tijolos, entre outros. Baseado nisso, este resíduo foi utilizado nesta pesquisa como agente obturante dos fluidos de perfuração.

3.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

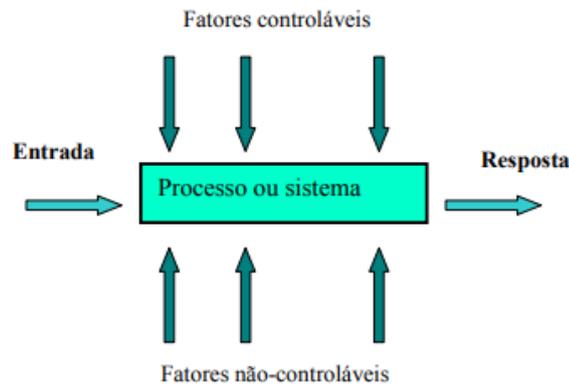
O conjunto de ferramentas utilizadas para estudar o comportamento de um sistema é chamado planejamento experimental, que envolve o planejamento e a realização de uma série de experimentos para determinar a influência das variáveis experimentais no sistema. No planejamento, é obtido um modelo estatisticamente válido, que, por definição, possui informações sobre a influência das condições experimentais na direção e magnitude da resposta medida (OLIVEIRA, 2018a).

Segundo Rodrigues e Lemma (2014), as vantagens do planejamento experimental são:

- Reduzir o número de experiências ou repetições e melhorar a qualidade da informação obtida através dos resultados;
- Analisar, simultaneamente, os fatores. Assim, pode-se verificar e quantificar os efeitos sinérgicos e antagônicos entre os fatores de interesse;
- Otimizar mais de uma resposta simultaneamente;
- Calcular e avaliar o erro experimental, que é fundamental para especificar o nível de confiança estatística, com o qual pode-se estimar a reprodutibilidade do resultado desejado.

Uma forma eficiente de eliminar várias fontes de variabilidade e identificá-las, propiciando que o experimento forneça informações precisas sobre as respostas de interesse, é através do planejamento experimental. A primeira etapa de um planejamento experimental é determinar quais os fatores e respostas de interesse para o sistema em estudo. A Figura 3.14 mostra a representação do processo em estudo. Os fatores de entrada e os parâmetros de controle podem ter origem quantitativa e qualitativa e pode haver mais de uma resposta de interesse (SILVEIRA, 2003).

Figura 3.14 - Representação geral de um sistema



Fonte: Silveira (2003)

O planejamento fatorial é uma das técnicas mais conhecidas, que envolve k fatores, e cada fator possui um nível diferente (VIEIRA, 1999 apud SILVA, 2008).

Os planejamentos do tipo $2k$ são os mais comuns e um ponto positivo desse planejamento é a realização de pouco experimentos. Com o seu reduzido número de níveis não é possível investigar de forma completa uma grande região de variáveis. Entretanto, pode-se observar tendências importantes para a realização de investigações posteriores (SILVA, 2008). Segundo Gonçalves (2018), esse planejamento é utilizado quando se tem muitas variáveis a se investigar e, por isso, são geralmente utilizados em experimentos de varredura de fatores.

O modelo mais simples do planejamento fatorial $2k$ sem repetições, o 2^2 , que descreve o comportamento desse experimento é dado segundo a Equação 3.10 (GONÇALVES, 2018):

$$y_{ij} = u + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ij} \quad (3.10)$$

Em que:

u = é a média geral do experimento;

τ_i = é o efeito do i -ésimo nível de um fator;

β_j = é o efeito j -ésimo nível do outro fator;

$(\tau\beta)_{ij}$ = é o efeito da interação entre os fatores;

ε_{ij} = é o erro experimental.

Para o caso de serem feitas “ k ” repetições no planejamento anterior, o modelo denota-se pela Equação 3.11:

$$y_{ijk} = u + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (3.11)$$

Quando o número de fatores aumenta, por consequência aumenta a quantidade de efeitos, devido à interação entre os fatores.

A ANOVA analisa os efeitos como significativos ou não. Os testes de significância são úteis para aferir a qualidade da aproximação gerada a partir de um conjunto de dados. Os parâmetros descritos nas Equações 3.12 a 3.17 são necessários para a análise de variância (DUARTE e MEOLA, 2007).

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (3.12)$$

$$SQ_{yy} = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (3.13)$$

$$SQ_E = \sum_{i=1}^N (y_i - y_{ri})^2 \quad (3.14)$$

$$SQ_R = \sum_{i=1}^N (y_{ri} - \bar{y})^2 \quad (3.15)$$

$$SQ_{faj} = \sum_{i,j} (\hat{y}_i - \hat{y}_j)^2 \quad (3.16)$$

$$SQ_{Ep} = \sum_{i,j} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 \quad (3.17)$$

Cada termo do somatório descrito nas equações 3.12 a 3.17 é chamado de soma quadrática (SQ), em que o primeiro somatório é a SQ em torno da média (SQ_{yy}); o segundo, a SQ do resíduo (SQ_E); o terceiro é SQ da regressão (SQ_R); o quarto se refere a SQ da falta de ajuste (SQ_{faj}); e o último a SQ do erro puro (SQ_{Ep}). Lembrando que N é o número total de observações, y_i é o valor observado e y_{ri} é a previsão do modelo para o valor de y_i .

A soma total dos quadrados é a soma dos quadrados devido ao erro e a soma dos quadrados devida à regressão (DUARTE e MEOLA, 2007). A Equação 3.18 exibe a soma total dos quadrados.

$$SQ_{yy} = SQ_R + SQ_E \quad (3.18)$$

A partir da obtenção desses dados, pode-se construir a tabela da ANOVA, mostrada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - ANOVA

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$
Regressão	SQ_R	$(p - 1)$	$MS_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$	$F_0 = \frac{MS_R}{MS_E}$
Resíduos	SQ_E	$(N - p)$	$MS_E = \frac{SQ_E}{N - p}$	
Falta de ajuste	SQ_{faj}	$(m - p)$	$MS_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$	$F_0 = \frac{MS_{faj}}{MS_{EP}}$
Erro puro	SQ_{EP}	$(N - m)$	$MS_{EP} = \frac{SQ_{EP}}{N - m}$	
Total	SQ_{yy}	$(N - 1)$		

Observando a Tabela 3.5, nota-se que o número de graus de liberdade da soma quadrática da regressão é $(p - 1)$, em que p é o número de coeficientes do modelo, o grau de liberdade da soma quadrática dos resíduos é $(N - p)$, em que N é o número de observações. Já a soma quadrática total apresenta grau de liberdade $(N - 1)$.

As médias quadráticas são calculadas a partir da divisão da soma quadrática pelo grau de liberdade de cada fonte de variação. A significância estatística da regressão é analisada a partir da distribuição de Fisher (teste F). A métrica F_0 é usada para testar a hipótese de que todos os coeficientes do ajuste são nulos (ajuste absurdo). O $F_{\text{calculado}}$ revela a significância estatística da regressão e a falta de ajuste com os valores tabelados e é calculado a partir da divisão das médias quadráticas ($F_0 = \frac{MS_R}{MS_E}$). O valor de $F_{\text{calculado}}$ é comparado com o valor de F_{tabelado} ($F_{\alpha(p-1), (N-p)}$) correspondente à distribuição de Fisher. Para essa finalidade, torna-se necessário fixar um nível de significância α para um teste com $(p - 1)$ graus de liberdade da soma SQ_R e $(N - p)$ graus de liberdade da soma SQ_E . Quando $F_{\text{calculado}}$ é maior que F_{tabelado} ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), rejeita-se a hipótese (pelo menos um dos coeficientes do ajuste é não-nulo), nesse caso o modelo é estatisticamente significativo (DUARTE e MEOLA, 2007).

Em relação à significância estatística da falta de ajuste, considera-se apenas as médias quadráticas correspondentes a falta de ajuste e erro puro. O teste de hipótese nula é realizado da mesma forma. Quando $F_{\text{calculado}}$ é menor que F_{tabelado} ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$), o modelo é bem ajustado (GONÇALVES, 2018).

O coeficiente de múltipla determinação está mostrado na equação 3.19:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_{yy}} \quad (3.19)$$

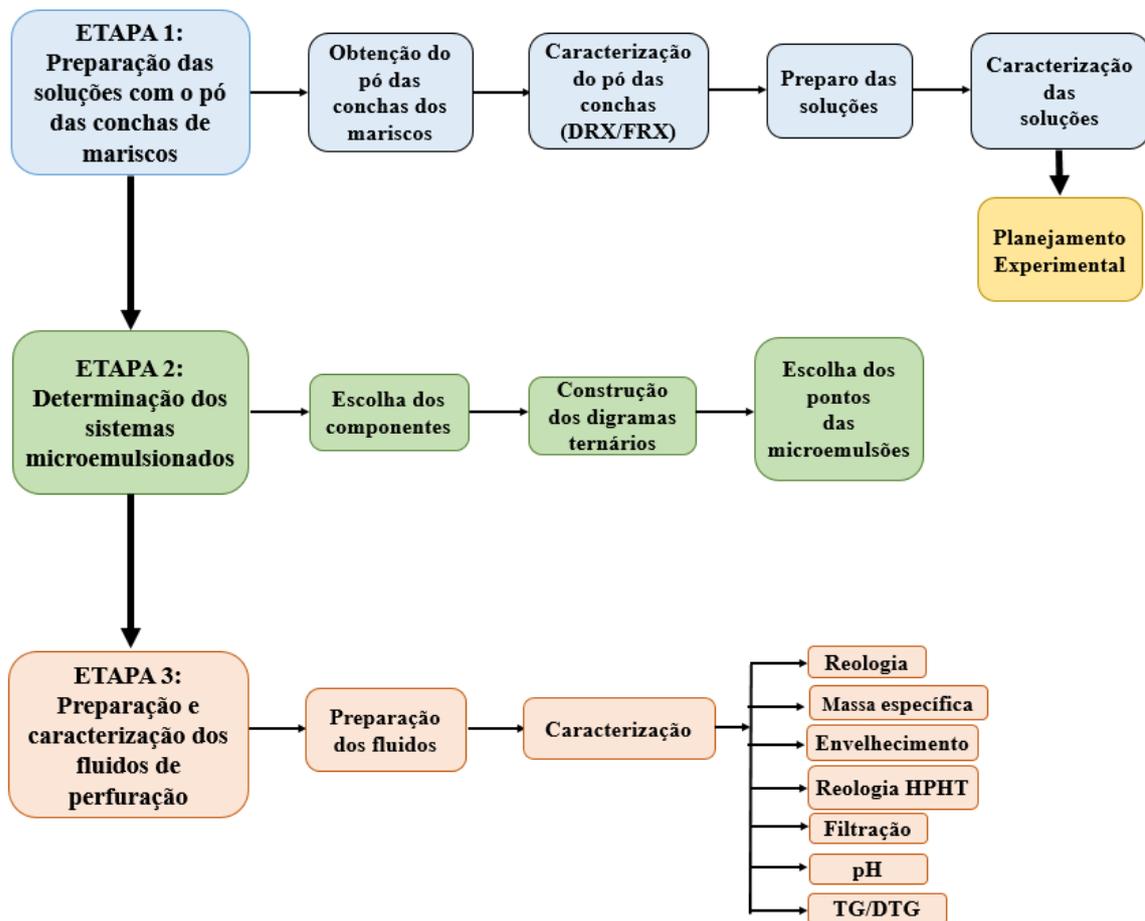
O maior valor possível de R^2 é 1, portanto quanto mais próximo de um estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados.

A metodologia do planejamento fatorial, associado à análise de superfícies de repostas, é uma ferramenta baseada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativas e erro (RODRIGUES E LEMMA, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são expostos os materiais e métodos que foram utilizados no decorrer da pesquisa. O pó da concha de marisco foi usado como agente obturante em fluidos de perfuração microemulsionados. Fluidos de perfuração foram preparados com o carbonato de cálcio (CaCO_3), como agente obturante, para fins de comparação. Este trabalho foi desenvolvido no laboratório de petróleo (LaPet), localizado na Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Essa pesquisa foi dividida em três etapas, a Figura 4.1 apresenta o fluxograma do processo.

Figura 4.1 - Fluxograma geral da metodologia



4.1 REAGENTES UTILIZADOS

4.1.1 Aditivos utilizados

Para a produção dos fluidos de perfuração, foram usados os aditivos descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Aditivos utilizados

Reagente	Função
Cloreto de sódio (NaCl)	Inibidor
Goma xantana	Viscosificante
Hidroxiopilamido (HPA)	Controlador de filtrado
Baritina	Adensante
Carbonato de cálcio	Obturante

4.1.2 Tensoativos utilizados

Para formulação das microemulsões, utilizou-se dois tensoativos não-iônicos o alkonat L 100 W e alkosynt 9160. A Tabela 4.2 mostra as propriedades físicas e químicas dos tensoativos, fornecidas pelo fabricante Oxiteno.

Tabela 4.2 - Características físico-químicas dos tensoativos utilizados

Tensoativos	Alkonat L 100 W	Alkosynt 9160
Aspecto	Líquido/límpido	-
pH	6-8 (sol. 1%, 25 °C)	-
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição	-	> 295 °C
Densidade relativa	1022 Kg/m ³ (50 °C)	0,9877 g/cm ³ (20 °C)
Solubilidade	Solúvel em água (20°C por 1 hora, concentração de 0,5%)	Solúvel em água
HBL (balanço hidrofílico-lipofílico)	13,9	12,4
Viscosidade	93 mPa.s (25 °C)	21 mPa.s (40 °C)

4.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Neste trabalho, foram utilizados os equipamentos listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Equipamentos utilizados no trabalho.

Equipamentos	Modelo	Marca
Agitador	-	Hamilton Beach
Balança digital (máx- 3200 g)	BL3200H	Shimadzu
Balança analítica (máx- 220 g)	AUY220	Shimadzu
Agitador Eletromagnético de Peneiras Granulométricas	VP-01	Bertel
Balança de lama	-	Fann
Centrífuga	206 BL	Fanem
Paquímetro digital	-	Lee tools
Medidor de pH	-	Tecnopon
Reômetro	-	Brookfield
Viscosímetro	Model 35A	Fann
Vórtex	VX-38	Even
Filtro prensa	-	Fann
Moinho de bolas	-	-
Agitador magnético com aquecimento	TC- 0854	Tecnal

4.3 ETAPA 1: CONCHAS DE MARISCOS

4.3.1 Obtenção das conchas de mariscos

As cochas de mariscos foram obtidas no local conhecido como “matança”, localizada na cidade de Cabedelo, no estado da Paraíba-PB. Nesse local, ocorre a limpeza dos mariscos, onde a parte apreciada na culinária é retirada e a concha é descartada como rejeito. A Figura 4.2 mostra o pescador coletando as conchas.

Figura 4.2 - Coleta das conchas



4.3.2 Obtenção do pó das conchas dos mariscos (PCM)

Após a coleta, as conchas foram lavadas e secas ao ar livre por 48 horas. Em seguida, foram trituradas em um moinho de bolas (Figura 4.3), onde o pó das conchas dos mariscos (PCM) foi obtido. Preencheu-se o cilindro do moinho pela metade e cada amostra passou cerca de duas horas no processo de moagem.

Figura 4.3 - Moinho de bolas



Posteriormente, realizou-se o processo de peneiramento, utilizando o agitador eletromagnético de peneiras granulométricas. Três faixas granulométricas foram escolhidas: -60 +100 #, -100 +200 # e -200 + bandeja.

4.3.3 Caracterização do PCM

As análises de DRX e FRX foram feitas para o PCM e para o CaCO_3 .

4.3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do PCM e do CaCO_3 foram obtidos através de um difratômetro D8 ADVANCE ECO. As análises foram realizadas no Laboratório de Cimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em que as amostras passaram em peneira ABNT nº 200 (74 μm), com fonte de radiação anodo de Cobre (Cu), tensão aplicada de 40 kV, potência de 1000W e corrente de 25 mA. A velocidade de coleta dos dados no goniômetro realizou-se à $0,03^\circ 2\theta$, com tempo de passo de 0,2 segundos. A faixa varrida coletou dados entre 5 e $60^\circ 2\theta$ com filtro detector de Nitrogênio.

4.3.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

Os ensaios químicos de fluorescência de raios X permitem averiguar quais compostos estão presentes na amostra. Os materiais foram caracterizados em um aparelho Bruker S2 Ranger utilizando radiação ânodo Pd ou Ag, potência máxima 50 W, tensão máxima 50 kV, corrente máxima 2 mA, fez-se o peneiramento das amostras em uma peneira ABNT nº 200 (74 μm). As análises foram realizadas, no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.3.4 Preparação das soluções com PCM

Inicialmente, realizou-se um estudo primário sobre a influência do PCM em soluções compostas por água e goma xantana. Esse estudo preliminar tem como objetivo analisar a faixa granulométrica mais adequada e, também, a concentração ideal de goma xantana nas soluções. Posteriormente, as quantidades com melhor desempenho foram aplicadas na formulação dos fluidos, visto que a interação dos dois componentes pode gerar fluidos muito viscosos, dificultando a leitura da sua reologia.

Preparou-se soluções variando a concentração de goma xantana em 0,5 %; 1 % e 1,5 % (em massa). O diâmetro médio das partículas de PCM utilizados foram de aproximadamente,

0,20 mm (faixa 1: -60 + 100 #); 0,11 mm (faixa 2: -100 + 200 #) e 0,04 mm (faixa 3: -200+bandeja).

A caracterização das soluções realizou-se a partir da medição do volume de filtrado, das viscosidades aparente e plástica das soluções e do limite de escoamento. Um planejamento experimental foi realizado para determinar o ponto ótimo em relação à viscosidade, para as duas variáveis analisadas, concentração de goma xantana e faixa granulométrica do PCM.

4.3.5 Planejamento fatorial 2^2

Foi feito um planejamento experimental com o objetivo de examinar a influência da concentração de goma xantana e da faixa granulométrica na viscosidade das soluções.

4.3.5.1 Formulação das soluções utilizando planejamento fatorial $2^2 + 3$ pontos centrais

Foram escolhidos dois fatores importantes, a concentração de goma xantana (GX) e a faixa granulométrica do pó (FG), de modo a analisar a influência destes nas propriedades reológicas das soluções. Um planejamento foi feito em dois níveis e dois fatores mais três pontos centrais, utilizando o software Statistica 7.0. Todos os ensaios experimentais foram realizados em duplicata e a resposta final é a média dos resultados. Os fatores e níveis estudados são apresentados na Tabela 4.4 e a matriz do planejamento na Tabela 4.5.

Tabela 4.4 - Fatores e níveis do planejamento fatorial

Variáveis de entrada	Símbolo	Níveis codificados		
		Nível -1	Nível 0	Nível 1
Concentração de goma xantana (%)	GX	0,5	1,0	1,5
Granulometria (μm)	PCM	Faixa 1	Faixa 2	Faixa 3

Tabela 4.5 - Matriz do planejamento fatorial (fatorial 2^2 + pontos centrais)

Soluções	Variáveis Controladas	
	GX	PCM
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

4.4 ETAPA 2: DETERMINAÇÃO DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Os diagramas de fases ternários, utilizados para representação de sistemas microemulsionados, foram confeccionados a partir da metodologia de titulação da fração mássica, empregando uma centrífuga para separação das fases, um vórtex para mistura dos componentes e uma balança analítica. O método da titulação mássica se fundamenta em fixar a proporção de 2 componentes do diagrama, por exemplo, o lado binário fase aquosa/fase oleosa e titular com o terceiro componente, o tensoativo.

O processo de titulação ocorre até que seja possível observar a solubilidade da mistura ternária em toda região do diagrama. Também é possível observar o processo de formação ou desaparecimento da região de microemulsão, bem como das outras fases do sistema. Após a construção do diagrama de fases ternário, é possível escolher o ponto de melhor composição (fração mássica) para preparação do fluido de perfuração.

4.4.1 Componentes das microemulsões

Neste trabalho, realizou-se a preparação de dois sistemas microemulsionados (ME's), a fim de verificar o comportamento do PCM em sistemas diferentes. A fase aquosa das duas ME's era composta por uma solução aquosa de glicerina e água, em uma proporção de 1:1 (em peso). Na fase oleosa, utilizou-se o óleo de pinho (Sistema 1 – S1) e o óleo de pequi (Sistema 2 – S2). O tensoativo do S1 foi o Alkonat L 100 W e do S2 o Alkosynt 9160. O objetivo da preparação desses dois sistemas foi avaliar o comportamento do PCM em fluidos com bases microemulsionadas diferentes.

4.4.2 Caracterização das microemulsões

4.4.2.1 Viscosidade dos componentes puros

Realizou-se a determinação da viscosidade dos componentes, que foram: óleo de pinho, óleo de pequi, alkonat L100W e alkosynt 9160, nas temperaturas 30, 40, 50, 60, 66 e 70 °C, utilizando reômetro Brookfield DVIII Ultra, utilizando o *spindle* CPE52. O reômetro é acoplado a um banho termostático e a um computador, controlados pelo software Rheocalc 32.

4.4.2.2 Reologia

A metodologia empregada na realização da reologia das ME's foi a mesma utilizada nos fluidos de perfuração.

4.4.2.3 Determinação da turbidez

Determinou-se a temperatura de turbidez das microemulsões utilizando um agitador magnético com aquecimento e um termômetro digital. A amostra foi colocada em um Becker de 50 mL para agitação e aquecimento nos agitadores magnéticos. A temperatura foi monitorada até que a ME atingisse seu ponto turbidez, apresentando, com isso, um aspecto turvo. Neste ponto, a temperatura foi anotada.

4.5 ETAPA 3: PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS

Foram preparados oito fluidos de perfuração, sendo quatro com base microemulsionada do tipo óleo em água (O/A) e quatro do tipo água em óleo (A/O), todos feitos em duplicata. Os aditivos utilizados na formulação dos fluidos de perfuração estão apresentados na Tabela 4.1.

Cada aditivo foi pesado e adicionado ao fluido obedecendo a seguinte ordem: base (ME), agente obturante, controlador de filtrado, viscosificante, inibidor e adensante, com um intervalo de 10 minutos de agitação entre a adição de cada aditivo. A mistura foi realizada em um misturador Hamilton Beach, numa rotação de 17.000 rpm (Figura 4.4).

Figura 4.4 - Agitador Hamilton Beach



4.5.1 Fluidos de perfuração O/A

Os fluidos de perfuração 1 (FP1) e 2 (FP2) foram formulados utilizando as ME's (O/A) do Sistema 1, e o PCM e o CaCO_3 , como agente obturante, respectivamente. E os fluidos de perfuração 3 (FP3) e 4 (FP4) utilizaram ME's (O/A) do Sistema 2, e o PCM e o CaCO_3 , como agente obturante, respectivamente. Os demais aditivos foram usados em todos os fluidos.

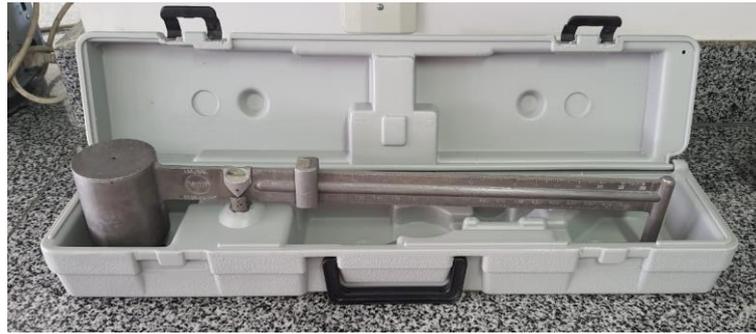
4.5.2 Fluidos de perfuração A/O

Os fluidos de perfuração 5 (FP5) e 6 (FP6) foram formulados utilizando as ME's (A/O) do Sistema 1, e o PCM e o CaCO_3 , como agente obturante, respectivamente. E os fluidos de perfuração 7 (FP7) e 8 (FP8) utilizaram as ME's (A/O) do Sistema 2, e o PCM e o CaCO_3 , como agente obturante, respectivamente. Os demais aditivos foram usados em todos os fluidos.

4.5.3 Massa específica

A massa específica dos fluidos de perfuração foi medida em uma balança de lama, marca FANN, modelo 140, composta por um copo ligada a uma haste graduada e um indicador de nível. A Figura 4.5 apresenta o modelo utilizado para as medições.

Figura 4.5 - Balança de lama

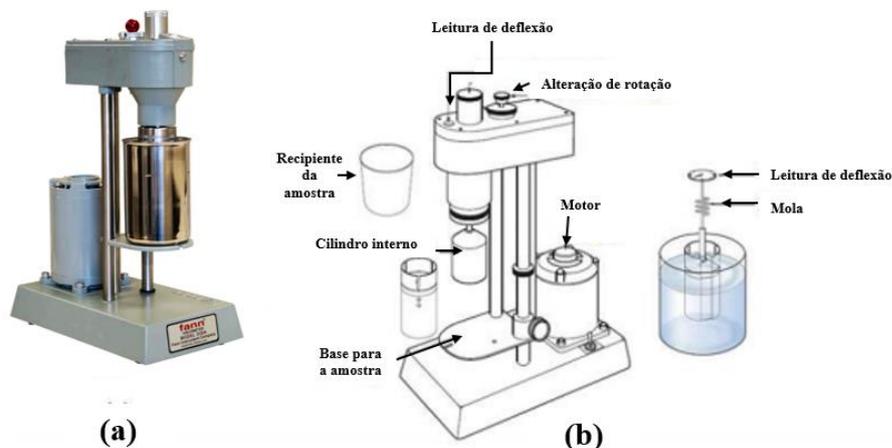


A balança apresenta leituras em quatro escalas: lb/gal, lb/ft³, g/cm³ e psi/100 ft. Para se obter uma medição correta, realizam-se alguns procedimentos básicos, como: posicionar a balança em uma superfície nivelada e firme; encher o copo da balança, colocando a tampa com um leve movimento de giro até que as bolhas saiam pelo orifício superior; e, em seguida movimentar o cursor até que a bolha de ar do indicador de nível fique centralizada entre as duas marcas indicadoras.

4.5.4 Reologia

Utilizou-se um viscosímetro de leitura direta, marca Fann, modelo 35-A (Figura 4.6), para realizar a medição da reologia do fluido de perfuração. Ele fornece valores de leituras em graus de deflexão da mola, com os quais é possível determinar a viscosidade aparente (VA), a viscosidade plástica (VP) e o limite de escoamento.

Figura 4.6 - Viscosímetro FANN, modelo 35A



Fonte: Fann (2016); Canuto (2016)

O equipamento é composto por um rotor (cilindro externo) e um bulbo (cilindro interno) que possuem centros iguais, e o fluido situa-se no espaço anular entre eles. O procedimento utilizado baseou-se na norma API 13B (2014). As leituras foram realizadas nas velocidades rotacionais de 600, 300, 200, 100, 6, 3 rpm.

Para determinação das forças géis, o fluido é colocado no viscosímetro em uma rotação de 600 rpm por um minuto. Para a força gel inicial, o fluido é deixado por repouso dez segundos, em seguida coloca-se na rotação de 3 rpm e a leitura da deflexão é feita. Na medição da força gel final, o fluido é colocado no viscosímetro por um minuto e uma agitação de 600 rpm, após a agitação o fluido é deixado em repouso por dez minutos e logo após a leitura é feita em uma rotação de 3 rpm.

Calculou-se a viscosidade aparente (Equação 4.1), a viscosidade plástica (Equação 4.2) e o limite de escoamento (Equação 4.3) através das equações descritas a seguir.

$$VA = \frac{L_{600}}{2} (cp) \quad (4.1)$$

$$VP = L_{600} - L_{300} (cp) \quad (4.2)$$

$$LE = L_{300} - VP \left(\frac{lbf}{100ft^2} \right) \quad (4.3)$$

Em que:

L600 - leitura na velocidade de 600 rpm;

L300 – leitura na velocidade de 300 rpm.

4.5.5 Envelhecimento

Para o teste de envelhecimento, utilizou-se a estufa rotativa roller oven, da marca Fann, modelo 704ET (Figura 4.7). As amostras foram colocadas em células e levadas a condições de aquecimento e rotação pré-estabelecidas. A temperatura utilizada foi 66 °C e uma agitação de 150 rpm, durante um período de 16 horas.

Figura 4.7 - Estufa roller oven



Fonte: Fann (2015)

4.5.6 Reologia HPHT

Os fluidos de perfuração, quando utilizados em poços profundos, são submetidos a pressões e temperaturas muito elevadas. Para simular o comportamento que os fluidos terão nessas condições, utiliza-se a reologia HPHT (alta pressão e alta temperatura). Os parâmetros medidos nesse teste foram: viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE), gel inicial (G_0) e gel final (G_f). O equipamento utilizado é o viscosímetro HPHT da Chandler Engineering, modelo 7500, onde foram feitas leituras valores de pressão e temperatura preestabelecidos, de acordo a norma API 10B (1997). A Tabela 4.6 mostra as leituras empregadas.

Tabela 4.6 - Set point de pressão e temperatura para medidas da reologia HPHT

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

4.5.7 Ensaio de filtração

Neste ensaio, utilizou-se um filtro prensa API pressurizado (

Figura 4.8), onde o fluido é filtrado através de um filtro de papel (Whatman nº 50), e uma pressão 100 psi por 30 min. O volume coletado, chamado de volume de filtrado, foi medido com o auxílio de uma proveta.

Figura 4.8 - Filtro API



Através das propriedades de filtração, é possível mensurar o volume de líquido que irá penetrar na formação rochosa. Por esse motivo, as características da filtração é um dos pontos mais importantes nos fluidos de perfuração.

Do ensaio de filtração, é possível calcular o valor da espessura do reboco, com a ajuda de placas de vidro 4 mm e um paquímetro digital, conforme Figura 4.9.

Figura 4.9 - Representação esquemática da medição da espessura do reboco



A permeabilidade (k) também é determinada a partir dos ensaios de filtração. A determinação da permeabilidade seguiu a norma ANSI/API 13I (2009), em que a Equação 23 é usada para obtenção do valor de (k).

$$k = Vf \cdot E \cdot \mu \cdot 8,95 \times 10^{-5} \quad (4.4)$$

Em que, V_f é o volume de filtrado (mL), ε é a espessura do reboco (mm), μ é a viscosidade do volume de filtrado (cP) e k é a permeabilidade (mD).

A viscosidade do volume de filtrado foi medida em duas temperaturas 30 °C e 55 °C. Utilizou-se o reômetro Brookfield DV-III Ultra nas medições.

4.5.8 pH

Utilizou-se um pHmetro, marca Tecnopon versão 7.1, para leitura do pH das amostras dos fluidos. A medida consiste no contato dos eletrodos de vidro com a amostra, fornecendo a leitura.

4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica foi realizada na faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C, em uma taxa de 10 °C.min⁻¹, usando o nitrogênio (N₂) e 1 g de cada amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PCM

5.1.1 Fluorescência de Raios X- FRX

A Tabela 5.1 exibe os resultados da análise para o PCM e CaCO₃.

Tabela 5.1 - Composição química do PCM e CaCO₃

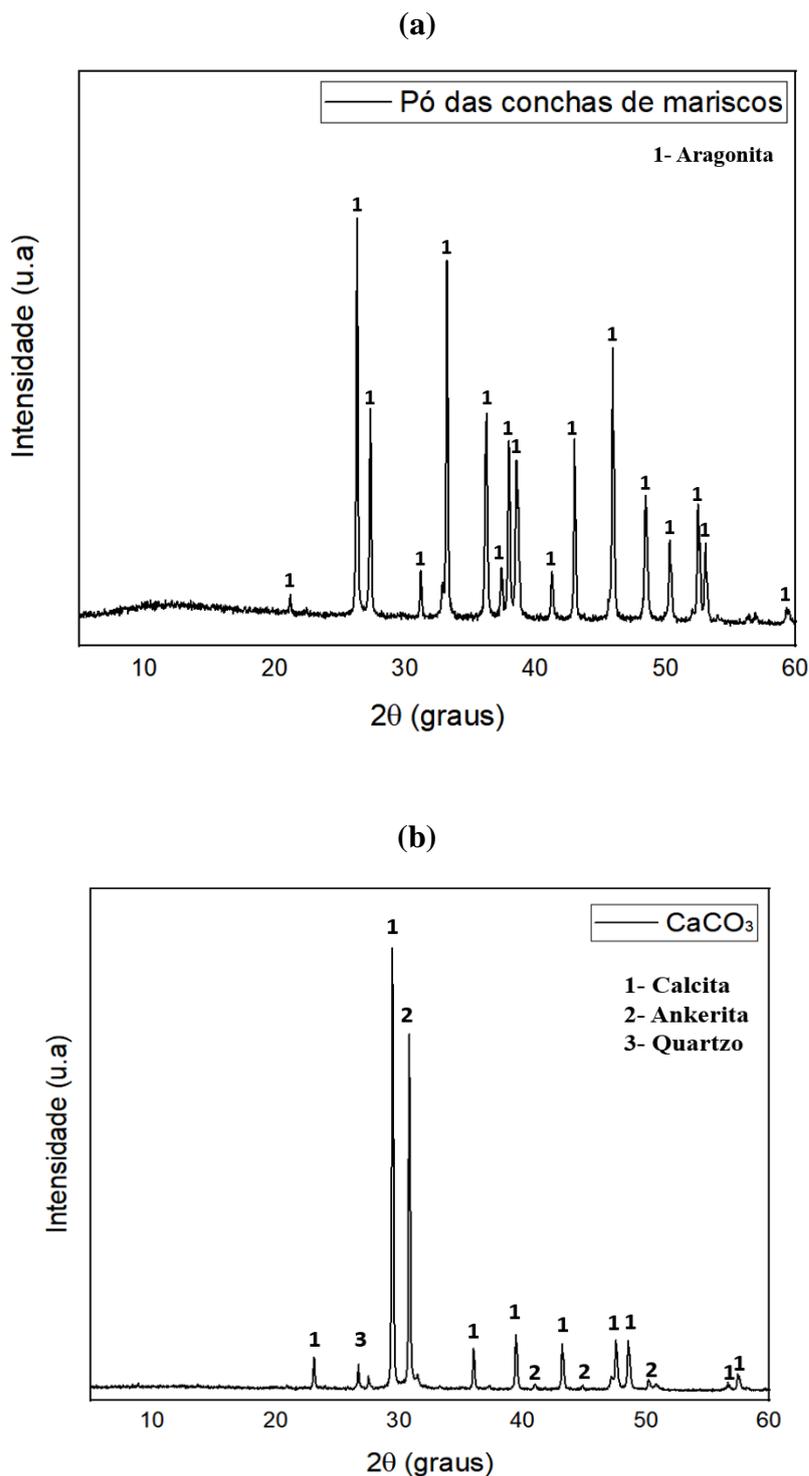
Composição	PCM (%)	CaCO ₃ (%)
CaO	94,89	78,90
SiO ₂	1,24	9,61
Na ₂ O	1,0	1,1
Al ₂ O ₃	0,87	4,66
K ₂ O	0,73	1,29
MgO	0,4	2,5
SrO	0,29	0,05
Cl	0,25	0,24
SO ₃	0,20	0,50
Fe ₂ O ₃	0,05	1,04
TiO ₂	-	0,12

Nota-se, a partir da Tabela 5.1, que a composição química do PCM e do CaCO₃ é composta, predominantemente, de CaO (óxido de cálcio). O CaCO₃ também apresentou SiO₂ em uma fração significativa, e ambos apresentaram frações mais baixas de outros componentes. Com isso, observa-se que o CaCO₃ pode ser obtido através das conchas de mariscos.

Alguns trabalhos também apresentaram resultados similares, como Hamester et al. (2012) e Yoon et al. (2002). Outros autores estudaram diferentes conchas marinhas e obtiveram resultados semelhantes, como Onuohap et al. (2017) que analisaram as conchas de perivincas (*Littorina littorea*) e constataram que o elemento majoritário na composição destas conchas também foi o CaO.

5.1.2 Difração de raio X- DRX

Nas Figura 5.1 (a) e (b) estão apresentados os difratogramas do PCM e do CaCO₃.

Figura 5.1 - Difratogramas do (a) PCM e (b) CaCO_3 

Identificou-se que, no difratograma do PCM, Figura 5.1 (a), a amostra apresenta picos majoritariamente de carbonato de cálcio (CaCO_3), estando em sua forma de aragonita. Resultados similares foram reportados na literatura por Martins et al. (2018); Bessler et al. (2007) e Fulgêncio et al. (2017).

No difratograma do CaCO_3 , Figura 5.1 (b), identificou-se a predominância da calcita (CaCO_3). O carbonato de cálcio pode formar polimorfos cristalinos estáveis à temperatura e pressão ambiente (calcita e aragonita) e instável quimicamente (veterita) (BESSLER et al. 2007). Nota-se, também, picos de quartzo, mostrando concordância com o FRX que apresentou como segundo elemento mais abundante o SiO_2 (óxido de sílica). O pico de ankerita também está de acordo com o FRX, já que existe frações de óxido de ferro e óxido de magnésio. Portanto, constata-se que, o PCM é constituído por uma das formas do carbonato de cálcio, a aragonita.

5.2 SOLUÇÕES COM PÓ DAS CONCHAS DE MARISCO (PCM)

Inicialmente, foi estudada a viabilidade do uso do PCM como agente obturante em fluidos de perfuração, por ser rico em carbonato de cálcio. Para isso, foram preparadas soluções iniciais contendo pó, água e goma xantana.

Foram preparadas sete soluções, quatro segundo os ensaios do planejamento fatorial e três conforme o ponto central, das quais as combinações entre fatores e resultados são exibidas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultado do planejamento experimental

Soluções	GX	FG	Dados reológicos			VF (mL)
			VA	VP	LE	
E1	-1	-1	30,25	12,75	35	14,8
E2	1	-1	97,5	35	125	7,5
E3	-1	1	28,75	12,25	33	13,5
E4	1	1	106,25	40	132,5	7,3
E5	0	0	76,25	29,75	93	8,8
E6	0	0	75,0	28	94	8,6
E7	0	0	76,5	31	91	9

De acordo com a Norma Petrobras N-2604, a VA e a VP devem apresentar valores superiores a 15 cP e 4 cP, respectivamente. Analisando a Tabela 5.2, conclui-se que os valores obtidos para esses dois parâmetros estão em concordância com a norma. Em concordância com a mesma norma, mas em relação ao volume de filtrado, os valores para o volume de filtrado devem ser menores que 18 mL. Portanto, as soluções também apresentaram bons resultados em relação a esse parâmetro.

Akeju et al., 2014 estudou fluidos aditivados com conchas de ostra do mar, com a finalidade de utilizá-las como material que evite a perda de circulação. Os fluidos eram compostos por água, bentonita e pó das conchas de ostra. Um estudo reológico foi realizado, os resultados para a maior concentração do pó das ostras se mostraram inferiores aos obtidos nesta pesquisa. As viscosidades aparente e plástica obtiveram valores de 20 e 5 cP, respectivamente, e o limite de escoamento foi 10 lbf/100ft². Essa discrepância nos valores dos parâmetros está relacionada com a composição dos fluidos, que não apresentaram o uso de viscosificantes. Esses resultados mostraram a importância de se estudar a interação dos viscosificantes com o pó das conchas.

Outro ponto importante a se discutir são as triplicatas do ponto central, apresentadas na Tabela 5.2, em que se constata uma boa reprodutibilidade dos dados. A reprodutibilidade pode ser definida como o grau de consistência ou de concordância dos resultados quando a medição se repete, isso valida a qualidade dos instrumentos e da coleta dos dados (SILVA; VELO; PEREIRA, 2016; ARAUJO et al., 2018).

5.2.1 Análise estatística

A partir do planejamento experimental das soluções, foram obtidos a análise estatística, que foi realizada considerando a ANOVA; o diagrama de Pareto; o gráfico de ajuste do modelo e as superfícies de respostas. A ANOVA dos parâmetros reológicos e do volume de filtrado estão apresentados nas Tabela 5.3 a 5.6.

Tabela 5.3 - ANOVA – Viscosidade aparente (VA)

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	5277,548	3	1759,18		
Resíduos	180,668	3	60,22	29,212	9,28
Falta de ajuste	176,376	1	179,376		
Erro puro	1,292	2	0,646	277,672	18,51
Total	5458,216	6			
R ²	0,9669				

Tabela 5.4 - ANOVA – Viscosidade plástica (VP)

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	637,625	3	212,541	15,723	9,28
Resíduos	40,554	3	13,518		
Falta de ajuste	36,012	1	36,012	15,858	18,51
Erro puro	4,542	2	2,271		
Total	678,179	6			
R ²	0,9402				

Tabela 5.5 - ANOVA – Limite de escoamento (LE)

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	9007,689	3	3002,563	40,350	9,28
Resíduos	223,241	3	74,414		
Falta de ajuste	218,574	1	218,574	93,668	18,51
Erro puro	4,667	2	2,334		
Total	9230,929	6			
R ²	0,9758				

Tabela 5.6 - ANOVA – Volume de filtrado (VF)

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	46,427	3	15,476	6,861	9,28
Resíduos	6,767	3	2,256		
Falta de ajuste	6,687	1	6,687	167,17	18,51
Erro puro	0,080	2	0,04		
Total	53,194	6			
R ²	0,8727				

Analisando as Tabelas 5.3 a 5.6, nota-se que os coeficientes de determinação (R²) da viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE) foram acima de 0,94, indicando uma boa representação do modelo diante dos dados experimentais. O volume

de filtrado (VF) apresentou um coeficiente de determinação de 0,8727, indicando que o modelo não está bem representado diante dos dados experimentais.

A análise da regressão foi realizada pelo teste F, e foi possível constatar que o volume de filtrado não foi estatisticamente significativo, ou seja, o seu F calculado (6,861) foi menor que F tabelado (9,28). Os demais parâmetros, VP, VA e LE, foram estatisticamente significativos.

Na análise dos resíduos, o teste F mostrou que apenas a viscosidade plástica (VP) apresentou uma falta de ajuste não significativa, pois o F calculado (15,858) foi menor que o F tabelado (18,51). Os demais parâmetros, VA, LE e VF, obtiveram um bom ajuste.

Os gráficos apresentados nas Figuras 5.2 a 5.5, mostram os valores observados versus valores preditivos.

Figura 5.2 - Valores observados versus valores preditivos- viscosidade aparente

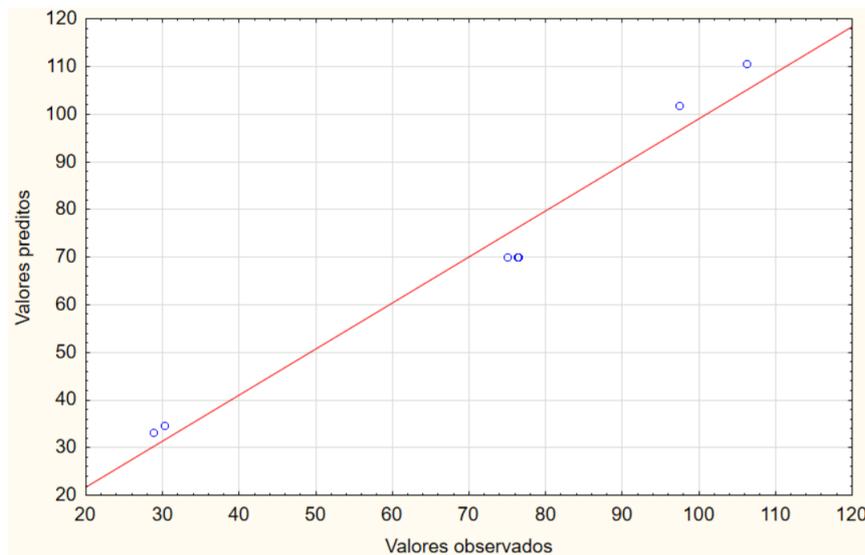


Figura 5.3 - Valores observados versus valores predictivos- viscosidade plástica

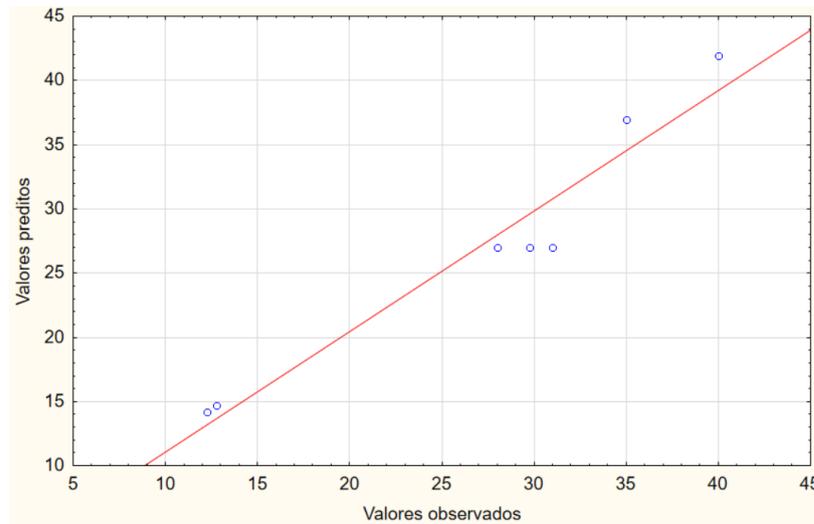


Figura 5.4 - Valores observados versus valores predictivos- limite de escoamento

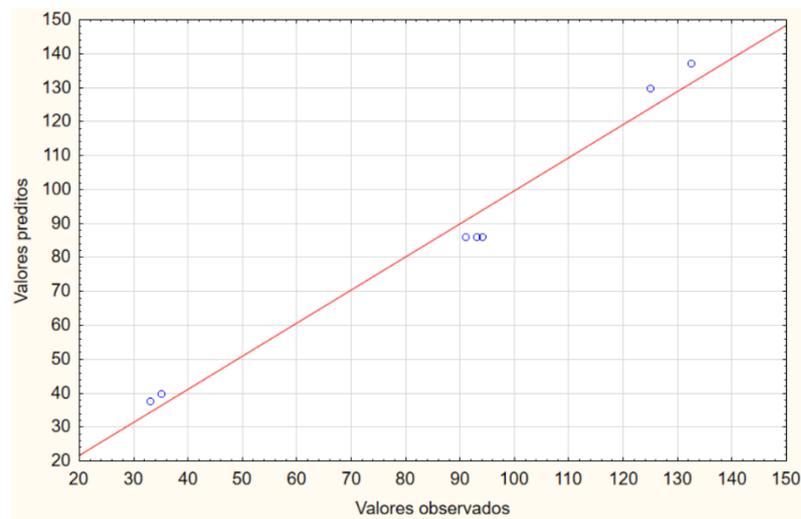
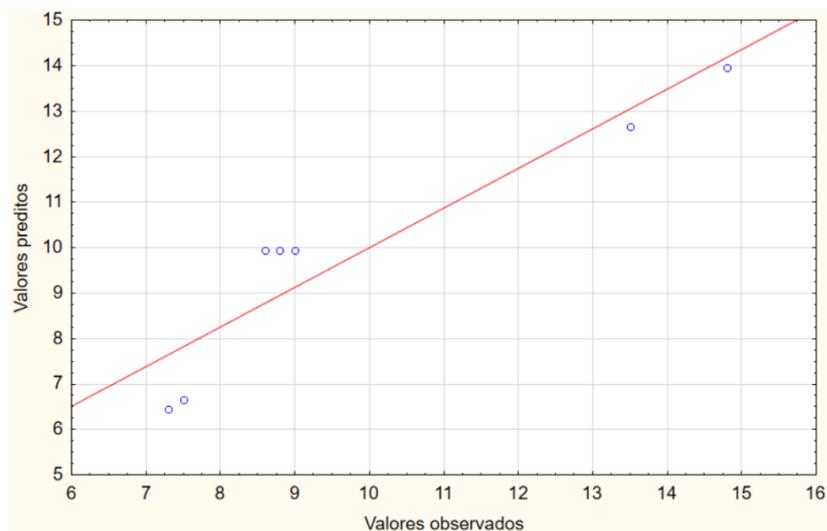


Figura 5.5 - Valores observados versus valores predictivos- volume de filtrado



As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 mostram que os parâmetros viscosidade aparente, viscosidade plástica e limite de escoamento, respectivamente, apresentaram um bom ajuste ao modelo, conforme observado também, pelos coeficientes de determinação. Entretanto, o volume de filtrado (Figura 5.5) não retratou o mesmo.

As Figuras 5.6 a 5.9 mostram os diagramas de Pareto, com os efeitos, para VA, VP, LE e VF, respectivamente.

Figura 5.6 - Diagrama de Pareto- viscosidade aparente

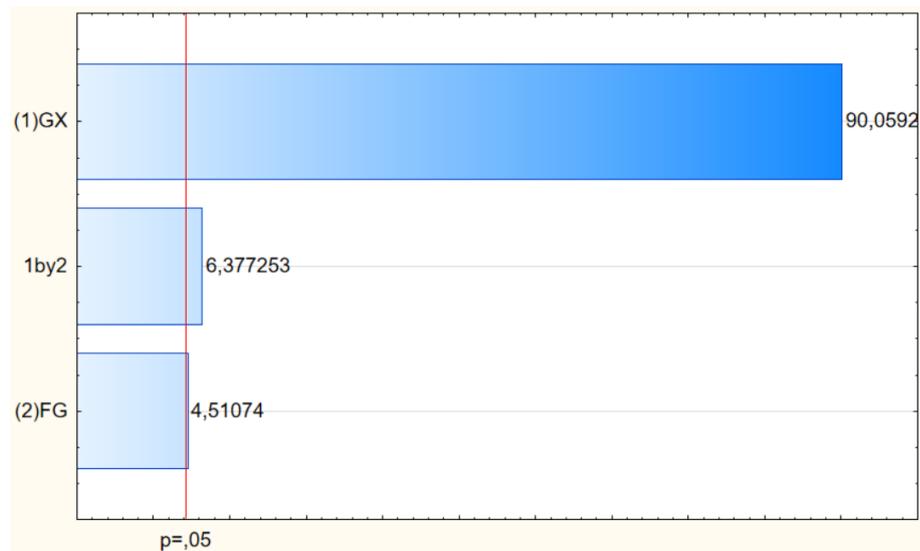


Figura 5.7 - Diagrama de Pareto- viscosidade plástica

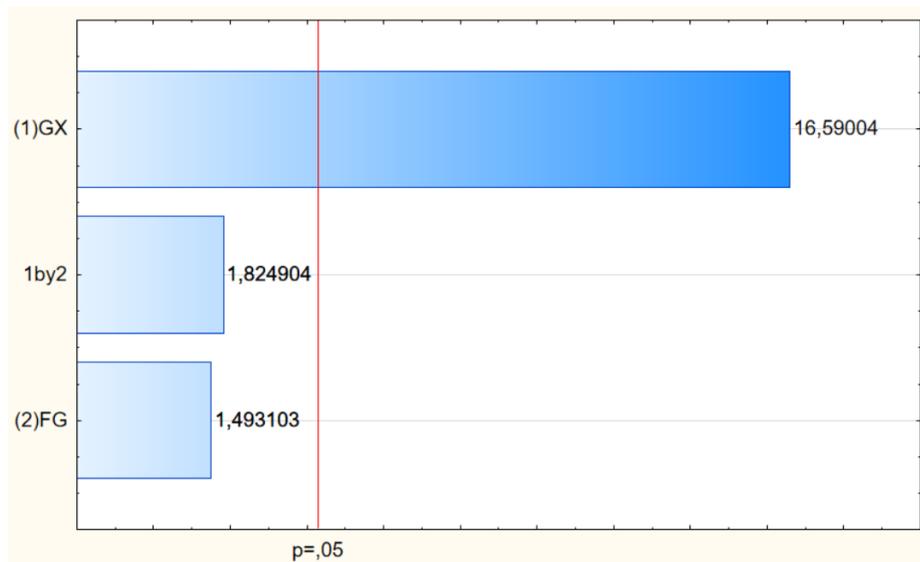


Figura 5.8 - Diagrama de Pareto- limite de escoamento

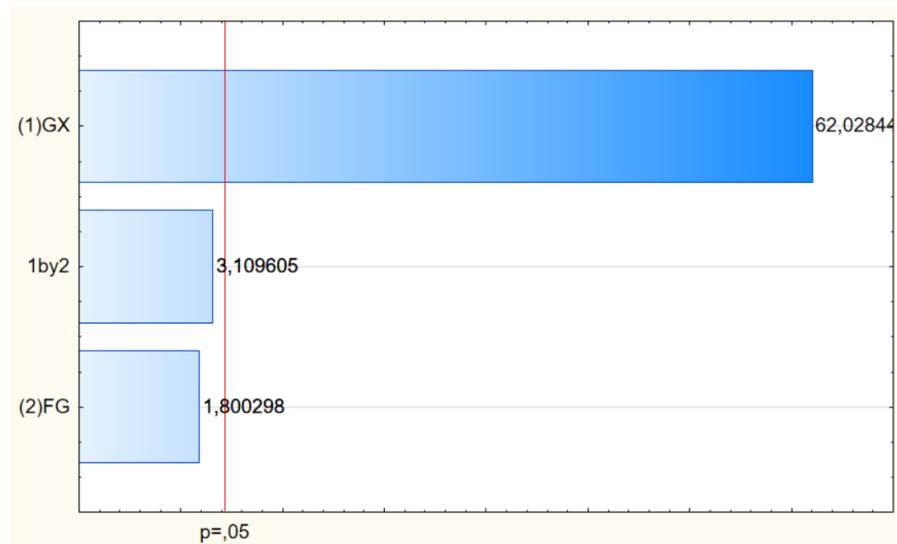
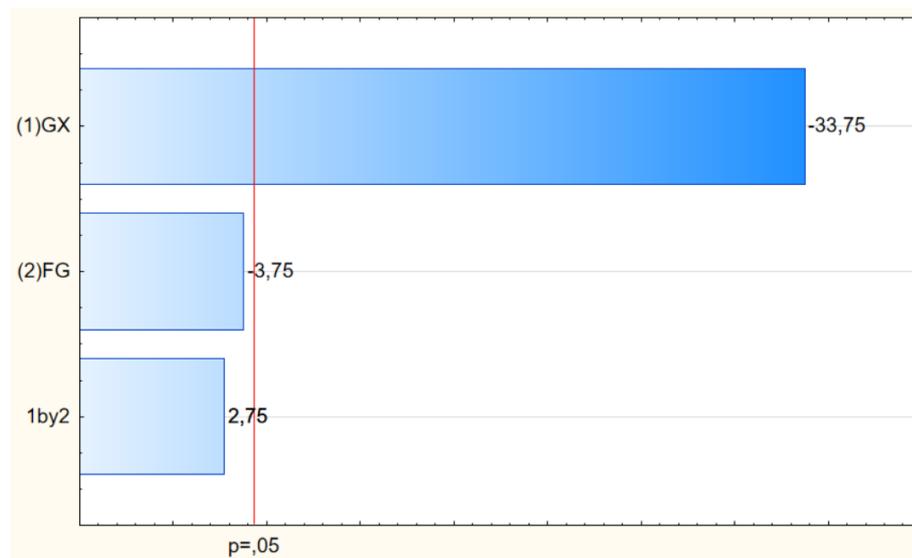


Figura 5.9 - Diagrama de Pareto- volume de filtrado



Nos diagramas de Pareto (Figuras 5.6 a 5.9), os valores que ultrapassam a linha pontilhada representam as variáveis com efeitos significativos sobre a variável resposta com 95% de confiança. Observa-se que, para todos os parâmetros estudados (VA, VP, LE e VF), uma forte significância estatística com a concentração de goma xantana foi verificada.

Observou-se, também, na Figura 5.9, que a concentração de goma xantana mostrou um valor negativo. Neste caso, existe uma proporcionalidade inversa, ou seja, quanto maior a concentração de goma xantana, menor será o volume de filtrado. As superfícies de respostas e de contorno para os parâmetros estudados estão mostradas nas Figuras 5.10 a 5.13.

Figura 5.10 - Viscosidade aparente- superfície de resposta (a) e de contorno (b)

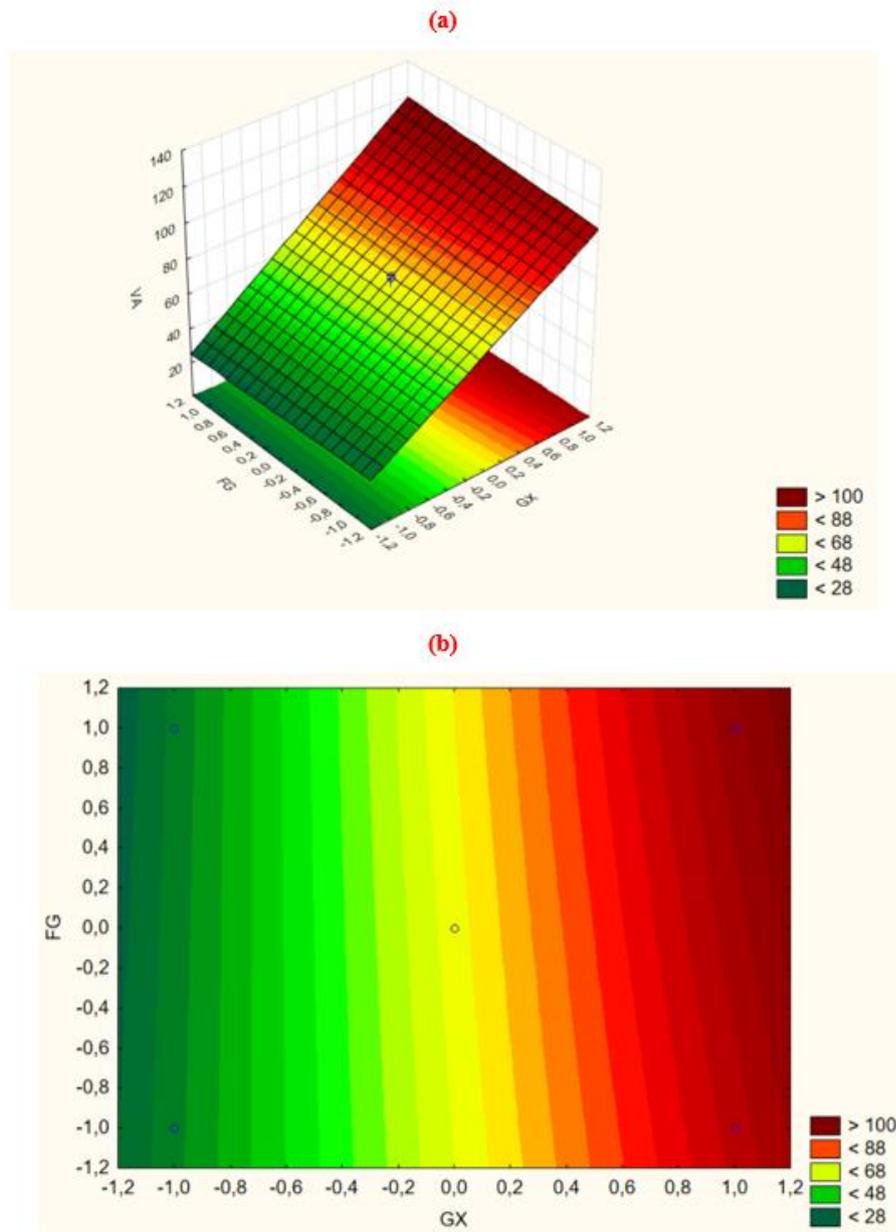


Figura 5.11 - Viscosidade plástica- superfície de resposta (a) e de contorno (b)

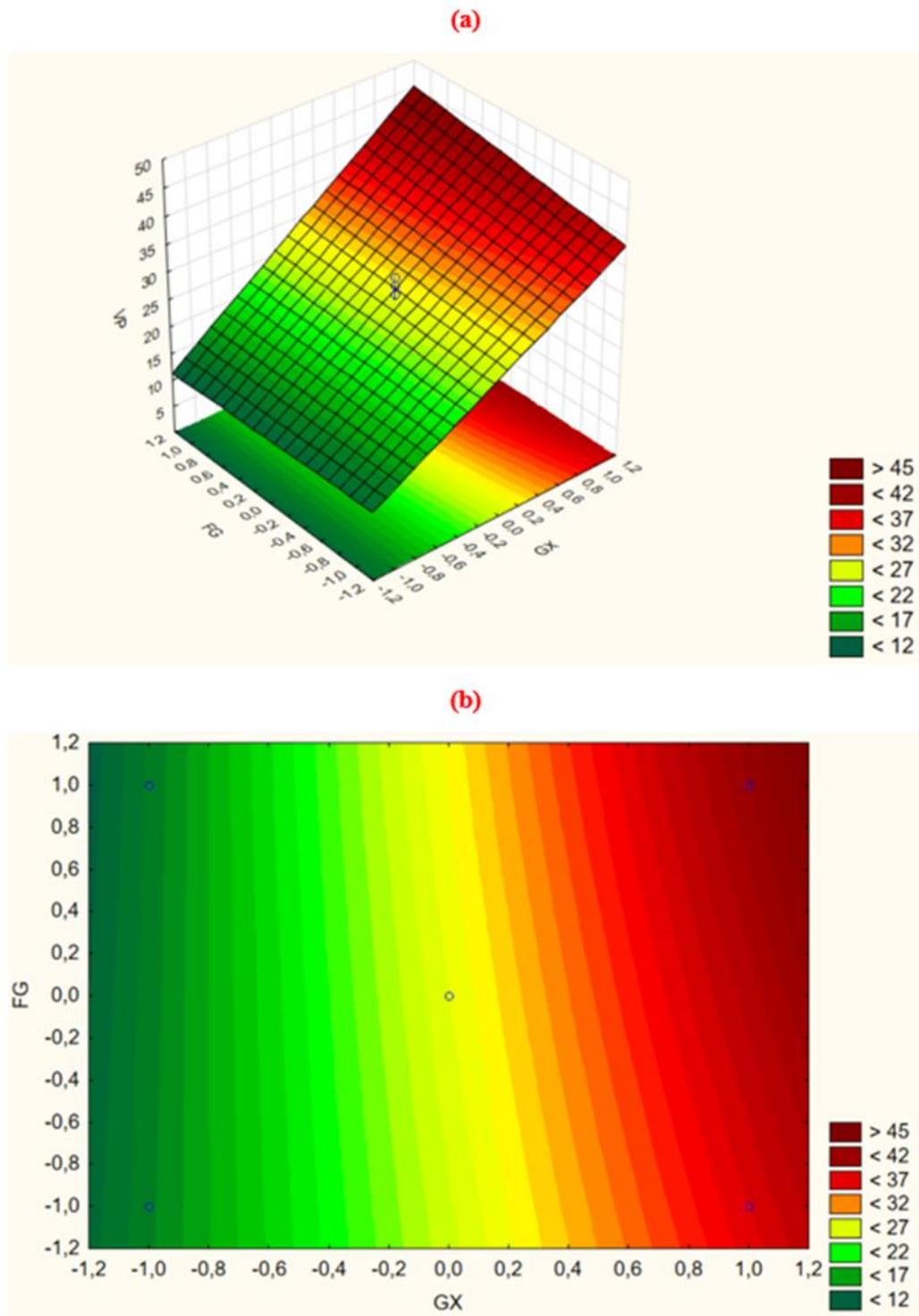
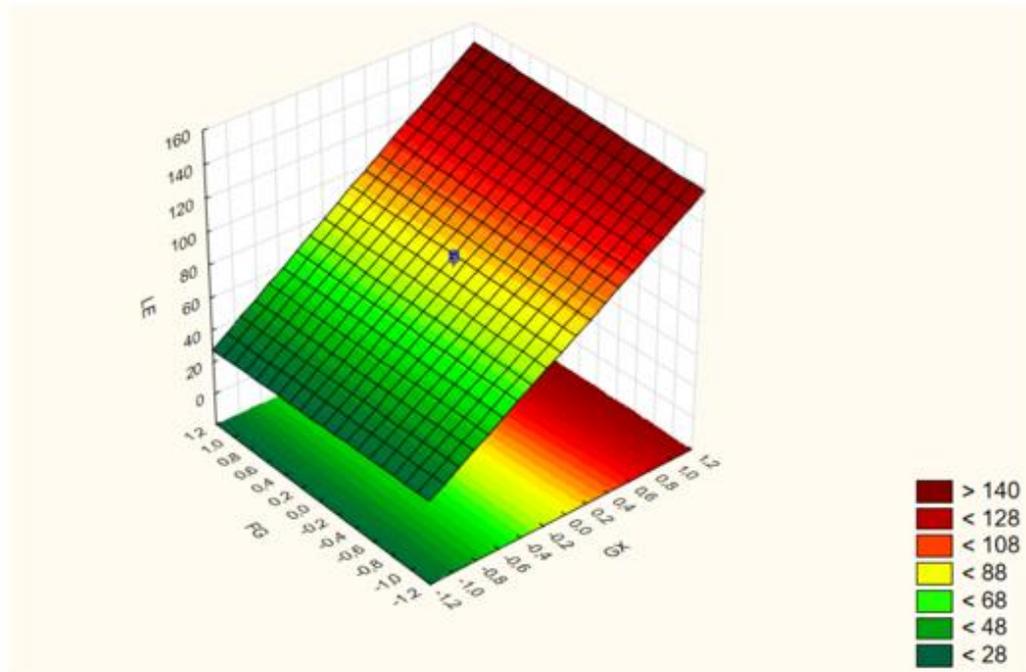


Figura 5.12 - Limite de escoamento- superfície de resposta (a) e de contorno (b)

(a)



(b)

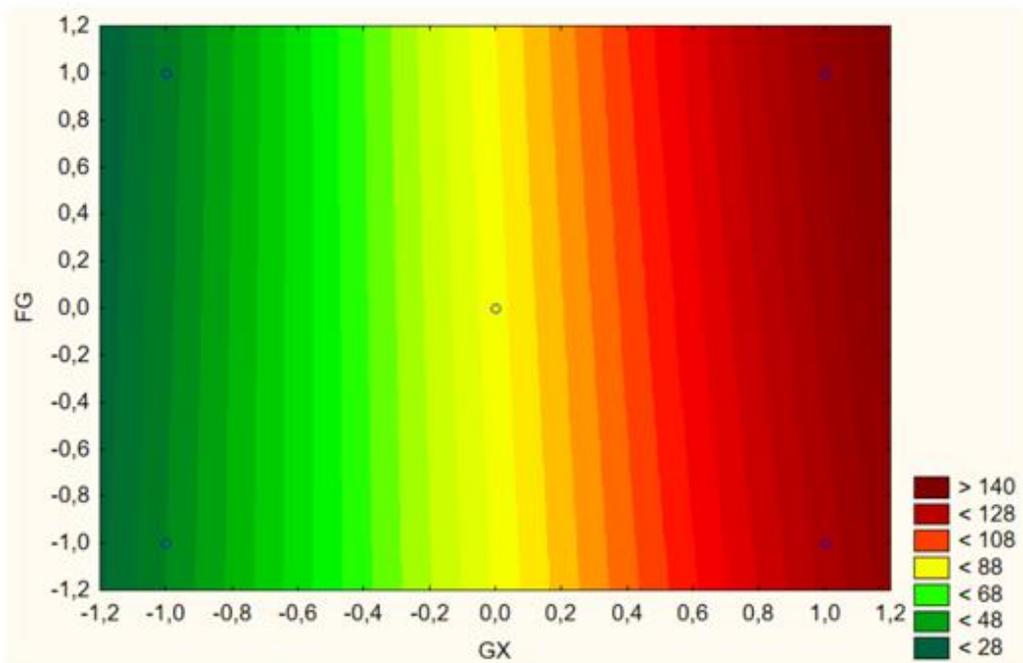
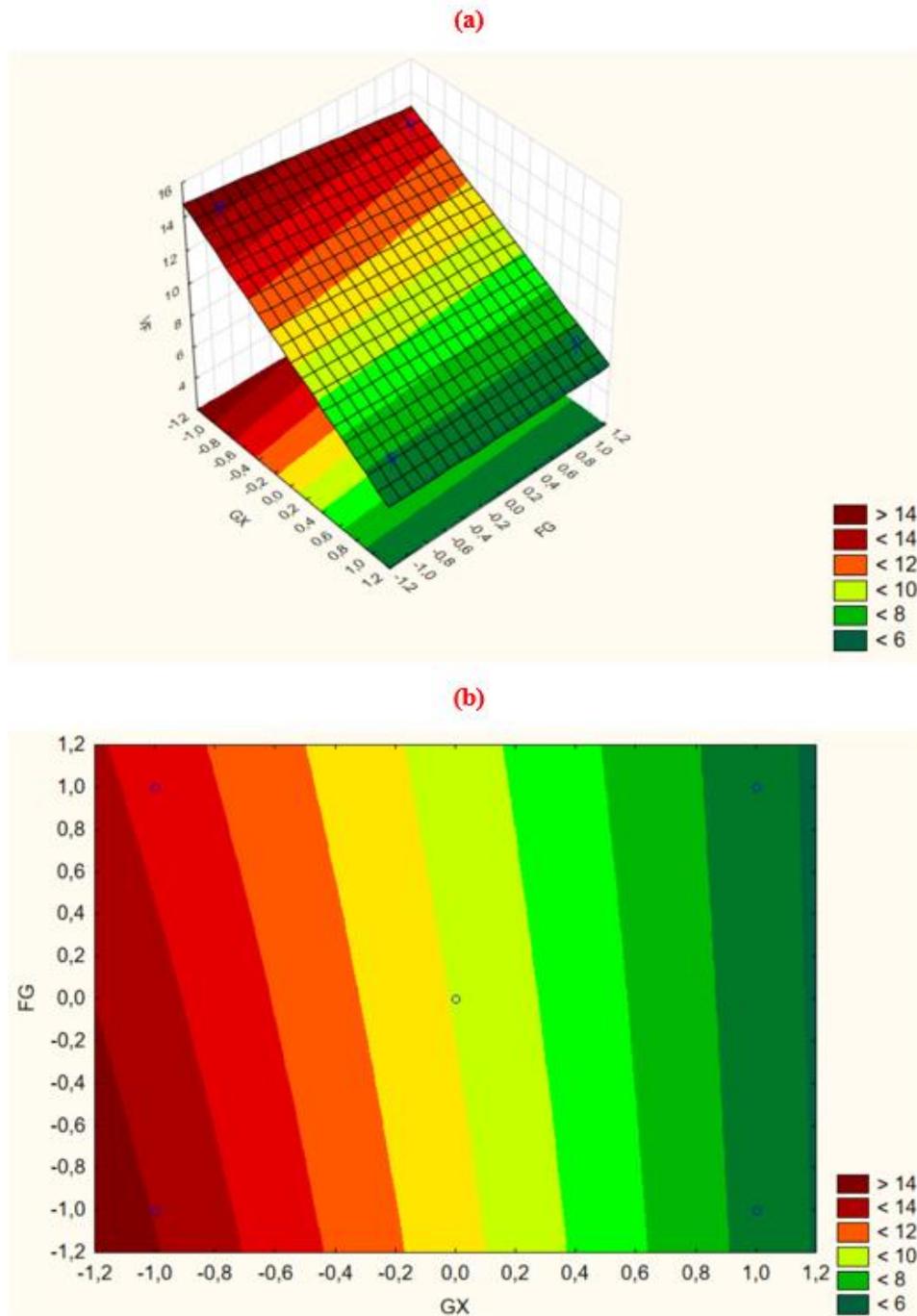


Figura 5.13 - Volume de filtrado- superfície de resposta (a) e de contorno (b)



A Figura 5.10 mostra que viscosidade aparente (VA) sofre uma variação significativa em função do percentual de goma xantana, não ocorrendo o mesmo para granulometria do PCM. Valores de VA acima de 68 cP são alcançados para percentual de goma xantana a partir do ponto central (1%), independente da faixa granulométrica.

De acordo com a Figura 5.11, observa-se que a goma xantana foi a variável que mais influenciou a VP. Valores de viscosidade plástica entre 25 cP e 27 cP são encontrados para percentuais de GX a partir do ponto central, independente da faixa granulométrica.

O limite de escoamento (Figura 5.12) apresentou valores de 88 lbf/100ft², a partir do ponto central. A concentração de goma xantana foi o parâmetro que mais influenciou este parâmetro também, independente da faixa granulométrica. O mesmo ocorreu para o volume de filtrado (Figura 5.13). Para valores acima do ponto central, o volume de filtrado foi menor que 10 mL.

A partir da avaliação das superfícies de reposta, foi possível obter uma faixa de concentração de goma xantana e granulometria para continuação dos experimentos. Os experimentos desenvolvidos posteriormente, foram os fluidos de perfuração completos, ou seja, com todos os aditivos utilizados.

Os parâmetros utilizados para determinação dos valores da concentração de goma xantana e granulometria do PCM foram as viscosidades aparente e plástica, por serem propriedades que influenciam mais no comportamento dos fluidos microemulsionados.

Algumas microemulsões podem apresentar elevada viscosidade. Com isso, na preparação de fluidos com base microemulsionada, a adição de viscosificantes deve ser feita cuidadosamente, já que, em alguns casos, não é possível realizar todas as leituras das deflexões no viscosímetro Fann.

As viscosidades aparente e plástica não possuem um valor fixo específico, e sim limites inferiores de valores. Segundo a Norma Petrobras N-2604, a VA deve apresentar valor superior a 15 cP e a VP valor superior a 4 cP. De acordo com esta norma, e analisando as superfícies de respostas, o valor do ponto -1 (0,5 %) para a concentração de goma xantana foi o escolhido para continuação dos experimentos, pois encontra-se dentro dos limites aceitáveis. Já a granulometria não apresentou influência nas viscosidades, portanto escolheu-se a menor faixa granulométrica, -200 + bandeja.

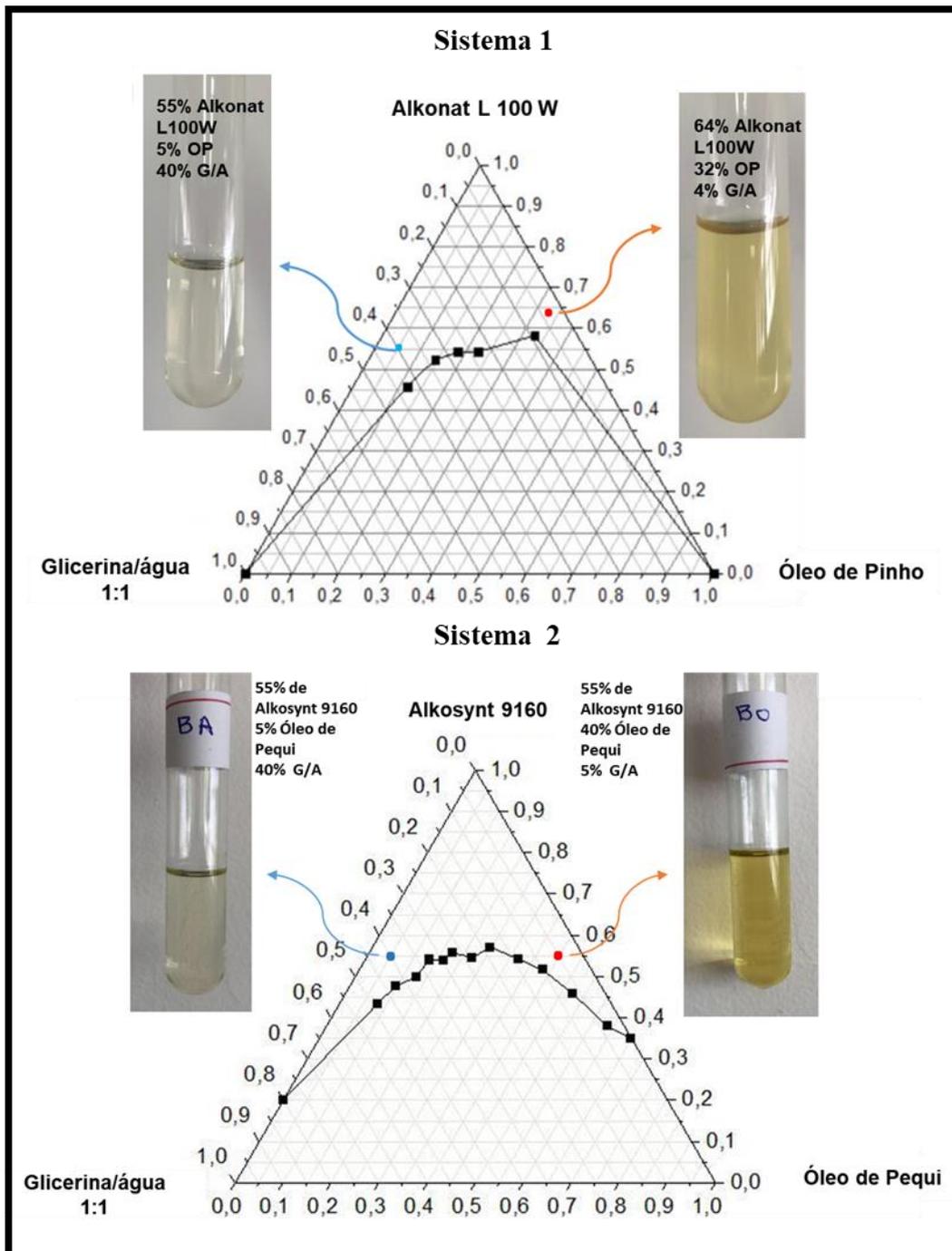
5.3 DETERMINAÇÃO DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Para determinação das regiões de microemulsão, foram construídos dois diagramas de fases ternário. O primeiro diagrama (Sistema 1 – S1) foi composto por óleo de pinho (fase oleosa), Alkonat L100W (tensoativo) e solução aquosa de água/glicerina, na proporção de 1:1 em massa (fase aquosa). O segundo (Sistema 2 – S2) foi composto por óleo de pequi (fase oleosa), Alkosynt 9160 (tensoativo) e solução aquosa de água/glicerina, na proporção de 1:1 em massa (fase aquosa). Observa-se que, os dois sistemas foram preparados com o objetivo de avaliar o comportamento do PCM em sistemas diferentes, não podendo ocorrer uma comparação entre eles.

5.3.1 Composição das microemulsões

A Figura 5.14 mostra que os dois sistemas apresentaram regiões de microemulsão satisfatórias, podendo ser utilizados como base para fluidos de perfuração. Em cada diagrama de fases, dois sistemas microemulsionados foram escolhidos, um na região de microemulsão A/O e outro na região de microemulsão O/A, totalizando quatro microemulsões.

Figura 5.14 - Pontos escolhidos para os Sistemas 1 e 2



Os pontos foram selecionados de acordo com a menor quantidade de tensoativo possível, uma vez que este é o componente mais caro da microemulsão (Figura 5.14). As escolhas dos pontos foram feitas com uma margem de segurança, ou seja, não foram selecionados pontos muito próximos da curva de solubilidade, pois, no aumento de escala, pode ocorrer uma pequena variação da curva de solubilidade e estes tendem a não estar na região de microemulsão. Na Tabela 5.7 estão expostas as composições, fração de água (FA), fração de óleo (FO) e tensoativo (T) das microemulsões escolhidas.

Tabela 5.7 - Composição das microemulsões

Microemulsões			%FA	%FO	%T
Sistema 1	ME 1	A/O	4	32	64
		O/A	40	5	55
Sistema 2	ME 2	A/O	5	40	55
		O/A	40	5	55

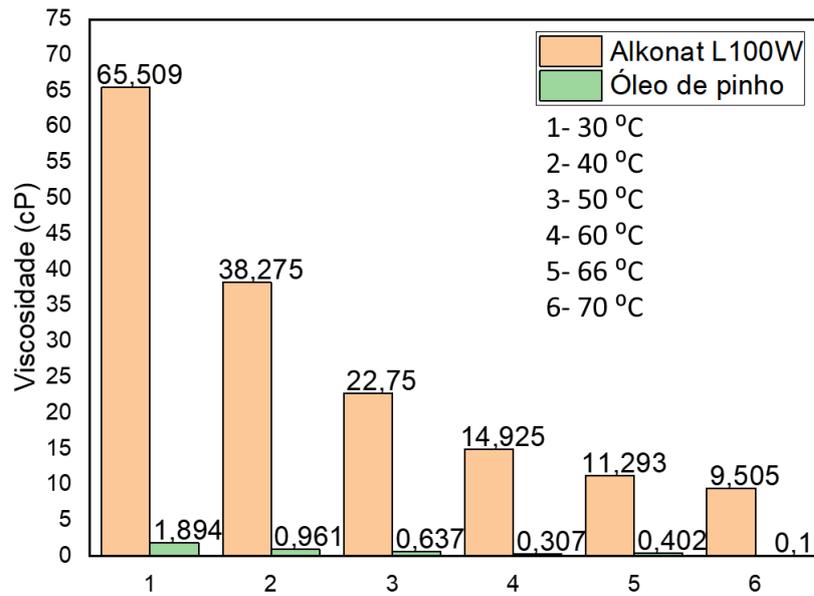
5.3.2 Caracterização das microemulsões

A caracterização das microemulsões foi realizada através do estudo da viscosidade dos componentes puros, reologia e temperatura de turbidez.

5.3.2.1 Viscosidade dos componentes puros

A Figura 5.15 apresenta o comportamento da viscosidade do tensoativo alkonat L100W e do óleo de pinho com o aumento da temperatura.

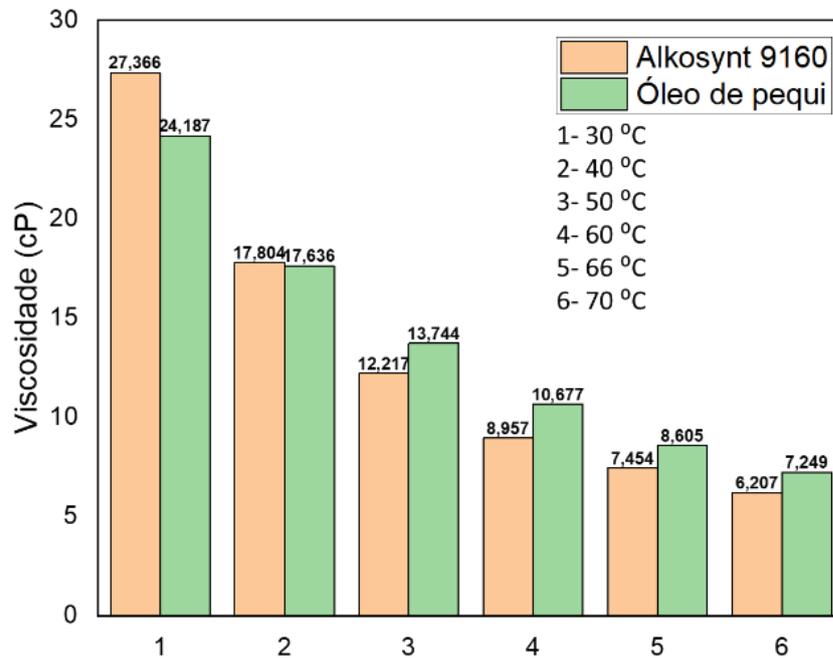
Figura 5.15 - Viscosidade do alkonat L100W e óleo de pinho



Nota-se que, a viscosidade do tensoativo possui um valor muito mais elevado que a viscosidade do óleo de pinho. Com o aumento da temperatura, ambos diminuíram a viscosidade. A temperatura altera as propriedades do filme de tensoativo, ocasionado mudanças estruturais (ROSSI et al., 2007). Quanto ao óleo vegetal, resultados obtidos por Brock et al. (2008) mostra que a viscosidade decresce acentuadamente com o aumento da temperatura para os óleos vegetais.

A Figura 5.16 mostra o comportamento da viscosidade com o aumento da temperatura para o tensoativo alkosynt 9160 e o óleo de pequi. Observa-se que, tanto o tensoativo quanto o óleo de pequi diminuem a sua viscosidade com o aumento da temperatura, sendo esta diminuição mais pronunciado para o tensoativo.

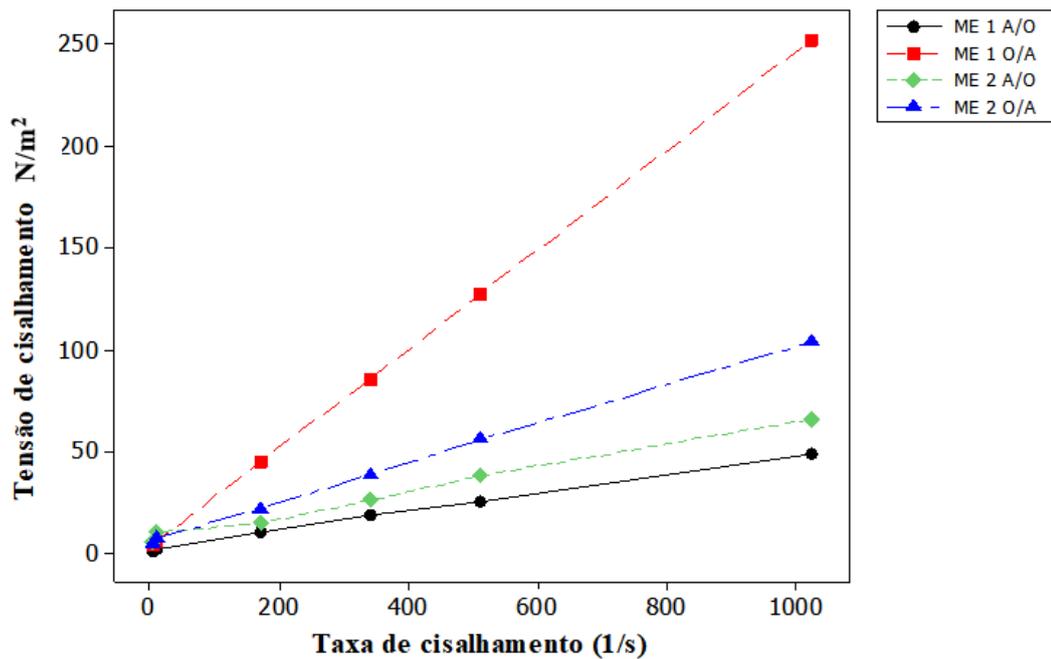
Figura 5.16 - Viscosidade do alkosynt 9160 e óleo de pequi



5.3.2.2 Reologia

As curvas de fluxo das microemulsões estão mostradas na (Figura 5.17). A leitura da ME 1 O/A, na rotação de 600 rpm, não foi possível de ser realizada, pois, o valor ultrapassava a leitura máxima medida no equipamento. Para estimar a leitura na rotação de 600 rpm, uma regressão linear foi feita, obtendo um R^2 igual a 0,999. Para as demais ME'S, foi possível a realização de todas as leituras.

Figura 5.17 - Curvas de fluxo das quatro microemulsões



De acordo com a Figura 5.17, as microemulsões apresentaram comportamento de fluidos não-newtonianos, lineares com tensão de cisalhamento inicial. A ME1 A/O apresentou a menor inclinação na curva de viscosidade, comportamento inesperado, pois apresenta a maior quantidade de tensoativo (64%). A concentração do tensoativo tem influência sobre a viscosidade, maiores concentrações de tensoativo geram maiores viscosidades (KIBBEY et al., 2014; YEW et al., 2015).

Modelo reológico

As microemulsões apresentaram comportamento não-newtoniano, linear, com tensão de cisalhamento inicial. O modelo que mais se ajustou aos dados foi o modelo de Bingham. A Tabela 5.8 mostra os valores obtidos para cada parâmetro do modelo e o valor do coeficiente linear.

Tabela 5.8 - Parâmetros do modelo de Bingham para as microemulsões estudadas

Fluidos	Parâmetros		Coeficiente linear R^2
	τ_L (lbf/100 ft ²)	μ_p (cP)	
ME 1	A/O	1,20	0,0466
	O/A	3,71	0,2434
ME 2	A/O	6,49	0,0578
	O/A	5,21	0,0964

Através da análise da Tabela 5.8, verifica-se que a ME 1 O/A obteve o maior valor de viscosidade plástica, ou seja, apresentou uma maior resistência ao escoamento. A microemulsão que apresentou o maior valor para o limite de escoamento foi a ME 2 A/O.

Parâmetros reológicos

A Tabela 5.9 mostra os parâmetros reológicos das microemulsões. A ME1 O/A apresentou o maior valor de viscosidade. Esse comportamento pode ser explicado devido a fase aquosa da ME1 O/A representar 40% de sua massa e o tensoativo compor 55% da massa. Essas quantidades proporcionaram a interação entre a fase aquosa e fase oleosa. Essa interação está relacionada com a ligação entre a parte polar do tensoativo e a fase aquosa e a parte apolar do tensoativo com a fase oleosa, isso favoreceu ao aumento da viscosidade na microemulsão.

De acordo com a Norma Petrobras N-2604, a VA e a VP obtiveram valores acima dos limites inferiores estabelecidos. É importante observar que, as microemulsões puras já apresentam um alto valor de viscosidade e poder de suspensão dos cascalhos.

Tabela 5.9 - Parâmetros reológicos das microemulsões

Microemulsões		VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100 ft ²)
ME1	A/O	48	45	6
	O/A	247,3	243,6	7,37
ME 2	A/O	65	54	22
	O/A	102	93,5	17

5.3.2.3 Temperatura de turbidez

As microemulsões foram submetidas a um aumento gradual de temperatura, com o intuito de analisar a sua estabilidade estrutural. A Tabela 5.10 mostra a temperatura de turbidez das microemulsões.

Tabela 5.10 - Temperatura de turbidez das microemulsões

Microemulsões		Temperatura de turbidez (°C)
ME 1	O/A	61
	A/O	Não turvou (até 115 °C)
ME 2	O/A	56,1
	A/O	75,8

Analisando a Tabela 5.10, conclui-se que as microemulsões podem ser usadas como base para fluidos utilizados em poços de baixa e média profundida, pois elas apresentaram temperaturas de turbidez acima da temperatura média dos poços de petróleo (55 °C), em especial a ME1 A/O, que até a temperatura de 115°C não apresentou turvação. De acordo com Cavalcante, Argollo e Carvalho (2004), poços de média profundidade, podem variar sua temperatura entre 40 °C e 80 °C.

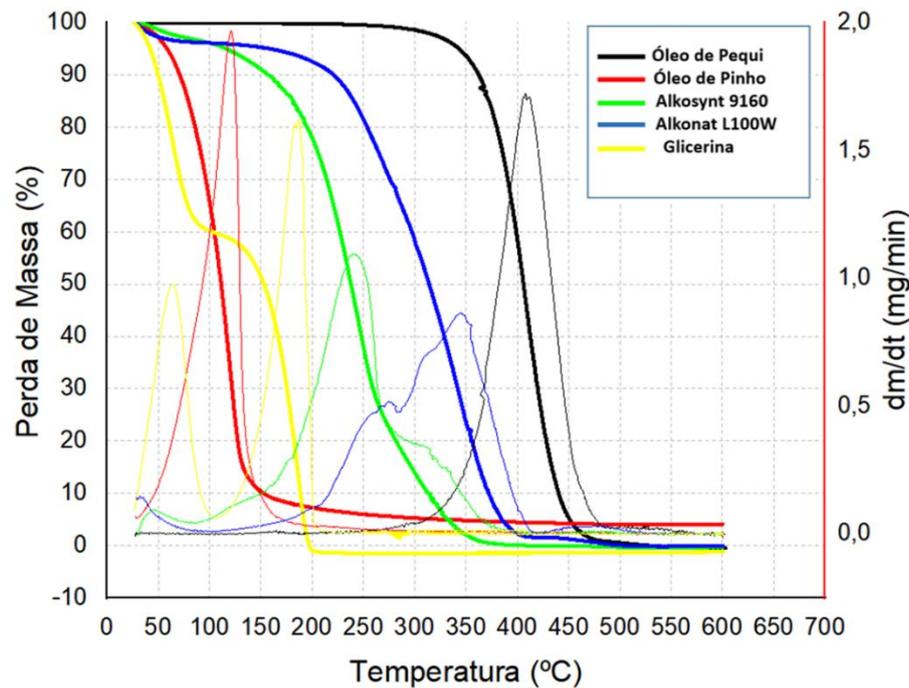
5.4 TERMOGRAVIMETRIA

Foram realizadas análises termogravimétricas dos óleos vegetais (pinho e pequi), dos tensoativos (alkosynt 9160 e alkonat L100W) e da glicerina. As microemulsões (ME1 A/O, ME1 O/A, ME2 A/O e ME2 O/A) e os fluidos de perfuração (FP1, FP2, FP3 e FP4) também foram analisados. As curvas da termogravimetria (TGA) e da termogravimetria derivada (DTG) foram plotadas no software *origin 2019*. A TGA visa analisar as alterações causadas pelo aquecimento nas amostras e o DTG auxilia no entendimento das etapas do processo, mostrando com mais clareza as informações apresentadas na TG.

5.4.1 Componentes puros

Os resultados das análises dos óleos vegetais, tensoativos e glicerina estão apresentadas na Figura 5.18.

Figura 5.18 - Curvas TG e DTG dos óleos vegetais, tensoativos e glicerina



Observando a Figura 5.18, observa-se que os óleos vegetais e os tensoativos apresentaram apenas um evento de perda de massa, característica de componentes puros.

O óleo de pequi apresentou estabilidade mássica até a temperatura de 257° C, após esta temperatura, ocorreu a decomposição completa do óleo em uma única fase, finalizando em 500 °C, com uma perda de massa de 96 % para o composto puro. A curva obtida pela primeira derivada (DTG) confirma a decomposição do óleo em apenas uma etapa. O óleo de pinho, apresentou decomposição em uma única fase entre a faixa 25 °C – 157 °C, com uma perda de massa de 94 %.

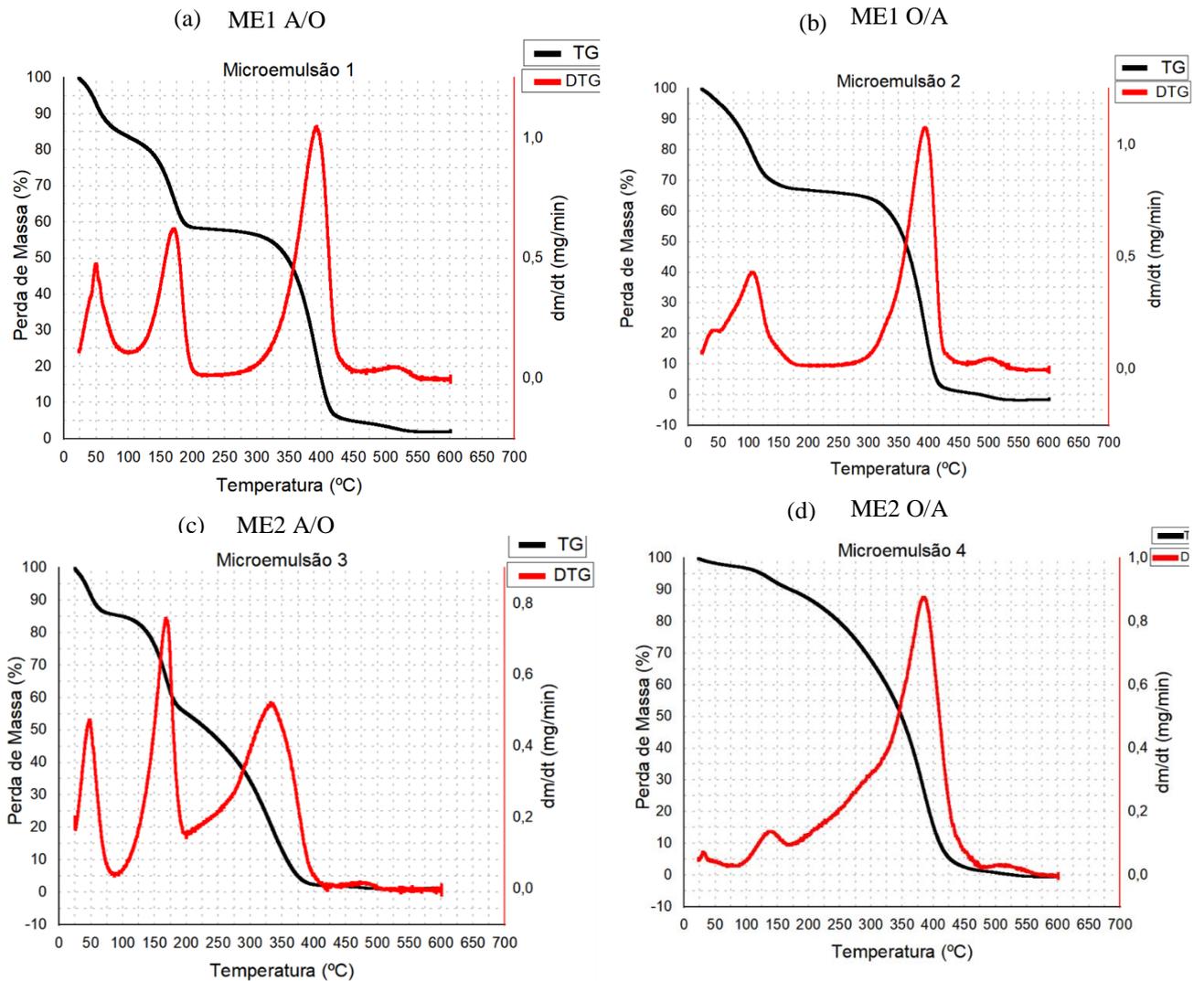
Os tensoativos apresentaram decomposição em uma única faixa, como pode ser evidenciado na curva DTG. O alkosynt 9160 se decompõe na faixa 55 °C – 400 °C, e o alkonat L100W se decompõe na faixa 150 °C – 450 °C. As perdas de massa foram de 96 % para o alkosynt 9160 e 93 % para o alkonat L100W.

A glicerina, segundo as curvas DTG, apresentou dois eventos de perda de massa. No primeiro, a decomposição ocorreu entre a faixa 25 °C – 105 °C, com uma perda de massa de 36 %. O segundo ocorreu na faixa de 110 °C – 205 °C, e a perda de massa foi de 60 %.

5.4.2 Microemulsão

A Figura 5.19 mostra as TG e DTG das microemulsões utilizadas.

Figura 5.19 - TG e DTG das microemulsões



Na ME1 A/O (Figura 5.19 (a)), tem-se três eventos de perda de massa, o primeiro corresponde a uma faixa de temperatura de 25 °C-100 °C, apresentando uma perda de 17 %. Essa faixa corresponde com a perda de massa do óleo de pinho (25 °C – 157 °C) e da água presente na fase aquosa. O segundo evento ocorre na faixa de 105 °C – 210 °C e uma perda de massa de 24 %, que corresponde a maior decomposição da glicerina (110 °C – 205 °C).

Uma queda maior foi apontada na faixa entre 260 °C – 455 °C, onde ocorreu a maior parte da decomposição da estrutura, com uma perda de massa de 58 %, e está em concordância com a decomposição do tensoativo presente em sua composição, o alkonat L100W (150 °C – 450 °C).

Para a Figura 5.19 (b), ME1 O/A, dois eventos de perda de massa significativos, são observados. O primeiro, de menor impacto, se apresenta na faixa de 50 °C- 190 °C, com uma perda de massa de 28 %, correspondente à degradação térmica do óleo de pinho (25 °C- 157 °C). O segundo exhibe uma perda de 66 % e se encontra na faixa de 250 °C- 455 °C, com o pico em 392,1°C. Esse evento refere-se à degradação do tensoativo alkonat L100W (150 °C – 450 °C).

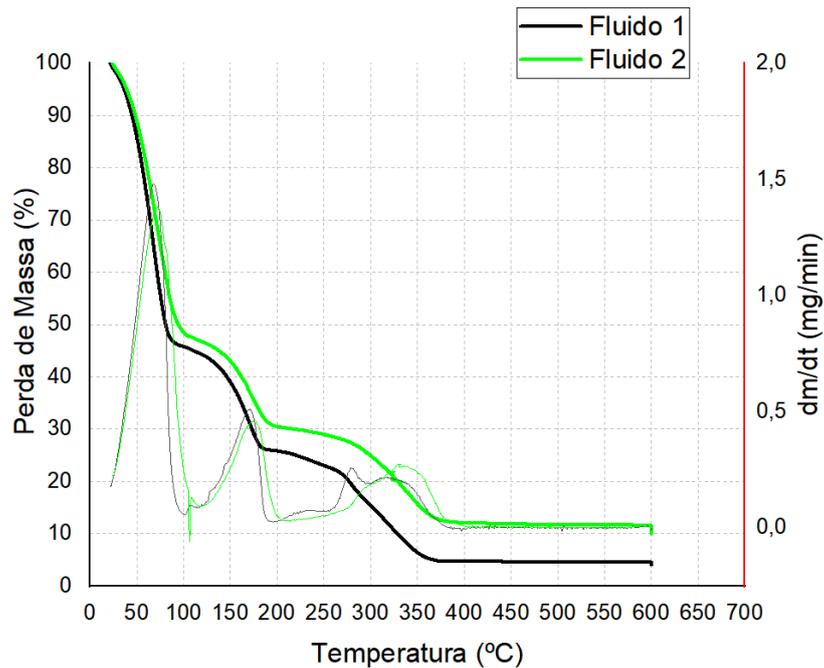
A Figura 5.19 (c) mostra a decomposição da ME2 A/O em três eventos, no primeiro ocorreu uma perda de massa de 14 %, entre a faixa de 25 °C a 88 °C, referindo-se à fase aquosa presente na microemulsão. No segundo, a faixa de temperatura foi entre 90 °C a 202 °C, com uma perda de 32 %, que condiz com a degradação do tensoativo Alkosynt 9160. No terceiro pico, nota-se a maior perda em massa, que foi em torno de 53 % e na faixa de 204 °C a 430 °C, com um pico de 333,2 °C, essa perda refere-se à decomposição do óleo de pequi, presente na fase oleosa da microemulsão.

Nas curvas de TG e DTG da ME2 O/A, exibida na Figura 5.19 (d), observa-se dois eventos de perda. O primeiro, com um pequeno decaimento de 7 % entre as faixas de 73 °C – 165 °C. No segundo, a perda notada foi de maior impacto, com uma porcentagem de 88 % e uma zona de temperatura entre 175,5 °C-474,9 °C, com o seu pico em 385,7 °C. O primeiro evento condiz com a decomposição do tensoativo e da mínima quantidade de água presente na microemulsão. O segundo evento refere-se à degradação do óleo de pequi. Nenhum percentual de resíduos foi apresentado nas amostras das microemulsões analisadas, isso deve-se a falta de sólidos nas microemulsões.

5.4.3 Fluidos de Perfuração

Para os fluidos de perfuração FP1 e FP2, as curvas TG e DTG estão apresentadas na Figura 5.20. Verifica-se que, esses dois fluidos apresentaram comportamentos semelhantes.

Figura 5.20 - Curvas TG e DTG dos fluidos FP1 e FP2

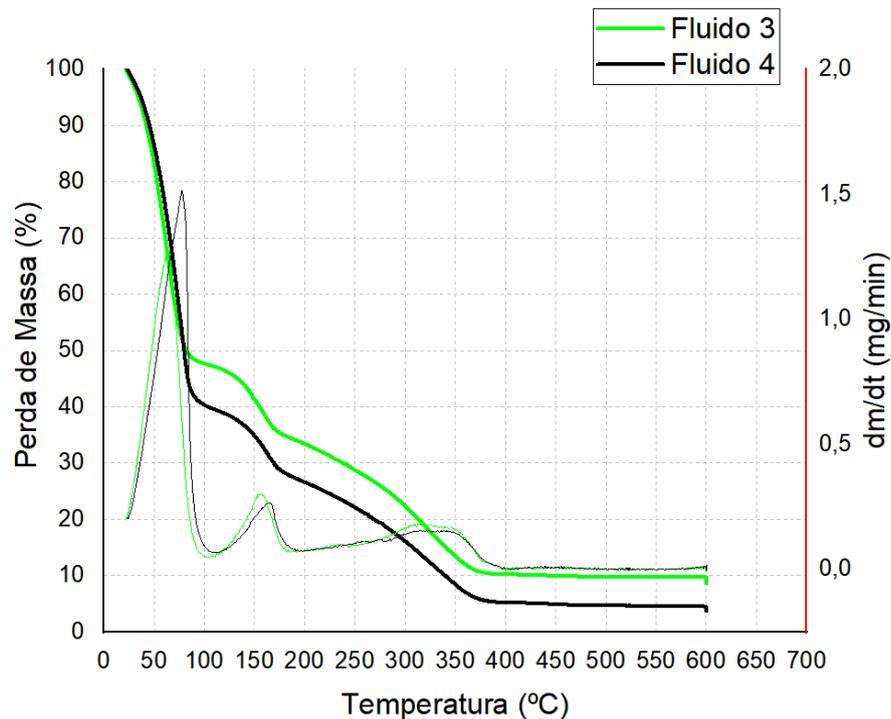


As curvas TG/DTG do fluido FP1 (Figura 5.20) exibiram três eventos de perda de massa. O primeiro, e de maior proporção, se encontra na faixa de 25 °C – 100 °C, com uma perda de 54 % e corresponde as frações de água usada na diluição dos fluidos (50%), a porcentagem óleo (2,5%) e água adicionada na fase aquosa do fluido. O segundo evento, ocorreu entre 120 °C -200 ° C, com perda de 19 %, que representa a proporção de glicerina de 20% adicionada ao fluido. Por último, o terceiro evento, que ocorreu na faixa 250 °C – 377 °C, com perda de 21 % e corresponde a faixa de degradação do tensoativo utilizado no fluido, alkonat L100W (22%). O Fluido FP1 apresentou um resíduo de 5%, correspondente aos sólidos que não se degradaram.

O FP2, assim como o FP1, também apresentou três eventos de perda de massa (Figura 5.20). O primeiro ocorreu na faixa 25 °C -100 °C, com perda de 54 % e refere-se à fração de água adicionada na diluição (50 %) e de óleo presentes no fluido (2,5%). A faixa de 120 °C – 210 °C, confere ao segundo evento, com uma perda de massa de 20 %, que representa a proporção de glicerina no fluido (21%). O terceiro evento, apresenta uma faixa de 235 °C – 400 °C, com perda 14 %, que se encontra na mesma faixa de degradação do tensoativo alkonat L100W. O Fluido FP2 apresentou um resíduo de 11 %, correspondente aos sólidos que não se degradaram.

As curvas TG/DTG para os fluidos FP3 e FP4 estão apresentados na Figura 5.21. Observa-se que estes fluidos apresentaram componentes semelhantes.

Figura 5.21 - Curvas TG e DTG dos fluidos FP3 e FP4



As curvas TG/DTG do fluido FP3 (Figura 5.21) exibiram três eventos de perda de massa. O primeiro, e de maior proporção, se encontra na faixa de 25 °C – 100 °C, com uma perda de 54 % e corresponde a temperatura de degradação da água usada na diluição (50%), da fase aquosa e o início da degradação do tensoativo alkosynt 9160. O segundo evento, ocorreu entre 105 °C -175 ° C, com perda de 17 %, que coincide com a fase mediana da degradação do tensoativo. Por último, o terceiro evento, que ocorreu na faixa 250 °C – 400 °C, com perda de 17 % e corresponde a faixa de degradação do óleo de pequi (2,5%) e o fim da degradação do tensoativo. O Fluido FP3 apresentou um resíduo de 10 %, correspondente aos sólidos que não se degradaram.

O FP4 também apresentou três eventos de perda de massa (Figura 5.21). O primeiro ocorreu na faixa 25 °C -105 °C, com perda de 59 % e corresponde a temperatura de degradação da fase aquosa e o início da degradação do tensoativo alkosynt 9160 e a proporção da água adicionada para diluição dos fluidos (50%). A faixa de 107 °C – 200 °C, confere ao segundo evento, que obteve uma perda de massa de 12 %, que coincide com o meio e o final da degradação do tensoativo. O terceiro evento, apresenta uma faixa de 210 °C – 405 °C, com perda 19 %, que se encontra na mesma faixa de degradação do óleo de pequi (2,5%). O Fluido FP4 apresentou um resíduo de 5%, correspondente aos sólidos que não se degradaram.

5.5 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

5.5.1 Formulação dos fluidos de perfuração para caracterização

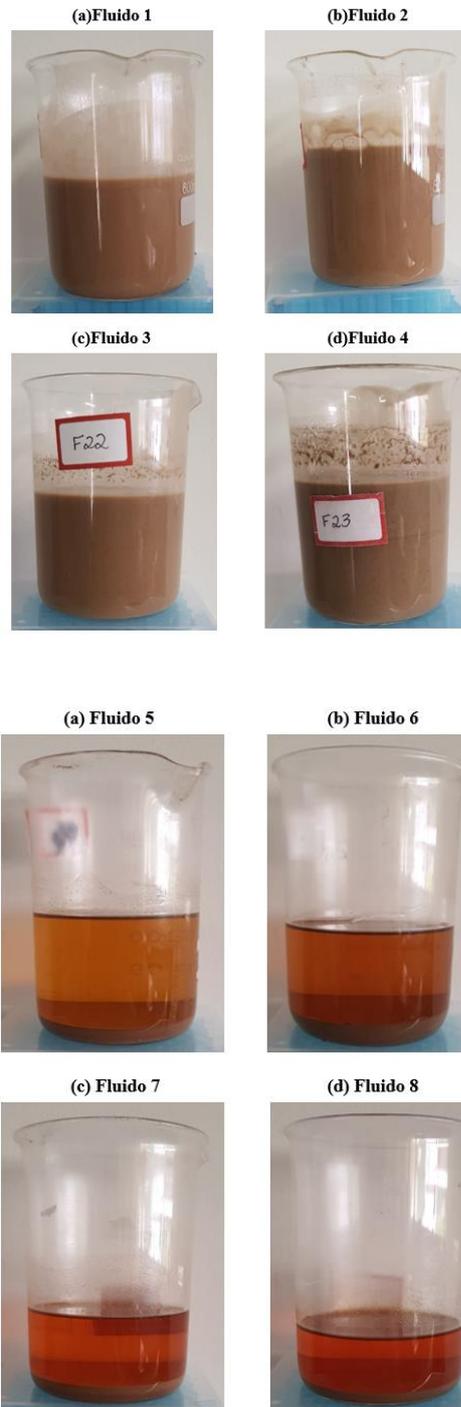
A formulação dos fluidos está descrita na Tabela 5.11. O S1 foi utilizado para a formulação dos fluidos de perfuração FP1, FP2, FP3 e FP4; e o S2 para a formulação dos fluidos de perfuração FP5, FP6, FP7 e FP8. Além dos aditivos mencionados na Tabela 5.11, os seguintes foram comuns a todos: 0,5 % em massa de goma xantana; 50 g baritina /350 g; 2,55 g de NaCl/350 g; 0,66 g HPA/350 g, diluição em água (50% em massa).

Tabela 5.11 - Formulação dos fluidos de perfuração

Aditivos	FP 1	FP 2	FP 3	FP 4
Microemulsão	ME 1 O/A	ME 1 O/A	ME 2 O/A	ME 2 O/A
PCM % em massa	10 %	-	10 %	-
Calcário % em massa	-	10 %	-	10 %
Aditivos	FP 5	FP 6	FP 7	FP 8
Microemulsão	ME 1 A/O	ME 1 A/O	ME 2 A/O	ME 2 A/O
PCM % em massa	10 %	-	10 %	-
Calcário % em massa	-	10 %	-	10 %

Dois aspectos foram utilizados na seleção dos fluidos: estabilidade e viscosidade. Com relação à viscosidade, o fluido passível de realização de todas as leituras das deflexões no viscosímetro foi considerado ideal. A viscosidade foi medida 24 h após a preparação dos fluidos, porém foi necessário fazer uma diluição para reduzir um pouco a viscosidade dos fluidos e estes obtivessem um ponto ótimo. A Figura 5.22 - Fluidos de perfuração formulados mostra os fluidos de perfuração formulados.

Figura 5.22 - Fluidos de perfuração formulados



Sobre a estabilidade dos fluidos, ou seja, sobre a velocidade com que ocorre a decantação dos sólidos (Figura 5.22), observou-se que, após 24 h da diluição, os fluidos O/A, Fluido 1 a Fluido 4, mantiveram-se estáveis, não havendo decantação das partículas sólidas do fluido. Já os fluidos A/O, Fluido 5 a Fluido 8, foram totalmente instáveis, ocorrendo a decantação total das partículas sólidas, 24 h após a preparação normal deles.

Na diluição, os fluidos O/A obtiveram um bom desempenho, sendo possível realizar todas as leituras no viscosímetro. Uma proporção de 50 % água/50 % microemulsão (em massa) foi utilizada para a obtenção do ponto ótimo, a água foi adicionada depois de todos os aditivos.

Na preparação dos fluidos A/O, a mesma diluição foi realizada, porém estes fluidos não obtiveram um bom desempenho, pois adquiriram um aspecto muito pastoso (Figura 5.23), dificultando o seu manuseio e, com isso, foram descartados.

Figura 5.23 - Fluidos A/O com consistência pastosa



A estabilidade da microemulsão O/A não foi afetada com a adição da água. Segundo Mahboob et al. (2022), uma gota de microemulsão O/A, quando diluída na proporção de 1:100 ou 1:10, não apresenta separação, com a adição da água irá ocorrer apenas a diluição das micelas inchadas. Já as microemulsões A/O, quando diluídas, podem apresentar sinais de separação, conforme observa-se na Figura 5.23.

O BHL (balanço hidrofílico-lipofílico) dos tensoativos está diretamente ligado ao desempenho destes fluidos. Os tensoativos com BHL maior que dez, apresentam uma prevalência da região polar (DALVIN, 2011), com isso são empregados na obtenção de microemulsões O/A. Baseado nisto, como os tensoativos utilizados nos dois sistemas apresentam BHL maior que dez, justifica-se este comportamento.

Diante dos fatos, a pesquisa seguiu apenas com quatro fluidos: dois fluidos, utilizando o sistema 1 (ME1 O/A), diferindo apenas no agente obturante e dois fluidos com sistema 2 (ME2 O/A), diferindo, também, no agente obturante.

5.5.2 Caracterização dos fluidos de perfuração

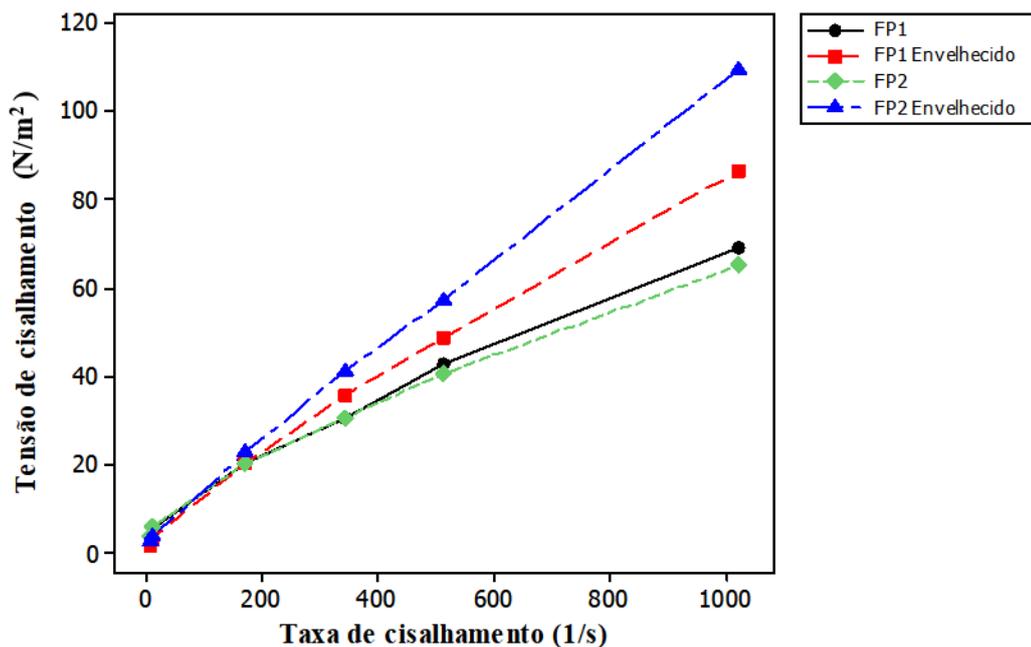
5.5.2.1 Reologia e envelhecimento

Para avaliar a reologia dos fluidos, foram medidos os ângulos de deflexão no viscosímetro Fann 35 A, os quais permitem entender o comportamento reológico deles. Para uma melhor compreensão dos resultados, dividiu-se a reologia em Sistema 1 e Sistema 2. Lembrando que, o objetivo é apenas avaliar o comportamento dos diferentes aditivos em sistemas diferentes, com isso não se pretendeu fazer nenhuma comparação entre esses dos dois sistemas.

Sistema 1

A Figura 5.24 apresenta as curvas de fluxos para os fluidos de perfuração preparados a partir do Sistema 1 (ME1 O/A), FP1 e FP2, antes e após o envelhecimento, de modo a verificar a influência dos agentes obturantes.

Figura 5.24 - Curvas de fluxo para o fluido 1 e o fluido 2 antes e após o envelhecimento



O fluido FP1 e FP2 apresentaram comportamento semelhante antes do envelhecimento (Figura 5.24), ou seja, independente do agente obturante utilizado, eles obtiveram curvas de fluxo quase idênticas.

O aumento da viscosidade no teste de envelhecimento, que ocorre à 66 °C, pode ser explicado através do resultado da análise TG dos fluidos (Figura 5.20). Esta temperatura está na faixa em que ocorre o maior evento de perda de massa dos fluidos. Geralmente, as frações aquosas são as primeiras a se decompor, restando assim o tensoativo (Alkonat L100W) que tem

uma faixa de temperatura de decomposição alta (150 °C - 450 °C), tornando o fluido mais viscoso, uma vez que o tensoativo é bem mais viscoso que o óleo de pinho.

De acordo com as curvas de fluxo, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Bingham, também conhecido como plástico ideal. As dispersões argilosas de bentonita em água, empregadas como fluido para perfuração de poços, e algumas dispersões de calcita em água, são um exemplo particular que se enquadra no modelo de Bingham (Machado, 2002; ASME, 2005).

A curva característica para o modelo de Bingham apresenta uma linearidade. Na Figura 5.24, nos primeiros pontos da curva essa linearidade não foi constatada. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato que em baixas taxas de cisalhamento as partículas ainda são influenciadas por forças atrativas e repulsivas da superfície, mas à medida que a taxa de cisalhamento aumenta as partículas se alinham na direção do fluxo. Esse desvio em relação à linearidade das curvas de consistência dos fluidos de perfuração medidos no viscosímetro rotacional difere entre um fluido e outro, dependendo da concentração, do tamanho e da forma da partícula. Fluidos com baixos teores de sólidos, que contêm uma concentração alta de partículas de argila, ou polímeros de cadeias longas, possuem esse desvio mais acentuado. Já em fluidos com alto teor de sólidos, como silte e barita, esse desvio é menos acentuado (ASME, 2005; CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

Os parâmetros calculados do modelo de Bingham os dois fluidos, estão descritos na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Parâmetros reológicos do modelo de Bingham

Modelo de Bingham			
Fluidos	Parâmetros		Coeficiente linear R ²
	τ_L (lbf/100ft ²)	μ_p (cP)	
FP1	4,0	0,0633	0,9846
FP2	4,2	0,0592	0,9808
FP1 Env	2,04	0,0827	0,9931
FP2 Env	2,80	0,1044	0,9988

Observando os parâmetros reológicos (Tabela 5.12), conclui-se que os fluidos preparados com PCM (FP1) não apresentaram diferenças significativas dos fluidos preparados com o CaCO₃ (FP2), pois possuem valores de limite de escoamento e viscosidade plástica próximos, antes e após o envelhecimento.

A viscosidade plástica é um parâmetro essencial nas operações de perfuração. Ela pode ser afetada pela forma e tamanho das partículas. Além disso, há uma queda da taxa de penetração com o aumento da viscosidade plástica (ALAKBARI et al., 2021). Os fluidos FP1 e FP2 apresentaram um aumento de viscosidade plástica e, quando aplicados em campo, podem apresentar uma queda na taxa de penetração. Segundo Machado (2002), a μ_p aumenta com a elevação da concentração de partículas dispersas, e o limite de escoamento reduz com a diminuição das forças interpartículas.

As propriedades reológicas dos fluidos foram calculadas a partir das análises efetuadas no viscosímetro Fann 35. A Tabela 5.13 mostra os valores obtidos antes e após o envelhecimento.

Tabela 5.13 - Parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração

Fluidos	VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100 ft ²)	G ₀ (lbf/100ft ²)	G _f (lbf/100ft ²)
FP1	67,5	51	33,5	8	10
FP2	64	48	32	8	13
FP1 Env	85	74	22	5	9
FP2 Env	107,5	102,5	10	7	10

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.13, observa-se um aumento nas propriedades reológicas (VA, VP, LE) no fluido adicionado com PCM (FP1), em comparação com os fluidos preparados com o CaCO₃ (FP2).

O limite de escoamento é utilizado para avaliar a capacidade do fluido em levantar fragmentos e cascalhos. Um alto LE implica em um fluido não newtoniano, que carrega cascalhos melhor que fluidos com densidade semelhante, mas com LE menor. Além disso, a perda de pressão de atrito está diretamente relacionada com o LE (AGWU; OKON; UDOH, 2015).

Após o envelhecimento, notou-se uma diminuição nos valores da força gel, isso ocorre devido redução da floculação de pequenas partículas. A floculação é a condição em que pequenas partículas carregadas negativamente e positivamente se associam formando uma estrutura frágil, após suspensão da agitação mecânica. Com esse decréscimo da floculação, a capacidade de transporte do fluido será afetada negativamente (SULAIMON; ADEYEMI; RAHIMI, 2017).

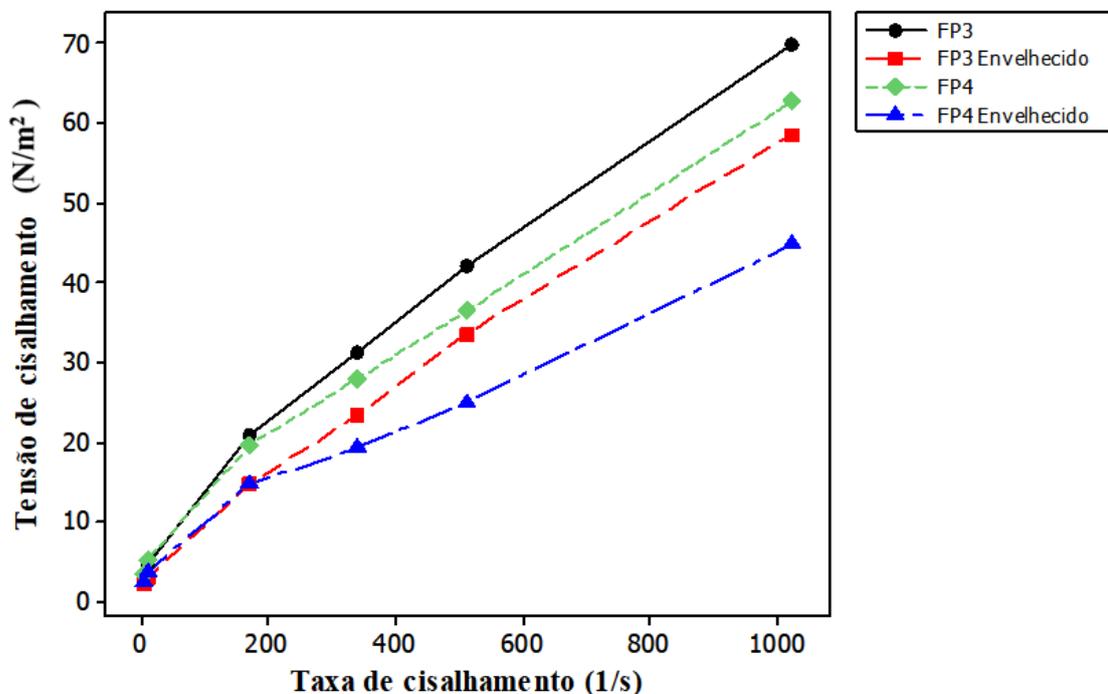
No geral, comparando os resultados apresentados na Tabela 5.13 com os valores das especificações da norma Petrobras N-2604, verifica-se que os valores obtidos para a

viscosidade aparente (VA) foram superiores aos exigidos pela norma ($VA \geq 15$ cP), assim como os valores para a viscosidade plástica ($VP \geq 4$ cP).

Sistema 2

A Figura 5.25 apresenta as curvas de fluxos para os fluidos de perfuração preparados a partir do Sistema 2 (ME2 O/A), FP3 e FP4, antes e após o envelhecimento, de modo a verificar a influência dos agentes obturantes.

Figura 5.25 - Curvas de consistência comparação fluido 3 e fluido 4 antes e após o envelhecimento



No Sistema 2 (ME2 O/A), os fluidos FP3 e FP4 também apresentaram comportamento similar antes a após o envelhecimento. Nota-se que, ocorreu uma diminuição na viscosidade, após o envelhecimento para os dois fluidos. Conclui-se que, independentemente do agente obturante utilizado, o PCM e CaCO_3 terão desempenhos parecidos, ou seja, tanto o S1 quanto o S2 obtiveram comportamentos reológicos análogos.

A redução da viscosidade para estes fluidos após o envelhecimento, que ocorre à 66 °C, pode ser explicada pelo fato que o tensoativo utilizado, no caso o Alkosynt 9160, possui o início de sua degradação na temperatura de 55 °C. A fase aquosa da microemulsão e a água adicionada na diluição também iniciam seus processos de decomposição, restando apenas o

óleo de pequi que necessita de uma alta temperatura para o início de sua decomposição (257 °C), causando assim uma redução da viscosidade.

Em concordância com as curvas de fluxo, o modelo que melhor se ajustou para o sistema 2 foi o modelo de Bingham. Imagina-se que, no modelo de Bingham a curva da taxa de cisalhamento versus a tensão de cisalhamento é uma linha reta (ALAKBARI et al., 2021), porém não foi observada essa linearidade na curva, mas à medida que a taxa de cisalhamento aumentou, as curvas tornaram-se lineares. Os parâmetros calculados para o modelo de Bingham estão descritos na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Parâmetros reológicos do modelo de Bingham

Modelo de Bingham			
Fluidos	Parâmetros		Coefficiente linear
	τ_L (lbf/100ft ²)	μ_p (cP)	R ²
FP3	3,2	0,0646	0,9838
FP4	3,4	0,0568	0,9859
FP3 Env	2,295	0,0552	0,9942
FP4 Env	2,55	0,0402	0,9840

Nos fluidos FP3 e FP4, observou-se uma diminuição na viscosidade plástica com o envelhecimento, podendo aumentar a taxa de penetração do fluido, quando aplicado em campo.

A Tabela 5.15 mostra as propriedades reológicas do fluido FP3 e FP4, antes e após o envelhecimento.

Tabela 5.15 - Parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração

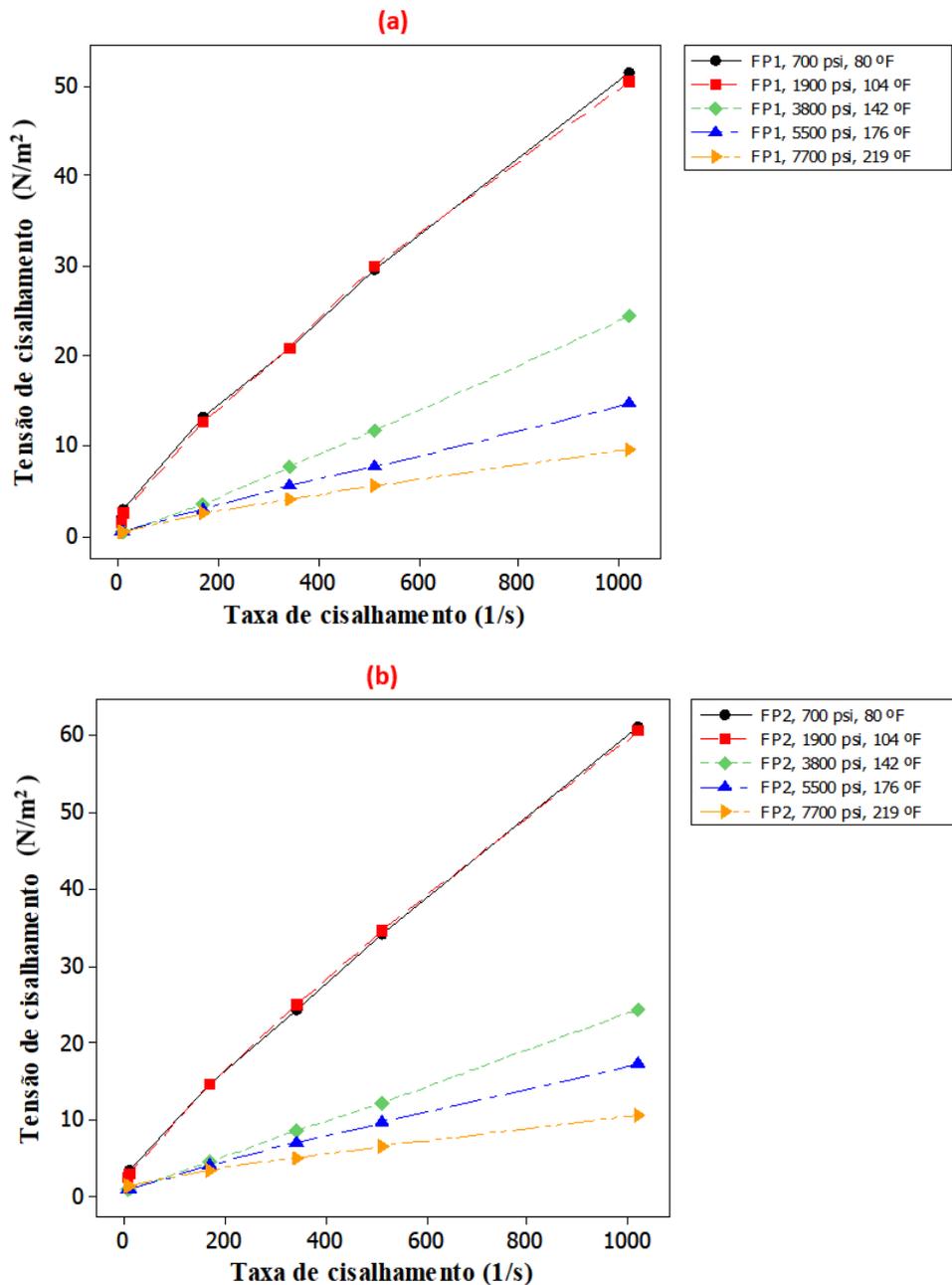
Fluidos	VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100ft ²)	G ₀ (lbf/100ft ²)	G _f (lbf/100ft ²)
FP3	68,5	54,5	28	8	11
FP4	61,5	51,5	20	6	10
FP3 Env	57,5	49	17	4	8
FP4 Env	44	39	10	5	9

Nota-se, de acordo com a Tabela 5.15, que o envelhecimento tornou o fluido menos viscoso e com um menor poder de suspensão dos cascalhos. A viscosidade, o limite de escoamento, as forças géis e a tensão de cisalhamento diminuíram com o envelhecimento. De acordo com o envelhecimento do fluido, ocorre a degradação dos seus componentes sólidos causando uma diminuição das propriedades reológicas (MAKINDE, 2011).

5.5.2.2 Reologia HPHT

As Figuras 5.26 (a) e (b) mostram a curva de fluxo dos fluidos FP1 e FP2, para os pares de pressão e temperatura apresentados na seção 4.5.6. Conforme os resultados, os fluidos FP1 e FP2 conservaram o seu comportamento não-newtoniano, para todos os pares de pressão e temperatura, exibindo comportamento linear com tensão de cisalhamento inicial diferente de zero.

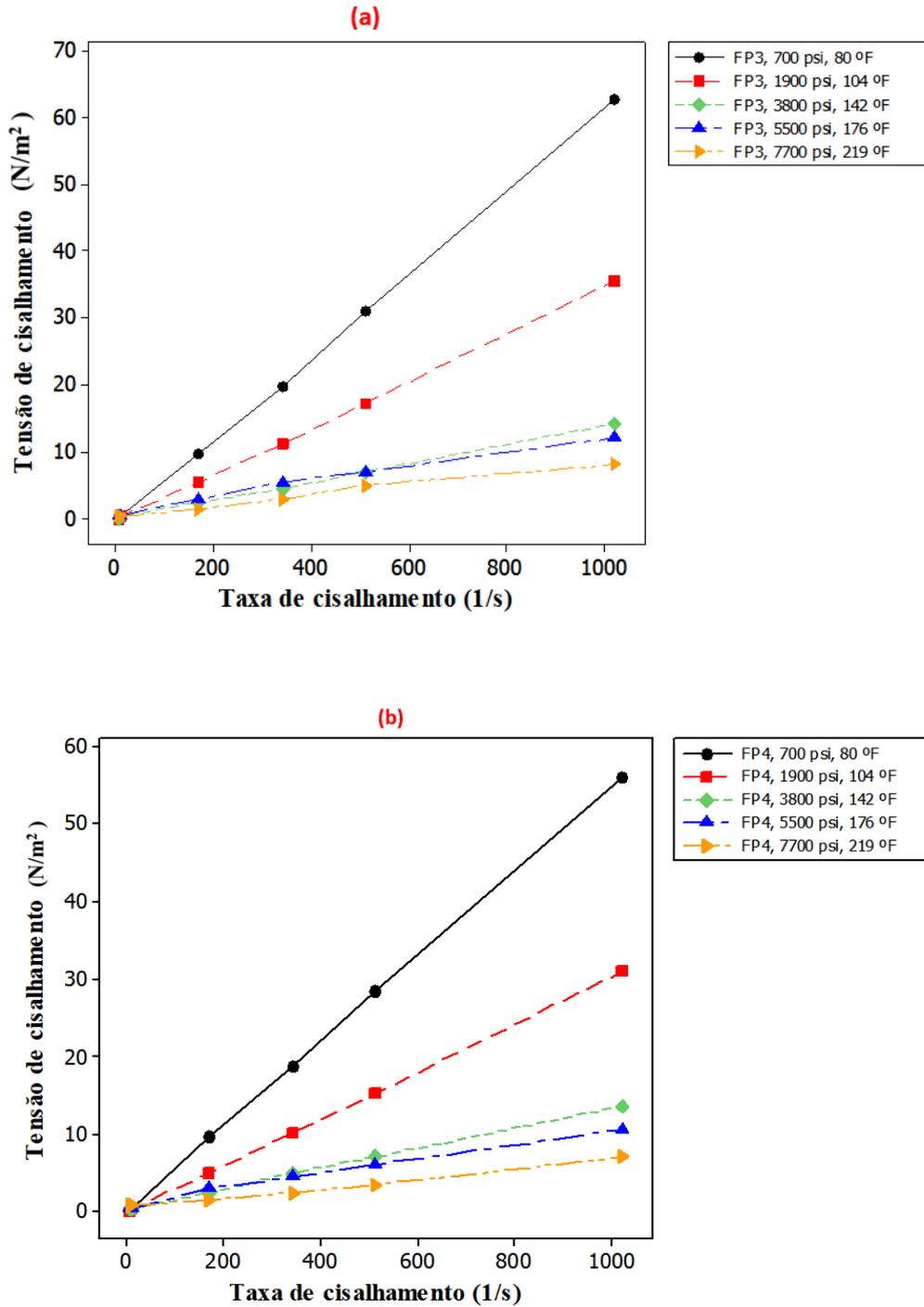
Figura 5.26 - Curvas de consistência HPHT dos fluidos (a) FP1 e (b) FP2



As Figuras 5.27 (a) e (b) mostram a curva de fluxo dos fluidos FP3 e FP4. Estes fluidos, também, permaneceram com o seu comportamento não newtoniano, exibindo comportamento

linear, com tensão de cisalhamento inicial diferente de zero. E, com o aumento da temperatura de 142 °F a 219 °F, e da pressão, de 3800 psi a 7700 psi, os fluidos apresentaram uma similaridade em seu comportamento.

Figura 5.27 - Curvas de consistência HPHT dos fluidos (a) FP3 e (b) FP4



De modo geral, todos os fluidos FP1, FP2, FP3 e FP4 apresentaram comportamento semelhantes, em que a tensão de cisalhamento reduz à medida que a temperatura e a pressão

umentam, isso ocorre devido a faixa de decomposição de cada componente dos fluidos, sejam os sólidos (fase particulada) ou as microemulsões (fase fluida).

Na medida em que se aumentou um degrau de pressão e temperatura, os componentes se decomporam, restando apenas aqueles que tiverem uma alta temperatura de degradação. Esse fenômeno pode ser comprovado a partir da pressão de 3800 psi e 142 °F, onde as curvas começam a apresentar semelhanças.

Vajargah e Van Oort (2015) investigaram os efeitos da pressão e da temperatura, separadamente, em fluidos sintéticos. Concluíram que, com o aumento da pressão, a tensão de cisalhamento aumenta, já com o aumento da temperatura, a tensão de cisalhamento diminui. Portanto, nota-se, que neste trabalho o efeito da temperatura foi mais predominante que o efeito da pressão.

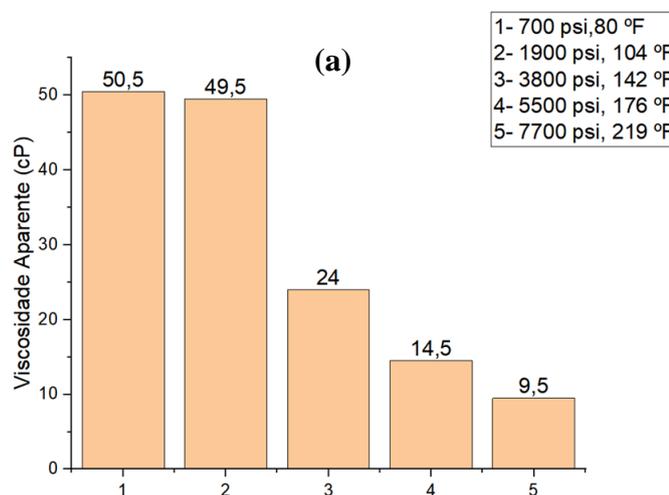
Parâmetros reológicos

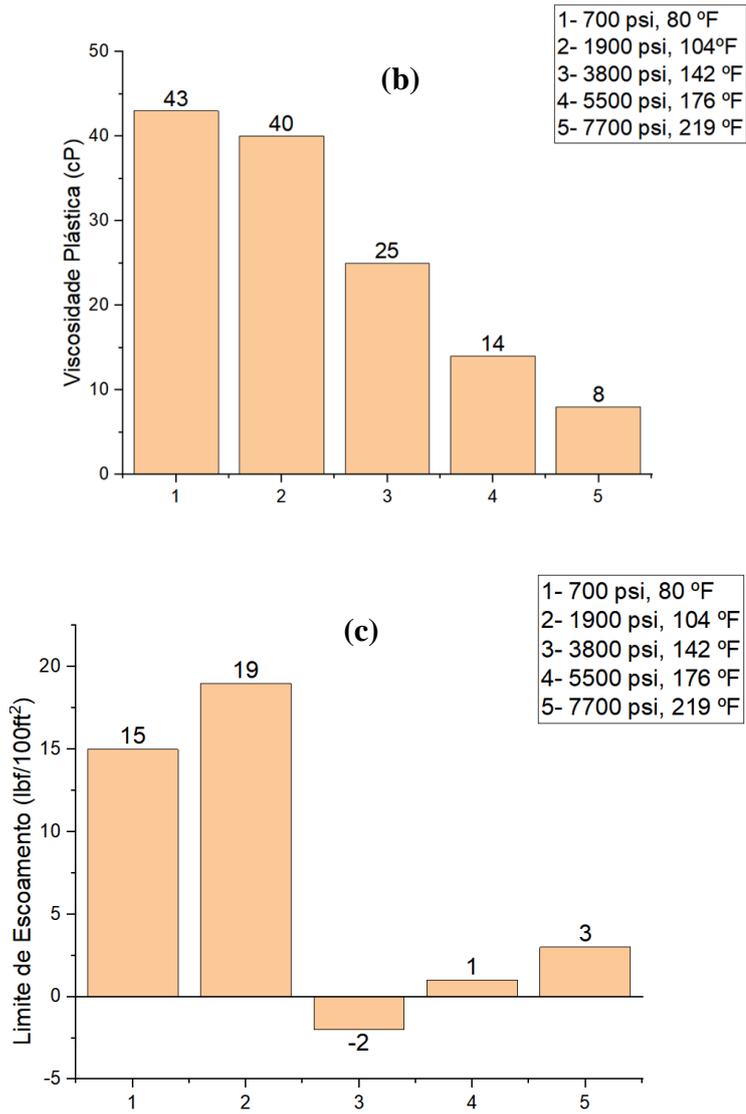
Os resultados sobre as propriedades reológicas dos fluidos, com a variação de pressão e temperatura HPHT, estão apresentados nas figuras a seguir.

A Figura 5.28 mostra as propriedades reológicas do fluido FP1, onde constata-se que a viscosidade aparente e a viscosidade plástica, Figura 5.28 (a) e (b), respectivamente, diminuíram com o aumento da temperatura e da pressão.

O limite de escoamento (Figura 5.28 (c)) aumentou na primeira elevação de pressão e temperatura. Em seguida, com o aumento da pressão e temperatura, este parâmetro teve uma queda brusca.

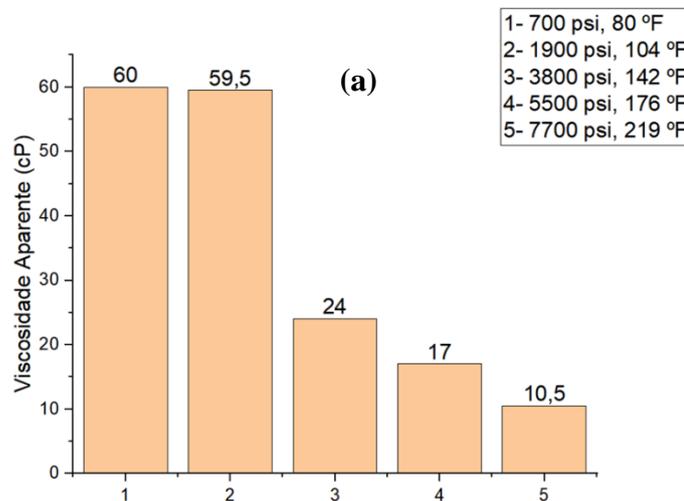
Figura 5.28 - Parâmetros reológicos do fluido FP1 (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) limite de escoamento

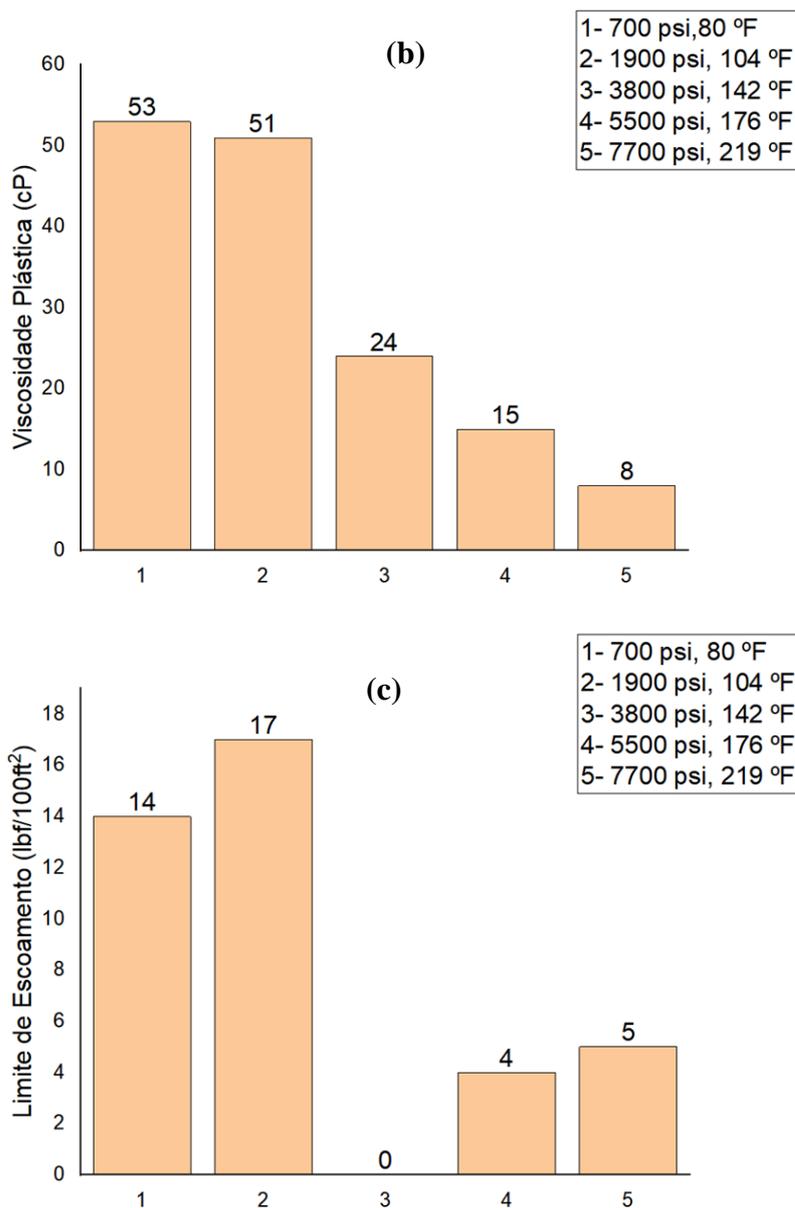




O mesmo comportamento apresentado pelo fluido FP1, quanto à viscosidade aparente, viscosidade plástica e limite de escoamento, pode ser observado no fluido FP2 (Figura 5.29).

Figura 5.29 - Parâmetros reológicos do fluido FP2 (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) limite de escoamento



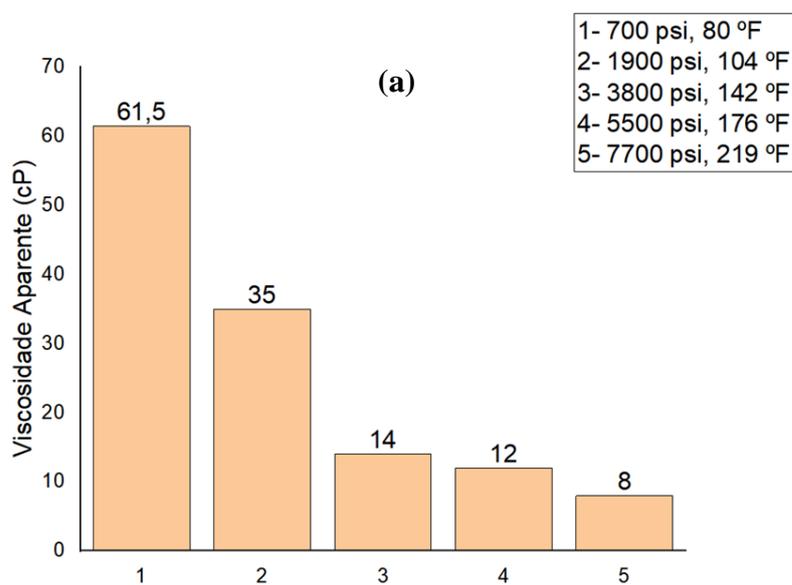


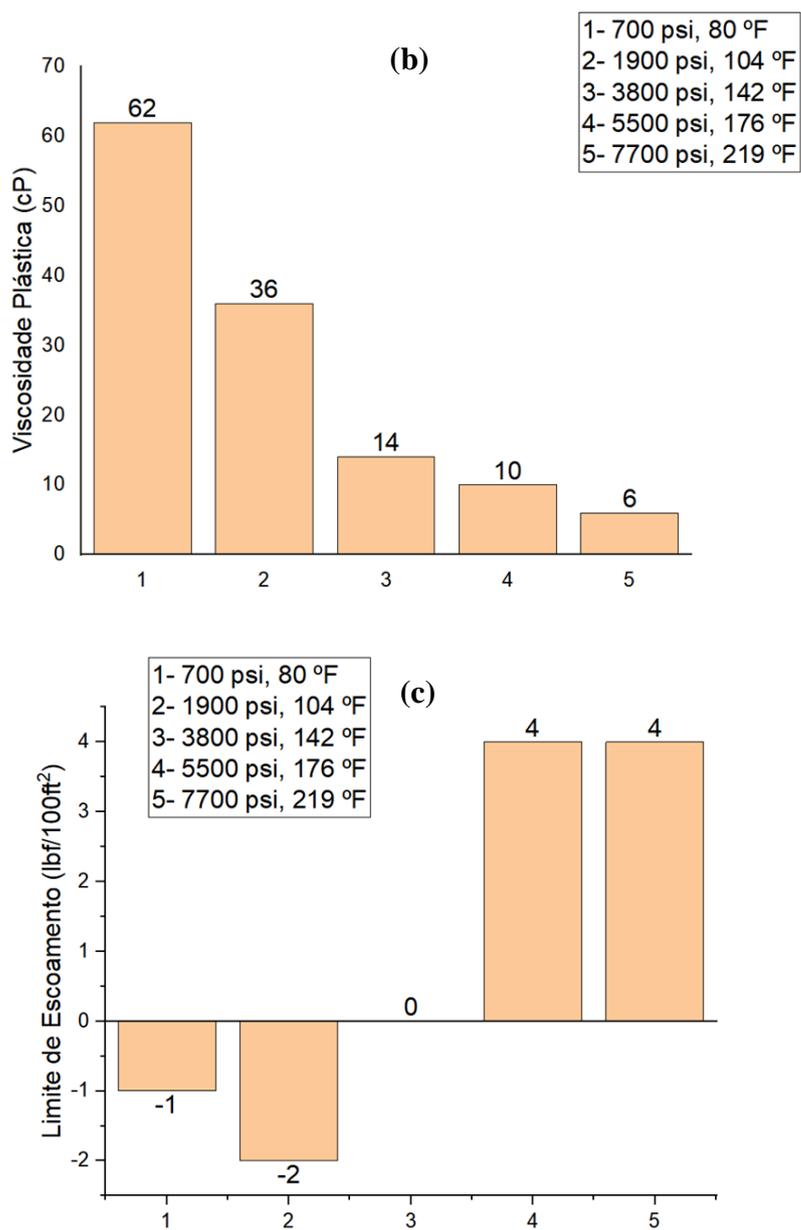
Amani e Al-Jubouri (2012) estudaram o efeito das altas pressões e altas temperaturas nas propriedades dos fluidos base água. Os resultados do estudo mostraram que a viscosidade e o limite de escoamento diminuem com o aumento da temperatura. Este comportamento é o resultado do processo de degradação térmica dos sólidos, polímeros e outros componentes das amostras do fluido. O aumento das distâncias intermoleculares, devido à alta temperatura, irá diminuir a resistência do fluido para fluir e, portanto, sua viscosidade e limite de escoamento diminuirá.

Considerando as Figuras 5.28 e 5.29, observa-se uma boa adaptação do PCM como agente obturante em fluidos de perfuração, pois apresentaram comportamento reológico semelhantes.

A Figura 5.30 apresenta o comportamento reológico do fluido FP3. Foi possível observar que, o aumento da pressão e da temperatura tornaram os fluidos menos viscosos, (Figura 5.30 (a) e (b)), porém o limite de escoamento (Figura 5.30 (c)) mostrou um comportamento contrário, aumentando seu valor com o aumento dos valores de pressão e temperatura, porém com valores muito baixos ainda, fazendo com que este fluido tenha dificuldades de carrear os cascalhos para a superfície do poço. Neste caso, é recomendado adicionar agentes floculantes ao fluido para aumentar as forças atrativas entre as partículas coloidais e melhorar este parâmetro (HOSSAIN e ISLAM, 2018).

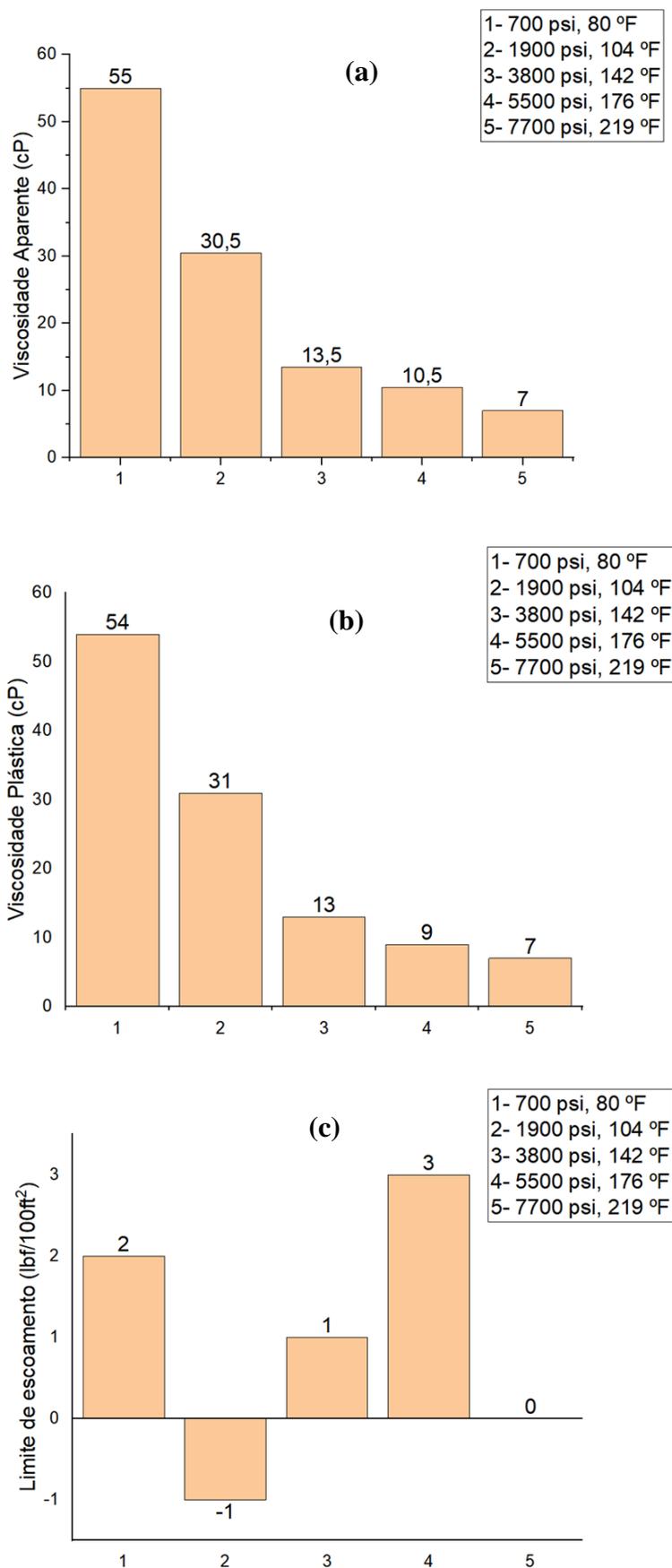
Figura 5.30 - Parâmetros reológicos do fluido FP3 (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) limite de escoamento





O Fluido FP4 (Figura 5.31) apresentou comportamento similar ao FP3, reduzindo sua viscosidade com o aumento da pressão e temperatura.

Figura 5.31 - Parâmetros reológicos do fluido FP4 (a) viscosidade aparente, (b) viscosidade plástica e (c) limite de escoamento



O limite de escoamento aumenta linearmente à medida que a pressão aumenta. O efeito da pressão sobre este parâmetro, no entanto, é mais aparente em temperaturas mais baixas. Observou-se, também, que o efeito combinado de temperatura e pressão na reologia do fluido é complexa (AMANI e AL-JUBOURI, 2012). Neste estudo, observou-se o efeito do aumento da pressão apenas nos limites de escoamento, que aumentaram com o aumento da mesma.

Com relação aos agentes obturantes utilizados nos FP3 e FP4, conclui-se, também, que o PCM e o CaCO_3 possuem comportamentos semelhantes, já que os fluidos não apresentaram diferenças notáveis.

5.5.2.3 Ensaio de filtração

O teste de filtração foi realizado no Filtro prensa API pressurizado (Figura 5.32 a). O volume de filtrado (Figura 5.32 b) foi obtido após o período de teste de 30 min, em uma pressão de 100 psi. A Tabela 5.16 mostra os volumes de filtrado obtidos na filtração.

Figura 5.32 - (a) Filtro Prensa API pressurizado, (b) Volume de filtrado

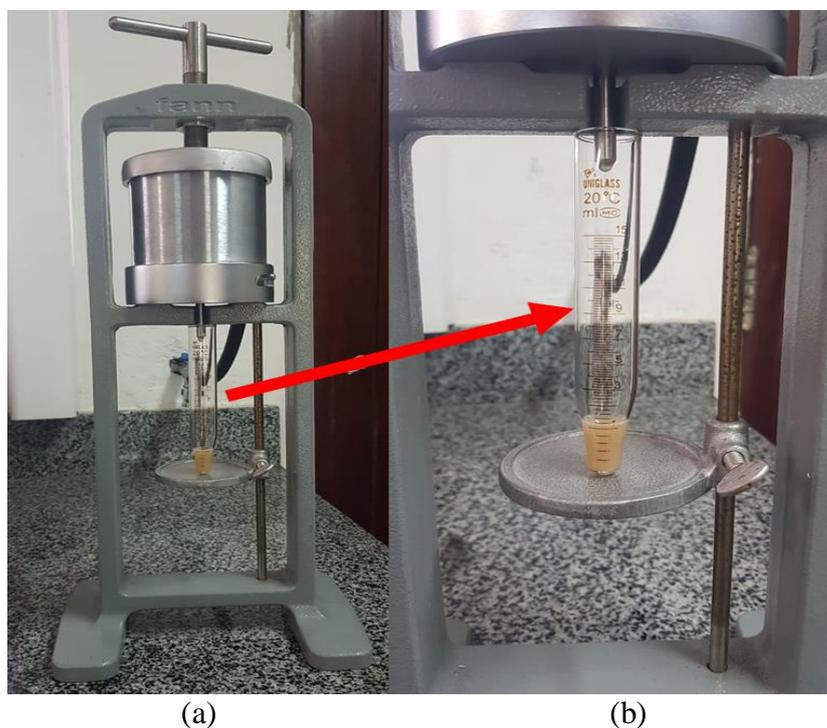


Tabela 5.16 - Volumes de filtrado dos fluidos.

Fluidos	Volume de Filtrado (mL)
FP1	1,5
FP2	1,3
FP3	3,8
FP4	4,2

De acordo com esses resultados, pode-se notar que os fluidos de mesma base, que diferem apenas no agente obturante, obtiveram valores de volumes de filtrado muito próximos. Com isso, a substituição do CaCO_3 pelo PCM mostra-se viável.

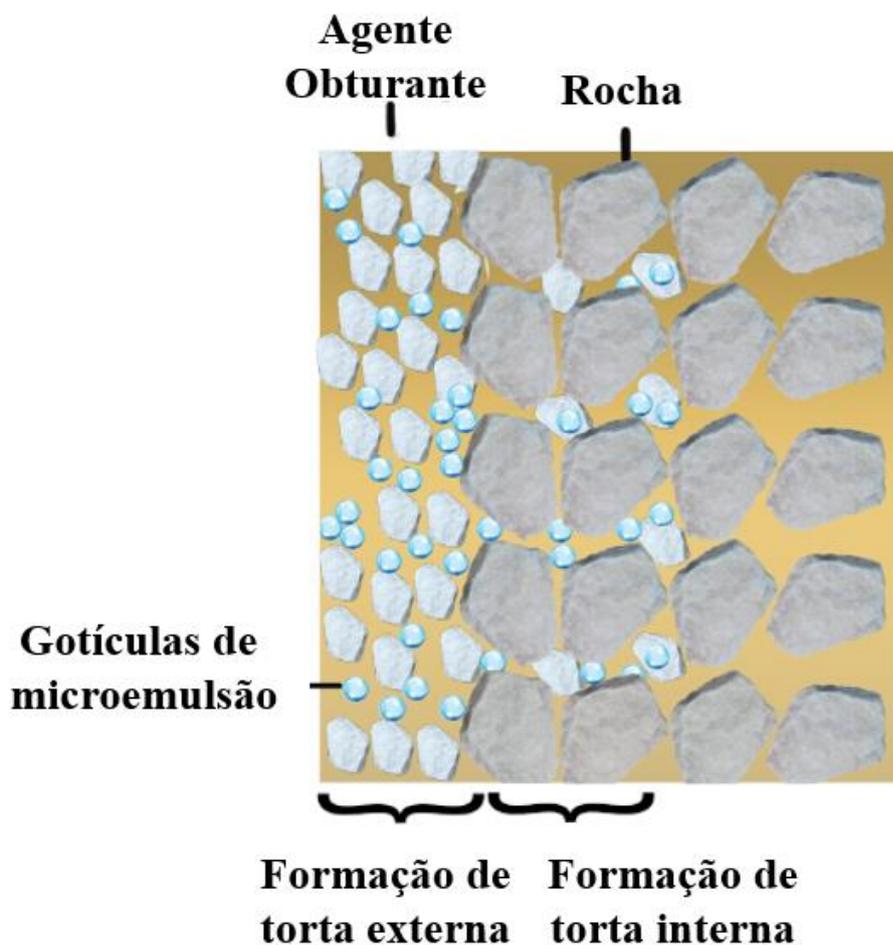
No geral, os fluidos obtiveram baixos valores de volumes de filtrado. De acordo com norma Petrobras N-2604, os volumes de filtrado devem ser menores de 18 mL, portanto os fluidos descritos nesse trabalho atendem as exigências da norma.

Os volumes de filtrado dos fluidos FP1, FP2, FP3 e FP4 estão apresentando volumes menores que alguns reportados na literatura. O estudo desenvolvido por Agwu; Akpabio; Akpabio (2020) estão de acordo com os achados dessa pesquisa, em que os pesquisadores encontraram valores de 10 mL para fluidos base óleo aditivados com o pó das conchas de caracol marinho e 10,3 mL para fluidos preparados com a carboximetil celulose (CMC). Igwe e Kinate (2015) estudaram um fluido base água aditivado com pó das cinzas de conchas de caracóis marinhos (*Littorina littorea*), com o objetivo de controlar a perda de filtrado. A amostra preparada com 2,0 g das cinzas das conchas foi a que obteve menor volume de filtrado (6,7 mL), mostrando que o pó de conchas tem boas propriedades no controle de filtração.

O menor valor de volume de filtrado para os fluidos microemulsionados pode ser explicado devido à estrutura da microemulsão ser composta por componentes de menor escala que os controladores de filtração poliméricos, geralmente, utilizados, pois ela bloqueia melhor os poros da rocha, diminuindo a perda de filtrado e o crescimento do reboco. Os baixos valores, também, podem ser atribuídos ao tipo de tensoativo, segundo Kania et al. (2021) os tensoativos não iônicos diminuem a perda de fluido em 20% devido a melhor dispersão de sólidos no fluido.

As partículas, com tamanhos maiores do que os da garganta dos poros das rochas reservatório, aglomeram-se na parede do poço, criando um reboco de baixa permeabilidade chamado de reboco externo. As partículas, que apresentam diâmetros menores que os da garganta dos poros do reservatório, migram para o interior do meio poroso, formando o reboco interno (FERREIRA; MASSARANI, 2005; JIAO; SHARMA, 1992; ALSABA et al., 2014). A Figura 5.33 ilustra o processo.

Figura 5.33 - Formação da torta interna e externa



Baixos volumes de filtrado geram tortas finas e leves, já que menos fluido atravessa o meio filtrante e, assim, menos partículas aderem à superfície do meio (FEIA et al. 2015; WALDMANN et al. 2005).

Os dados obtidos das espessuras e as tortas formadas nos ensaios de filtração dos quatro fluidos estão apresentados nas Tabelas 5.17 e 5.18, respectivamente.

Tabela 5.17 - Dados da espessura da torta de filtração

Fluidos	Espessura da torta (mm)
FP1	0,92
FP2	1,32
FP3	0,76
FP4	0,78

Tabela 5.18 - Aspecto das tortas de filtração

FP1	FP2	FP3	FP4
			

Para o bom desempenho do poço, a formação de um reboco com pequena espessura e impermeável ao longo das paredes do poço é um fator primordial. O reboco é composto pelos sólidos existentes no fluido de perfuração e por aqueles fabricados durante a própria perfuração, cujo objetivo é consolidar as paredes do poço, reduzir os riscos de desmoronamento e diminuir a filtração frente às camadas que estão sendo perfuradas, impedindo a perda da fase contínua do fluido através das formações rochosas permeáveis (SILVA et al., 2015).

Conforme a Tabela 5.17, observa-se que as espessuras dos fluidos de mesma base foram semelhantes, mas os fluidos adicionados com o PCM, obtiveram menores valores de espessura quando comparados aos adicionados com CaCO_3 , sendo um bom resultado para aplicação do PCM na formulação de fluidos de perfuração. Em relação às características visuais e consistência das tortas, Tabela 5.18, todas apresentaram uma consistência firme e aparência lisa.

Agwu; Akpabio; Akpabio (2020) em sua pesquisa obtiveram resultados similares para a espessura do reboco de fluidos aditivados com pó das conchas de caracol e CMC, cerca de 1,65 e 0,95 mm, respectivamente. Igwe e Kinate (2015) encontraram valores de 0,75 mm para a espessura de sua melhor amostra, que possuía 2 g de pó das cinzas de caracóis marinhos.

5.5.2.4 Permeabilidade

Segundo Calabrez (2013), um bom fluido é aquele que forma rapidamente uma torta de baixa permeabilidade e alta resistência. A Tabela 5.19 apresenta os valores de permeabilidade obtidos para os fluidos FP1, FP2, FP3 e FP4, em duas temperaturas distintas.

Tabela 5.19 - Permeabilidade das tortas

Fluidos	Permeabilidade da torta, k (mD)	
	30°C	55°C
FP1	1,68E-03	1,33E-03
FP2	1,59E-03	1,37E-03
FP3	8,09E-03	2,57E-03
FP4	6,34E-03	2,54E-03

Os fluidos aditivados com o CaCO_3 (FP2 e FP4) exibiram menores valores de k. Uma permeabilidade baixa permite uma menor invasão de fluidos a formação (AHMAD et al., 2018). Com o aumento da temperatura os fluidos adquiriram valores de k muito próximos. De forma geral, os quatro fluidos apresentaram baixa permeabilidade.

Observa-se que, os fluidos FP1 e FP2 não apresentaram uma queda muito acentuada com aumento da temperatura. Já para os fluidos FP3 e FP4, o aumento da temperatura para 55°C afetou mais a diminuição da permeabilidade. Desse modo, pode-se concluir que, as bases dos fluidos influenciaram mais na permeabilidade do que os agentes obturantes, já que os fluidos utilizando as mesmas bases com agentes obturantes distintos apresentaram valores similares.

Silva et al., (2019), avaliaram a permeabilidade em fluidos de perfuração aditivados com amido como redutor de filtrado, em diferentes concentrações (3, 6, 9 g/350 mL). As amostras adicionadas com carboximetilamido de mandioca de alta viscosidade, apresentaram uma permeabilidade 0,437; 0,512 e 0,430 x 10^{-3} mD, respectivamente.

As amostras aditivadas com o redutor de filtrado padrão, o HPA, apresentaram permeabilidade de 1,0; 0,85; 0,44 x 10^{-3} mD, respectivamente. Os valores de permeabilidade obtidos no estudo apresentado, são menores do que aqueles obtido neste estudo. Isso se justifica devido à baixa concentração de HPA utilizada neste trabalho, já que quanto maior a sua concentração de HPA, menor a permeabilidade.

5.5.2.5 Densidade e pH

A densidade dos fluidos de perfuração foi determinada com auxílio de uma balança de lama, da marca Fann. A Tabela 5.20 mostra os valores obtidos para as densidades e pH dos quatro fluidos estudados.

Tabela 5.20 - Densidade dos fluidos

Fluidos	Densidade		pH
	g/cm ³	lb/gal	
FP1	1,09	9,096	8,01
FP2	1,11	9,263	7,83
FP3	1,13	9,430	7,45
FP4	1,05	8,762	7,57

A densidade dos fluidos de perfuração é fundamental para o controle das pressões das formações (AGWU; OKON; UDOH, 2015). Nota-se que, as densidades dos fluidos, independente do agente obturante utilizado, apresentaram valores entre 1 e 2 g/cm³, e valores de pH entre 7 e 9, todos estes dentro da faixa estabelecida pela Norma Petrobras N-2604 de.

6 CONCLUSÃO

Com o objetivo de estudar a influência do uso do pó das conchas de mariscos (PCM) na formulação de fluidos de perfuração de base microemulsionada e suas interações nas propriedades reológicas, envelhecimento, volume de filtração, conclui-se que:

- O PCM apresentou sua composição formada majoritariamente de carbonato de cálcio (CaCO_3), estando em sua forma de aragonita.
- O planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais, usado para se estudar a influência da concentração da goma xantana e da faixa granulométrica do PCM, mostrou que apenas a concentração de goma xantana influencia nos parâmetros reológicos e no volume de filtrado.
- As microemulsões estudadas, são apropriadas para uso como base de fluidos de perfuração, uma vez que suportam as temperaturas médias dos poços de 55 °C.
- As microemulsões de base A/O não foram adequadas para aplicação na formulação dos fluidos sintéticos devido à falta de estabilidade e aumento da viscosidade provocada pela diluição em água.
- O PCM pode ser utilizado como agente obturante de fluido de perfuração sintéticos utilizando microemulsões O/A, que garantirá as suas propriedades reológicas. Os resultados de caracterização reológica comprovam que a performance dos fluidos contendo PCM foram superiores ao contendo CaCO_3 comercial.
- No envelhecimento, os fluidos FP1 e FP2 (base ME1 O/A) apresentaram um aumento na viscosidade. Já nos fluidos FP3 e FP4 (base ME2 O/A), o oposto foi constatado, ocorrendo uma diminuição da viscosidade.
- No volume de filtrado, conclui-se que os fluidos adicionados com PCM e CaCO_3 , apresentaram volumes de filtrado próximos. E todos os fluidos FP1, FP2, FP3 e FP4 obtiveram valores de VF abaixo de 18 mL.
- A partir da análise termogravimétrica, foi possível esclarecer os eventos de decomposição mássica que ocorreram nos fluidos, quando são expostos a um aumento de temperatura de até 600°C. As curvas TG/DTG para os quatro fluidos foram similares. O fluido FP1, adicionado com PCM, apresenta uma menor porcentagem de resíduos, quando comparado ao fluido FP2. O fluido FP3, adicionado com PCM, apresenta uma maior porcentagem de resíduos, quando comparado ao fluido FP4.
- Os fluidos formulados com o PCM e o CaCO_3 apresentaram comportamento bastante similares, fazendo com que o uso do PCM seja uma alternativa viável para

atuar como agente obturante de fluidos de perfuração base microemulsionada. Ressalta-se ainda, que o uso do PCM caracteriza-se como o aproveitamento de um resíduo sólido, agregando valor a este resíduo e gerando novas fontes de renda para os moradores das comunidades que produzem marisco.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S.; PHUOC, T. X.; SOONG, Y.; MARTELLO, D.; GUPTA, R. K. **Nanoparticle-stabilised invert emulsion drilling fluids for deep-hole drilling of oil and gas.** Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 91, p. 1641 – 1649, 2013. <https://doi.org/10.1002/cjce.21768>
- AGWU, O. E.; OKON, A. N.; UDOH, F. D. A Comparative Study of Diesel Oil and Soybean Oil as Oil-Based Drilling Mud. **Journal Of Petroleum Engineering**, [S.L.], v. 2015, p. 1-10, 11 fev. 2015. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/828451>.
- AGWU, Okorie E; AKPABIO, J. Udoh; AKPABIO, M. G. Potentials of waste seashells as additives in drilling muds and in oil well cements. **Cleaner Engineering and Technology**, [S.L.], v. 1, p. 100008, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clet.2020.100008>.
- AKEJU, O. A.; AKINTOLA, S. A.; AKPABIO, J. U. The use of crassostrea virginica as lost circulation material in water-based drilling mud. **International Journal of Engineering and Technology**, v. 4, n. 3, p. 161-169, 2014.
- AKPAN, E. U. et al. Water-based drilling fluids for high-temperature applications and water-sensitive and dispersible shale formations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.L.], v. 175, p. 1028-1038, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.002>.
- ALAKBARI, F. S. et al. Apparent and plastic viscosities prediction of water-based drilling fluid using response surface methodology. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 616, p. 126278, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126278>.
- AL-RIYAMY, K.; SHARMA, M. M. **Filtration Properties of Oil-in-Water Emulsions containing Solids.** All Days, 20 fev. 2002. SPE. <http://dx.doi.org/10.2118/73769-ms>.
- ALSABA, M. et al. Lost Circulation Materials Capability of Sealing Wide Fractures. **Day 2 Thu, September 11, 2014**, [S.L.], 10 set. 2014. SPE. <http://dx.doi.org/10.2118/170285-ms>.
- AMANI, M.; AL-JUBOURI, M. The Effect of High Pressures and High Temperatures on the Properties of Water Based Drilling Fluids. **Energy Science and Technology**, Qatar, v. 4, n. 1, p. 27-33, jul. 2012.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **ANSI/API 13I**: Recommended Practice for Laboratory Testing of Drilling Fluids. 2009.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 10B**: Recommended Practice for Testing Well Cements. 1997.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 13B**: Recommended Practice for Field Testing Water-based Drilling Fluids. 2014.
- AMOCO, American Oil Company. **Drilling Fluid Manual**. Amoco Production, 1994. 444 p.

AMORIM, L. V. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo.** 2003. 290 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

ANTON, N.; VANDAMME, T.F. **Nano-emulsions and micro-emulsions: Clarifications of the critical differences.** Pharm. Res. 2011. Doi: 10.1007/s11095-010-0309-1

APALEKE, A. S. et al. State of the Art and Future Trend of Drilling Fluid: an experimental study. **All Days**, [S.L.], 16 abr. 2012. SPE. <http://dx.doi.org/10.2118/153676-ms>.

ARARUNA, M. K.A. et al. Phenolic composition and in vitro activity of the Brazilian fruit tree *Caryocar coriaceum* Wittm. **European Journal of Integrative Medicine**, [S.L.], v. 5, n. 2, p. 178-183, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eujim.2012.11.007>.

ARAUJO, T. G. et al. Avaliação da reprodutibilidade de um instrumento para medição da força axial da língua. **Codas**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 1-7, 2 jul. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/2317-1782/20182017191>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/codas/a/MpNHnntn7xDLXjCvfvbfJ8q/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 09 ago. 2021.

ASME, Shale Shaker Committee. **Drilling Fluids Processing Handbook.** Elsevier, 2005. 651 p.

ASSIS, D. J. et al. A Study of the Effects of Aeration and Agitation on the Properties and Production of Xanthan Gum from Crude Glycerin Derived from Biodiesel Using the Response Surface Methodology. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [S.L.], v. 172, n. 5, p. 2769-2785, 17 jan. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-014-0723-7>.

AUM, P. T. P. et al. Evaluation of oil-in-water microemulsion base ethoxylated surfactant under acid conditions. **Fuel**, [S.L.], v. 290, p. 120045, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120045>.

BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B. **Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo.** Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral – Cetem/McT, 2003. 91 p.

BERA, A.; MANDAL, A. **Microemulsions: a novel approach to enhanced oil recovery: a review.** Journal of Petroleum, Exploration and Production Technology. v. 5, p. 255-268, 2015. <https://doi.org/10.1007/s13202-014-0139-5>

BESSLER, K. E. et al. OS POLIMORFOS DE CARBONATO DE CÁLCIO – UMA SÍNTESE FÁCIL DE ARAGONITA. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 178-180, dez. 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/6kLsNC9bf58vMk6nnq4bVbJ/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 18 ago. 2021.

BICALHO, I. C. et al. Experiments and CFD Predictions of Particles Velocity and Trajectory in Flow with Non-Newtonian Fluid through a Partially Obstructed Duct. **Materials Science Forum**, [S.L.], v. 899, p. 83-88, jul. 2017. Trans Tech Publications, Ltda. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.899.83>.

BOEHS, G.; VILLALBA, A.; CEUTA, L.O.; LUZ, R.J. Parasites of three commercially exploited bivalve mollusc species of the estuarine region of the Cachoeira river (Ilhéus, Bahia, Brazil). *Journal of Invertebrate Pathology*, v.103, n.1, p.43-47, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jip.2009.10.008>.

BOURGOYNE Jr, A. T.; Millheim, K. K.; Chenevert, M. E.; Young Jr, F. S. **Applied drilling engineering**. Richardson: Society of Petroleum Engineers; 1991.

BROCK, J. et al. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. *Ciência e Tecnologia de Alimentos: Campinas*, V.28, n.3, p 564-570.

BURGUERA, J.; BURGUERA, M. **Analytical applications of emulsions and microemulsions**. *Talanta*, v.96, p. 11-20, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.01.030>.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. 7. Ed. USA. Gulf Professional Publishing, 2017.

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

CALABREZ, N. D. **Filtração e Invasão de Fluidos de Perfuração: estudo comparativo, caracterização da torta e modelagem**. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

CANUTO, G. H. **Desenvolvimento de fluidos de perfuração à base de biodiesel de algodão e de mistura de óleos vegetais e gordura animal / Giselle Holanda Canuto**. 2016. 183 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

CASTRO, B. C. S. **Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de o Peixe para Obtenção de Biodiesel**. 2009. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CAVALCANTE, A. G.; ARGOLLO, R. M.; CARVALHO, H. S. Correção de dados de temperatura de fundo de poço (FTP). *Revista Brasileira de Geofísica*, v22, n3. 2004.

CAVALLI, R. O.; FERREIRA, J. F. O futuro da pesca da aquicultura marinha no Brasil: a maricultura. **Cienc. Cult.**, São Paulo, v. 62, n. 3. 2010.

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J.F. **Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: engineering applications**. 2. ed. Elsevier, 2008. 501 p.

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

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos e outros trabalhos**. Editora Blucher, 2014.

DAI, C.; ZHAO, F. **Oilfield Chemistry, Chapter II: Drilling Fluid Chemistry**, Nature Singapore Pte Ltd. and China University of Petroleum Press, p. 21–84, 2018. doi:10.1007/978-981-13-2950-0_2.

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

DAMASCENO, B. P G L et al. **Microemulsão: Um promissor carreador para moléculas insolúveis**. Revista de Ciências Farmaceuticas Basica e Aplicada, v. 32, n. 1, p. 9-18, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/72501>.

DAMASCENO, B. P. G. L. et al. **Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis**. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, v. 1, n. 32, p. 9-18, set. 2010.

DANIELSSON, I.; LINDMAN, B. **The definition of microemulsion**. Colloids and Surfaces; v. 3; p. 391–392; 1981. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(81\)80064-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(81)80064-9).

DANTAS, T. N. Castro et al. **Study of new alternatives for removal of sulfur from diesel**. Brazilian Journal of Petroleum And Gas, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 15-32, 10 abr. 2014. Brazilian Journal of Petroleum and Gas. <http://dx.doi.org/10.5419/bjpg2014-0002>.

DARDIR, M.M. et al. **Preparation and evaluation of some esteramides as synthetic based drilling fluids**. Egyptian Journal of Petroleum, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 35-43, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.02.006>.

DARDIR, M.M. et al. **Preparation and evaluation of some esteramides as synthetic based drilling fluids**. Egyptian Journal of Petroleum, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 35-43, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.02.006>.

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

DAVIES, S. N.; MEETEN, G. H.; WAY, P. W. **Water based drilling fluid additive and methods of using fluids containing additives**. US n. US5652200A. Depósito: 24 ago. 1995. Concessão: 29 jul. 1997.

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

DONG, B.; MENG, M.; QIU, Z.; LU, Z.; ZHANG, Ye; ZHONG, H. **Formation damage prevention using microemulsion in tight sandstone gas reservoir**. Journal Of Petroleum Science and Engineering, [S.L.], v. 173, p. 101-111, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2018.10.003>.

DUARTE, M. A. V.; MEOLA, T. **Curso de planejamento experimental. Laboratório de vibrações e acústica (LVA)**. Faculdade de Engenharia Mecânica (FEMEC). Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Uberlândia, Minas Gerais. 2007.

EASTOE, J.; ROBINSON, B. H.; STEYTLER, D. C. Influence of pressure and temperature on microemulsion stability. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**,

[S.L.], v. 86, n. 3, p. 511-517, 1990. Royal Society of Chemistry (RSC).
<http://dx.doi.org/10.1039/ft9908600511>.

ETTEHADI, A.; ALTUN, G. Extending thermal stability of calcium carbonate pills using sepiolite drilling fluid. **Petroleum Exploration and Development**, [S.L.], v. 44, n. 3, p. 477-486, jun. 2017. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1876-3804\(17\)30055-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1876-3804(17)30055-1).

EZEAKACHA, C. P.; SALEHI, S.; HAYATDAVOUDI, A. Experimental Study of Drilling Fluid's Filtration and Mud Cake Evolution in Sandstone Formations. **Journal of Energy Resources Technology**, [S.L.], v. 139, n. 2, p. 78-42, 16 jan. 2017. ASME International. <http://dx.doi.org/10.1115/1.4035425>.

FANUN, M. **Microemulsions: properties and applications**. ISBN 978-1-4200-8959-2, CRC Press; 2008.

FEIA, S. et al. **Experimental investigation of particle suspension injection and permeability impairment in porous media. Geomechanics For Energy AND The Environment**, [S.L.], v. 3, p. 24-39, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gete.2015.07.001>.

FERREIRA, A.S.; MASSARANI, G. **Physico-mathematical modeling of crossflow filtration**. Chemical Engineering Journal, [S.L.], v. 111, n. 2-3, p. 199-204, ago. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2005.02.002>.

FERREIRA, E. E.; BRANDÃO, P. R. G.; KLEIN, Bernhard; PERES, Antônio Eduardo Clark. **Reologia de suspensões minerais: uma revisão**. Rem: Revista Escola de Minas, [S.L.], v. 58, n. 1, p. 83-87, mar. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0370-44672005000100014>.

FERREIRA, M. O. et al. **Purification of Crude Glycerine Obtained from Transesterification of Cottonseed Oil**. International Journal of Chemical Reactor Engineering, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 385-392, 5 jul. 2013. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/ijcre-2012-0071>.

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

FINK, J. K. **Water-Based Chemicals and Technology for Drilling, Completion, and Workover Fluids, Chapter II - Drilling Fluids**, Gulf Professional Publishing, p. 5-114, 2015. ISBN 9780128025055, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802505-5.00002-0>.

FULGÊNCIO, E. B. G. A. et al. **Processo para obtenção de óxidos mistos de cálcio e cobalto usando conchas de moluscos bivalves**. . BR n. BR 102016024465-0 A2. Depósito: 20 out. 2016. Concessão: 02 maio 2018.

FULGÊNCIO, E. B. G. A. **Estudo do aproveitamento de conchas de mariscos visando a incorporação em massa de porcelanato**. 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

FULGÊNCIO, E. B.G.A. et al. Misfit Ca-cobaltite from a mixture of mollusk shells and cobalt oxide as potential SOFC cathode material. **Ceramics International**, [S.L.], v. 43, n. 12, p. 9564-9567, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.099>.

GONÇALVES, T. S. S. **Desenvolvimento de fluidos de perfuração poliméricos a base de microemulsões e avaliação de suas propriedades**. 2018. 110 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

GUO, B.; Liu, G. **Applied Drilling Circulation Systems**, 1^a ed. Boston: Gulf Professional Publishing. 2011.

HAMESTER, M. R. R. et al. Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene. **Materials Research**, [S.L.], v. 15, n. 2, p. 204-208, 14 fev. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392012005000014>.

HAYES, J. B.; HAWS, G. W.; GOGARTY, W. B. **Water-n-ol microemulsion drilling fluids**. US n. US4012329A. Deposited: 22 set. 1975. Concession: 15 mar. 1977.

HOAR, T., SCHULMAN, J. **Transparent Water-in-Oil Dispersions: The Oleopathic Hydro-Micelle**. *Nature*, 152, 102–103, 1943. <https://doi.org/10.1038/152102a0>

HOSSAIN, M. E.; ISLAM, M. R. **Drilling engineering: problems and solutions**. 1a. ed. Wiley. 2018.

HOLMBERG, K.; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. John Wiley & Sons Ltd, ISBN: 0-471-49883-1, 2002.

IGWE, I.; KINATE, B. B. The Use of Periwinkle Shell Ash as Filtration Loss Control Agent in WaterBased Drilling Mud. **International Journal of Engineering Research and General Science**, Si, v. 3, n. 6, p. 375-381, nov. 2015.

JIAO, D. AND SHARMA, M. M. "An Experimental Investigation of the Resistivity Profile in the Flushed Zone," *The Log Analyst* (March- April 1992) 33, NO . 2, 145, 1992.

JUNG, C. et al. **Material composto ecológico a base de cascas de moluscos**. BR PIO903086-7 A2. Depósito: 09 abr. 2009. Concessão: 04 jan. 2011.

KANIA, D. et al. Lubricity performance of non-ionic surfactants in high-solid drilling fluids: a perspective from quantum chemical calculations and filtration properties. **Journal Of Petroleum Science and Engineering**, [S.L.], v. 207, p. 109162, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109162>.

KIBBEY, T. C.G. et al. Predicting the temperature-dependent viscosity of vegetable oil/diesel reverse microemulsion fuels. *Fuel*, [S.L.], v. 116, p. 432-437, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.021>.

KUME, G.; GALLOTTI, M.; NUNES, G. Review on Anionic/Cationic Surfactant Mixtures. **Journal of surfactants and detergents**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 1-11, 11 dez. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/s11743-007-1047-1>.

LEITE, R. S., **Otimização de sistemas de fluidos aquosos altamente inibidos**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), PPGCEMat/UFMG, Campina Grande, PB, Brasil, 2014. [34] BLKOOOR, S. O., FATTAH, K. A., “The influence of XC-polymer on drilling fluid filter cake properties and formation damage”, *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*, v. 4, n. 5, pp. 1-10, 2014.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 84. ed. 2003. 2475 p.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. **Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach**. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1986, 283p.

LUZ, R. C. S.; FAGUNDES, F. P.; BALABAN, Rosangela de C. **Water-based drilling fluids: the contribution of xanthan gum and carboxymethylcellulose on filtration control**. *Chemical Papers*, [S.L.], v. 71, n. 12, p. 2365-2373, 24 jun. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11696-017-0231-7>.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento dos fluidos**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002. 255 p.

MAGIONI, A. Q. et al. **Obtenção da permabilidade de meios porosos em testes de percolação em altas pressões**. In: Congresso Brasileiro De Engenharia Química, 20., 2014, Florianópolis: 2014. p. 1-7.

MAHBOOB, A. et al. EOR Perspective of microemulsions: a review. **Journal Of Petroleum Science and Engineering**, [S.L.], v. 208, p. 109312, 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109312>.

MAKINDE, F. A. et al. Modelling the effects of temperature and aging time on the rheological properties of drilling fluids. **Petroleum & Coal**, v. 53, n. 3, p. 167-182, 2011.

MARTINS, A. C. et al. Caracterização físico-química do carbonato de cálcio (caco₃) e óxido de cálcio (cao), proveniente de fonte de matéria-prima sustentável. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 23., 2018, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. Foz do Iguaçu: 2018. p. 210-218.

MATOS, L. F. S.; ROHDEN, A. B.; LIMA, R. G. B. Desenvolvimento de blocos de cimento Portland com resíduos de maricultura em substituição da areia. In: Congresso Brasileiro do Concreto (CBC), 59., 2017, Bento Gonçalves. **Anais**. IBRACON, 2017. ISBN 2175-8182.

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

MOREIRA, B. A. **Estudo da sedimentação em suspensões de fluidos com características reológicas pseudoplásticas**. 2014. 97 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

MOURA, M. C. P. A. **Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos**. 2001. 182 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

MUCCILLO, D. et al. **Processamento de carbonato de cálcio a partir de resíduos da indústria da maricultura**. BR n. M U 8500364-6 U. Depósito: 03 mar. 2005. Concessão: 17 out. 2006.

MYERS, D., *Surfactant Science and Technology*. Wiley, 3ed. 2005.

NASCIMENTO, R.C.A.M. et al. Avaliação da eficiência de inibidores de argilas expansivas para uso em fluidos de perfuração. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**: Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Campina Grande, v. 2, n. 4, p. 12-19, ago. 2009.

NEGRAO, A.F.; LAGE, A.C.V.M. An Overview of Air/Gas/Foam Drilling in Brazil. **All Days**, [S.L.], 4 mar. 1997. SPE. <http://dx.doi.org/10.2118/37678-ms>.

NUMKAM, G. L.; AKBARI, B. **Effect of surfactant chemistry on drilling mud performance**, *Journal of Petroleum Science and Engineering*; v. 174; p 1309 – 1320, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.075>

ODABAŞI, A. **An Experimental Study of Particle Size and Concentration Effects of Calcium carbonate on Rheological and Filtration Properties of Drill-In Fluids**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica do Oriente Médio.

OLIVEIRA, A. A. S. **Planejamento estatístico para avaliação da substituição parcial do Ni por Co e/ou Mn em catalisadores para reforma a seco do metano**. 2018. 105 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018a.

OLIVEIRA, E. A. F. et al. Impactos ambientais oriundos da extração de calcário laminado em Santana do Cariri (CE). **Natural Resources**, [S.L.], v. 8, n. 2, p. 21-30, 24 set. 2018b. Companhia Brasileira de Produção Científica. <http://dx.doi.org/10.6008/cbpc2237-9290.2018.002.0003>.

OLIVEIRA, F. F. de. **Caracterização físico-química de amostras de óleo de pinho e estudo da ação de sistemas tensoativos na atividade antimicrobiana de ativos fenólicos**. 2008. 173 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

ONUOHAP, C. et al. Propriedades físicas e morfológicas de compósitos de polipropileno reciclado cheios de conchas periwinkle. **International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology**, v. 4, n. 5, 2017.

OTTEWILL, R. H. Adsorption of surfactants at interfaces — studies by small-angle neutron scattering. **Progress in Colloid & Polymer Science**, 49–57, 1992. doi:10.1007/bfb0114417

PAGLIARO, M. et al. From Glycerol to Value-Added Products. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 46, n. 24, p. 4434-4440, 11 jun. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200604694>.

PARK, S.; LEE, E.S.; SULAIMAN, W.R.W. **Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**, 1239-1245, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.040>.

PHANSALKAR, A.K., POPHAM, J.L. Oil base drilling mud additive. Google patents US3085976A. <https://patents.google.com/patent/US3085976A/en>. 1959. Date accessed: 15/8/2018.

PIANOVSKI, A. R. et al. Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. **Brazilian Journal Of Pharmaceutical Sciences**, Cuiabá, v. 44, n. 2, p. 250-259, mar/jun 2008.

QUIMIDROL. **Ficha de informações de segurança de produto químico**. Si: Psq/Bpf, 2014. Disponível em: http://www.quimidrol.com.br/media/blfa_files/Oleo_de_Pinho_6.pdf. Acesso em: 15 jun. 2021.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 3. ed. Campinas: Cárita Editora, 358 p, 2014.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and interfacial phenomena**. 4th ed. Wiley, New York; 2012.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. Microemulsões: Uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Ver. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra**, 26, 1-2,5, 45-66, 2007.

SALI, S. S., Natural Calcium Carbonate for Biomedical Applications. Master's degree Thesis Submitted to the Centre for Research in Nanotechnology and Science. Indian Institute of Technology, 2015.

SANTOS, A.P.S.; BANDEIRA, F.O.; Silva, G.C.; Ramos, J. A. A.; Camargo, M.; Estupinan, R. A. Análise preliminar dos parâmetros populacionais de *Anomalocardia flexuosa* (Linnaeus, 1767) (Bivalvia, Veneridae) do estuário do rio Paraíba – PB. In: VIII Congresso norte nordeste de pesquisa e inovação - Connepi, Salvador – BA, 2013.

SANTOS, A. P. de S. Alternativas de aproveitamento das conchas de marisco de *Anomalocardia flexuosa* (Linnaeus, 1767) como material agregado para a elaboração de tijolos ecológicos na comunidade de marisqueiras do Renascer, Cabedelo, Paraíba. **Gaia Scientia**, João Pessoa, v. 11, n. 1, p. 77-86, mar. 2017.

SCHAFFEL, S. B. **A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil**. 2002. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências de Planejamento Energético., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SCHNEEMANN, K. Abrasion and Erosion. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, [S.L.], 15 jun. 2000. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. http://dx.doi.org/10.1002/14356007.b01_09.

SCHULMAN, J. H.; STOECKENIUS, W.; PRINCE, L. M. **Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy**. The Journal of Physical Chemistry, v. 63, p. 1677 -1680. 1959. <https://doi.org/10.1021/j150580a027>.

SEEDAT, A. Saudi Aramco Oilfield Minerals Consumption 2015-16. IMFORMED's oilfield Minerals and Markets Forum, Dubai, 2017.

SENA Jr., D. M.; RODRIGUES, F. F. G.; FREIRE, P. T. C., LIMA, S. G.; COUTINHO, H. D. M.; CARVAJAL, J. C. L.; COSTA, J. G. M. **Physicochemical and spectroscopical investigation of Pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm.) pulp oil**. *Grasas y Aceites*, [S.L.], v. 61, n. 2, p. 191-196, 22 fev. 2010. Editorial CSIC. <http://dx.doi.org/10.3989/gya.105909>.

SERRA, A. C. S.; SANTOS NETO, E. V. The influence of drilling mud additives on the geochemical properties of oils. In: 8th Latin American Congress on Organic Geochemistry, 2002, Cartagena. Book of Resumes, 2002. p. 47-48.

SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de betonita e CMC: influência da concentração de NaCl**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SILVA, A. S. da. **Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central**. 2008. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SILVA, A. F. da; VELO, M. M. de A. C.; PEREIRA, A. C. Importância da reprodutibilidade dos métodos para diagnóstico em odontologia. **Revista da Faculdade de Odontologia - Upf**, [S.L.], v. 21, n. 1, p. 115-120, 18 out. 2016. UPF Editora. <http://dx.doi.org/10.5335/rfo.v21i1.4433>.

SILVA, L. A. et al. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA TORTA OBTIDA NA FILTRAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 2015, São Paulo. **Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2015.

SILVA, P. T. S. e. **Extração e recuperação do cromo em resíduos sólidos de uma indústria de galvanoplastia**. 2002. 62 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

SILVEIRA, Z. de C. **Análise Estatística e Otimização de Parâmetros de Projeto em Componentes de Sistemas Mecânicos**. 2003. 201 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SOCHI, T. Flow of non-newtonian fluids in porous media. **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [S.L.], v. 48, n. 23, p. 2437-2767, 4 nov. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.22144>.

SOUSA, R. P. F. de. **Otimização e estudo de fluidos de perfuração formulados a partir de microemulsão O/A e A/O**. 2018. 105 f. Dissertação, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

SOUZA, A. B. B. et al. **Viabilidade econômica e ambiental do uso de conchas de ostras e mariscos: estudo de caso na comunidade de nossa senhora do livramento-pb**. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 35., 2015. Fortaleza: Abepro, 2015. p. 1-19.

SULAIMON, Aliyu A.; ADEYEMI, Bamikole J.; RAHIMI, Mohamad. Performance enhancement of selected vegetable oil as base fluid for drilling HPHT formation. **Journal Of**

Petroleum Science and Engineering, [S.L.], v. 152, p. 49-59, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2017.02.006>.

TALUKDAR, P.; GOGOI, S. S. Use of calcium carbonate as bridging and weighting agent in the non-damaging drilling fluid for some oilfields of upper assam basin. **International Journal of Current Research**, Si, v. 7, n. 8, p. 18964-18981, ago. 2015.

TEIXEIRA, G. T. et al. Hyperbranched polyglycerols, obtained from environmentally benign monomer, as reactive clays inhibitors for water-based drilling fluids. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 131, n. 12, 22 jan. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.40384>.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

THORMANN, P. T. **Processo de obtenção de hidroxipropilamido (HPA) para utilização em tratamento de poços de perfuração**. Procurador: Vilson Machado Cardoso. PI 0502652-0 A2. Depósito: 30 jun. 2005. Concessão: 21 fev. 2007.

TOKA, B.; TOKA, N. Preparing drilling fluid compositions for geothermal reservoirs. In: **Proceeding world geothermal congress, Melbourne, April**. 2015.

VAJARGAH, A. K.; VAN OORT, E. Determination of drilling fluid rheology under downhole conditions by using real-time distributed pressure data. **Journal Of Natural Gas Science and Engineering**, [S.L.], v. 24, p. 400-411, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2015.04.004>.

VAN ZANTEN, R.; LAWRENCE, B.; HENZLER, S. J. Using Surfactant Nanotechnology to Engineer Displacement Packages for Cementing Operations. **IADC/SPE Drilling Conference and Exhibition**, [s.l.], 2010. Society of Petroleum Engineers. <http://dx.doi.org/10.2118/127885-ms>.

VARGAS, J. et al. Effect of Silica Nanoparticles on Thermal Stability in Bentonite Free Water-Based Drilling Fluids to Improve its Rheological and Filtration Properties After Aging Process. **Day 1 Tue, October 29, 2019**, [S.L.], p. 1-17, 28 out. 2019. OTC. <http://dx.doi.org/10.4043/29901-ms>.

VENDRUSCOLO, C. et al. Xanthan and galactomannan (from *M. scabrella*) matrix tablets for oral controlled delivery of theophylline. **International Journal of Pharmaceutics**, [S.L.], v. 296, n. 1-2, p. 1-11, 30 maio 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.02.007>.

VICENTINI, F. T. M. C. et al. Characterization and stability study of a water-in-oil microemulsion incorporating quercetin. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, [S.L.], v. 37, n. 1, p. 47-55, 15 jun. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.3109/03639045.2010.491078>.

VRYZAS, Z.; KELESSIDIS, V. C. Nano-Based Drilling Fluids: a review. **Energies**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 540, 15 abr. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/en10040540>.

WALDMANN, A. T. A. et al. Predicting and Monitoring Fluid Invasion in Exploratory Drilling. **Spe Drilling & Completion**, [S.L.], v. 20, n. 04, p. 268-275, 1 dez. 2005. Society of Petroleum Engineers (SPE). <http://dx.doi.org/10.2118/86497-pa>.

WINSOR; P. A. **Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation. Structure. and theoretical significance of liquid crystalline solutions.** Chemical Reviews, v. 68, p. 1 – 40, 1968. <https://doi.org/10.1021/cr60251a001>.

YEW, Han-Choi et al. Nonionic Mixed Surfactant Stabilized Water-in-Oil Microemulsions for Active Ingredient In Vitro Sustained Release. **Journal of Surfactants and Detergents**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 49-56, 24 nov. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/s11743-015-1753-z>.

YOON, G. et al. Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell. **Waste Management**, [s.l.], v. 23, n. 9, p.825-834, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0956-053x\(02\)00159-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0956-053x(02)00159-9). Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/5399158_Chemical-mechanical_characteristics_of_crushed_oyster-shell. Acesso em: 13 fev. 2020.