



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DE EMULSIFICANTE BASEADO NA BORRA DE ÓLEO DE SOJA  
PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO SINTÉTICOS**

Aluno (a): Caline Alves Leal

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Viana Amorim

CAMPINA GRANDE  
Fevereiro/2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA**  
**E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DE EMULSIFICANTE BASEADO NA BORRA DE ÓLEO DE SOJA**  
**PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO SINTÉTICOS**

Caline Alves Leal

Dissertação apresentada ao Programa de Pós  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais  
como requisito parcial à obtenção do título de  
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

Orientadora: Dra. Luciana Viana Amorim

Agência Financiadora: Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - IBP.

Campina Grande

Fevereiro/2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L435a

Leal, Caline Alves.

Avaliação de emulsificante baseado na borra de óleo de soja para fluidos de perfuração sintéticos / Caline Alves Leal – Campina Grande, 2015.

79 f. : color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Luciana Viana Amorim".

Referências.

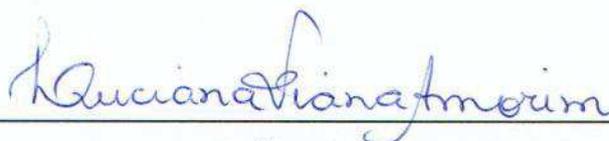
1. Emulsificante. 2. Emulsões. 3. Fluidos de Perfuração Sintéticos.  
I. Amorim, Luciana Viana. II. Título.

CDU 661.185.2(043)

**AVALIAÇÃO DE EMULSIFICANTE BASEADO NA BORRA DE ÓLEO DE SOJA  
PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO SINTÉTICOS**

CALINE ALVES LEAL

Dissertação Aprovada em 26/02/2015 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



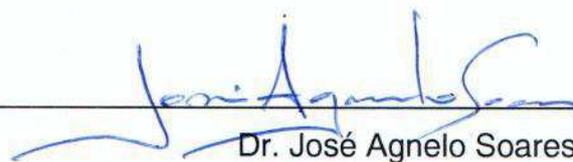
---

Dr.<sup>a</sup> Luciana Viana Amorim  
Orientadora  
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



---

Dr. Hélio de Lucena Lira  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



---

Dr. José Agnelo Soares  
Examinador Externo  
UAMG/CTRN/UFCG

*À minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida, pela capacidade de aprender, por toda vitória alcançada em minha vida, por nunca desistir de mim.

Aos meus pais José Leal e Felícia Leal, por todo amor, ensinamentos e paciência com a minha pessoa durante toda a vida. Por sempre acreditarem em mim, pelo acolimento emocional durante os apertos passados no mestrado. Aos meus irmãos Kléber, Kleilton e Rita de Cássia, por não medirem esforços para me ajudar nos estudos, por estarem sempre presentes em minha vida apoiando todas as decisões sejam elas quais forem, pelo amor, dedicação, carinho e pela crença em meu potencial.

Ao meu namorado, Raphael Porto, por entender minha ausência nos últimos tempos, pelo incentivo, apoio e companheirismo, pela paciência e por todo amor envolvido.

Aos meus sobrinhos Kléber Filho, Camila e Guilherme por alegrarem minha vida a cada vez que eu os vejo, renovando minha força para seguir em frente e me mostrando que a felicidade se encontra em pequenos momentos.

Aos meus cunhados Arley, Suelane e Karine por toda a ajuda por estarem sempre presentes em minha vida.

A professora Luciana Amorim, minha orientadora por quatro anos, agradeço pelos ensinamentos acadêmicos, por me incentivar a cada tentativa frustrada de desenvolver o emulsificante sempre dizendo que iria dar certo, que iríamos conseguir, pelos momentos de descontração, por ter confiado no meu potencial e principalmente por ser uma profissional tão dedicada que levarei como exemplo para minha vida profissional.

A todo o grupo de Fluidos de Perfuração da UFCG - PeFlab, pelos bons momentos vividos, à Leonardo pelo apoio no laboratório.

Aos amigos da Pós-graduação por todo o apoio neste período, a Raquel pela amizade, companheirismo e pelas palavras de incentivo e a Gicélia por todo companheirismo na reta final desta dissertação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial aos Prof. Gelmires de Araújo e Prof. Romualdo Rodrigues e à secretária Márcia, pela atenção, disponibilidade e gentileza.

Ao LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização, pela infraestrutura cedida para realização deste trabalho.

À empresa Poland Química, pelo fornecimento do emulsificante utilizado para desenvolver esta dissertação.

A todos os professores, alunos e funcionários que fizeram e ainda fazem parte do Programa de Recursos Humanos PRH-25, em especial a Prof. Chico e Rose.

Ao IBP-Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, a ANP – Agência Nacional do Petróleo, ao CNPq/ CTPETRO, a FINEP e ao MCT, pelo suporte financeiro e apoio à pesquisa.

Enfim, a todos aqueles que embora não nomeados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

***CURRICULUM VITAE***

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande -  
UFCG (2013).

**PUBLICAÇÃO SOBRE O TEMA DA DISSERTAÇÃO****Artigo No Prelo**

- **Leal, C. A;** Souza, R. C. R.; Balaban, R. C.; Amorim, L. V. Avaliação de Emulsificante Baseado na Borra de Óleo de Soja para Fluidos de Perfuração Sintéticos, Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, 2015.

## RESUMO

Este trabalho visa avaliar o desempenho de um emulsificante baseado na borra de óleo de soja (EBO) para fluido de perfuração sintético a base de n-parafina. O estudo do emulsificante foi realizado em três etapas distintas: na primeira, a caracterização do emulsificante por meio dos ensaios de ATG, DTA e FTIR; na segunda, a avaliação do emulsificante de acordo com a norma EP-1EP-00028-A da Petrobras e, a terceira e última etapa, dedicada a avaliação do emulsificante em formulações da indústria, por meio das propriedades reológicas (viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE) e força gel (FG)), a estabilidade elétrica (EE) e o volume de filtrado HPHT (VF). A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que: o emulsificante obtido a partir da borra do óleo de soja (EBO) é formado a partir de ácidos graxos com ligações dos tipos C-H, C-O, C=O e C=C, com picos de intensidades e posições semelhantes ao óleo de soja puro, apresentando três etapas de decomposição térmica: a primeira referente a perda de material volátil, a segunda a matéria carbonosa e a terceira a decomposição térmica do EBO; a borra de óleo de soja pode ser utilizada como emulsificante primário para fluidos de perfuração sintético e, por fim, que o emulsificante EBO apresentou maior eficiência nas propriedades reológicas (VA, VP, LE e FG) e de filtração (VF) para fluidos sintéticos com razão óleo água 60/40. No entanto, quando se trata da EE os melhores resultados foram obtidos para fluidos com razão óleo água 70/30.

**Palavras-chave:** emulsificante, emulsões, fluidos de perfuração sintéticos.

## ABSTRACT

This study aimed to evaluate the performance of an emulsifier based on soybean oil sludge (EBO) in synthetic drilling fluid to n-paraffin base. The study of the emulsifier was conducted in three distinct stages: first, the characterization of the emulsifier through the TGA , DTA and FTIR tests; second, the evaluation of the emulsifier according to the standard EP-1EP-00028-Petrobras norm; and the third and last stage, the evaluation of the emulsifier according to the industry formulations which were evaluated by the rheological properties (apparent viscosities (AV), plastic viscosity (PV), yield limit (YL) and gel strength (GS)), the electrical stability (ES) and the filtrate volume HPHT (VF). From the results obtained it can be concluded that: the emulsifier obtained from soybean oil sludge (EBO) is formed from fatty acids with H-C, C-O, C = O and C = C bond types, with peaks intensities and positions similar to pure soybean oil, with three-step thermal decomposition: The First Regarding Volatil loss material, the second carbonaceous matter ea Third thermal decomposition do EBO. Soybean oil sludge can be used as a primary emulsifier for synthetic drilling fluids and finally the EBO emulsifier with highest efficiency rheological properties (AV, PV, YL and GS) and filtering (FV) or synthetic fluids with water oil ratio 60/40. However, when it comes EE best results were obtained with a ratio of oil to water fluid 70/30.

**Keywords:** emulsifier, emulsions, synthetic drilling fluids.

**LISTA DE FIGURAS**

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Fluido de perfuração sintético. ....   | 22 |
| Figura 2 - Esboço dos diferentes tipos de emulsões.....   | 23 |
| Figura 3 - Microfotografia de uma emulsão (a) de água em óleo (A/O) e (b) de óleo em água (O/A).....  | 24 |
| Figura 4- Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes polar e apolar. ....  | 26 |
| Figura 5 - Formação do tensoativo <i>in situ</i> a partir de ácidos graxos. ....  | 29 |
| Figura 6 - Comportamento do tensoativo na interface água-óleo do fluido de perfuração base óleo ou sintética.....   | 29 |
| Figura 7 – Esquema da interação entre o emulsificante e as partículas de sílica. ....   | 34 |
| Figura 8 - Emulsificante EBO. ....  | 35 |
| Figura 9- Fluxograma com as etapas realizadas.....  | 37 |
| Figura 10 - Agitadores de alta rotação Hamilton Beach modelo 936. ....  | 40 |
| Figura 11 - Forno Roller Oven modelo 705 ES. ....   | 40 |
| Figura 12 - Medidor de estabilidade elétrica Fann modelo 23 D. ....   | 41 |
| Figura 13 - Viscosímetro Fann 35A. ....   | 41 |
| Figura 14 - Filtro prensa HPHT Fann. ....   | 42 |
| Figura 15 - Viscosímetro Fann 35A.....  | 45 |
| Figura 16 - Curvas de análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica para o emulsificante estudado (EBO).....                                   | 48 |
| Figura 17 – Espectro do emulsificante estudado (EBO).....   | 49 |
| Figura 18 - Espectro de infravermelho de óleos de vegetais puros.....   | 50 |
| Figura 19 - Valores de L600 para fluidos sintéticos contendo emulsificantes testados de acordo com a norma EP-1EP-00028-A. ....                             | 53 |
| Figura 20 - Estabilidade Elétrica para fluidos sintéticos contendo emulsificantes testados de acordo com a norma EP-1EP-00028-A.....                        | 54 |
| Figura 21 - Valores de volume de filtrado HPHT para os fluidos com os emulsificantes testados de acordo com a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a). .... | 55 |
| Figura 22 - Volume de Filtrado HPHT do emulsificante testado na norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a). ....   | 55 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 23 - Volume de água no filtrado para os fluidos com os emulsificantes testados de acordo com a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a). .....   | 56 |
| Figura 24 - Viscosidade aparente dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO, sendo (a) ROA 60/40 e (b) ROA 70/30. ....  | 58 |
| Figura 25 - Esquema representativo do efeito das gotículas de água dispersas em óleo, sendo (a) ausência de gotículas de água – viscosidade baixa, (b) com poucas gotículas de água – maior viscosidade e (c) maior quantidade de água dispersa – viscosidade mais elevada. .... | 59 |
| Figura 26 - Viscosidade plástica dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO, sendo (a) ROA 60/40 e (b) ROA 70/30. ....  | 61 |
| Figura 27- Limite de escoamento dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO, (a) ROA 60/40 e (b) ROA 70/30. ....   | 63 |
| Figura 28- Força gel dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO (a) ROA 60/40 e (b) ROA 70/30. ....   | 65 |
| Figura 29 - Estabilidade Elétrica dos fluidos de perfuração, sendo (a) razão óleo água 60/40 e (b) razão óleo água 70/30. ....   | 66 |
| Figura 30 - Volume de Filtrado dos fluidos de perfuração, sendo (a) razão óleo água 60/40 e (b) razão óleo água 70/30. ....  | 68 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Nomes e estruturas químicas de produtos químicos de base sintética utilizados na composição de fluidos de base sintética. ....   | 21 |
| Tabela 2 - Quantidades dos componentes e tempo de agitação mecânica dos aditivos das emulsões. ....   | 39 |
| Tabela 3 - Formulação de fluido sintético 60/40.....  | 43 |
| Tabela 4 - Formulação de fluido sintético 70/30.....  | 43 |
| Tabela 5 - Tempo de agitação dos aditivos dos fluidos de perfuração sintético.....  | 44 |
| Tabela 6 - Análise quantitativa das curvas de termogravimetria do emulsificante estudado - EBO.....   | 48 |
| Tabela 7 - Características físico-químicas e composição em ácidos graxos do óleo de soja.....   | 51 |
| Tabela 8- Requisitos para emulsificante para fluidos de perfuração. ....  | 52 |
| Tabela 9 – Avaliação do emulsificante EBO de acordo com a norma EP-1EP-00028-A.....   | 57 |
| Tabela 10- Viscosidade aparente dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO.....  | 59 |
| Tabela 11 - Viscosidade plástica dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO.....   | 62 |
| Tabela 12 - Limite de escoamento dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO.....   | 63 |
| Tabela 13 - Força gel dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO. .  | 65 |
| Tabela 14 - Estabilidade elétrica dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO.....  | 67 |
| Tabela 15 - Volume de filtrado HPHT dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO.....  | 69 |
| Tabela 16- Propriedades reológicas (L600, VA, VP, LE e FG), propriedade de filtração (VF) e estabilidade elétrica (EE) de fluidos de formulação definida com razão O/A - 60/40..... | 78 |
| Tabela 17- Propriedades reológicas (L600, VA, VP, LE e FG), propriedade de filtração (VF) e estabilidade elétrica (EE) de fluidos de formulação definida com razão O/A - 70/30..... | 79 |

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

|                   |  |
|-------------------|--|
| 60/40             | – Razão Óleo Água com 60% de Óleo e 40% de Água                  |
| 70/30             | – Razão Óleo Água com 70% de Óleo e 30% de Água                  |
| ANP               | – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis    |
| IBP               | – Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis        |
| CMC               | – Concentração Micelar Crítica                                   |
| CNPq              | – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  |
| EBO               | – Emulsificante Base Óleo  |
| EE                | – Estabilidade Elétrica  |
| FG                | – Força Gel  |
| FBA               | – Fluido Base Aquosa   |
| FBNA              | – Fluido Base Não Aquosa   |
| BHL               | – Balanço Hidrofílico-Lipofílico                                 |
| HTHP              | – Alta Pressão e Alta Temperatura                                |
| LABDES            | – Laboratório de Referência em Dessalinização                    |
| LE                | – Limite de Escoamento   |
| O/A               | – Emulsão de Óleo em Água  |
| Pa                | – Pascal, Unidade de Pressão do Sistema Internacional.           |
| PAH's             | – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos                        |
| PeFLab            | – Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração               |
| PPG-CEMat         | – Programa De Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais |
| PPGEM             | – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica               |
| PRH               | – Programa de Recursos Humanos                                   |
| ROA               | – Razão Óleo Água  |
| rpm               | – Rotações por Minuto  |
| TGA               | – Análise Termogravimétrica                                      |
| UAEMa             | – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais                   |
| VA                | – Viscosidade Aparente   |
| VF                | – Volume de Filtrado   |
| VH <sub>2</sub> O | – Volume de Água no Filtrado                                     |
| VP                | – Viscosidade Plástica   |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>RESUMO.....</b>   | <b>ix</b> |
| <b>ABSTRACT.....</b>   | <b>x</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>   | <b>xi</b> |
| <b>CAPÍTULO 1.....</b>   | <b>16</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>16</b> |
| 1.1 Objetivos.....   | 18        |
| 1.2.1 Objetivo Geral.....  | 18        |
| 1.2.2 Objetivos Específicos.....   | 18        |
| <b>CAPÍTULO 2.....</b>   | <b>19</b> |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>  | <b>19</b> |
| 2.1 Fluidos de Perfuração Sintéticos.....  | 19        |
| 2.2 Emulsões.....  | 23        |
| 2.3 Tensoativos.....   | 25        |
| 2.4 Emulsificantes em Fluidos de Perfuração Sintéticos.....                              | 28        |
| <b>CAPÍTULO 3.....</b>   | <b>35</b> |
| <b>3 METODOLOGIA.....</b>  | <b>35</b> |
| 3.1 Materiais.....   | 35        |
| 3.1.1 Emulsificante Baseado na Borra de Óleo de Soja - EBO.....                          | 35        |
| 3.1.2 Aditivos Utilizados para a Avaliação do Emulsificante na Norma EP-1EP-00028-A..... | 35        |
| 3.1.3 Aditivos Utilizados para as Formulações dos Fluidos de Perfuração Sintéticos.....  | 36        |
| 3.2 Métodos.....   | 36        |
| 3.2.1 Caracterizações do Emulsificante Estudado - EBO.....                               | 38        |
| 3.2.2 Avaliação do Emulsificante na Norma EP-1EP-00028-A.....                            | 39        |
| 3.2.3 Avaliação do Emulsificante EBO em Formulações de Fluidos Sintéticos                | 43        |
| <b>CAPÍTULO 4.....</b>   | <b>47</b> |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>  | <b>47</b> |
| 4.1 Caracterização do Emulsificante - EBO.....   | 47        |
| 4.1.1 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TGA).....                    | 47        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 48        |
| 4.1.3 Conclusões Parciais .....   | 51        |
| 4.2 Avaliação do Emulsificante de Acordo com a Norma EP-1EP-00028-A .....     | 52        |
| 4.2.1 Conclusões Parciais .....   | 57        |
| 4.3 Avaliação do Emulsificante EBO em Formulações de Fluidos Sintéticos ..... | 58        |
| 4.3.1 Viscosidade Aparente .....  | 58        |
| 4.3.2 Viscosidade Plástica .....  | 60        |
| 4.3.3 Limite de Escoamento .....  | 62        |
| 4.3.4 Força Gel .....   | 64        |
| 4.3.5 Estabilidade Elétrica .....   | 66        |
| 4.3.6 Volume de Filtrado.....   | 68        |
| 4.3.3 Conclusões Parciais .....   | 69        |
| <b>CAPÍTULO 5.....</b>  | <b>71</b> |
| <b>5 CONCLUSÕES FINAIS .....</b>  | <b>71</b> |
| <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>                                 | <b>72</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                       | <b>73</b> |
| <b>ANEXO A.....</b>   | <b>78</b> |

---

## 1 INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. Do ponto de vista químico, podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes (THOMAS, 2001).

A composição do fluido é variável e depende das exigências particulares de cada operação de perfuração. Na medida em que os fluidos atravessam diversos tipos de formações, surge a necessidade de se recorrer a este ou àquele dos diversos tipos de fluidos de perfuração (LUCENA, 2011).

Segundo Borges (2006), os fluidos de perfuração podem ser formulados com três diferentes bases: base aquosa (FBA), base não aquosa (FBNA) e base gás. Os fluidos FBA são os mais utilizados devido a fatores como: facilidade de preparação, custo baixo, baixa toxicidade e alta biodegradabilidade. Em casos onde se esperam encontrar formações muito reativas, ou quando da necessidade de se construir um poço de grande inclinação, ou ainda, quando se faz necessário perfurar formações salinas, torna-se necessário utilizar os fluidos chamados sintéticos ou fluidos não aquosos (FBNA), os quais são emulsões e utilizam diversos produtos orgânicos como fase contínua, tais como: n-parafinas, ésteres, olefinas internas, dentre outros, além de outros aditivos: orgânicos (surfactantes, polietoxilados, aldeídos, aminas, polissacarídeos, etc.) e inorgânicos (NaCl, KCl, NaOH, CaCO<sub>3</sub>, etc.).

Dentre os FBNA destacam-se os fluidos de perfuração sintéticos (FBS), que foram desenvolvidos para combinar as vantagens técnicas dos fluidos base óleo (FBO) com a baixa toxicidade dos fluidos base água (NEFF et al., 2000).

Em fluidos de perfuração base oleosa ou base sintética, os emulsificantes são utilizados para formar emulsões água/óleo (a/o) estáveis, bem como auxiliar no controle de filtração (GHOSH e REDDY, 2010). Os emulsificantes são utilizados para emulsionar a água e para assegurar que os cortes sejam molhados pelo óleo. Bem como formar emulsões água-óleo estáveis impedindo a passagem de água para as formações durante a perfuração. Essa passagem, caso ocorra, pode resultar em vários problemas, a exemplo do inchamento de minerais de argilas, alargamento do poço e prisão mecânica do ferramental. Os produtos utilizados baseiam-se em

condições de perfuração e são essencialmente os mesmos para os fluidos à base óleo e para os fluidos sintéticos (SKALLI et al., 2006).

Vários estudos têm sido realizados com o intuito de produzir novos tensoativos, que confirmam ao fluido de perfuração as propriedades desejadas e que sejam menos agressivos ao meio ambiente (MAHMOUD E DARDIR, 2011).

Souza et al. (2011) estudaram óleo de vegetais comerciais *food grade* como emulsificantes para fluidos sintéticos. Após o estudo, os autores concluíram que ocorreu uma diminuição das medidas reológicas e da estabilidade elétrica no fluido que usava o emulsificante fabricado em laboratório e melhorias significativas nas propriedades de filtração. Além disso, os autores afirmaram que o novo tensoativo apresentou valores ótimos de filtrado total e de teor de água no filtrado, o que significa que uma investigação mais detalhada deve ser realizada com a finalidade de tentar modificar os valores reológicos preservando as ótimas propriedades de filtração do fluido contendo emulsificante primário oriundo de óleo vegetal *food grade*.

Os impactos ambientais que podem advir da atividade de perfuração de um poço de petróleo podem ser resumidos em: danos à fauna e flora devido à remoção da vegetação no local onde será perfurado o poço; erosão provocada pela destruição da vegetação; agressões ao meio ambiente causadas pelos resíduos dos fluidos de perfuração, fragmentos das rochas (cascalhos) perfuradas dispostos em diques de perfuração e/ou percolação de contaminantes para lençóis freáticos; e contaminação dos lençóis freáticos e aquíferos subterrâneos, causada por perdas dos fluidos de perfuração para as formações geológicas durante a perfuração. Sendo assim, faz-se necessário estudar novos aditivos para os fluidos sintéticos com menor toxicidade ao meio ambiente. Nesta dissertação foi estudado um emulsificante, sendo este um produto natural proveniente da borra de óleo de soja. Além de ser um produto natural, é um produto reutilizado, uma vez que a borra de óleo é o subproduto do processo de fabricação do óleo de soja.

## **1.1 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

O objetivo central deste projeto é avaliar um emulsificante primário baseado na borra do óleo de soja para aplicação em fluidos de perfuração sintéticos de base n-parafina.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

Para atingir o objetivo geral, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- caracterizar o emulsificante por meio das técnicas: Análise Térmica Diferencial (DTA), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- avaliar o emulsificante de acordo com as normas EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a), e
- avaliar o emulsificante em fluidos de perfuração sintético de base n-parafina utilizados pela indústria.

---

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fluidos de Perfuração Sintéticos

Os fluidos de perfuração são tradicionalmente classificados de acordo com o seu constituinte principal em: base aquosa (FBA), base não aquosa (FBNA) e base gás. Os fluidos à base de gás são constituídos de um fluxo de ar ou gás natural injetado no poço a alta velocidade. Os à base não aquosa são aqueles cuja fase líquida contínua não é constituída por água, enquanto que nos à base de água, a fase contínua é constituída por água (CAENN et al., 2011).

Os fluidos FBA são os mais utilizados devido a fatores como: facilidade de preparação, custo baixo, baixa toxicidade e alta biodegradabilidade. Em casos onde se esperam encontrar formações muito reativas, ou quando da necessidade de se construir um poço de grande inclinação, ou ainda, quando se faz necessário perfurar formações salinas, torna-se necessário utilizar os fluidos chamados sintéticos ou fluidos não aquosos (FBNA), os quais são emulsões e utilizam diversos produtos orgânicos como fase contínua, tais como: óleo diesel, n-parafinas, ésteres, olefinas internas, dentre outros, além de outros aditivos: orgânicos (surfactantes, polietoxilados, aldeídos, aminas, polissacarídeos, etc.) e inorgânicos (NaCl, KCl, NaOH, CaCO<sub>3</sub>, etc.) (BORGES, 2006).

Segundo Guimarães et al. (2008), os fluidos de base não aquosas são emulsões invertidas, sendo a fase contínua o fluido base mais água e as substâncias químicas compreendem a fase interna. Esses fluidos são subdivididos em 3 grupos: I, II e III correspondem aos fluidos com elevado conteúdo aromático, com conteúdo aromático médio e com baixo ou desprezível conteúdo de aromáticos, respectivamente.

No grupo I, os principais constituintes são os óleos minerais e o óleo diesel. Os fluidos desse grupo são produzidos a partir do refino do petróleo bruto e constituem um conjunto de vários compostos, dentre eles podem-se citar os hidrocarbonetos, as parafinas, os PAHs (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) e os aromáticos. Esses fluidos podem ser emulsões água/óleo (com teor de água <10%, em volume) ou emulsões inversas (com o teor de água variando entre 10% e 45%, em volume). Caracterizam-se por promover a manutenção da estabilidade dos

poços, serem capazes de formar uma membrana semipermeável ideal, evitando a passagem de íons do fluido para a rocha e da rocha para o fluido (MAIRS et al., 2000).

O grupo II, constituído principalmente pelo óleo diesel apresenta menor toxicidade. Nesse tipo de fluido, os processos de destilação são controlados para que os hidrocarbonetos totais e os PAHs fiquem abaixo dos valores estabelecidos para o grupo I. A principal vantagem em relação ao grupo I é o fato desse tipo de fluido ser menos tóxico e agressivo ao meio ambiente (MAIRS et al., 2000).

O grupo III inclui os fluidos de base sintética produzidos por reações químicas de compostos puros e grupamentos químicos como hidrocarbonetos sintéticos, acetais, ésteres e éteres. Esses fluidos também são chamados de SBF ou SBM (fluidos de perfuração a base de compostos sintéticos) e surgiram a partir da necessidade de fluidos que tivessem características semelhantes aos fluidos a base de óleo, porém, que causassem menos danos ambientais, sendo menos tóxicos e mais biodegradáveis (MAIRS et al., 2000).

Os fluidos de perfuração sintéticos foram desenvolvidos como uma alternativa às limitações de desempenho dos à base água e em resposta às restrições ambientais impostas aos fluidos à base óleo. Utilizando como fluido base substâncias químicas sintéticas, os fluidos sintéticos são também chamados “pseudo-lamas à base de óleo”, pois na prática as substituem, oferecendo menor toxicidade e produção de menor volume de resíduos de perfuração (FIALHO, 2012).

Os fluidos sintéticos são semelhantes aos oleosos, tendo como diferença a base do fluido; no sintético a base é um material sintético, no lugar do óleo. O conteúdo aromático é baixo em comparação com os fluidos oleosos, sendo assim menos tóxicos e menos agressivos ao meio ambiente (SUBHASH N et al., 2010).

Os fluidos sintéticos podem ser fabricados a partir de hidrocarbonetos – lineares ou normal parafinas (LP), linear-alfa-olefinas (LAO), poli-alfa-olefinas (PAO) e olefinas internas (IO) – ésteres, éteres e acetais (LEE, 1998).

Na Tabela 1 estão apresentados os nomes e estruturas químicas de produtos químicos de base sintética utilizados na composição de fluidos de base sintética.

Tabela 1 - Nomes e estruturas químicas de produtos químicos de base sintética utilizados na composição de fluidos de base sintética.

| Tipo                     | Estrutura química   |
|--------------------------|---|
| <b>Olefina linear</b>    | $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} = \text{CH}_2$   |
| <b>Poli-alfa-olefina</b> | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{C} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_2)_p - \text{CH}_3 \end{array}$                                 |
| <b>Olefina interna</b>   | $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$   |
| <b>Éter</b>              | $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$  |
| <b>Éster</b>             | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{C} = \text{O} \\ \backslash \\ \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}_3 \end{array}$  |
| <b>Acetal</b>            | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{O} \quad \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}_3 \end{array}$ |
| <b>n-parafina</b>        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \dots, (\text{C}_{13+}) \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$   |

Fonte: Adaptado de NEFF et al. (2000).

Em áreas marítimas onde é proibido o descarte de cascalho quando se perfura com lamas à base de óleo, geralmente são utilizados os fluidos sintéticos. Mesmo apresentando custo mais elevado, são economicamente compensadores, pois o descarte marítimo dos fluidos oleosos está proibido em diversas partes do mundo, implicando em custos e riscos extras a serem assumidos com o transporte dos resíduos para descarte em terra.

O primeiro fluido de perfuração sintético foi um éster empregado em março de 1990 na costa da Noruega, abrindo caminho para a que ficou conhecida como “primeira geração” de fluidos de perfuração sintéticos. Esta geração foi composta pelos ésteres, éteres, polialfaolefinas (PAOs) e acetatos. Na segunda metade da década de 90 pesquisas originaram a chamada “segunda geração” de sintéticos, composta pelos alquilbenzenos lineares (LABs), alfa olefinas lineares (LAOs), olefinas internas (IOs) e parafinas lineares (LPs) (FRIEDHEIM e CONN, 1996).

Nesta segunda geração os pesquisadores procuraram reduzir os custos dos fluidos sintéticos, o que acabou por trazer elementos de maior toxicidade em relação aos fluidos da primeira geração.

O surgimento de fluidos sintéticos teve benefícios adicionais, incluindo o menor impacto ambiental (menor toxicidade à vida marinha); pontos de fluidez mais baixos (mais fácil de usar em climas frios) e menores emissões de vapor (melhoria da saúde, baixas pressões de vapor e os pontos de inflamação superiores) (FREDERICK et al., 2011).

Um fluido de perfuração sintético (Figura 1) é constituído basicamente por uma fase orgânica, uma fase aquosa (salmoura), um emulsificante, um redutor de filtrado, um agente espessante e um agente adensante. Estes aditivos garantem um controle adequado das propriedades do fluido, tais como densidade, parâmetros reológicos, forças géis, parâmetros de filtração, alcalinidade, estabilidade da emulsão água/óleo e atividade química da fase aquosa (CAENN e CHILLINGAR, 1996).

Figura 1 – Fluido de perfuração sintético.



Os fluidos sintéticos apresentam vantagens em seu desempenho quando comparados com os fluidos de base aquosa. Dentre as vantagens destacam-se: a baixa compatibilidade indicado para formações reativas (sensíveis à água), a maior estabilidade térmica e estrutural (para perfuração de poços profundos e com altas temperaturas), uma melhor lubrificação (facilitando a perfuração de poços direcionais), menores taxas de corrosão (fase contínua não eletrolítica) e maior facilidade de reaproveitamento (CAENN et al., 2011).

## 2.2 Emulsões

As emulsões de óleo e água podem ser encontradas em diversas etapas da exploração e produção de poços de petróleo, tais como, na perfuração do poço, produção, transporte e processamento do petróleo (LANGEVIN et al., 2004).

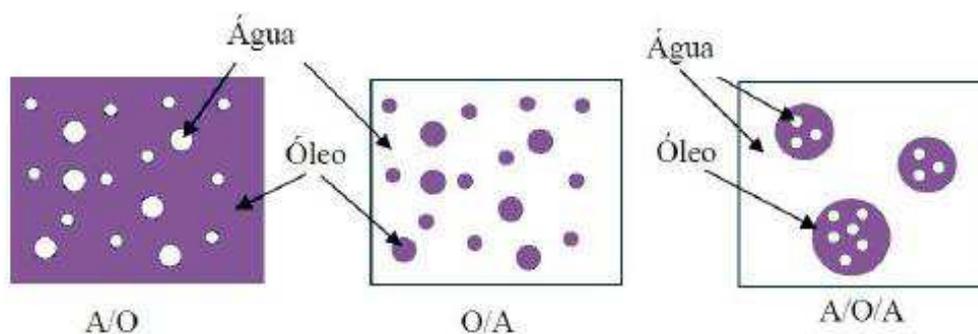
Emulsões podem ser definidas como sistemas dispersos de dois ou mais líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, com as gotas da fase dispersa com diâmetros variando aproximadamente entre 0,1 e 10,0  $\mu\text{m}$  (SHAW, 1992).

Segundo Shaw (1992), as emulsões podem ser classificadas como:

- Emulsão (A/O) - quando o meio disperso é a água e a fase oleosa é a fase contínua a emulsão é dita água em óleo (A/O);
- Emulsão (O/A) - quando o meio orgânico é a fase dispersa e a água é a fase contínua, a emulsão é dita óleo em água (O/A);
- Emulsão (A/O/A) Múltiplas emulsões - água em óleo em água (A/O/A) consiste em gotículas de água suspensas em gotas maiores de óleo que, por sua vez, estão suspensas na fase aquosa.

A Figura 2 apresenta um esquema representativo para os três tipos de emulsões, sendo eles, emulsão A/O, emulsão O/A e, por fim, emulsão A/O/A.

Figura 2 - Esboço dos diferentes tipos de emulsões.

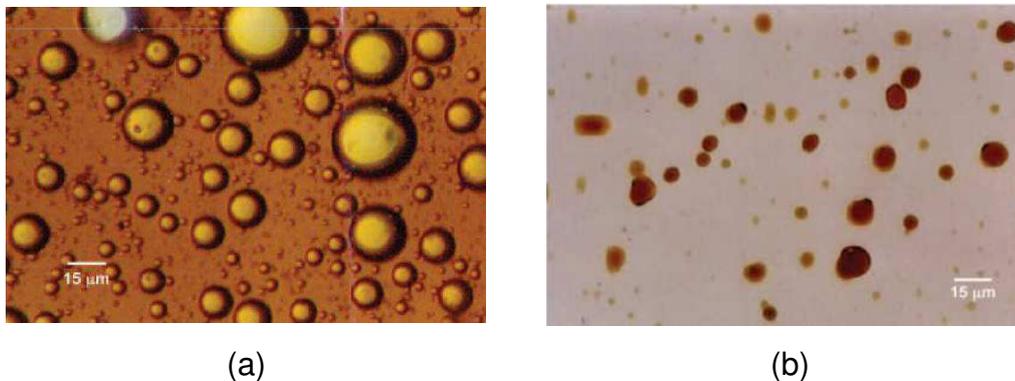


Fonte: Adaptado de Daltin (2012).

Como na indústria de petróleo as emulsões do tipo A/O são as mais comuns, muitas vezes estas são chamadas também de emulsões normais, enquanto que as emulsões O/A são ditas emulsões reversas. Na Figura 3 estão ilustradas duas

micrografias de emulsões, sendo (a) de uma emulsão A/O e (b) de uma emulsão O/A.

Figura 3 - Microfotografia de uma emulsão (a) de água em óleo (A/O) e (b) de óleo em água (O/A).



Fonte: FONSECA e SOUZA, 2010.

Segundo Jilavenkatesa et al. (2001), para analisar uma emulsão é necessário verificar os seguintes parâmetros: o diâmetro de gota da fase dispersa e sua concentração, pois estes parâmetros possuem relação direta com a viscosidade, estabilidade e coalescência.

Três fatores básicos são necessários para formação de uma emulsão (Bradley, 1999):

- ✓ Os líquidos devem ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis;
- ✓ Adição de energia (na forma de agitação ou de turbulência) deve ocorrer para dispersar um líquido no outro líquido;
- ✓ Um agente emulsificante deve estar presente.

A estabilidade das emulsões de petróleo do tipo A/O irá depender:

**Do envelhecimento da emulsão** → à medida que o filme interfacial que reveste a partícula emulsionada envelhece, a adsorção de agentes emulsionantes se completa e a resistência da película interfacial aumenta, até conseguir seu valor estável. Disto resulta que quanto mais velha uma emulsão, mais estável fica. Por isso, o tratamento para romper uma emulsão deve ser efetuado o mais cedo possível, inclusive de forma preventiva (MANNING E THOMPSON, 1995).

**Da presença de sólidos** → Os sólidos são adicionados às emulsões para proporcionar estabilidade e aumentar a densidade. A presença de sólidos numa

emulsão de água em óleo pode surtir efeitos positivos e negativos, dependendo da maneira como estes sólidos virão a ser molhados. A molhabilidade do sólido é definida pelo ângulo de contato que se forma entre cada líquido e o sólido. Por definição, se o ângulo formado por um líquido e um sólido for menor do que  $90^{\circ}$ , então se diz que o sólido está sendo preferencialmente molhado por este líquido. Os surfactantes usados em fluidos de perfuração alteram o ângulo de contato das interfaces sólido/líquido. Nos fluidos base óleo é desejável manter os sólidos na condição de preferencialmente molhados em óleo (GRUPO OILFIELD PRODUCTS DRESSER INDUSTRIES, INC., 1977).

**Do tamanho das gotas geradas** → a estabilidade de uma emulsão também está relacionada com o tamanho das gotas de água geradas, gotas maiores crescem à custa da coalescência de gotas menores. Logo, emulsões possuindo uma distribuição aproximadamente uniforme de gotas pequenas se mostram mais estáveis do que aquelas em que a coalescência produziu gotas maiores (MANNING E THOMPSON, 1995).

Segundo Langevin et al. (2004), o tamanho destas gotas pode variar de 0,5  $\mu\text{m}$  até centenas de microns. Uma emulsão estável é aquela que mantém suas gotas dispersas na fase contínua por um tempo considerável, sem que haja separação de fases. As emulsões estáveis são definidas por Lee (1998) como aquelas nas quais a água permanece dispersa por cinco dias ou mais.

**Do volume de fase dispersa** → a densidade populacional de gotas presentes na fase óleo também tem efeito sobre a estabilidade das emulsões. Assim, à medida que se aumenta o teor de água na emulsão, aumenta a população de gotas de água existentes na emulsão, aumentando-se a probabilidade de colisão e a coalescência entre elas. Por conseguinte, pode haver a diminuição da estabilidade da emulsão com o aumento do teor de água. Por outro lado, é observado o aumento do tamanho das gotas em função do aumento do teor de água. Entretanto, ao se atingir determinado valor de teor de água, não haverá mais incorporação de toda água ao óleo, pois se atinge a saturação do sistema.

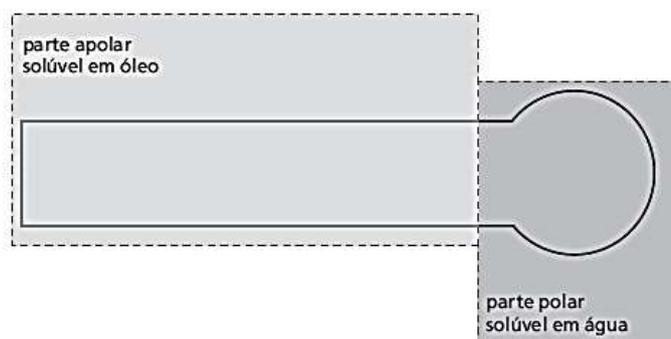
## 2.3 Tensoativos

O termo surfactante é a contração-padrão para *agente ativo de superfície*, assim chamado porque esses agentes são adsorvidos nas superfícies e interfaces, e

reduzem a energia livre de superfície das mesmas. Eles são utilizados em fluidos de perfuração como emulsificantes, agentes molhantes, espumantes, antiespumantes e para diminuir a hidratação das superfícies das argilas (CAENN et al., 2011).

Os tensoativos são compostos que possuem porções hidrofílicas e hidrofóbicas em suas estruturas e devido a essa característica tendem a se acumular nas interfaces, dando-lhes assim a capacidade de solubilizar materiais pouco solúveis. Por causa desse caráter anfifílico, os tensoativos têm uma grande variedade de aplicações em várias áreas, como na indústria farmacêutica, alimentícia e petrolífera (CSÁKI, 2011). A Figura 4 representa a molécula de um tensoativo.

Figura 4- Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes polar e apolar.



Fonte: DALVIN (2012).

Segundo Valença et al. (2011), tensoativos são moléculas que possuem em sua estrutura características distintas, apresentam uma cabeça polar e uma cauda apolar, dando a eles propriedades, como adsorção nas interfaces líquido-líquido, sólido-líquido e gás-líquido, fazendo com que reduzam as tensões superficiais e interfaciais. Além disso, à medida que se aumenta a sua concentração no meio, forma aglomerados moleculares conhecidos como micelas na chamada concentração micelar crítica.

De acordo com a carga hidrofílica, os tensoativos podem ser classificados em: iônico (aniônico e catiônico), não iônico ou zwitteriônicos.

Os tensoativos aniônicos e os não iônicos são os mais consumidos atualmente, na forma de detergentes, emulsificantes, dispersantes e umectantes. Os

catiônicos possuem atividade germicida, são empregados em composições antissépticas, além de seu uso como amaciantes de roupas e de condicionadores de cabelos (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Os zwitteriônicos, devido ao seu baixo poder de irritação à pele e aos olhos, têm tido crescente sua aplicação em produtos para higiene pessoal (SMITH; MITTAL, 1979).

Os tensoativos possuem propriedades, como: capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e redução da tensão superficial ou interfacial ao se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido (SILVA, 2008).

Os tensoativos podem ser utilizados como: emulsificantes, molhantes, solubilizantes, anti-espumantes, desemulsificantes, dentre outros. Uma das principais propriedades das moléculas tensoativas é a capacidade de emulsionar dois líquidos imiscíveis. Os tensoativos que apresentam estas características são chamados particularmente de agentes emulsificantes e atuam facilitando a emulsificação, bem como estabilizando a emulsão resultante (ZANIN, 2002).

A agitação mecânica é necessária para dispersar a fase interna em pequenas gotas e o agente tensoativo adsorve-se nestas gotas, para evitar a coalescência ao parar a agitação mecânica, mantendo-as separadas (SANTOS et al., 2010).

Os agentes emulsificantes tem papel fundamental na estabilização de emulsões diminuindo a tensão interfacial entre o óleo e a água presente nas emulsões. Entretanto, estes compostos não conseguem diminuir a tensão interfacial a ponto de reduzir totalmente a energia livre de superfície provocada pelo aumento da área interfacial. Desta forma, as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis e, no desenvolvimento tecnológico, procura-se utilizar de meios que possam retardar pelo maior tempo possível a separação das fases (OLIVEIRA et al., 2004).

O conhecimento das principais propriedades dos tensoativos é de grande importância para a aplicação dos mesmos nos diferentes processos na indústria de petróleo. Dentre as propriedades destacam-se: o Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL), o qual é usado na escolha de um tensoativo capaz de preparar uma emulsão do tipo desejada, ou seja, água-em-óleo ou óleo-em-água (GRIFFIN, 1949). O número BHL é característico de cada tensoativo e determina sua região de aplicação. Quanto maior o valor de BHL, mais hidrofílico será o tensoativo. Outra propriedade importante de mencionar é a Concentração Micelar Crítica (CMC), pois, para cada

tipo de tensoativo existe uma concentração na qual todas as superfícies já estão ocupadas e a quantidade de tensoativo excedente atinge uma concentração mínima necessária para o início de formação de micelas. Essa concentração, portanto, é uma característica físico-química do tensoativo utilizado e é chamada de concentração micelar crítica (CMC) (DALTIM, 2012).

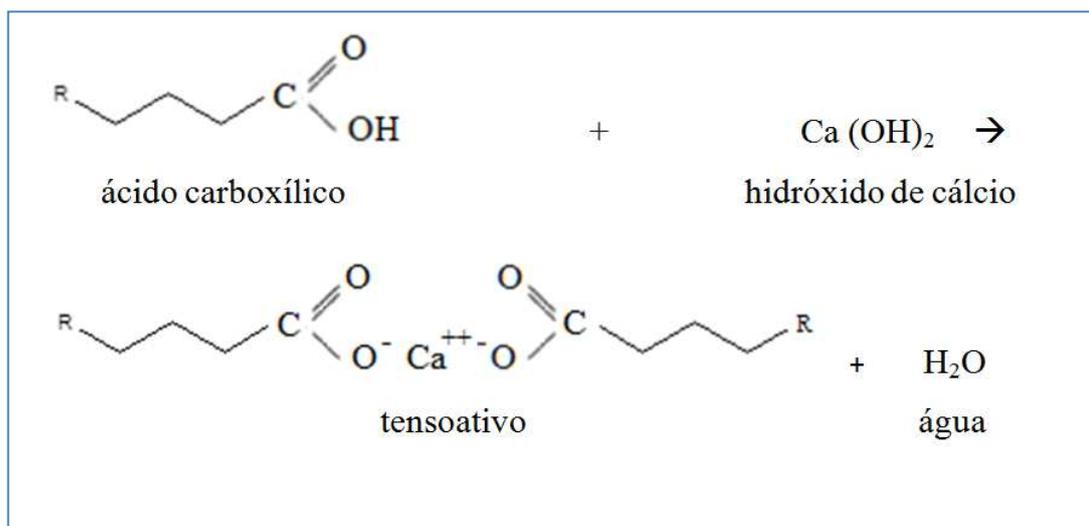
## **2.4 Emulsificantes em Fluidos de Perfuração Sintéticos**

Os emulsificantes são utilizados em fluidos de perfuração à base de óleo (ou fluidos de base sintética) para formar emulsões água/óleo (A/O) estáveis e, juntamente com outros aditivos, ajudar no controle de filtração. Vários fatores podem influenciar na estabilidade das emulsões, dentre eles destacam-se a temperatura, a concentração de água, o tipo e a concentração de emulsificante utilizado (GHOSH e REDDY, 2010). Vários estudos têm sido realizados com o intuito de produzir novos tensoativos, que confirmam ao fluido de perfuração as propriedades desejadas e que sejam menos agressivos ao meio ambiente (MAHMOUD E DARDIR, 2011).

Segundo Souza (2011), a água é utilizada na preparação desses fluidos com o objetivo de baratear os custos de produção, pois reduz a quantidade de fase dispersante necessária. Para o progresso da operação de perfuração, a água utilizada no fluido não deve penetrar na formação, pois pode causar vários danos, como por exemplo, o inchamento de minerais de argila. Para garantir que a água não ultrapasse a formação, tensoativos são utilizados para emulsionar a água no óleo e formar emulsões água – óleo estáveis.

No fluido de perfuração base óleo e base sintética, os tensoativos são formados *in situ* a partir de misturas de ácidos graxos (que podem conter também poliamidas). Esses ácidos reagem com hidróxido de cálcio, ou de sódio, formando um sal de ácido graxo. A Figura 5 ilustra a formação de um tensoativo *in situ* a partir de ácidos graxos.

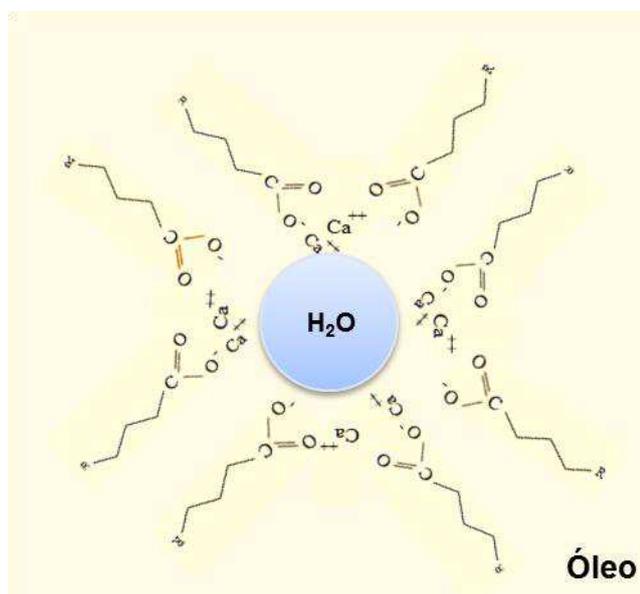
Figura 5 - Formação do tensoativo *in situ* a partir de ácidos graxos.



Fonte: SOUZA, 2011.

Uma vez formado o tensoativo, este se acumula na interface água-óleo, impedindo a coalescência das gotículas e estabilizando a emulsão (Figura 6).

Figura 6 - Comportamento do tensoativo na interface água-óleo do fluido de perfuração base óleo ou sintética.



Fonte: Adaptado de Souza (2011).

Skalli et al. (2006) compararam as propriedades superficiais de alguns emulsificantes em fluidos base sintética e fluidos base óleo. Emulsificantes comerciais foram selecionados para avaliar a molhabilidade nos sistemas óleo

bruto/salmoura/minerais. Estes produtos foram caracterizados quanto às suas propriedades superficiais, por medidas de tensão interfacial em função da concentração e composição da salmoura. Foram realizados testes de molhabilidade por meio dos ângulos de contato em superfícies lisas e porosas de minerais. Os resultados mostram que mesmo concentrações muito baixas de emulsificante, afetam as propriedades umectantes de superfícies dos minerais. Além disto, a falta de estabilidade das emulsões pode tornar as superfícies temporariamente molhada, e por fim concluíram que o aumento da concentração de emulsificante resulta em um decréscimo das taxas de absorção de água.

Audibert-Hayet e Dalmazzone (2006) estudaram e selecionaram uma molécula de surfactante para atravessar o reboco (membrana de baixa permeabilidade) juntamente com outros componentes do filtrado com a finalidade de maximizar a produção e proteger a formação. Os autores concluíram que a presença do surfactante melhora o desempenho do fluido à base de óleo, pois ocorre uma redução da tensão interfacial na superfície quando o agente tensoativo é adicionado.

Moreira et al. (2007) realizaram um estudo comparativo entre um novo emulsificante e produtos comerciais na estabilidade de fluidos de perfuração à base de éster. O desempenho dos produtos foi avaliado através das propriedades reológicas, volume de filtrado, estabilidade elétrica e separação de fase. Ao analisar os parâmetros reológicos, estabilidade elétrica e volume de filtrado concluiu-se que independente do tipo de éster (fase oleofílica) disponível foi possível fabricar fluidos, utilizando produto NS (Novo Emulsificante), como tensoativo primário, obtendo-se valores reológicos compatíveis com os dados apresentados por formulações fabricadas com aditivos comerciais e emulsões com estabilidade igual ou superior aos fluidos fabricados com produtos comerciais.

lida et al. (2007) estudaram a ação de compostos tensoativos, presentes originalmente no petróleo testado e aos intencionalmente adicionados. Os autores concluíram que o tensoativo adicionado teve comportamento distinto em relação aos dois petróleos testados; em água destilada na amostra do Petróleo 1 a estabilidade foi aumentada, enquanto que na amostra do Petróleo 2 a estabilidade diminuiu. Já na água do mar, a formação de um precipitado branco com a adição do tensoativo aumentou a estabilidade das emulsões formadas. Foi observado que os diferentes métodos de gerar emulsões encontrados na literatura alteram fortemente as

propriedades das emulsões formadas, dificultando a comparação das mesmas com dados existentes.

Medeiros et al. (2007) estudaram emulsificantes naturais (biosurfactantes) obtidos pela síntese enzimática do éster de açúcar (D-glicose) a partir de óleo vegetal, utilizando como catalisador a protease de *Bacillus subtilis*. O estudo de tensão superficial mostrou que o desempenho do biosurfactante (obtido a partir do ácido ricinoléico) é compatível ao de produtos sintéticos (aniônicos e não iônicos) comercialmente disponíveis. Ao contrário dos surfactantes sintéticos, o mesmo apresenta boa solubilidade em concentrações de até 115 g/L de NaCl e reduz a tensão superficial de modo significativo. Concluíram também que, o ricinoleato de D-glicose apresenta funcionalidade como lubrificante para fluidos de perfuração à base água. Nas formulações estudadas, o composto obtido reduz o coeficiente de lubricidade de 0,18 para 0,04 e estabiliza o fluido, reduzindo o volume do filtrado de 5,0mL para 3,4 mL.

Al-Sabagh et al. (2009) estudaram emulsionantes primários baseadas em glicerol e trietanolamina com ácido oleico. Foram preparadas seis formulações de emulsionantes com diferentes HLBs, variando entre 3,9 a 6,7. A partir dos dados obtidos, os autores concluíram que, a concentração de emulsionantes com diferentes HBLs apresentaram influência em todas as propriedades estudadas. Concluíram também que as propriedades reológicas dependem da distribuição média de tamanho das gotículas dispersas que pode ser variado com diferentes concentrações de massas e de HBL dos emulsificantes. E, por fim, que a estabilidade elétrica depende da distribuição e do tamanho de gota presente na emulsão.

Ghiuba, Mahmoud e Dardir (2010) avaliaram novos emulsionantes não iônicos sintetizados denominados de A, B e C. Os estudos mostraram boa eficiência dos emulsificantes utilizados em fluidos de perfuração base óleo. A partir dos dados obtidos os autores concluíram que:

- a reologia dos fluidos preparados com os emulsificantes não iônicos produzidos apresentaram resultados superiores aos fluidos preparados com o emulsificante comercial;
- o efeito da temperatura sobre as propriedades reológicas dos fluidos preparados com os novos emulsificantes mostram ligeira redução quando

submetidos a temperaturas elevadas em comparação com o fluido preparado com o emulsificante comercial;

- ocorreu uma pequena redução da força gel quando o fluido preparado com os novos emulsificantes foram submetidos a temperaturas elevadas;
- concluíram que as propriedades de filtração dos fluidos preparados com os novos emulsificantes A, B e C, apresentaram baixos valores de volume de filtrado
- e, por fim, que os fluidos preparados com os novos emulsificantes (A, B e C), apresentaram estabilidade elétrica superior as dos fluidos preparados com o emulsificante comercial.

Segundo Silva et al. (2010), o uso de tensoativos não iônicos vem substituindo os tradicionais tensoativos iônicos, dentre outros, pelo seu elevado potencial de resistência à degradação térmica. Sendo assim, Silva et al. (2010) desenvolveram argilas organofílicas através da adição de tensoativos não iônicos para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo. A argila bentonítica foi organofilizada e, em seguida, caracterizada por difração de raios X e inchamento de Foster, visando a escolha dos tensoativos mais adequados aos meios líquidos orgânicos dispersantes: éster, diesel e parafina. Com as dispersões obtidas foram determinadas as viscosidades aparente e plástica. Os resultados evidenciaram que incorporações dos tensoativos utilizados na argila aumentaram significativamente o espaçamento interlamelar e que as dispersões apresentaram propriedades reológicas dentro das especificações da Petrobras, para uso de argilas organofílicas em fluidos de perfuração em base não aquosa.

Mahmoud e Dardir (2011) estudaram um novo emulsificante catiônico para fluidos de perfuração não aquosos. O emulsificante foi sintetizado por alquilação de fenol com alcatrão de carvão álcool tetradecil. Este produto foi reagido com cloroacetato de sódio para produzir o tensoativo catiônico. A estrutura do surfactante sintetizado foi confirmada por análise FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, tensão superficial e molhabilidade. O surfactante catiônico preparado mostrou bons resultados como emulsificante primário quando adicionado em fluidos de perfuração oleosos, bem como em fluidos de perfuração sintéticos.

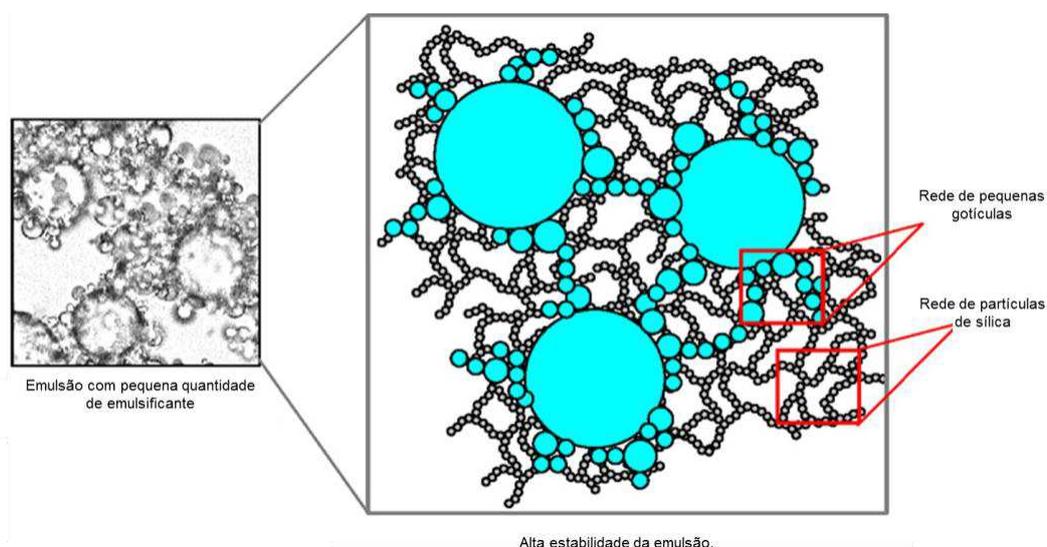
Morales et al. (2011) estudaram emulsões de água em parafina, com o objetivo de avaliar o efeito do agente tensoativo Span 80 em emulsões de água e parafina. A partir dos dados obtidos os autores concluíram que as emulsões

estabilizadas mostram um comportamento reológico pseudoplástico e que o Span 80 estabiliza emulsões de água em parafina em diferentes razões água óleo.

Souza et al. (2011) realizaram um estudo com cinco novos emulsificantes primários (sintetizados a partir de óleos vegetais comerciais *food grade*) para fluidos de perfuração, conforme as normas da Petrobras. Após sua purificação, os tensoativos foram submetidos aos procedimentos descritos na norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011). Os autores concluíram que dentre os tensoativos produzidos e testados, apenas o EP1 (Emulsificante Primário 1) obteve resultados relativamente satisfatórios com relação às normas supracitadas. Observaram também uma relativa diminuição da estabilidade elétrica da emulsão. Em compensação, o novo tensoativo apresentou valores ótimos de filtrado total e de teor de água no filtrado, o que significa que uma investigação mais detalhada deve ser realizada com a finalidade de tentar modificar os valores reológicos preservando as ótimas propriedades de filtração do fluido contendo EP1.

Nesterenko et al. (2014) estudaram emulsões de água e óleo de parafina preparados e estabilizados por um sistema duplo de emulsificante, incluindo partículas de sílica hidrofóbica e emulsificante não-iônico. Os autores investigaram a interação como as partículas de sílica emulsificante e mais especificamente o efeito da concentração de tensoativos sobre as propriedades da emulsão, sendo estas, tensão superficial, morfologia da emulsão, distribuição de tamanho de gota e propriedades reológicas. Os resultados mostraram forte interação entre as moléculas de tensoativos e partículas de sílica (Figura 7). A concentração micelar crítica para o sistema misto-emulsionante foi significativamente mais elevada do que a do agente tensoativos por si só. Na presença de 0,1% de tensoativos, a emulsão apresentou estabilidade durante 21 dias, sem qualquer separação de fases. A microscopia óptica revelou a formação de agregados de pequenas gotículas. A possível explicação para esse fenômeno é a flocculação de pequenas gotículas de emulsão na presença de baixa quantidade de emulsificante

Figura 7 – Esquema da interação entre o emulsificante e as partículas de sílica.



Fonte: Adaptado de Nesterenko et al. (2014).

Radzlan et al. (2014) investigaram o efeito da cal e do emulsificante primário sob as propriedades reológicas do fluido de perfuração base oleosa. Os fluidos estudados foram envelhecidos durante 16 horas sob temperatura de 135°C. Em seguida foram obtidas as propriedades reológicas em um viscosímetro Fann e as propriedades de filtração em um filtro prensa HPHT. Com base nos resultados, os autores concluíram que os fluidos apresentaram reologia satisfatória com a diminuição da cal e do emulsificante primário, bem como que os fluidos com a presença da cal e sem o emulsificante, apresentaram maiores parâmetro reológicos e menores valores de volume de filtrado. Concluíram também, que as amostras com menores quantidades de emulsificante primário e com maiores quantidade de cal resultaram em uma leitura de reologia baixa com menores valores de volume de filtrado, bem como de água livre. E, por fim, que diferentes quantidades de emulsificante reagem de forma diferente para manter uma emulsão estável de água-em-óleo.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Emulsificante Baseado na Borra de Óleo de Soja - EBO

O emulsificante foi fornecido pela professora Roberta Souza da Universidade Unigranrio. O Emulsificante estudado é produto que tem como constituinte principal a borra de óleo de vegetais e recebeu neste trabalho a denominação de EBO (emulsificante base óleo). Este emulsificante apresenta aparência de uma graxa com elevada viscosidade (Figura 8).

Figura 8 - Emulsificante EBO.



##### 3.1.2 Aditivos Utilizados para a Avaliação do Emulsificante na Norma EP-1EP-00028-A

Para o teste do emulsificante de acordo com a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a) foram utilizados os seguintes produtos: n-parafina, tipo  $C_{13}^+$ , cal hidratada, salmoura e calcário 2-44  $\mu\text{m}$ . Também foi utilizado um emulsificante comercial denominado de NovaMul, fornecido pela PETROBRAS, para termos de comparação.

### 3.1.3 Aditivos Utilizados para as Formulações dos Fluidos de Perfuração Sintéticos

Para os fluidos de perfuração foram utilizados os seguintes aditivos:

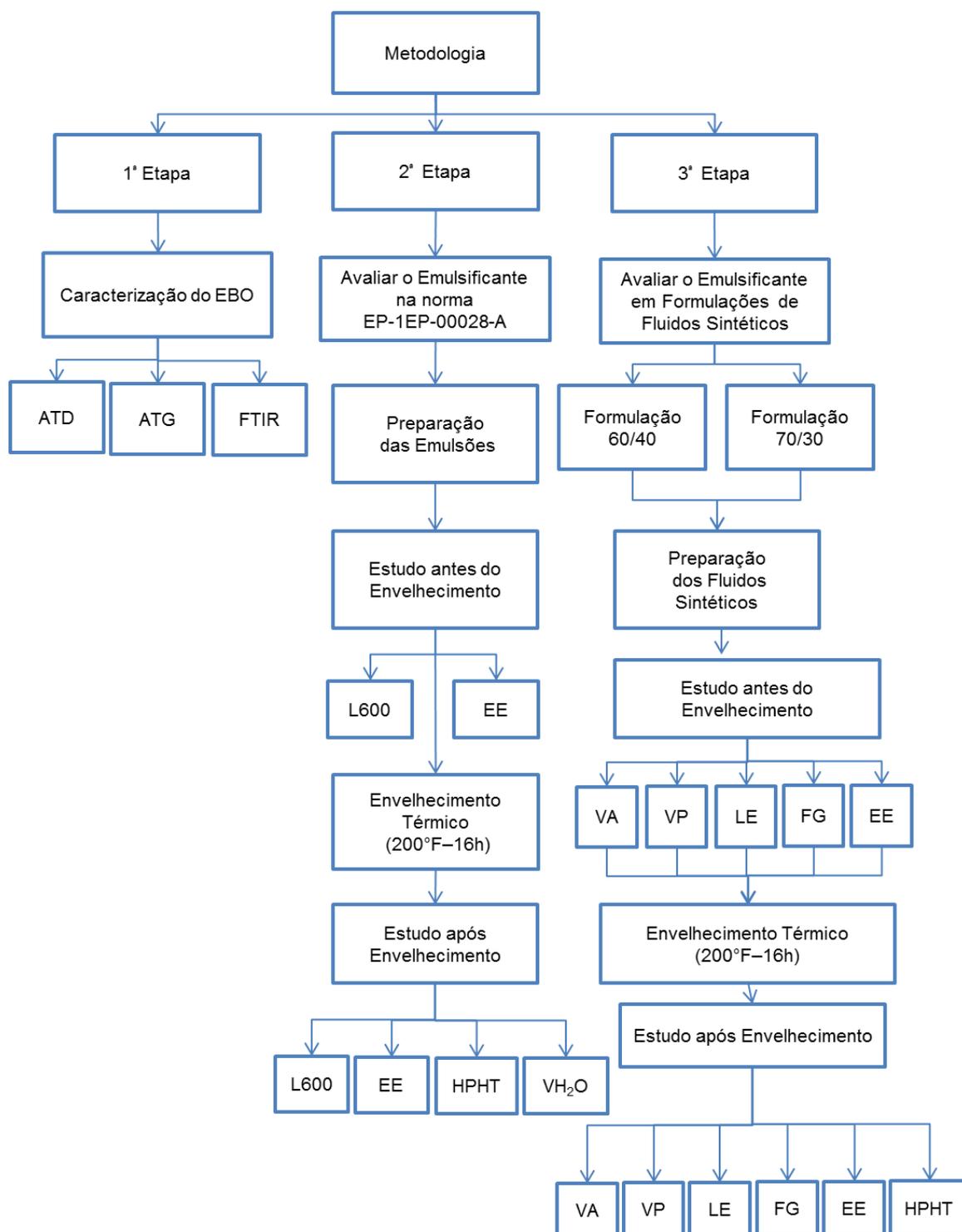
- n-parafina;
- Emulsificante (EBO);
- Cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).
- Salmoura de NaCl 350.000 mg/L;
- Argila organofílica;
- Redutor de filtrado (Flexred).

Com exceção do emulsificante EBO, todos os outros aditivos foram fornecidos pela PETROBRAS.

## 3.2 Métodos

Para o desenvolvimento desta dissertação foram realizadas as seguintes etapas de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 9.

Figura 9- Fluxograma com as etapas realizadas.



### **3.2.1 Caracterizações do Emulsificante Estudado - EBO**

#### **3.2.1.1 Análise Térmica Diferencial (ATD)**

A análise térmica diferencial (ATD) determina a diferença da temperatura de uma amostra em relação a uma referência inerte, nesse caso, alumina. As transformações endotérmicas e exotérmicas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial. As análises das amostras foram realizadas no sistema de Análise Térmica modelo RB-3000-20, operando a 12,5°C/min. A temperatura máxima utilizada na análise térmica diferencial foi de 1000°C e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calcinado.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Biomateriais da UAEMa/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

#### **3.2.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As curvas de TGA do emulsificante EBO foram obtidas por meio de termobalança Shimadzu®, modelo TGA 50H, em atmosfera de nitrogênio em fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>, sendo a massa das amostras em torno de 5,0 mg ( $\pm 0,5$ ), acondicionadas em cadinho de alumina, na razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> até 400°C.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Biomateriais da UAEMa/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

#### **3.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A análise por FTIR das amostras foi feita com o equipamento Spectrum 400 Perkin Elmer FTIR/FTNIR *Spectrometer*. Os espectros foram obtidos no modo absorvância na faixa de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4cm<sup>-1</sup>.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Biomateriais da UAEMa/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

### 3.2.2 Avaliação do Emulsificante na Norma EP-1EP-00028-A

O emulsificante foi testado no fluido sintético de acordo com a norma EP-1EP-00028-A no PEFLAB – Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração da UFCG.

#### 3.2.2.1 Preparação das Emulsões de Acordo com a Norma EP-1EP-00028-A.

Foram preparadas cinco emulsões de fluidos para a avaliação do emulsificante EBO, de acordo com as quantidades da Tabela 2, e uma amostra para termos de comparação com um emulsificante comercial conhecido como NovaMul.

Tabela 2 - Quantidades dos componentes e tempo de agitação mecânica dos aditivos das emulsões.

| Componentes  | Quantidades | Tempo de Agitação (minutos) |
|--|-------------|-----------------------------|
| <b>n-parafina, tipo C<sub>13</sub><sup>+</sup>, hidrogenada (mL)</b> | 239,0       | -                           |
| <b>Emulsificante (g)</b>   | 12,8        | 5                           |
| <b>Cal hidratada (g)</b>   | 14,2        | 30                          |
| <b>Salmoura (mL)</b>   | 159,0       | 25                          |
| <b>Calcário 2-44 µm (g)</b>  | 232,0       | 40                          |

Para a preparação das emulsões, os aditivos foram adicionados de acordo com as concentrações, ordem dos aditivos e período de agitação, apresentados na Tabela 2, a uma velocidade de 13.000 rpm em agitador *Hamilton Beach*, modelo 936 (Figura 10). Após adição dos aditivos, a velocidade do agitador foi aumentada para 17.000 rpm.

Figura 10 - Agitadores de alta rotação Hamilton Beach modelo 936.



### 3.2.2.2 Envelhecimento Térmico das Emulsões

Após a preparação das emulsões, as mesmas foram submetidas ao envelhecimento térmico em forno *Roller Oven* modelo 705 ES da marca Fann (Figura 11), por 16 horas, a 200° F.

Figura 11 - Forno Roller Oven modelo 705 ES.



### 3.2.2.3 Determinação da Estabilidade Elétrica das Emulsões

Todas as emulsões foram submetidas a testes de estabilidade elétrica através do medidor de estabilidade elétrica Fann, modelo 23 D (Figura 12). As emulsões

foram introduzidas em copo térmico e mantidas a uma temperatura de 57°C (135°F). Em seguida, as leituras foram realizadas através da introdução do eletrodo diretamente na emulsão.

Figura 12 - Medidor de estabilidade elétrica Fann modelo 23 D.



### 3.2.2.4 Determinação de Leitura Reológica a 600 rpm das Emulsões

Para obtenção do L600, agitou-se as emulsões a 600 rpm durante 1 minuto em um viscosímetro Fann modelo 35A (Figura 13), sob temperatura ambiente e efetuada a leitura.

Figura 13 - Viscosímetro Fann 35A.



### 3.2.2.5 Determinação do Filtrado HPHT das Emulsões

O volume de filtrado HPHT foi determinado em filtro prensa HPHT da marca Fann (Figura 14) seguindo os procedimentos apresentados a seguir.

Aproximadamente 1h antes de iniciar o ensaio, a jaqueta térmica foi ligada para atingir as temperaturas utilizadas no envelhecimento. A célula foi preenchida com cerca de 200 mL das emulsões e vedada. A válvula de saída foi fechada e a célula assentada dentro da jaqueta térmica e introduzido um termômetro metálico no orifício existente na parte superior da célula. Na válvula de saída foi colocada uma proveta graduada para armazenar o filtrado coletado.

O conjunto de pressurização foi encaixado na válvula de entrada e regulada uma pressão de 200 psi e dada meia volta para abertura da válvula de entrada. A pressão foi mantida a 100 psi até que a temperatura de envelhecimento fosse alcançada e estabilizada. Logo após, a pressão foi aumentada para 500 psi e a válvula de saída foi aberta, dando-lhe meia volta. Após 30 min, as válvulas de saída e entrada foram fechadas. Em seguida, mediram-se os volumes totais de filtrado e de água livre. O volume de filtrado HPHT é a medida do filtrado coletado multiplicado por dois.

Figura 14 - Filtro prensa HPHT Fann.



### 3.2.3 Avaliação do Emulsificante EBO em Formulações de Fluidos Sintéticos

Foram estudadas duas formulações distintas de fluidos de perfuração sintéticos para razão óleo-água de 60/40 (Tabela 3) e duas formulações distintas de fluidos de perfuração sintéticos para razão óleo-água de 70/30 (Tabela 4). As formulações foram preparadas e estudadas em triplicadas.

Tabela 3- Formulação de fluido sintético 60/40.

| <b>Componentes</b>             | <b>F1</b> | <b>F2</b> |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| <b>n-parafina (mL)</b>         | 199,5     | 199,5     |
| <b>Cal hidratada (g)</b>       | 2,5       | 2,5       |
| <b>Emulsificante - EBO (g)</b> | 9,0       | 9,0       |
| <b>Cal hidratada (g)</b>       | 2,5       | 2,5       |
| <b>Salmoura (mL)</b>           | 136,5     | 136,5     |
| <b>Redutor de filtrado (g)</b> | 1,0       | 1,0       |
| <b>Argila organofílica (g)</b> | -         | 2,0       |

Tabela 4 - Formulação de fluido sintético 70/30.

| <b>Componentes</b>             | <b>F3</b> | <b>F4</b> |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| <b>n-Parafina (mL)</b>         | 238       | 238       |
| <b>Cal hidratada (g)</b>       | 2,5       | 2,5       |
| <b>Emulsificante - EBO (g)</b> | 9         | 9         |
| <b>Cal hidratada (g)</b>       | 2,5       | 2,5       |
| <b>Salmoura (mL)</b>           | 101,5     | 101,5     |
| <b>Redutor de filtrado (g)</b> | 1,0       | 1,0       |
| <b>Argila organofílica (g)</b> | -         | 2,0       |

### 3.2.3.1 Preparação dos Fluidos de Perfuração

Para a preparação dos fluidos de perfuração foram utilizados agitadores mecânicos de alta rotação da marca *Hamilton Beach*, modelo 936 (Figura 9), na velocidade de 17.000 rpm.

Todos os aditivos foram adicionados ao copo sob agitação, em velocidade baixa. Após a adição de cada aditivo, a velocidade de agitação foi mudada para alta, o tempo de agitação de cada aditivo está apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Tempo de agitação dos aditivos dos fluidos de perfuração sintético.

| <b>Componentes</b>             | <b>Tempo de Agitação (minutos)</b> |
|--------------------------------|------------------------------------|
| <b>n-Parafina (mL)</b>         | -                                  |
| <b>Cal hidratada (g)</b>       | 10                                 |
| <b>Emulsificante (g)</b>       | 5                                  |
| <b>Cal hidratada (g)</b>       | 10                                 |
| <b>Salmoura (mL)</b>           | 5                                  |
| <b>Redutor de filtrado (g)</b> | 5                                  |
| <b>Argila organofílica (g)</b> | 10                                 |

### 3.2.3.2 Envelhecimento dos Fluidos de Perfuração Sintético

Após a preparação dos fluidos de perfuração, os mesmos foram submetidos ao envelhecimento em forno *Roller Oven* modelo 705 ES da marca Fann (Figura 11), por 16 horas, a 200° F.

### 3.2.3.3 Estudo Reológico dos Fluidos de Perfuração Sintético

Para o estudo reológico após envelhecimento, agitou-se o fluido durante 5 minutos em agitador mecânico *Hamilton Beach* modelo 936 na velocidade de 17.000 rpm. Em seguida, transferiu-se o fluido para o copo térmico da marca Fann, para

manter o fluido a uma temperatura de aproximadamente 65,56°C (150°F) de modo que se possa reproduzir as condições de operação.

Figura 15 - Viscosímetro Fann 35A.



Com os dados das leituras obtidas no viscosímetro (Figura 15), calculou-se a viscosidade aparente (VA), a viscosidade plástica (VP), o limite de escoamento (LE) e a força gel (FG) segundo a norma EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011b) utilizando as equações (1). (2). (3) e (4), respectivamente.

$$\text{Viscosidade aparente} \quad VA = \left(\frac{600}{2}\right)cP \quad (1)$$

$$\text{Viscosidade plástica} \quad VP = (L600 - L300)cP \quad (2)$$

$$\text{Limite de escoamento} \quad LE = (L300 - VP)N/m^2 \quad (3)$$

$$\text{Força gel} \quad FG = (G_f - G_i) N/m^2 \quad (4)$$

### 3.2.3.4 Estabilidade Elétrica

Todos os fluidos foram submetidos a testes de estabilidade elétrica através do medidor de estabilidade elétrica Fann, modelo 23 D (Figura 12). Os fluidos foram introduzidos em copo térmico e mantidos a uma temperatura de 135°F. Em seguida, as leituras foram realizadas através da introdução do eletrodo diretamente no fluido.

### **3.2.3.5 Determinação do Volume de Filtrado**

O volume de filtrado HPHT dos fluidos de perfuração sintéticos foi obtido da mesma maneira para as emulsões citadas no item 3.2.2.5.

Os ensaios de reologia, estabilidade elétrica e volume de filtrado foram realizados no PEFLAB – Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração da UFCG.

---

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização do Emulsificante - EBO

#### 4.1.1 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TGA)

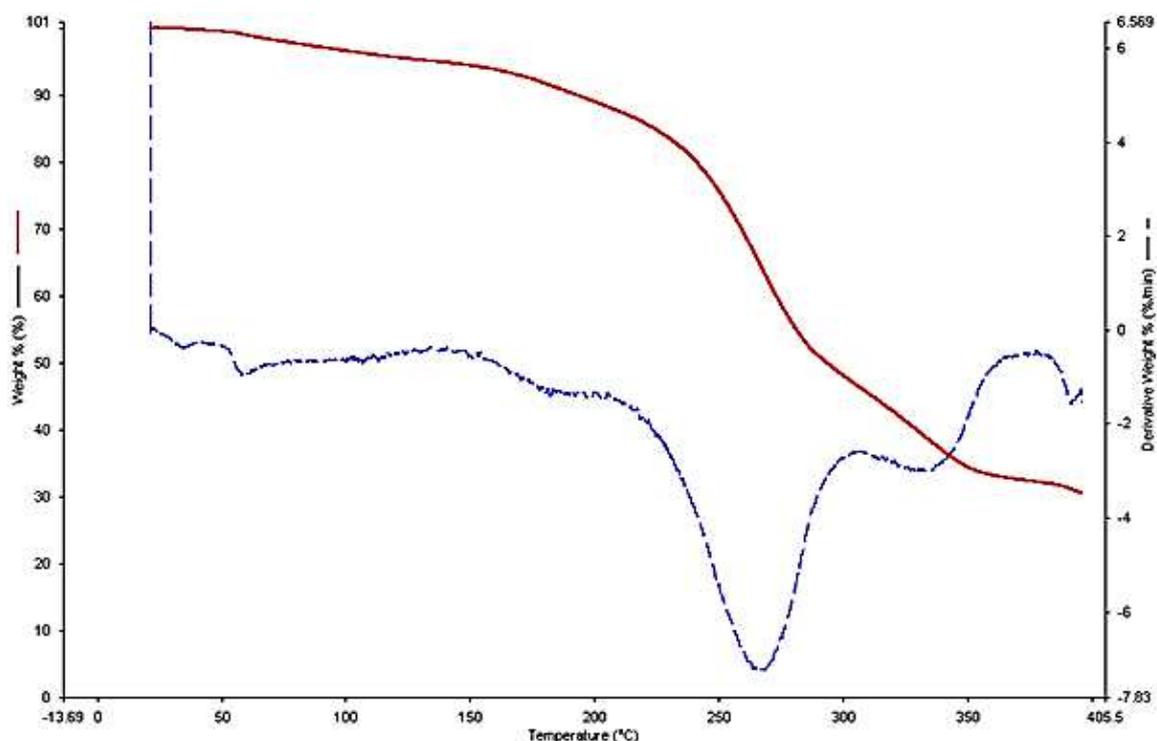
Com o objetivo de verificar a estabilidade térmica do emulsificante, foram realizados ensaios termogravimétricos na faixa de 25°C a 400°C.

O gráfico apresentado na Figura 16 ilustra a variação de massa (TGA) em função da temperatura (curva vermelha) e a DTG, mostrada na curva azul. A DTG apresenta picos ao invés dos patamares observados na TGA, o que facilita a sua visualização e interpretação dos dados.

Analisando-se as curvas massa (%) em função da temperatura (°C), conforme apresentado na Figura 15 e na Tabela 6, é possível observar três diferentes segmentos de curvas. No primeiro segmento, observa-se a liberação de mais ou menos 2,18 % de material volátil, aproximadamente em 58,33°C. Em torno de 266,19 °C, no segundo segmento de curva, é liberado cerca de 58,60% de matéria carbonosa. O ponto de maior taxa de perda de massa ocorre nesta região 266,19 °C, de acordo com as derivadas das curvas de massa. No terceiro segmento de curva, acima de 334,41 °C é atribuída a decomposição do óleo de soja, em torno de 8,12% (SUAREZ et al, 2009).

Segundo Santos et al. (2004), a decomposição térmica do óleo de soja ocorre em três etapas devido a decomposição dos ácidos graxos polinsaturados, monoinsaturados e insaturados, respectivamente.

Figura 16 - Curvas de análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica para o emulsificante estudado (EBO).



Na Tabela 6 estão apresentadas as decomposições térmicas do emulsificante EBO estudado.

Tabela 6 - Análise quantitativa das curvas de termogravimetria do emulsificante estudado - EBO.

| Amostra | Etapas de decomposição |        |          |         |          |        |
|---------|------------------------|--------|----------|---------|----------|--------|
|         | 1ª Etapa               |        | 2ª Etapa |         | 3ª Etapa |        |
|         | Tp (°C)                | PM (%) | Tp (°C)  | PM (%)  | Tp (°C)  | PM (%) |
| EBO     | 58,33                  | 2,1899 | 266,19   | 58,6070 | 334,41   | 8,1243 |

Sendo – PM: Perda de Massa

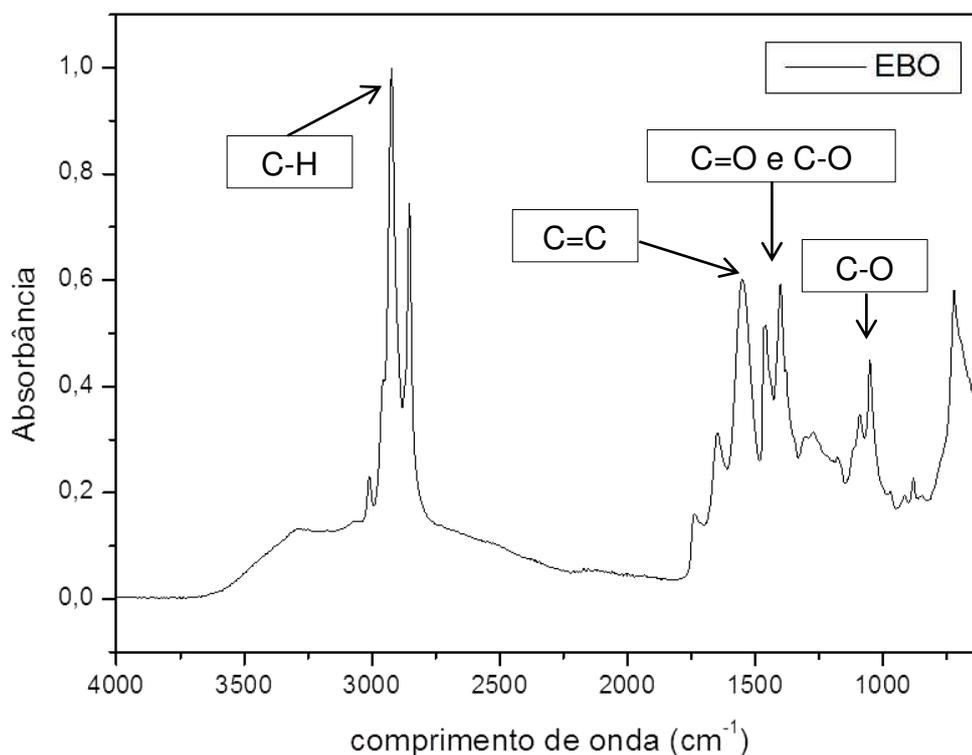
#### 4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 17 está apresentado o espectro do emulsificante EBO. O espectro mostra bandas de absorção que indicam os diferentes grupos funcionais,

dependendo da posição, em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), onde se encontra a banda do espectro.

Analisando a Figura 17, verificou-se que o espectro de infravermelho do emulsificante EBO, contém bandas de absorção associadas aos modos vibracionais característicos de alcanos normais. De acordo com Solomons (2012) essas bandas diferem pela posição e intensidade. Verifica-se no espectro do EBO a ocorrência de absorção de fraca intensidade em regiões que correspondem a modos vibracionais típicos de alquenos. Desse modo, a banda em torno de  $1.675 - 1.645 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações de deformação axial da ligação  $\text{C}=\text{C}$ , e a banda em torno de  $2.960-2.850 \text{ cm}^{-1}$  às vibrações de deformação axial de alifáticos  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  ( $\text{C}-\text{H}$ ). O ânion carboxilato possui duas ligações fortemente acopladas cuja força de ligação é intermediária entre  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}$ , proveniente da conversão do ácido carboxílico em um de seus sais e que dá origem a duas bandas, umas das quais entre  $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ , intensa e provém da deformação axial assimétrica. Adicionalmente, convém sublinhar a presença de bandas de forte absorção na região de  $1.050$  a  $1.300 \text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas às vibrações de deformação axial da ligação  $\text{C}-\text{O}$ .

Figura 17 – Espectro do emulsificante estudado (EBO).



Comparando o espectro obtido para o emulsificante EBO com os resultados alcançados por Souza (2007), quando da caracterização de diversos tipos de óleos vegetais puros (óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja), observa-se que as intensidades e posições dos picos presentes no espectro do emulsificante EBO são semelhantes aos encontrados no espectro dos óleos vegetais, e mais especificamente do óleo de soja puro (Figura 18). Desta forma, e considerando que o emulsificante EBO é um subproduto do óleo de soja, pode-se inferir que o mesmo apresenta, muito provavelmente, características físico-químicas e composições químicas conforme dados apresentados na Tabela 7 (ANVISA, 2007). Além disto, de acordo com a Tabela 7, pode-se afirmar que os principais ácidos graxos que compõem o óleo de soja são o linoléico, oléico, palmítico e linolênico.

Figura 18 - Espectro de infravermelho de óleos de vegetais puros.

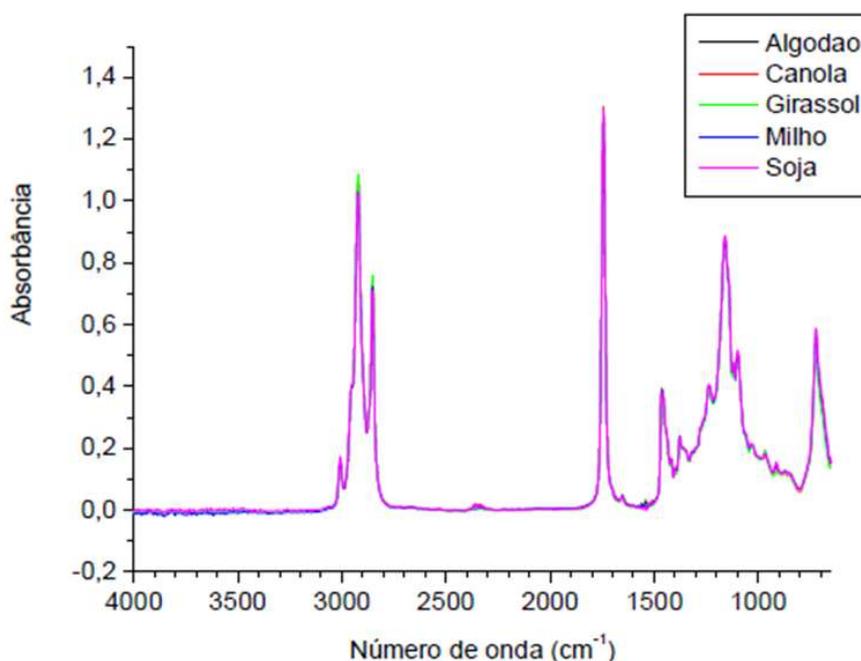


Tabela 7 - Características físico-químicas e composição em ácidos graxos do óleo de soja.

|                                 |                                  |             |
|---------------------------------|----------------------------------|-------------|
| Características físico-químicas | Índice de Refração (40°C)        | 1,466-1,470 |
|                                 | Índice de Iodo (Wijs)            | 120-143     |
|                                 | Índice de Saponificação          | 189-195     |
|                                 | Matéria Insaponificável (g/100g) | < 1,5       |
|                                 | Acidez (g de ácido oléico/100g)  | < 0,3       |
|                                 | Índice de Peróxido (meq/Kg)      | < 10,0      |
|                                 | Brassicasterol (g/100g)          | -           |
| Ácidos graxos (g/100g)          | C < 14:0                         | < 0,1       |
|                                 | Mirístico - C14:0                | < 0,5       |
|                                 | Palmítico - C16:0                | 7,0-14,0    |
|                                 | Palmitoléico - C16:1             | < 0,5       |
|                                 | Esteárico - C18:0                | 1,4-5,5     |
|                                 | Oléico ( $\omega$ 9) - C18:1     | 19,0-30,0   |
|                                 | Linoléico ( $\omega$ 6) - C18:2  | 44,0-62,0   |
|                                 | Linolênico ( $\omega$ 3) - C18:3 | 4,0-11,0    |
|                                 | Araquídico - C20:0               | < 1,0       |
|                                 | Eicosenóico - C20:1              | < 1,0       |
|                                 | Behênico - C22:0                 | < 0,5       |
|                                 | Lignocérico - C24:0              | -           |
|                                 | Erúcico - C22:1                  | -           |
|                                 | Tetracosenóico - C24:1           | -           |

Fonte: Adaptado da ANVISA (2007).

#### 4.1.3 Conclusões Parciais

A partir dos dados obtidos por meio da caracterização do emulsificante EBO estudado pode-se concluir que:

- a partir das análises térmicas, a decomposição térmica do emulsificante EBO ocorre em três etapas: a primeira referente à perda de material volátil; a segunda, à perda de matéria carbonosa e a terceira e última, à decomposição final da borra do óleo de soja, e
- o ensaio de FTIR confirmou que o emulsificante EBO é formado a partir de um ácido graxo constituído de ligações C-H, C-O, C=O e C=C e que apresenta picos com intensidades e posições semelhantes aos do óleo de soja puro.

## 4.2 Avaliação do Emulsificante de Acordo com a Norma EP-1EP-00028-A

Nesta etapa foram obtidas as medidas de L600 no viscosímetro Fann 35A e de estabilidade elétrica antes e após envelhecimento. No entanto, o volume de filtrado HPHT e o teor de água no volume de filtrado foram realizados apenas após o envelhecimento.

Na Tabela 8 encontram-se os requisitos de acordo com a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a) para avaliação de emulsificante para fluido de perfuração sintético.

Tabela 8- Requisitos para emulsificante para fluidos de perfuração.

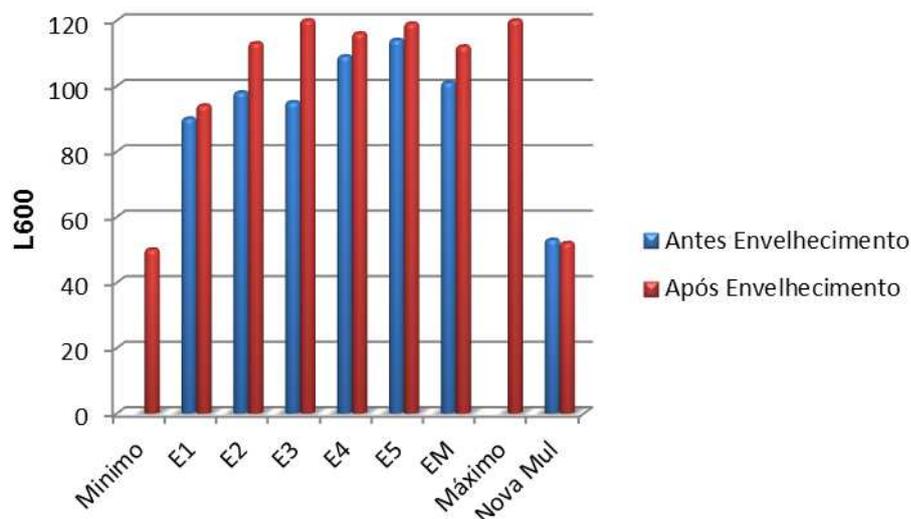
| Ensaio                                 | Requisitos |        |
|--|------------|--------|
|  | Mínimo     | Máximo |
| <b>Estabilidade Elétrica (V)</b>       | 200        | -      |
| <b>Volume de Filtrado HTHP (mL)</b>    | -          | 10     |
| <b>Teor de Água no Filtrado (%V/V)</b> | -          | 10     |
| <b>Leitura a 600 rpm</b>               | 50         | 120    |

Na Figura 19 e na Tabela 9 encontram-se os resultados do teste de L600 antes e após envelhecimento, das cinco emulsões preparadas com o emulsificante EBO, bem como o valor de L600 da emulsão preparada com o emulsificante comercial denominado de NovaMul.

A partir do gráfico da Figura 19 pode-se perceber que todas as emulsões estudadas apresentaram valores de L600 dentro do exigido pela norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a). Os valores de L600 das emulsões preparadas com o EBO foram superiores ao valor de L600 da emulsão preparada com o emulsificante comercial NovaMul.

O comportamento das emulsões estudadas está coerente com a literatura, uma vez que após o envelhecimento térmico as emulsões apresentaram um aumento na leitura de L600. Este aumento varia entre 4,4% e 26,3%.

Figura 19 - Valores de L600 para fluidos sintéticos contendo emulsificantes testados de acordo com a norma EP-1EP-00028-A.



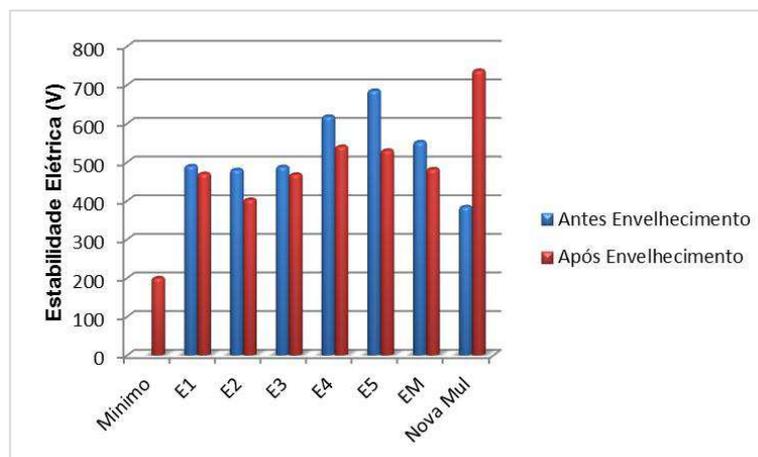
A estabilidade elétrica de uma emulsão é um indicativo de quão fortemente a água está emulsionada numa base orgânica. Altos valores indicam uma emulsão mais forte e, portanto, um fluido mais estável.

Os resultados dos testes de estabilidade elétrica estão apresentados na Figura 20 e na Tabela 9, nas quais se pode perceber que as cinco emulsões de fluidos preparados com o emulsificante EBO apresentaram valores de estabilidade elétrica dentro do exigido pela norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a), que tem como requisito (Tabela 8), estabilidade elétrica acima de 200V. A emulsão preparada com o emulsificante comercial (Novamul) também apresentou estabilidade elétrica acima do mínimo exigido pela norma.

Comparando os resultados de L600 e estabilidade elétrica das emulsões estudadas neste trabalho, com as emulsões avaliadas por Souza et al. (2011), verificou-se que todas as emulsões apresentaram valores de L600 dentro do exigido pela norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a). No entanto, quando se trata da estabilidade elétrica das emulsões, pode-se afirmar que as preparadas com o emulsificante EBO foram superiores as obtidas por Souza et al. (2011), uma vez que, apenas três das cinco emulsões preparadas por Souza apresentaram valores de estabilidade elétrica dentro do exigido pela norma citada acima. É importante ressaltar que para um produto ser qualificado como emulsificante para fluidos

sintéticos segundo a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a), é necessário que as cinco medições atinjam os valores e especificados.

Figura 20 - Estabilidade Elétrica para fluidos sintéticos contendo emulsificantes testados de acordo com a norma EP-1EP-00028-A.



Os resultados dos ensaios de filtração e os valores especificados na norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a) estão apresentados nas Figuras 21 e 22 e na Tabela 8.

Analisando a Figura 21 juntamente com a Tabela 8, pode-se perceber que todas as amostras preparadas com o emulsificante EBO apresentaram volume de filtrado HPHT dentro dos valores exigidos pela norma, a qual tem como requisito um volume de filtrado de no máximo 10 mL. A amostra E5 foi a que apresentou o menor volume de filtrado quando comparado com as demais. É importante destacar que as emulsões preparadas com o EBO apresentaram volumes de filtrado menores do que o apresentado pela emulsão preparada com o emulsificante comercial (NovaMul).

As emulsões preparadas com o EBO apresentaram valores de volume de filtrado excelentes, uma vez que foram muito inferiores ao máximo exigido na norma.

Os emulsificantes formados a partir dos ácido graxos, estudados por Souza et al. (2011), apresentaram valores de volume de filtrado superiores aos volumes de filtrado obtidos nas emulsões preparadas com EBO, sendo assim, pode-se afirmar que o emulsificante EBO apresentou maior eficiência com relação ao volume de filtrado.

Figura 21 - Valores de volume de filtrado HPHT para os fluidos com os emulsificantes testados de acordo com a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a).

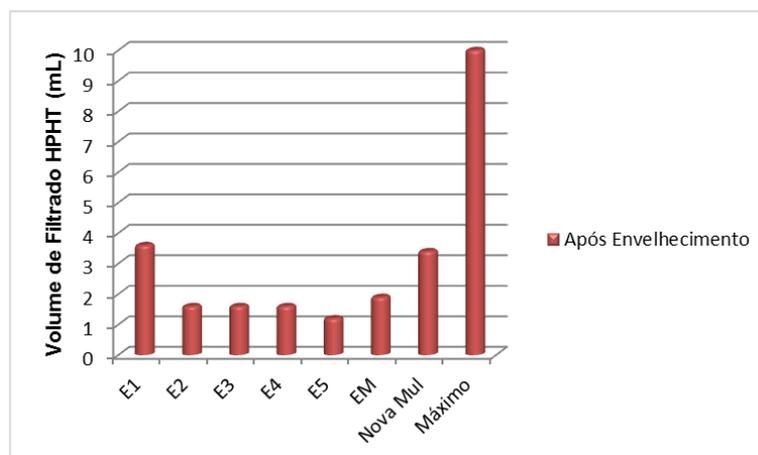
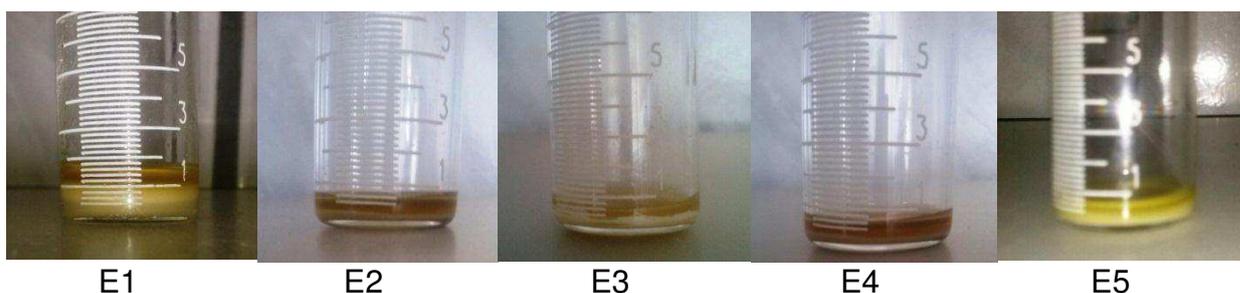


Figura 22 - Volume de Filtrado HPHT do emulsificante testado na norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a).



Na Figura 23 e na Tabela 9 estão apresentados os valores de água no volume de filtrado.

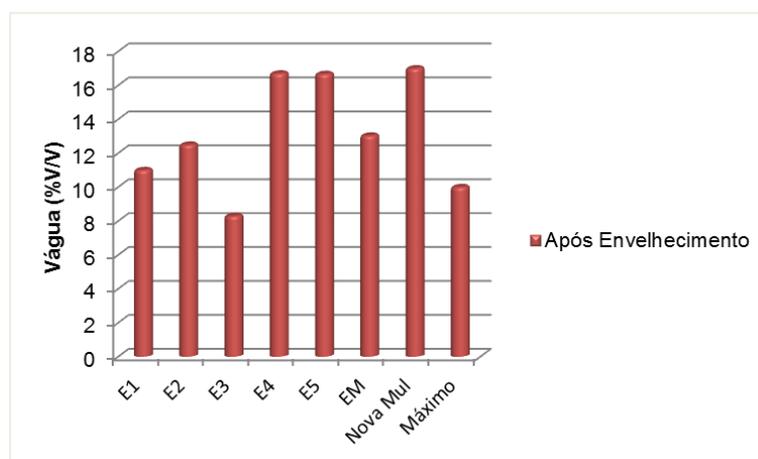
Segundo Gonçalves (2003), a presença de água no filtrado pode ser devido ao baixo grau de dispersão dos sólidos presentes e/ou concentração inadequada do emulsificante. Uma boa estabilidade da emulsão é identificada por um baixo volume de filtrado e, principalmente, pela ausência de água no mesmo, ou ainda por um baixo volume de fase água no filtrado.

Analisando a Figura 23 juntamente com a Tabela 9, verificou-se que a emulsão E3, apresentou  $V_{H_2O}$  (8,3%) inferior ao máximo exigido pela norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a) que é 10%. A emulsão E1 apresentou um  $V_{H_2O}$  de 11%, passando apenas 1% do máximo exigido na norma. Embora alguns dos valores de  $V_{H_2O}$  presente no volume de filtrado tenham sido superiores ao

máximo exigido, ressalta-se que os volumes de filtrado obtidos apresentaram valores muito pequenos. O maior valor obtido foi de 3,6mL para a emulsão E5.

Comparando os volumes de H<sub>2</sub>O presentes nos volumes de filtrado das emulsões estudadas por Souza et al. (2011) com os obtidos neste trabalho, observa-se que das cinco emulsões por eles estudadas, apenas uma apresenta volume de filtrado de acordo com o especificado pela PETROBRAS e esta, no entanto, apresenta teor de água no filtrado acima de 10%, máximo permitido. Desta forma, os resultados alcançados neste trabalho podem ser considerados mais satisfatórios e promissores.

Figura 23 - Volume de água no filtrado para os fluidos com os emulsificantes testados de acordo com a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a).



A Tabela 9 apresenta um resumo dos resultados obtidos das emulsões testadas de acordo com a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a).

Tabela 9 – Avaliação do emulsificante EBO de acordo com a norma EP-1EP-00028-A.

| Emulsões                      | E1         |           | E2         |           | E3         |           | E4         |           | E5         |           |
|-------------------------------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
|                               | Antes Env. | Após Env. |
| <b>L600</b>                   | 90,00      | 94,00     | 98,00      | 113,00    | 95,00      | 120,00    | 109,00     | 116,00    | 114,00     | 119,00    |
| <b>EE (V)</b>                 | 490,00     | 470,00    | 480,00     | 403,00    | 488,00     | 468,00    | 618,00     | 540,00    | 685,00     | 530,00    |
| <b>VF (mL)</b>                | -          | 3,60      | -          | 1,60      | -          | 1,60      | -          | 1,60      | -          | 1,20      |
| <b>VH<sub>2</sub>O (%V/V)</b> | -          | 11,00     | -          | 12,50     | -          | 8,30      | -          | 16,70     | -          | 16,67     |
| <b>VH<sub>2</sub>O (mL)</b>   | -          | 0,40      | -          | 0,20      | -          | 0,14      | -          | 0,26      | -          | 0,20      |

Sendo: Env. - Envelhecimento.

EE - Estabilidade Elétrica.

VF - Volume de Filtrado.

VH<sub>2</sub>O - Volume de água no filtrado.

#### 4.2.1 Conclusões Parciais

Com o objetivo de avaliar o emulsificante EBO de acordo com a norma EP-1EP-00028-A da Petrobras (2011a), concluiu-se que:

- as emulsões preparadas com o emulsificante EBO apresentaram L600, estabilidade elétrica e volume de filtrado dentro da norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011a);
- os volumes de filtrado obtidos foram muito inferiores ao limite máximo permitido pela norma citada acima, sendo estes, excelentes valores de volume de filtrado;
- com relação ao teor de água no volume de filtrado, a emulsão E3 apresentou teor de água de 8,3 V/V%, sendo este valor dentro do exigido pela norma, e
- a borra de óleo de soja pode ser utilizado como emulsificante primário em fluidos de perfuração sintético.

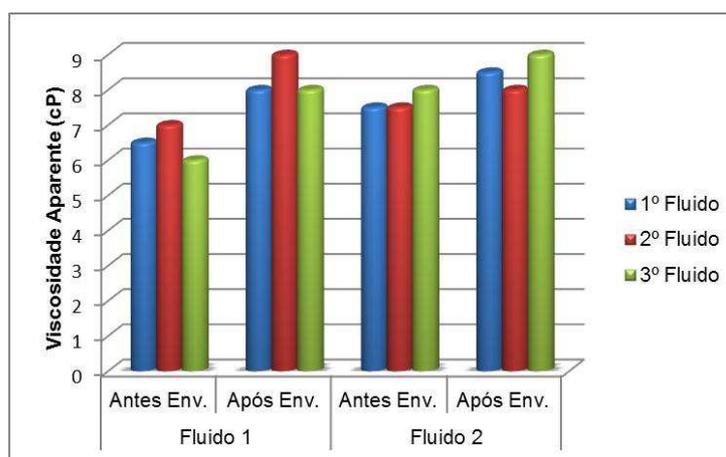
### 4.3 Avaliação do Emulsificante EBO em Formulações de Fluidos Sintéticos

#### 4.3.1 Viscosidade Aparente

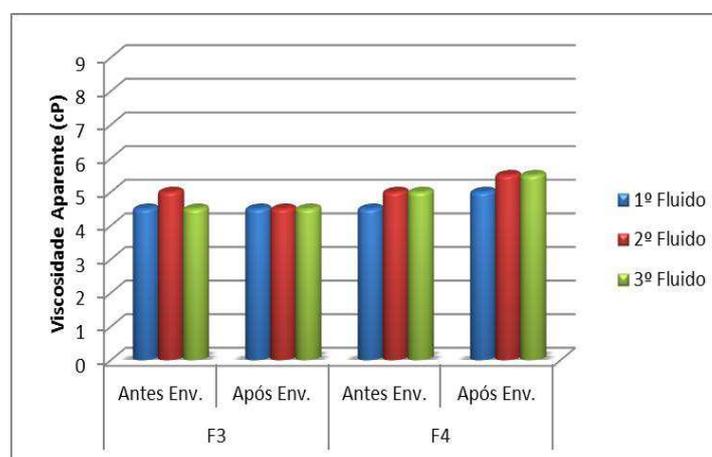
De acordo com Machado (2002) citado por Moreira et al. (2007), o valor da deflexão a 600 rpm, no viscosímetro Fann 35A, está relacionado com a perda de carga que ocorre durante a circulação de um fluido de perfuração. Altos valores de L600 geram maiores perdas, pois isto implica em maiores valores de viscosidade aparente ( $VA = \frac{L600}{2}$ ).

A Figura 24 e a Tabela 10 apresentam a viscosidade aparente dos fluidos sintéticos com ROA de 60/40 e dos fluidos com ROA 70/30.

Figura 24 - Viscosidade aparente dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO, sendo (a) ROA 60/40 e (b) ROA 70/30. .



(a)



(b)

Tabela 10- Viscosidade aparente dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO.

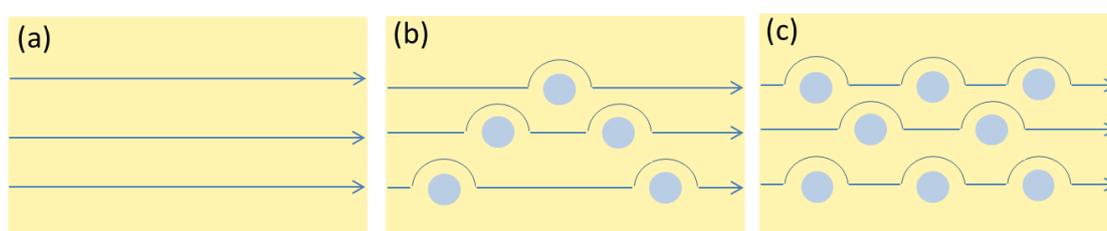
| Viscosidade Aparente (cP) |                      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| ROA                       | Condições de ensaio  | F1   |      |      | F2   |      |      |
| 60/40                     | Antes envelhecimento | 6,50 | 7,00 | 6,00 | 7,50 | 7,50 | 8,00 |
|                           | Após envelhecimento  | 8,00 | 9,00 | 8,00 | 8,50 | 8,00 | 9,00 |

| ROA   | Condições de ensaio  | F3   |      |      | F4   |      |      |
|-------|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| 70/30 | Antes envelhecimento | 4,50 | 5,00 | 4,50 | 4,50 | 5,00 | 5,00 |
|       | Após envelhecimento  | 4,50 | 4,50 | 4,50 | 5,00 | 5,50 | 5,50 |

Com relação à diferença de ROA, pode-se perceber que ocorreu uma diminuição dos valores das viscosidades quando utilizada uma maior quantidade de óleo na fase contínua. Esse comportamento está de acordo com Caenn et al. (2011) e pode ser justificado pelo fato de que a viscosidade de uma emulsão aumenta com o aumento da proporção da fase dispersa. Além disso, as gotículas de água presentes em emulsões do tipo A/O comportam-se como partículas sólidas dispersas, dificultando o escoamento da fase contínua, aumentando assim, as viscosidades das emulsões. A Figura 25 apresenta um esquema representativo do efeito das gotículas de água dispersas em óleo na viscosidade.

Figura 25 - Esquema representativo do efeito das gotículas de água dispersas em óleo, sendo (a) ausência de gotículas de água – viscosidade baixa, (b) com poucas gotículas de água – maior viscosidade e (c) maior quantidade de água dispersa – viscosidade mais elevada.



A argila organofílica é adicionada ao fluido como viscosificante, agente tixotrópico e redutor de filtrado. Ao adicionar 2g de argila bentonítica nos fluidos verificou-se que ocorreu um pequeno aumento da viscosidade aparente. Este comportamento foi verificado tanto para os fluidos com ROA 60/40 (fluidos com formulação F2), como para os fluidos ROA 70/30 (fluidos com formulação F4).

Verificou-se também que após o envelhecimento dos fluidos ocorreu um aumento da viscosidade aparente de até 11%.

De acordo com Souza et al. (2011), a presença de argila organofílica no fluido de perfuração sintético resulta em um aumento da leitura de L600, conseqüentemente, ocorre um aumento da viscosidade aparente. Porém, teores abaixo de 4,0 g de argila organofílica resultam em baixa leitura de L600 e a partir de 5,0 g de argila organofílica, leituras satisfatórias, sendo estas leituras mais elevadas de L600.

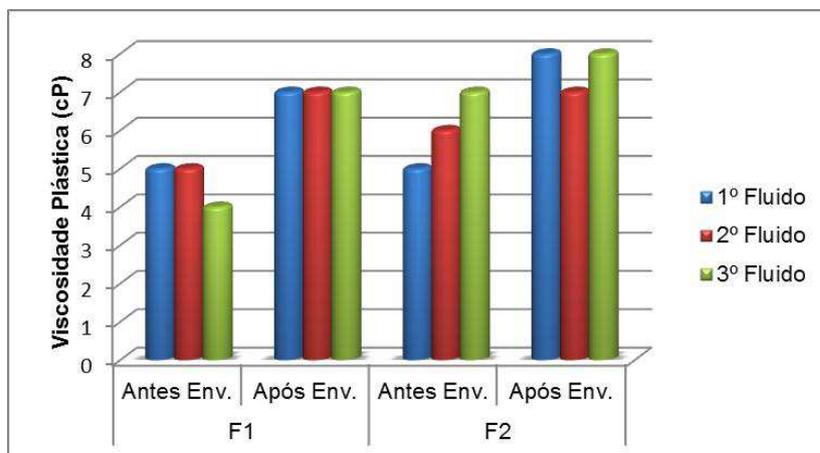
#### **4.3.2 Viscosidade Plástica**

A Figura 26 e a Tabela 11 apresentam a viscosidade plástica dos fluidos sintéticos com ROA de 60/40 e dos fluidos com ROA 70/30.

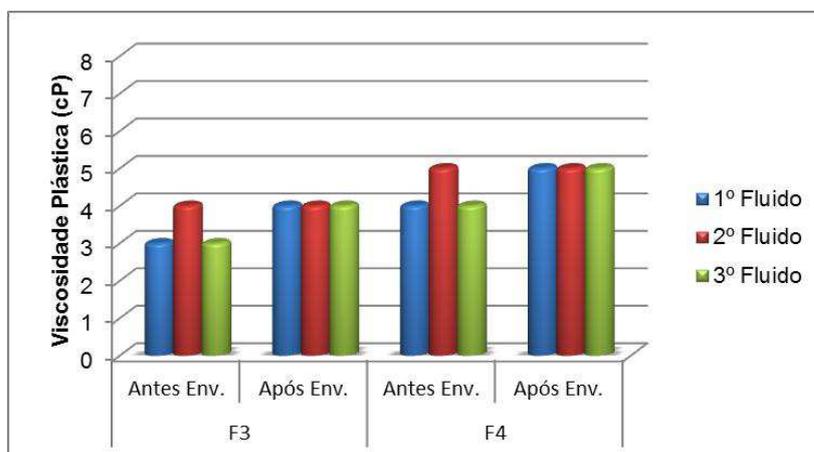
Analisando a Figura 26 juntamente com a Tabela 11, com relação a ROA verificou-se comportamento similar ao ocorrido com a viscosidade aparente. Os fluidos preparados com ROA 70/30 (fluidos com formulações F3 e F4) apresentaram valores de viscosidade até 28% menores quando comparados com os fluidos preparados com ROA 60/40 (fluidos com formulações F1 e F2). Com relação ao envelhecimento térmico, verificou-se um aumento de até 40% nos valores de viscosidade aparente após o envelhecimento.

De modo geral, a viscosidade plástica (VP) dos fluidos tende a aumentar com a adição da argila organofílica (SILVA, 2014). Esse comportamento foi observado para os fluidos com formulações F2 e F4.

Figura 26 - Viscosidade plástica dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO, sendo (a) ROA 60/40 e (b) ROA 70/30.



(a)



(b)

Machado (2002) descreve este comportamento e afirma que o aumento da viscosidade plástica é proveniente do atrito entre as partículas sólidas dispersas e as moléculas do líquido dispersante. O atrito entre estas partículas pode ser proveniente das concentrações de sólidos, do tamanho e forma dos sólidos presentes no fluido, bem como da viscosidade da fase fluida.

Tabela 11 - Viscosidade plástica dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO.

| <b>Viscosidade Plástica (cP)</b> |                            |           |      |      |           |      |      |
|----------------------------------|----------------------------|-----------|------|------|-----------|------|------|
| <b>ROA</b>                       | <b>Condições de ensaio</b> | <b>F1</b> |      |      | <b>F2</b> |      |      |
| <b>60/40</b>                     | Antes envelhecimento       | 5,00      | 5,00 | 4,00 | 5,00      | 6,00 | 7,00 |
|                                  | Após envelhecimento        | 7,00      | 7,00 | 7,00 | 8,00      | 7,00 | 8,00 |

| <b>ROA</b>   | <b>Condições de ensaio</b> | <b>F3</b> |      |      | <b>F4</b> |      |      |
|--------------|----------------------------|-----------|------|------|-----------|------|------|
| <b>70/30</b> | Antes envelhecimento       | 3,00      | 4,00 | 3,00 | 4,00      | 5,00 | 4,00 |
|              | Após envelhecimento        | 4,00      | 4,00 | 4,00 | 5,00      | 5,00 | 5,00 |

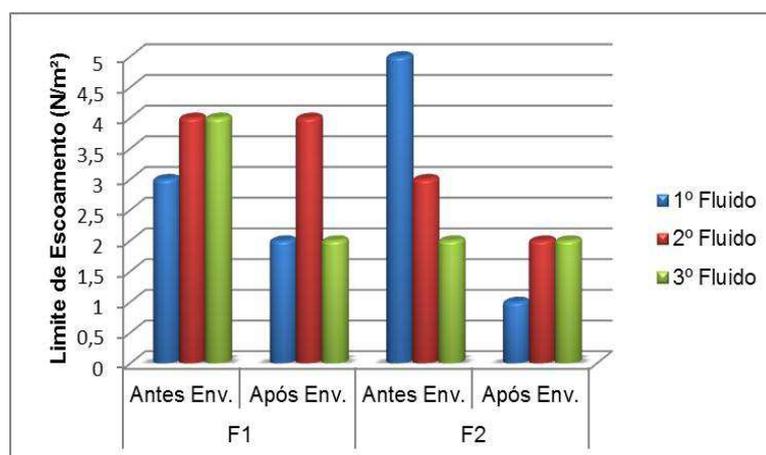
### 4.3.3 Limite de Escoamento

Segundo Caenn et al. (2011), na prática, o LE é utilizado para avaliação do desempenho dos fluidos de perfuração, indicando o tipo de tratamento de manutenção. O LE é sensível ao ambiente eletroquímico e, portanto, indica a necessidade de um tratamento químico.

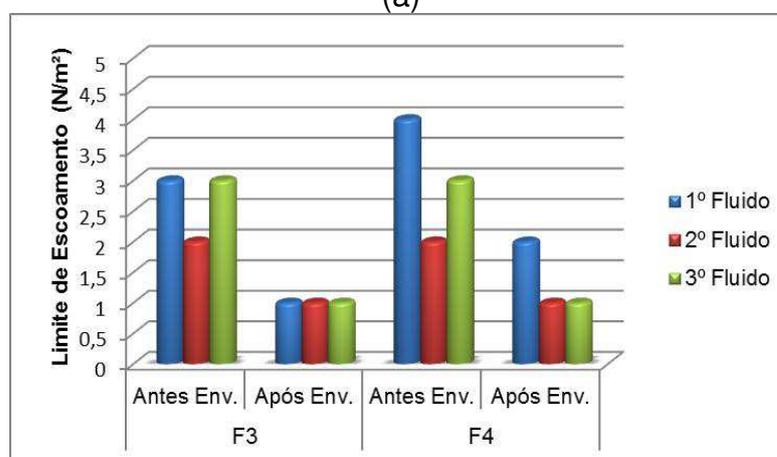
Na Figura 27 e na Tabela 12 estão apresentados os valores de limite de escoamento dos fluidos de perfuração com ROA de 60/40 e 70/30.

Analisando a Figura 27 juntamente com a Tabela 12, pode-se afirmar que o envelhecimento térmico resultou em uma redução dos valores do limite de escoamento dos fluidos estudados. Os mesmos apresentaram valores de limite de escoamento entre 1,0 e 5,0 N/m<sup>2</sup>, sendo estes superiores aos valores encontrados por Souza et al. (2011).

Figura 27- Limite de escoamento dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO, (a) ROA 60/40 e (b) ROA 70/30.



(a)



(b)

Tabela 12 - Limite de escoamento dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO.

| Limite de Escoamento (N/m <sup>2</sup> ) |                      |      |      |      |      |      |      |
|--|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| ROA                                      | Condições de ensaio  | F1   |      |      | F2   |      |      |
| 60/40                                    | Antes envelhecimento | 3,00 | 4,00 | 4,00 | 5,00 | 3,00 | 2,00 |
|  | Após envelhecimento  | 2,00 | 4,00 | 2,00 | 1,00 | 2,00 | 2,00 |
| ROA                                      | Condições de ensaio  | F3   |      |      | F4   |      |      |
| 70/30                                    | Antes envelhecimento | 3,00 | 2,00 | 2,00 | 4,00 | 2,00 | 3,00 |
|  | Após envelhecimento  | 1,00 | 1,00 | 2,00 | 2,00 | 1,00 | 1,00 |

#### 4.3.4 Força Gel

A força gel é uma função da quantidade e tipo dos sólidos em suspensão, do tempo, da temperatura e do tratamento químico, ou seja, depende dos fatores que propiciam ou impedem o encadeamento de partículas que aumenta ou diminui a tendência de formar uma estrutura mais rígida quando o fluido está em repouso (FERRAZ, 1977).

Na Figura 28 e na Tabela 13 estão apresentados os valores de força gel dos fluidos de perfuração com ROA de 60/40 e 70/30.

Analisando a Figura 28 juntamente com a Tabela 13, verificou-se que todos os fluidos estudados apresentaram valores baixos, variando entre 0 N/m<sup>2</sup> e 3 N/m<sup>2</sup>. O mesmo comportamento foi observado por Souza et al. (2011), com estudos realizados com um emulsificante produzido a partir de ácidos graxos.

De acordo com Silva (2014), uma força gel zero ou próximo de zero significa que sob condições estáticas não existe força de atração entre as partículas constituintes do fluido.

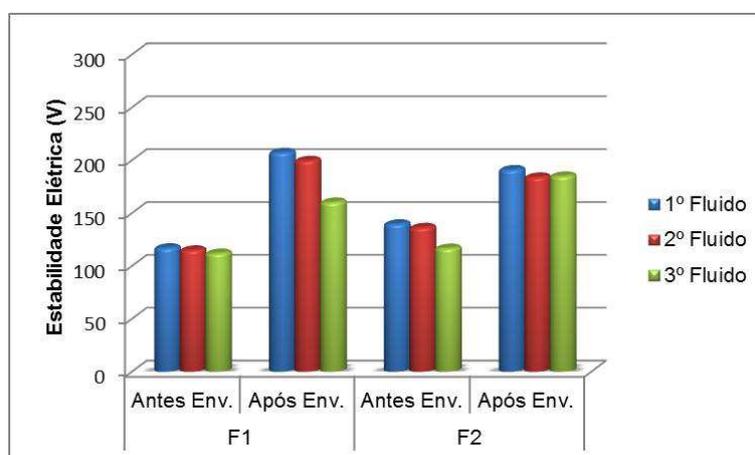


### 4.3.5 Estabilidade Elétrica

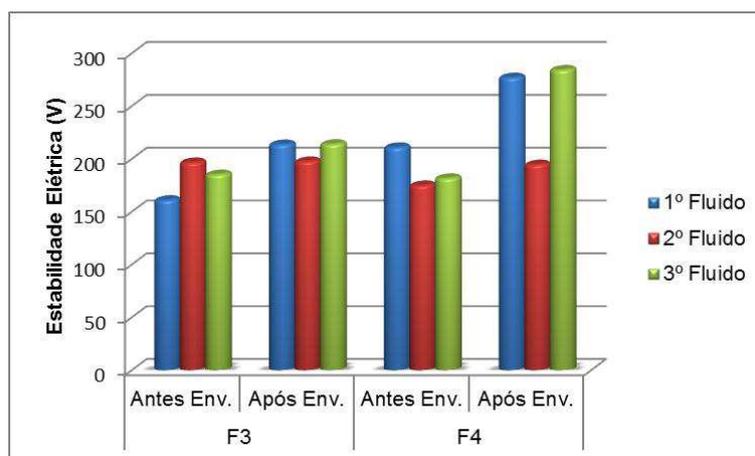
A estabilidade das emulsões depende de algumas variáveis: a concentração do emulsificante, o rolamento a quente, a razão óleo/água, a densidade da lama e variáveis de formulação. Diante disso, a recomendação é que apenas as tendências na estabilidade elétrica sejam usadas para tomar decisões de tratamento (CAENN et al., 2011).

A Figura 29 apresenta a estabilidade elétrica dos fluidos preparados com razão óleo água 60/40 (a) e 70/30 (b).

Figura 29 - Estabilidade Elétrica dos fluidos de perfuração, sendo (a) razão óleo água 60/40 e (b) razão óleo água 70/30.



(a)



(b)

Na Tabela 14 estão apresentados os valores da estabilidade elétrica para os fluidos de perfuração base n-parafina antes e após o envelhecimento térmico.

Tabela 14 - Estabilidade elétrica dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO.

| <b>Estabilidade Elétrica (V)</b> |                            |           |       |       |           |       |       |
|----------------------------------|----------------------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| <b>ROA</b>                       | <b>Condições de ensaio</b> | <b>F1</b> |       |       | <b>F2</b> |       |       |
| <b>60/40</b>                     | Antes envelhecimento       | 117,0     | 115,0 | 112,0 | 139,7     | 136,3 | 116,7 |
|                                  | Após envelhecimento        | 207,3     | 199,7 | 160,3 | 191,0     | 184,0 | 185,0 |

| <b>ROA</b>   | <b>Condições de ensaio</b> | <b>F3</b> |       |       | <b>F4</b> |       |       |
|--------------|----------------------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| <b>70/30</b> | Antes envelhecimento       | 185,0     | 196,7 | 185,3 | 211,0     | 175,0 | 181,7 |
|              | Após envelhecimento        | 213,7     | 197,7 | 214,0 | 277,0     | 194,7 | 284,3 |

O envelhecimento dos fluidos sintéticos resultou em um aumento dos valores de EE. Esta estabilidade pode ser adquirida quando o fluido é submetido à temperatura de fundo de poço e ao cisalhamento pela broca. O cisalhamento proporciona uma estabilização elétrica mesmo com pequenas concentrações de emulsificante.

Comparando os resultados de estabilidade elétrica apresentado na Tabela 13, observou-se que a presença da argila organofílica (fluidos com formulações F2 e F4) resultou em um aumento da estabilidade elétrica, o que era esperado, uma vez que de acordo com Silva (2014), a presença de sólidos ocasiona um aumento da estabilidade elétrica, pois o acúmulo desses sólidos provoca a quebra da emulsão devido a uma redução da fase dispersante e, por conseguinte, interfere nas propriedades reológicas e de filtração. Esse comportamento também foi observado por Souza et al. (2011).

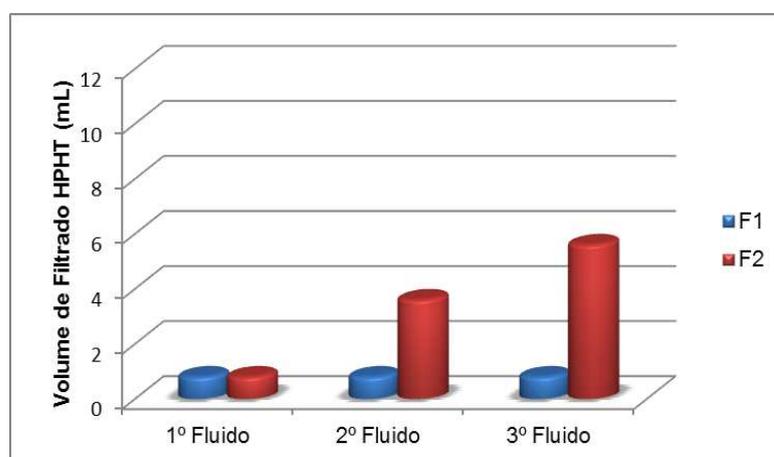
Ainda de acordo com a Figura 29 e a Tabela 14, verificou-se que os fluidos preparados com ROA 70/30 apresentaram valores de estabilidade elétrica superiores aos fluidos preparados com ROA 60/40. Este comportamento era previsto, uma vez que elevadas concentrações de água reduzem a distância entre as gotículas de água, o que facilita o fechamento do circuito elétrico causado pela coalescência das gotículas, diminuindo assim a estabilidade elétrica dos fluidos sintéticos (GONÇALVES, 2003).

### 4.3.6 Volume de Filtrado

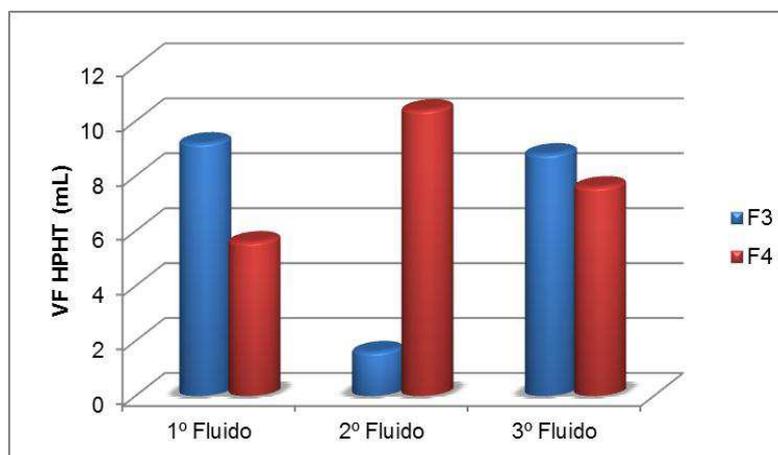
O valor do VF está diretamente relacionado ao volume de fluido que invadiria a formação, em determinadas condições de temperatura e pressão (MOREIRA et al, 2007).

Os resultados obtidos nos ensaios de filtração HPHT podem ser visualizados na Figura 30 e na Tabela 15.

Figura 30 - Volume de Filtrado dos fluidos de perfuração, sendo (a) razão óleo água 60/40 e (b) razão óleo água 70/30.



(a)



(b)

Tabela 15 - Volume de filtrado HPHT dos fluidos sintéticos preparados com o emulsificante EBO.

| <b>Volume de Filtrado HPHT (ml)</b> |                   |           |           |
|-------------------------------------|-------------------|-----------|-----------|
| <b>ROA</b>                          | <b>Repetições</b> | <b>F1</b> | <b>F2</b> |
| <b>60/40</b>                        | 1º Fluido         | 0,80      | 0,80      |
|                                     | 2º Fluido         | 0,80      | 3,60      |
|                                     | 3º Fluido         | 0,80      | 5,60      |
|                                     | Média             | 0,80      | 3,33      |
| <b>70/30</b>                        | <b>Repetições</b> | <b>F3</b> | <b>F4</b> |
|                                     | 1º Fluido         | 9,20      | 5,60      |
|                                     | 2º Fluido         | 1,60      | 10,40     |
|                                     | 3º Fluido         | 8,80      | 7,60      |
|                                     | Média             | 6,53      | 7,86      |

Analisando a Figura 30 juntamente com a Tabela 15, observou-se que no geral, os fluidos com ROA 60/40 apresentaram valores de filtrado inferiores aos fluidos preparados com ROA 70/30. Segundo Gonçalves (2003), a água emulsionada atua como sólidos, e tende a diminuir o valor do filtrado. Fluidos com baixas razões óleo/água tendem a apresentar menores valores de filtrado.

Os fluidos preparados com a formulação F1 apresentaram menores e, portanto, melhores valores de volume de filtrado HPHT, sendo estes, melhores do que os valores obtidos por Souza et al. (2011).

O volume de filtrado dos fluidos preparados com a presença de argila organofílica (fluidos com formulações F2 e F4), apresentaram volumes de filtrado superiores aos fluidos preparados sem a presença argila organofílica (fluidos com formulações F1 e F3). Segundo Silva (2014), as argilas organofílicas tendem a aumentar o volume de filtrado, quando comparado aos fluidos que não contém a presença de argila organofílica em sua composição.

#### **4.3.3 Conclusões Parciais**

De acordo com o estudo das propriedades dos fluidos de perfuração sintéticos preparados com o emulsificante EBO em estudo, concluiu-se que:

- as viscosidades aparente e plástica comportaram-se de maneira similar: com o aumento da ROA, obteve-se aumento das viscosidades; a presença da

argila organofílica resultou em um aumento das viscosidades e o envelhecimento térmico resultou em uma diminuição das viscosidades.

- os fluidos após envelhecimento térmico apresentaram menores valores de LE quando comparados com os dos fluidos sem envelhecimento;
- a adição de argila organofílica aos fluidos não influenciou nas propriedades de LE e FG;
- todos os fluidos estudados apresentaram FG entre 0 e 2 N/m<sup>2</sup>, independente das formulações dos fluidos;
- o aumento da ROA de 60/40 para 70/30 resultou em um aumento da EE, e os fluidos com formulações F2 e F4 (fluidos contendo argila organofílica) apresentaram maiores valores de EE, e
- os fluidos preparados com as formulações F1 e F3 apresentaram menores valores de VF, e os maiores foram obtidos para as formulações F2 e F4, as quais contêm argila organofílica em sua composição.

Em resumo, tendo em vista que estabilidade elétrica é influenciada pela razão óleo água, pode-se inferir que os fluidos preparados com ROA de 70/30 são mais promissores, uma vez que, apresentaram estabilidade elétrica superiores em relação às obtidas pelos fluidos com ROA 60/40. Embora os fluidos com ROA 70/30 tenham apresentados menores parâmetros reológicos e maiores valores de filtração, estas propriedades podem ser mais facilmente controladas adicionando viscosificantes e redutores de filtrado. Uma vez que, a estabilidade elétrica é uma propriedade mais difícil de ser alcançada.

---

## 5 CONCLUSÕES FINAIS

Com o objetivo de caracterizar e avaliar um emulsificante primário para aplicação em fluidos de perfuração sintéticos de base n-parafina pode-se concluir que:

- o emulsificante EBO baseado na borra do óleo de soja, é formado a partir de ácidos graxos com ligações dos tipos C-H, C-O, C=O e C=C, com picos de intensidades e posições semelhantes ao óleo de soja puro, apresentando três etapas de decomposição térmica;
- a borra de óleo de soja pode ser utilizada como emulsificante primário para fluidos de perfuração sintético, e
- o emulsificante EBO apresentou maior eficiência nas propriedades reológicas (VA, VP, LE e FG) e de filtração (VF) para fluidos sintéticos com ROA 60/40. No entanto, quando se trata da EE os melhores resultados foram obtidos para fluidos com ROA 70/30.

Em resumo, o emulsificante EBO pode ser utilizado em fluidos de perfuração base sintética. Tendo em vista que, as emulsões preparadas com emulsificante EBO apresentaram resultados promissores de leitura 600, volume de filtrado, estabilidade elétrica e volume de água no filtrado, quando comparados com as emulsões preparadas com o emulsificante comercial (novamul).

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

Visando contribuir para pesquisas futuras que permitam a continuação deste trabalho, são sugeridos os seguintes pontos:

- Realizar a estudo da composição química do emulsificante EBO proveniente da borra de óleo de soja;
- Caracterizar o emulsificante baseado na borra do óleo de soja a partir do BHL, CMC, índice de saponificação e índice de iodo;
- Estudar a influência da concentração do emulsificante nas propriedades reológicas, estabilidade elétrica e volume de filtrado HPHT;
- Avaliar a eficiência do emulsificante EBO em formulações com razões O/A 50/50 e 80/20;
- Estudar a influência do modificador reológico nas propriedades de fluidos sintéticos de n-parafina com o emulsificante baseado na borra do óleo de soja, e
- Estudar o desempenho do emulsificante baseado na borra do óleo de soja em fluidos sintéticos de éster.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SABAGH, A. M.; EL-DIN, M. R. Noor; MOHAMED, H. M. Oil Base Mud. Part I: Synthesis of Some Local Surfactants Used as Primary Emulsifiers for Oil Base Mud and Evaluation of Their Rheology Properties. **Journal Of Dispersion Science And Technology**. p. 1079-1090. 2009.

ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: [www.anvisa.gov.br/legis/resol/482\\_99.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm). Acessado em: 20/12/2013.

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

BORGES, F. A. T. **Biodegradação de fluidos base e de cascalhos oriundos da perfuração de poços de petróleo e gás**. 2006. 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

BRADLEY, H. B. "**Petroleum Engineering Handbook**". Terceira Impressão. Society of Petroleum Engineers. Cap 19. Richardson, TX, Estados Unidos da América. 1999.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling fluids: State of the art. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 14, p. 221-230, 1996.

CAENN, R.; DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. 6 ed. Waltham, Ma –USA: Gulf Professional Publishing, 2011.

CSÁKI, K. F. Synthetic surfactant food additives can cause intestinal barrier dysfunction. **Medical Hypotheses**, Volume 76, Issue 5, May 2011, Pages 676–681.

DALTIN, D. **Tensoativos química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 2012.

EP-1EP-00028-A: **Emulsificantes de Água em Base Parafínica**, 2011. 10 p.

FERRAZ, A.I. **Manual de engenharia dos fluidos de perfuração**, Divisão Magcobar Grupo Oilfield Products Dresser Industries, 1977.

FIALHO, P.F. **Cascalho de Perfuração de Poços de Petróleo e Gás. Estudo do Potencial de Aplicação em Concreto**. Dissertação - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo. 2012.

FONSECA, A. G.; SOUZA, M. A. **Fatores que afetam a estabilidade das emulsões e técnicas de tratamento**. 2010. Disponível em: [http://www.prh16.unifei.edu.br/posteres/Exposicao\\_PRH16\\_2010\\_Alessandra\\_Fonseca.pdf](http://www.prh16.unifei.edu.br/posteres/Exposicao_PRH16_2010_Alessandra_Fonseca.pdf). Acesso em: 15 ago. 2014.

FREDERICK, B.; GROWCOCK AND ARVIND D. PATEL, M-I SWACO. The Revolution in Non-Aqueous Drilling Fluids. AADE-11-NTCE-33, **AADE National**

**Technical Conference and Exhibition held at the Hilton Houston North Hotel, Houston, Texas, April 12-14, 2011.**

FRIEDHEIM, J. E.; CONN, H. L., 1996, "Second Generation Synthetic Fluids in the North Sea: Are They Better?". **IADC/SPE Drilling Conference**, IADC/SPE 35061, New Orleans, USA, 12-15 March.

GONÇALVES, J. T. **Fluidos não aquosos**. Apostila, p.72, 2003. Disponível em: <[https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=9&ved=0CGcQFjAI&url=http%3A%2F%2Ffiles.quimicodohorario.webnode.com.br%2F200000033-34d5535cf5%2Fapostila%2520NAF.doc&ei=3VkHU-7EH4G3sASYzYC4AQ&usq=AFQjCNHMTqP5pKzUTEFzT2HKKv\\_lphQCVg](https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=9&ved=0CGcQFjAI&url=http%3A%2F%2Ffiles.quimicodohorario.webnode.com.br%2F200000033-34d5535cf5%2Fapostila%2520NAF.doc&ei=3VkHU-7EH4G3sASYzYC4AQ&usq=AFQjCNHMTqP5pKzUTEFzT2HKKv_lphQCVg)>. Acesso: em 20 de fevereiro de 2014.

GHIUBA, F. M.; MAHMOUD, S. A.; DARDIR, M. M. Synthesis and Evaluation of Novel Polymeric Phosphate Surfactants for Oil-Based Muds. **Journal of Dispersion Science And Technology**. p. 1011-1018. 2010.

GHOSH, P.; REDDY, S.M. Adsorption and coalescence in mixed surfactant systems: Water-hydrocarbon interface. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 4141-4153, 2010.

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

GRUPO OILFIELD PRODUCTS DRESSER INDUSTRIES, INC., **Manual de engenharia de fluidos de perfuração**. Trad.: Tecnimar LTDA, 1977.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. S. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. In: **XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2008, Recife. Disponível em: <http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/congressos/Estudo%20dos%20Constituintes%20dos%20Fluidos%20de%20Perfura%20E7%E3o%20proposta%20de%20uma%20Formula%20E7%E3o%20Otimizada%20e%20Ambientalmente%20Correta%20COBEQ%202008.pdf>. Acesso: em 29 de janeiro de 2015.

IIDA, P. H. et al. Estudo do Efeito da Água Em Emulsões de Petróleo. In: **4º PDPETRO**, 4., 2007, Campinas. . Campinas: X, 2007. p. 1 - 10.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS, S. J.; LIN-SIEN, H. L. "**Particle Size Characterization**". National Institute of Standards and Technology. 2001. Special Publication 960-1. pgs. 93 – 120.

LANGEVIN, D.; POTEAU, S.; HÉNAUT, I.; ARGILLIER, J. F. "Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation" **Oil & Gas Science and Technology** - Rev. IFP, Vol. 59 (2004), No. 5, pp 511-521.

LEE, B. **The use of synthetics in well drilling fluids for the offshore oil field**  
American Chemical Society.

<[http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/43\\_2\\_DALLAS\\_03-98\\_0233.pdf](http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/43_2_DALLAS_03-98_0233.pdf)> Division of Fuel Chemistry. 1998.

LUCENA, D. V., **Desenvolvimento de fluidos de perfuração com alto grau de inibição ambientalmente corretos**. 2011. 142f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande, programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Campina Grande.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos – Ênfase na indústria do petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2002. 257p.

MAHMOUD, S. A.; DARDIR, M. M. Synthesis and evaluation of a new cationic surfactant for oil-well drilling fluid, **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 14, p.123-130, 2011.

MAIRS, H.; SMITH, J.; MELTON, R.; PASMORE, F.; MARUCA, S. **Efeitos Ambientais dos Cascalhos Associados a Fluidos Não Aquosos: Fundamentos Técnicos**. Nov. 2000. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo.

MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E. Oilfield Processing. Penn Well Publishing Company. University of Tulsa. Tulsa, Oklahoma.1995.

MEDEIROS, S. I. G.; COSTA, M.; MARQUES, N. N.; BORGES, M. R.; GIRÃO, J. H. S.; GARCIA, R. B. Obtenção de Éster de Açúcar e seu uso como Aditivo em Fluido de Perfuração a Base Água. In: **PDPETRO**, 4., 2007, Campinas, Sp. 4.3.0413 – 1. Campinas, Sp: Abpg, 2007. v. 4, p. 1 - 9.

MOREIRA, G. P.; COSTA, M.; ARAÚJO, R. G. M.; GIRÃO, J. H. S.; GRACIA, R. B. Estudo comparativo entre novo emulsificante e produtos comerciais na estabilidade de fluidos de perfuração à base de éster. In: **PDPETRO**, 4., 2007, Campinas, Sp. 2007. v. 4, p. 1 - 6.

MORALES C. J.; RIEBEL, U.; GUZMÁN, N. M.; GUERRA, M. Formulation of Water in Paraffin Emulsions. **Latin American Applied Research**, v. 41, p.105-112, 2011.

NESTERENKO, A.; DRELICH, A.; LU, H.; CLAUSSE, D.; PEZRON, I. Influence of a mixed particle/surfactant emulsifier system on water-in-oil emulsion stability. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects**. p. 49-57. 2014.

NEFF, J. M.; McKELVIE, S.; AYERS Jr., R. C. **A literature review of environmental impacts of synthetic based drilling fluids**. New Orleans, LA-USA: U.S. Dept of the Interior Minerals Management Service Gulf of Mexico OCS Office, 2000.

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P.; Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Química Nova**. 2004; 7(1): 131-8.

PETROBRAS. **Emulsificantes de água em base parafínica EP-1EP-00028-A**. Rio de Janeiro: E&P-ENGP, 2011a. 10 p.

PETROBRAS, Viscosificante para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás, EP-1EP-00011-A, 2011b.

RADZLAN, R.; YUSUP, S.; YUSUF, N. R.; KAMIL, R. N. M.; CHOK, C. The effect of lime and primary emulsifier on the rheological behaviour of palm fatty acid distillate (pfad) biodiesel – based drilling fluid. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**. Thailand, v. 5, p.267-272. 25 abr. 2014. Disponível em: <<http://ajbasweb.com/old/ajbas/2014/Special%202/267-272.pdf>>. Acesso em: 22 maio 2014.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. Surfactants and Interfacial Phenomena. 4. ed. Wiley, 2012.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; PORTO, S. L.; TRINDADE, M. F. S.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; FERNANDES JÚNIOR, V. J.; ARAÚJO, A. S. Thermoanalytical, Kinetic and Rheological Parameters of Commercial Edible Vegetable Oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 2, p. 419-428, 2004.

SANTOS, A. X.; SILVA, A. M. B.; VACCARI, G.; SILVA, W. N. Tratamento de emulsões de água em óleo no processamento primário do petróleo. **Universo do Petróleo e Gás**, Nova Venécia, v. 1, n. 2, p.5-24, nov. 2010.

SHAW, D. J. **Colloid and Surface Chemistry**, 4th ed, Butterworth, Oxford, 1992.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Brasil. 2008.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de Argilas Bentoníticas com Tensoativo Não iônico Visando seu uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 19., 2010, v. 19, p. 344 - 352.

SILVA, C. H. **Influência da Incorporação de Sólidos nas Propriedades de Fluidos de Perfuração Sintéticos**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.

SKALLI, L.; BUCKLEY, J. S.; ZHANG, Y.; MORROW, N. R. Surface and core wetting effects of surfactants in oil-based drilling fluids. **Journal of Petroleum Science And Engineering**. p. 253-260. 2006.

SOLOMONS, T.W. **Química orgânica**. v. 1. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

SMITH, G. D.; MITTAL, K. L. (EDS.). Solution Chemistry of Surfactants: Volume 1. 1. ed. [S.I.] Springer, 1979.

SOUZA, E. C. Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos antioxidantes, para uso em tratamentos térmicos de têmpera. 207. 160f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Interunidades, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SOUZA, L. M.; GIRÃO, J. H. S.; BORGES, M. R.; BALABAN, R. C. Eficiência de Emulsificantes Aplicados a Fluidos de Perfuração de Base Sintética. In: CONGRESSO BRASILEIRO P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 6., 2011, Florianópolis. **6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS**. Florianópolis: 2011. p. 1 - 8.

SOUZA, L. M. **Avaliação da eficiência de ácidos graxos utilizados como emulsificantes em fluidos de perfuração de base parafínica**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Brasil. 2011.

STEFAN, P. Métodos de ensaio de argilas e bentonitas para fluidos de perfuração. **Cerâmica**. São Paulo, v. 12, n. 47-48, p. 266, 1966.

SUAREZ, P. A. Z.; Moser, B. R.; Sharma, B. K.; Erhan, S. Z.; **Fuel**, 2009, 8, 1147.

SUBHASH N. SHAH, NARAYAN H. SHANKER, AND CHINENYE C. OGUGBUE. Future Challenges of Drilling Fluids and Their Rheological Measurements. **Well Construction Technology Center**, University of Oklahoma. 2010.

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

VALENÇA, R. V.; VALENÇA, P. K. L. S.; NETO, A. A. D.; NETO, E. L. B.; DANTAS, T. N. C.; PINHEIRO, A. D. T. **Remoção do óleo da água produzida por flotação em coluna usando Tensoativos de origem vegetal**. In: 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. 6º PDPETRO, 2011, Florianópolis - Santa Catarina. Anais 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2011. v. 1.

WANDERLEY NETO, A. O.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, E. F.; JÚNIOR, H. S.; DANTAS NETO, A. A. Síntese e aplicação de um tensoativo com função epóxi na inibição da corrosão em oleodutos. **4º Pdpetro**, Campinas, SP, p.1-7, 2007. Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO\\_3\\_1\\_0304-1.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_3_1_0304-1.pdf)>. Acesso em: 13 maio 2014.

ZANIN, S. M. W.; MIGUEL, M. D.; CHIMELLI, M. C.; OLIVEIRA, A. B. Determinação do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (ehl) de óleos de origem vegetal hydrophile-lipophile balance (hlb) determination of vegetable oil family. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 3, n. 1, p.1-5, 2002.

## ANEXO A

Na Tabela 16, seguem todos os ensaios de reologia, estabilidade elétrica de filtração dos fluidos preparados com ROA de 60/40.

Tabela 16- Propriedades reológicas (L600, VA, VP, LE e FG), propriedade de filtração (VF) e estabilidade elétrica (EE) de fluidos de formulação definida com razão O/A - 60/40.

| <b>Formulação F1</b>        |          |        |          |        |          |        |              |        |
|-----------------------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|--------------|--------|
|                             | Fluido 1 |        | Fluido 2 |        | Fluido 3 |        | Fluido Médio |        |
|                             | Antes E  | Após E | Antes E  | Após E | Antes E  | Após E | Antes E      | Após E |
| <b>VA (cP)</b>              | 6,5      | 8,0    | 7,0      | 9,0    | 6,0      | 8,0    | 6,5          | 8,3    |
| <b>VP (cP)</b>              | 5,0      | 7,0    | 5,0      | 7,0    | 4,0      | 7,0    | 4,7          | 7,0    |
| <b>LE(N/m<sup>2</sup>)</b>  | 3,0      | 2,0    | 4,0      | 4,0    | 4,0      | 2,0    | 3,7          | 2,7    |
| <b>FG(N/m<sup>2</sup>)</b>  | 0        | 0      | 2,0      | 0      | 0        | 2,0    | 0,7          | 0,7    |
| <b>EE (V)</b>               | 117,0    | 207,3  | 115,0    | 199,7  | 112,0    | 160,3  | 114,7        | 189,1  |
| <b>VF (mL)</b>              | -        | 0,8    | -        | 0,8    | -        | 0,8    | -            | 0,8    |
| <b>Formulação F2</b>        |          |        |          |        |          |        |              |        |
|                             | Fluido 1 |        | Fluido 2 |        | Fluido 3 |        | Fluido Médio |        |
|                             | Antes E  | Após E | Antes E  | Após E | Antes E  | Após E | Antes E      | Após E |
| <b>VA (cP)</b>              | 7,5      | 8,5    | 7,5      | 8,0    | 8,0      | 9,0    | 7,8          | 8,5    |
| <b>VP (cP)</b>              | 5,0      | 8,0    | 6,0      | 7,0    | 7,0      | 8,0    | 6,0          | 7,7    |
| <b>LE (N/m<sup>2</sup>)</b> | 2,5      | 1,0    | 3,0      | 2,0    | 2,0      | 2,0    | 2,5          | 1,7    |
| <b>FG (N/m<sup>2</sup>)</b> | 1,0      | 0,0    | 0,0      | 0,0    | 0,0      | 0,0    | 0,3          | 0,0    |
| <b>EE (V)</b>               | 139,7    | 191,0  | 136,3    | 184,0  | 116,7    | 185,0  | 130,9        | 186,7  |
| <b>VF (mL)</b>              | -        | 0,8    | -        | 3,6    | -        | 5,6    | -            | 3,3    |

## ANEXO A

Na Tabela 17, seguem todos os ensaios de reologia, estabilidade elétrica de filtração dos fluidos preparados com ROA de 70/30.

Tabela 17- Propriedades reológicas (L600, VA, VP, LE e FG), propriedade de filtração (VF) e estabilidade elétrica (EE) de fluidos de formulação definida com razão O/A - 70/30.

| <b>Formulação F3</b>        |          |        |          |        |          |        |              |        |
|-----------------------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|--------------|--------|
|                             | Fluido 1 |        | Fluido 2 |        | Fluido 3 |        | Fluido Médio |        |
|                             | Antes E  | Após E | Antes E  | Após E | Antes E  | Após E | Antes E      | Após E |
| <b>VA (cP)</b>              | 4,5      | 4,5    | 5,0      | 4,5    | 4,5      | 4,5    | 4,7          | 4,5    |
| <b>VP (cP)</b>              | 3,0      | 4,0    | 4,0      | 4,0    | 3,0      | 4,0    | 3,3          | 4,0    |
| <b>LE(N/m<sup>2</sup>)</b>  | 3,0      | 1,0    | 2,0      | 1,0    | 3,0      | 1,0    | 2,7          | 1,0    |
| <b>FG(N/m<sup>2</sup>)</b>  | 0,0      | 1,0    | 0,0      | 1,0    | 0,0      | 0,0    | 0,0          | 0,7    |
| <b>EE (V)</b>               | 161,0    | 213,7  | 196,7    | 197,7  | 185,3    | 214,0  | 181,0        | 208,5  |
| <b>VF (mL)</b>              | -        | 9,2    | -        | 1,6    | -        | 8,8    | -            | 6,5    |
| <b>Formulação F4</b>        |          |        |          |        |          |        |              |        |
|                             | Fluido 1 |        | Fluido 2 |        | Fluido 3 |        | Fluido Médio |        |
|                             | Antes E  | Após E | Antes E  | Após E | Antes E  | Após E | Antes E      | Após E |
| <b>VA (cP)</b>              | 4,5      | 5,0    | 5,0      | 5,5    | 4,5      | 5,5    | 4,7          | 5,3    |
| <b>VP (cP)</b>              | 3,0      | 4,0    | 4,0      | 5,0    | 3,0      | 5,0    | 3,3          | 4,7    |
| <b>LE (N/m<sup>2</sup>)</b> | 3,0      | 2,0    | 2,0      | 1,0    | 2,0      | 1,0    | 2,3          | 1,3    |
| <b>FG (N/m<sup>2</sup>)</b> | 0,0      | 0,0    | 0,0      | 0,0    | 0,0      | 0,0    | 0,0          | 0,0    |
| <b>EE (V)</b>               | 211,0    | 277,0  | 175,0    | 194,7  | 181,7    | 284,3  | 189,2        | 252,0  |
| <b>VF (mL)</b>              | -        | 5,6    | -        | 10,4   | -        | 7,6    | -            | 7,87   |