



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM EXPLORAÇÃO
PETROLÍFERA E MINERAL

POLÍMEROS À BASE DE ÓLEO DE SOJA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO
SINTÉTICOS

FILIPPE SAMPAIO BATISTA

Campina Grande

Março/2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM EXPLORAÇÃO PETROLÍFERA E
MINERAL

POLÍMEROS À BASE DE ÓLEO DE SOJA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO
SINTÉTICOS

Filipe Sampaio Batista

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Exploração Petrolífera e Mineral como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Exploração Petrolífera e Mineral.

Orientadora: Dra. Luciana Viana Amorim

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

Campina Grande

Março/2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B333p Batista, Filipe Sampaio.
Polímeros à base de óleo de soja para fluidos de perfuração sintéticos /
Filipe Sampaio Batista. – Campina Grande, 2017.
99 f. Il.: color.

Dissertação (Mestrado em Exploração Petrolífera e Mineral) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e
Recursos Naturais, 2017.

"Orientação: Profa. Dra. Luciana Viana Amorim".

Referências.

1. Petróleo. 2. Epoxidação. 3. Polímeros à Base de óleo. 4.
Biopolímero. 5. Perfuração de Poço de Petróleo e Gás. I. Amorim, Luciana
Viana. II. Título.

CDU 665.6(043)

POLÍMEROS À BASE DE ÓLEO DE SOJA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO SINTÉTICOS

Filipe Sampaio Batista

Dissertação Aprovada em 08/03/2017 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Dra. Luciana Viana Amorim

(Orientadora)

PPGEPM/UAEM/UFCG

Dra. Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento

(Examinador externo)

PRH-42 – UFCG

Dr. Hélio de Lucena Lira

(Examinador externo)

UAEMa – UFCG

“Cada minuto que passa é uma oportunidade
para mudar tudo, para sempre”

Vanilla Sky

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, o autor da vida, por todas as coisas e por me guiar a um caminho de vida e paz, não me abandonando em nenhum momento. A Ele que sempre demonstrou o seu amor e cuidado nos mínimos detalhes, me levando a ser uma pessoa melhor e ajudar o próximo.

Aos meus Pais pelo investimento e apoio ao longo destes anos sempre buscando me fortalecer na caminhada e ensinar com carinho e dedicação.

A minha família e aos meus avós pelo exemplo de pessoas do bem, fé e apoio, em especial a minha avó América Batista.

Agradeço à minha Esposa Rose pelo apoio incondicional, amor, amizade e por ter me acompanhado nestes desafios, sua presença em minha vida é um presente. Ao nosso bebê Jessé que está chegando que foi um presente de Deus, com certeza nos trouxe e continuará trazendo alegria.

A Professora Luciana pelo convite a esta pesquisa, apoio e orientação neste trabalho desafiador.

A minha irmã Luciana e meu cunhado Pablo por incentivarem a estudar e buscar meus sonhos.

Aos meus sobrinhos Matheus e Maria Luíza por me mostrarem a alegria e amor de criança.

A Sr. Luiz e D. Rosa por me apoiarem e a nossa família.

Gratidão aos amigos de longe e de perto, em especial aos amigos do CAD ano 2003, a Valmick, ao Robério, Irlana, Sebastião, Vânia, Carlisvan, Junior, Carla, Wesla, Willy, Lúcia, Roberto, Gláucio e Charles.

Aos amigos e colegas do PPGEPM, em especial a Leylla, Wellington e Prof. Harrizon.

Aos amigos e colegas do PEFLAB em especial a Matheus Brunet, Carol, Leonardo, Garrido, José Carlos, Karine e Caline.

A professora Roberta Souza da UNIGRANRIO pelos polímeros, incentivo e apoio nos momentos de dúvidas.

A todos do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO/UFCG pelas análises tão importante ao desenvolvimento deste trabalho.

A professora Dra. Crislene Moraes pelas análises Térmicas.

A todos que fazem parte do Laboratório de Referência em Dessalinização - LABDES/UFCG, em especial a João, Rodrigo e Kelly.

A todo que fazem a Pós-Graduação em Engenharia Petrolífera e Mineral pela oportunidade e ensinamentos.

Ao Professor Guilherme Medeiros do ECOTOX-LAB – UFRN pelas análises de toxicidade e orientações sobre a toxicidade.

Ao Rodrigo da MIRACEMA NUODEX pelo fornecimento do Liomul NT.

Ao instituto Brasileiro de Petróleo Gás e biocombustíveis por viabilizar a pesquisa através do apoio financeiro. Agradeço também a ANP – Agência Nacional do Petróleo, ao CNPq/CTPETRO, a FINEP e ao MCT.

A Dra. Renalle Cristina e Dr. Hélio de Lucena Lira pela composição da banca examinadora e contribuições.

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

Currículo Vitae

Engenheiro de Minas – Universidade Federal de Campina Grande (2010)

Gerente de Divisão de Sondagem na GEOSOL – Geologia e Sondagens S/A (De
abril de 2010 a outubro de 2012)

Gerente de Mineração na Companhia Brasileira de Bentonita - CBB – Grupo
GEOSOL (de novembro de 2012 a maio de 2014)

PUBLICAÇÃO SOBRE O TEMA DA DISSERTAÇÃO:

vii

NASCIMENTO, L. S. G.; BATISTA, F.S.; LEAL, C. A.; SOUZA, R. C. R.; AMORIM, L. V., ESTUDO DE POLÍMEROS BASEADOS EM ÓLEO DE SOJA COMO REDUTORES DE FILTRADO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO SINTÉTICOS, XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2015.

POLÍMEROS À BASE DE ÓLEO DE SOJA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO SINTÉTICOS

RESUMO

Neste trabalho são avaliados dois polímeros à base de óleo de soja como redutores de filtrado em fluidos de perfuração sintéticos à base N-parafina, visando sua utilização na perfuração de poço de petróleo e gás. Realizou-se o estudo em duas etapas: primeiramente, a caracterização dos polímeros (POS1A e POS2A) por meio das análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia óptica (MO), termogravimétrica (TGA), térmica diferencial (DTA) e ensaio de toxicidade; na segunda etapa, a avaliação dos polímeros como redutores de filtrado por meio das propriedades reológicas (viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE)), da estabilidade elétrica (EE) e do volume de filtrado HPHT (VF) de acordo com as normas da API. Ainda nesta etapa, como critério de balizamento, foram avaliados fluidos sem redutores e com redutor de filtrado padrão, utilizado pela indústria. Os resultados indicam que o polímero POS2A possui maior diâmetro médio de partículas e melhor distribuição dos grãos que POS1A. Os espectros de FTIR dos polímeros indicam a existência de funções carboniladas, ácido carboxílico e éster. A termogravimetria indicou que os polímeros possuem boa estabilidade térmica. O polímero POS2A apresentou baixíssima toxicidade e o POS1A nenhuma toxicidade. Os fluidos apresentaram curvas de fluxos de plásticos de Bingham. Os polímeros não apresentaram influências significativas sobre as propriedades de VA, VP, LE e EE. A presença de polímeros no sistema reduziu os volumes de filtrado HPHT dos fluidos e foram competitivos com o redutor utilizado pela indústria, entretanto, superaram os resultados apenas para os fluidos com concentração de 2g de POS2A, na razão óleo/água 60/40.

Palavras Chaves: petróleo, epoxidação, fluidos, biopolímero; filtração.

SOYBEAN OIL-BASED POLYMERS FOR SYNTHETIC DRILLING FLUIDS

ABSTRACT

In this work we evaluated two soybean oil-based polymers as filtrate reducers in synthetic N-paraffin-based drilling fluids, aiming their use in oil and gas well drilling. This study was conducted in two stages: First, the characterization of the polymers (POS1A and POS2A) by analysing through the Fourier spectroscopy analysis in transformed infrared (FTIR), optical microscopy (OM), thermogravimetric (TGA), differential thermal ((DTA) and toxicity test; In the second stage, the evaluation of the polymers as filtration reducers by means of the rheological properties (apparent viscosity (AV), plastic viscosity (PV), flow limit (FL)), electrical stability (ES) and HPHT filtrate volume (FV) in accordance with API standards. Still in this stage, as a beacon criterion, we evaluate fluids with no reducers and with standard filter reducer, used by the industry. The results indicate that the POS2A polymer has a higher mean particle diameter and better grain distribution than POS1A. The FTIR spectra of the polymers indicate the existence of carbonylated functions, carboxylic acid and ester. Thermogravimetry indicated that the polymers have good thermal stability. The POS2A polymer presented a very low toxicity and POS1A had no toxicity at all. The fluids showed Bingham plastic flow curves. The polymers had no significant influence on the properties of AV, PV, FL and ES. The presence of polymers in the system reduced the volumes of HPHT filtrates from the fluids and were competitive with the reducer used by the industry, however, they exceeded the results only for fluids with a concentration of 2g of POS2A in the 60/40 oil / water ratio.

Keywords: Petroleum; Epoxidation; Fluids; Biopolymer; Filtration

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Esquema simplificado da estabilização de um sistema de uma emulsão. | 26 |
| Figura 2 – Esquema simplificado do processo de filtração dinâmica. | 28 |
| Figura 3 – Esquema simplificado do processo de filtração de fluidos em emulsões, contendo sólidos no processo de filtração. | 29 |
| Figura 4 - Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção..... | 33 |
| Figura 5 – Polímeros de óleo de soja sobre placas de vidro: (a) POS1A e (b) POS2A | 36 |
| Figura 6 - Fluxograma dos estudos experimentais..... | 37 |
| Figura 7 - Parâmetros selecionados no retinex para tratamento da imagem da microscopia. | 38 |
| Figura 8 – Imagem tratada extraída do software Fiji, no momento da identificação dos contornos de um dos aglomerados do polímero POS1A para cálculo da elipse equivalente. | 39 |
| Figura 9 - Divisão dos fluidos em grupos pela razão óleo/água, além das subdivisões pelo tipo de redutor e devidas concentrações..... | 42 |
| Figura 10 - Nomenclatura dos fluidos e plano amostral. | 43 |
| Figura 11 - Células de envelhecimento de fluidos no forno roller oven, Fann. | 45 |
| Figura 12 – Viscosímetro Fann 35A(a) e copo térmico da Fann(b)..... | 46 |
| Figura 13 - Medidor de estabilidade elétrica Fann. | 48 |
| Figura 14 - Filtro prensa HPHT da Fann com alíquota do fluido BII10. | 49 |
| Figura 15 - Imagem de microscopia óptica no sistema de reflexão e ampliação 60 vezes das amostras: (15.1A) POS1A e (15.2A) POS2A. | 50 |
| Figura 16 - Histograma de distribuição e curva normal do diâmetro equivalente do POS1A | 51 |
| Figura 17 - Histograma de distribuição e curva normal do diâmetro equivalente do POS2A. | 51 |
| Figura 18 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier dos polímeros POS1A e POS2A; e polímeros estudados por Nascimento (2015). | 52 |
| Figura 19 – Curvas termogravimétricas TGA/DTA das amostras de polímeros POS1A e POS2A. | 54 |

| | |
|---|----|
| Figura 20 - Resultados do teste de toxicidade para cada diluição, de cada polímero, e a mortalidade do <i>Mysidopsis Juniae</i> referente a cada concentração da solução-estoque. | 56 |
| Figura 21 – Curvas de Fluxo: (A) fluidos com polímero POS1A na ROA 70/30; (B) fluidos com polímero POS2A na ROA 70/30; (C) fluidos com polímero POS1A na ROA 60/40; (D) fluidos com polímero POS2A na ROA 60/40; (E) fluidos sem redutores ou redutor padrão na ROA 70/30; e (E) fluidos sem redutores ou redutor padrão na ROA 60/40. | 59 |
| Figura 22 - Gráfico em barras da viscosidade aparente para todos os fluidos antes, adensados e após adensados e envelhecidos. | 65 |
| Figura 23 - Gráfico em barras da viscosidade plástica para todos os fluidos antes, adensados e após adensados e envelhecidos. | 68 |
| Figura 24 – Esquema simplificado do efeito das gotículas de água dispersas em uma fase oleosa sobre o fluxo, sendo (a) menor viscosidade pela ausência de gotículas de água, (b) aumento da viscosidade pela presença de poucas gotículas de água e (c) maior incremento de viscosidade devido a maior quantidade de água dispersa. | 69 |
| Figura 25 - Gráfico em barras do limite de escoamento para todos os fluidos antes, adensados e após adensados e envelhecidos. | 72 |
| Figura 26 - Gráfico em barras para força gel para os fluidos ROA 60/40 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento. | 74 |
| Figura 27 - Gráfico em barras da estabilidade elétrica para os fluidos nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento. | 77 |
| Figura 28 - Gráfico em barras do volume de filtrado estático HPHT para todos os fluidos. | 80 |
| Figura 29 - Volumes de filtrados das alíquotas das amostras: (I) BI10 – ROA 60/40 com polímero POS1A e concentração de 1,0 G; (II) A00 – ROA 70/30 sem redutores; (III) AI20 – ROA 70/30 com 1,0 g de POS1A; (IV) BII20 – ROA 60/40 com 2,0 g de POS2A. | 81 |
| Figura 30 - Estrutura Polimérica linear (A), ramificada (B) e junta cruzada (C). | 82 |
| Figura 31 – Alíquota de Filtrado BI10. | 95 |
| Figura 32 - Alíquota de filtrado B. | 95 |
| Figura 33 - Alíquota de filtrado B00. | 95 |
| Figura 34 - Alíquota de Filtrado BI10. | 95 |
| Figura 35 - Alíquota de filtrado A00. | 95 |

| | |
|---|----|
| Figura 36 - Alíquota de filtrado A00..... | 95 |
| Figura 37 - Alíquota de filtrado AI20..... | 96 |
| Figura 38 - Alíquota de filtrado AII20..... | 96 |
| Figura 39 - Alíquota de filtrado BII20..... | 96 |
| Figura 40 - Alíquota de filtrado AI20..... | 96 |
| Figura 41 - Alíquota de filtrado AII15..... | 96 |
| Figura 42 - Alíquota de filtrado AII10..... | 96 |
| Figura 43 - Alíquota de filtrado AI10..... | 96 |
| Figura 44 - Alíquota de filtrado BI15..... | 97 |
| Figura 45 - Alíquota de filtrado BI10..... | 97 |
| Figura 46 - Alíquota de filtrado BII10..... | 97 |
| Figura 47 - Alíquota de filtrado AI15..... | 97 |
| Figura 48 - Alíquota de filtrado AII10..... | 97 |
| Figura 49 - Alíquota de filtrado AI15..... | 97 |
| Figura 50 - Alíquota de filtrado A00..... | 97 |
| Figura 51 - Alíquota de filtrado BII20..... | 98 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Insumos e quantidades utilizadas na formulação de fluidos sintéticos a base n-parafina na forma básica, sem considerar as quantidades e tipos de redutores de filtrado. | 44 |
| Tabela 2 - Eventos térmicos visualizados no TGA, com referidas posições de temperatura e respectivas percentuais de massa das amostras de polímeros POS1A e POS2A. | 55 |
| Tabela 3 - Estimativas Spearman-Kärber, base para diluição de POS1A e POS2A. | 56 |
| Tabela 4 - Coeficiente de determinação com aplicação ao modelo de Bingham para os fluidos em ROA 70/30 e equação correspondente. | 60 |
| Tabela 5 - Coeficiente de determinação com aplicação ao modelo de Bingham para os fluidos em ROA 60/40. | 61 |
| Tabela 6 – Resultados de viscosidade aparente (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos ROA 70/30 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento. | 62 |
| Tabela 7 – Resultados de viscosidade aparente (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos ROA 60/40 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento. | 63 |
| Tabela 8 – Viscosidade plástica (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos ROA 70/30 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento. | 66 |
| Tabela 9 – Viscosidade plástica (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos de ROA 60/40 nas fases: inicial, após adensados e após envelhecimento. | 66 |
| Tabela 10 - Resultados do limite de escoamento (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos ROA 70/30 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento. | 70 |
| Tabela 11 - Resultados do limite de escoamento (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos ROA 60/40 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento. | 70 |
| Tabela 12 - Resultados da força gel para os fluidos ROA 70/30 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento. | 73 |

| | |
|--|----|
| Tabela 13 - Resultados da força gel para os fluidos ROA 60/40 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento. | 73 |
| Tabela 14 - Resultados da estabilidade elétrica para os fluidos ROA 70/30 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento. | 75 |
| Tabela 15 - Resultados da estabilidade elétrica para os fluidos ROA 60/40 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento. | 75 |
| Tabela 16 - Resultados para o volume de filtrado HPHT dos fluidos ROA 70/30. | 78 |
| Tabela 17 - Resultados do volume de filtrado HPHT para os fluidos de ROA 60/40. | 79 |
| Tabela 18 - Posição dos picos de absorbância e intensidade no espectro FTIR dos polímeros..... | 99 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 1 - Grupos de classificação de fluidos não-aquosos de acordo com o conteúdo aromático..... | 23 |
| Quadro 2 - Funções de alguns insumos de fluidos sintético a base de N-parafina. ... | 25 |
| Quadro 3 – Grupo de principais polímeros atuantes nos fluidos de perfuração que influenciam na propriedade de filtração..... | 32 |
| Quadro 4 - Resumo das condições dos ensaios de toxicidade dos polímeros..... | 41 |
| Quadro 5 - Resultado final da toxicidade da diluição do polímero POS1A para o ensaio de toxicidade aguda com microcrustáceo misidáceo, organismo-teste: Mysidopsis Juniae..... | 57 |
| Quadro 6 - Resultado final da toxicidade da diluição do polímero POS2A para o ensaio de toxicidade aguda com microcrustáceo misidáceo, organismo-teste: Mysidopsis Juniae..... | 57 |

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

API – *American Petroleum Institute*

DTA – Análise Térmica Diferencial

EE – Estabilidade Elétrica

FG – Força Gel

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HHP – Alta Pressão e Alta Temperatura

IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis

LE – Limite de Escoamento

OBM – *Oil Base Mud*

POS1A – Polímero de Óleo de Soja 1A

POS2A – Polímero de Óleo de Soja 2A

ROA – Razão óleo/água

RPM – Rotações por minuto

SBM – *Synthetic Base Mud*

TGA – Análise Termogravimétrica

VA – Viscosidade Aparente

VF – Volume de Filtrado

VP – Viscosidade Plástica

WBM – Water Base Mud

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO IV..... | 50 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 50 |
| 4.1 Caracterização Físico-química dos Polímeros..... | 50 |
| 4.1.1 Microscopia Óptica (MO) | 50 |
| 4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 51 |
| 4.1.3 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) | 53 |
| 4.1.4 Toxicidade dos Polímeros..... | 55 |
| 4.1.5 Conclusões Parciais | 57 |
| 4.2 Avaliação dos Redutores de Filtrado | 58 |
| 4.2.1 Comportamento Reológico | 58 |
| 4.2.2 Viscosidade Aparente | 62 |
| 4.2.3 Viscosidade Plástica | 66 |
| 4.2.4 Limite de Escoamento | 69 |
| 4.2.5 Força Gel | 73 |
| 4.2.6 Estabilidade Elétrica | 74 |
| 4.2.7 Volume de Filtrado HPHT | 78 |
| 4.2.8 Conclusões Parciais | 83 |
| CAPÍTULO VI..... | 85 |
| 5. CONCLUSÕES FINAIS..... | 85 |
| 6. Sugestões para Trabalhos Futuros | 86 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 87 |
| ANEXO A – Alíquotas de Volumes de Filtrados Coletados..... | 95 |
| ANEXO B – Picos de Absorbância (FTIR) | 99 |

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias é uma questão-chave para a exploração e produção de poços de petróleo e gás, gerando investimentos de elevados riscos econômicos e tecnológicos, desbravando horizontes em busca de viabilizar a produção de poços em elevadas profundidades e ambientes *offshore* (MORAIS, 2013).

Os fluidos de perfuração são formulados e dimensionados com determinadas propriedades compatíveis com as condições de perfuração do poço em cada estágio, ademais, durante toda operação estas propriedades são controladas pois estão susceptíveis a variações.

Os fluidos de perfuração são sistemas multifásicos constituídos por uma mistura de líquidos, sólidos em suspensão, materiais orgânicos, sais dissolvidos e até gases, em diferentes proporções (CAENN; DARLEY; GRAY, 2014). São classificados de acordo com a constituição da fase contínua, podem ser: fluidos aquosos, fluidos não-aquosos (fluidos a base de óleo diesel/óleo mineral e fluidos sintéticos) e fluidos a base de gás (GUIMARÃES & ROSSI, 2007).

Os fluidos de perfuração são vitais na perfuração de poços e suas principais funções são: transportar os cascalhos perfurados; resfriar e limpar a broca; reduzir o atrito; estabilizar as paredes do poço; formar um reboco fino e de baixa permeabilidade que sele formações permeáveis penetradas; prevenir o influxo de fluidos da formação (óleo, água ou gás); não interferir ou favorecer as condições para interpretação dos cascalhos, testemunhos e do perfil elétrico (CAENN; DARLEY; GRAY, 2014).

A visão sustentável promoveu a aplicação dos fluidos sintéticos, substituindo os fluidos base óleo pois produzem menos passivos ambientais, porém ainda mantem a lubricidade, são resistentes a altas temperatura e pressão, além de vencerem as limitações dos fluidos base água (APALEKE; AL-MAJED; HOSSAIN, 2012). Os fluidos sintéticos possuem uma base orgânica, são emulsões formadas por dois líquidos imiscíveis dispersas em pequenas gotículas através de agitação no meio do outro líquido. Os fluidos sintéticos utilizados na maioria dos poços são emulsões inversas de água ou salmoura em uma base orgânica (GONÇALVES, 2003).

Um dimensionamento errôneo dos fluidos pode causar sérios problemas ao poço. Os danos à formação geológica, depois das adversidades provocados pelo *kick* de fluidos da formação, é talvez o mais relevante problema na exploração de poços de petróleo, podendo provocar danos irreversíveis. Este problema pode ser provocado pela: invasão de filtrado e partículas finas nos fluidos de perfuração, causando redução da permeabilidade relativa em zonas de produção; mudança nas propriedades físico-químicas dos poros, redução da estabilidade da formação rochosa; e formação de emulsões com os fluidos do reservatório (CIVAN, 2007; LEAL, 2015; METTATH et al., 2011). Outro efeito possível, em fluidos sintéticos, é a possibilidade de inversão de molhabilidade da rocha devido aos agentes óleo-molhantes que são carregados junto com o filtrado. Estes danos, podem comprometer a viabilidade da produção no poço (CALABREZ, 2013; GONÇALVES, 2003).

De várias origens, os agentes redutores de filtrado em fluidos de perfuração são adicionados ao sistema buscando minimizar o volume de filtrado que invade as rochas permeáveis, minimizando possíveis danos. Na rota do desenvolvimento tecnológico sustentável, aditivos de origem vegetal oferecem expectativas na substituição a aditivos de fluidos de perfuração em prol da minimização de impactos ambientais, como no caso dos redutores de filtrado em fluidos sintéticos.

Pesquisadores desenvolveram amidos modificados como agente redutores de filtrado em fluidos sintéticos (emulsão inversa de n-parafina). Alguns dos sistemas gerados com amidos modificados obtiveram resultados competitivos aos fluidos comerciais, com boas características físico-químicas, reológicas, de volume de filtrado e estabilidade elétrica (DIAS; SOUZA; LUCAS, 2015).

As principais vantagens da maioria dos biopolímeros de óleos vegetais são baixo custo, possível biodegradabilidade e disponibilidade comercial (ARBAIN; SALIMON, 2010). Geralmente, a síntese de polímeros através da utilização de produtos oleoquímicos requer a transformação destes através de reações químicas nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, entre as quais se destaca a epoxidação de óleos vegetais, amplamente descrita na literatura (GERBASE; PETZHOLD; COSTA, 2002). Os óleos são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água, solúveis em solventes orgânicos, formados principalmente por triglicerídeos resultantes da combinação de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol. Fosfolipídios e substâncias

insaponificáveis, como ceras e tocoferóis, também podem ser encontrados (WUST, 2004).

1.2 Objetivo Geral

Esta dissertação tem como objetivo geral avaliar dois polímeros à base de óleo de soja como redutores de filtrado em fluidos de perfuração sintéticos à base de N-parafina.

1.3 Objetivos Específicos

- Caracterizar os polímeros por meio das técnicas: microscopia ótica (MO), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA);
- Avaliar a toxicidade dos polímeros em ambiente marinho;
- Avaliar a influência dos polímeros nos fluidos sintéticos n-parafina, nas propriedades: viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE), força gel (FG), estabilidade elétrica (EE) e volume de filtrado HPHT (VF).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fluidos Sintéticos

Os fluidos são classificados de acordo com a constituição da fase contínua, sendo: fluidos aquosos, fluidos não-aquosos (fluidos a base de óleo diesel/óleo mineral e fluidos sintéticos) e fluidos a base de gás (GUIMARÃES; ROSSI, 2007). Os primeiros fluidos foram ambientalmente corretos, porém, os fluidos WBF (*Water-Based Drilling Fluid*) possuem limitações operacionais, estas: possibilitam a dissolução de sais causando aumento da densidade; alteração das propriedades de escoamento no meio poroso em zonas produtoras de petróleo e gás; promovem a desintegração, dispersão e incorporação de argilas ao fluido; incapacidade de perfurar folhelhos hidratáveis; e alta taxas de corrosão dos equipamentos, coluna de perfuração e brocas. Apesar destas limitações possuem vantagens como baixos custos e os recortes de rochas são eliminados do sistema facilmente (APALEKE; AL-MAJED; HOSSAIN, 2012; SHAH et al., 2010).

Os fluidos não-aquosos contêm óleo como a fase contínua, porém, sua composição e formulação é mais complexa que os fluidos aquosos pois são emulsões. As principais vantagens destes fluidos são: lubrificação; controle de perda de fluido; não reagem com argilas hidratáveis; e boa capacidade de transporte de cascalhos. As principais desvantagens são: na fase de cimentação as superfícies molhadas por óleo podem promover baixa fixação entre o cimento e a formação; reboco pobre; mais onerosos que os fluidos aquosos; custos altos para descarte dos cascalhos devido a molhabilidade das superfícies com óleo e possíveis impactos ambientais (APALEKE; AL-MAJED; HOSSAIN, 2012; SHAH et al., 2010).

Os fluidos não-aquosos são relevantes e podem ser melhor classificados de acordo com o conteúdo aromático (MAIRS et al., 2000), sendo 3 grupos: o grupo I, os fluidos NAF's (*Non-Aqueous Fluids*) com elevado conteúdo aromático; o grupo II, os

fluidos com médio conteúdo aromático; e o grupo III, os fluidos com baixo ou desprezível conteúdo aromático. Esta divisão é melhor apresentada no Quadro 1.

Quadro 1 - Classificação de fluidos não-aquosos de acordo.

| | |
|-----------|--|
| GRUPO I | Óleos minerais e óleo diesel são bases dos fluidos deste grupo, e são produzidos do refino do petróleo bruto. Vários compostos fazem parte deste grupo: hidrocarbonetos, parafinas, PAHs (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) e aromáticos. |
| GRUPO II | O óleo diesel é a principal base deste grupo. Os processos de destilação dos hidrocarbonetos totais e os PAHs são dimensionados para valores abaixo que o grupo I, menos tóxicos e agressivos ao meio ambiente. |
| GRUPO III | Constituídos pelos fluidos em base sintética (hidrocarbonetos sintéticos, acetais, ésteres e éteres), são menos agressivos ao meio ambiente que os grupo II. |

Adaptada de (MAIRS et al., 2000)

Os SBF (*Synthetic Based Drilling Fluids*) ou SBM (*Synthetic based mud*) surgiram para atender a necessidade de fluidos com características dos fluidos base óleo com menos passivos ambientais, embora sejam mais onerosos que os fluidos aquosos. Os fluidos sintéticos são semelhantes aos fluidos base óleo, porém, substituindo a base óleo por uma base orgânica de baixo conteúdo aromático na sua composição. Os fluidos sintéticos habitualmente são emulsões inversas de líquidos imiscíveis, sendo uma fase aquosa emulsionada numa fase oleaginosa. Estes líquidos são emulsionados através de um surfactante, além de outros aditivos que são adicionados ao sistema para conferir propriedades necessárias aos fluidos de perfuração (GUIMARÃES; ROSSI, 2007; SHAH et al., 2010).

As emulsões podem ser diretas (óleo/água), inversas (A/O) e múltiplas (A/O/A) e geralmente possuem algumas vantagens, como: produzem reboco finos, paredes estáveis, taxa de penetração alta, não reagem com folhelhos, são resistentes a contaminação por lama de cimento, água do mar e são altamente estáveis sob alta

temperatura e pressão (GROWCOCK; PATEL; SWACO, 2011; SHAH et al., 2010; THOMAS, 2004).

Historicamente, a revolução dos fluidos sintéticos iniciou na década de 1990 buscando a redução da biodegradabilidade residual sobre a superfície dos cascalhos gerados na perfuração, especialmente as descarregadas em ambiente marinho. Estas regiões amostradas e vastas áreas ao redor de poços perfurados com fluidos OBM tornou-se anóxico e essencialmente sem vida. Então, surgiram os fluidos com ésteres, éteres e polialfaolefinas (PAOs), porém não atingiram o desempenho e condições de saúde, segurança e meio ambiente. Ester, a partir de ácido e álcool mostrou-se promissor, sendo o primeiro fluido comercial sintético (GROWCOCK; PATEL; SWACO, 2011). Na segunda metade da década de 1990 foram produzidos olefinas lineares (LAO), olefinas internas ou isomerizadas (IO) e parafinas lineares (LPs), diferentes tanto na base dos fluidos como na formulação dos fluidos (FRIEDHEIM, 1997). A segunda geração (SBM) possui menor viscosidade cinemática e menos onerosos, com vantagens técnicas para os horizontes de HPHT (*High Pressure & High Temperature*) e *offshore* (FRIEDHEIM, 1997; SHAH et al., 2010).

Os fluidos sintéticos atuais possuem boa biodegradabilidade, sendo os fluidos em base de parafinas e olefinas biodegradáveis na presença de oxigênio (aeróbio). Porém, na ausência de oxigênio (anaeróbio), os SBMs preparados a partir de olefinas lineares (LAO) e olefinas internas (IO) se biodegradam muito mais extensivamente (> 50%) do que as SBMs preparadas a partir de parafinas e óleo diesel (<5%). Os organismos vivos são capazes de utilizar os SBMs como fonte de nutrição. A biodegradação de SBMs nos sedimentos resulta numa diminuição da concentração de oxigênio nos sedimentos.

Os resultados de análises de poços no fundo do mar indicam que as olefinas têm um impacto mínimo, enquanto o impacto das parafinas não é claro. As SBMs de parafina podem persistir no ambiente durante períodos de tempo mais longos do que as SBMs à base de olefina (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2006). Os fluidos parafina são bastante utilizados, porém o fluido sintético mais comumente utilizado é a olefina com comprimento de cadeia de C16-C18 (GROWCOCK; PATEL; SWACO, 2011).

Nos fluidos sintéticos em base N-parafina em ambientes marinhos, devido a disponibilidade, a fase água é geralmente salmoura. Outros aditivos são utilizados, os principais são: emulsificantes, agentes óleo-molhantes, controladores de pH, controladores de filtrado, viscosificantes, gelificantes, dispersantes e densificantes. Cada aditivo do sistema confere características necessárias aos fluidos necessárias a perfuração. No Quadro 2 são apresentadas as principais funções dos aditivos de um fluido sintético em base n-parafina utilizado pela indústria (GROWCOCK; PATEL; SWACO, 2011).

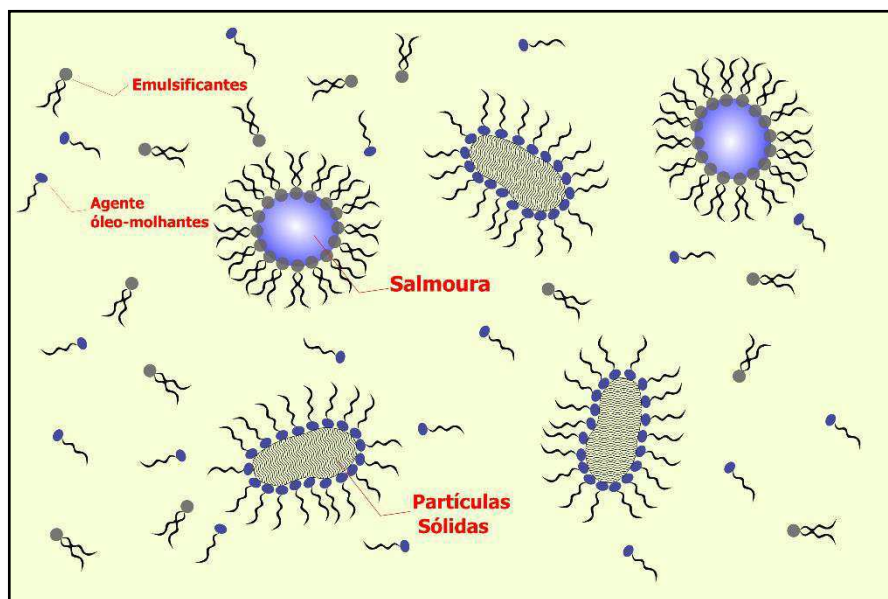
Quadro 2 - Funções de alguns insumos de fluidos sintético à base de N-parafina.

| Componente | Função |
|---------------------------|--|
| Emulsificante | Estabilizar a emulsão. Um emulsificante eficaz é adicionado para estabilizar as gotículas presentes no sistema ou que invadam o sistema. |
| Cal hidratada | Possuem três funções: <ul style="list-style-type: none"> • Reage com o emulsificante secundário, concluindo a formação do sabão graxo; • Minimizam corrosão mantendo o pH do fluido alcalino; • Combatem a contaminação com gases tóxicos, pois são reagentes altamente eficientes para captura de contaminantes. |
| Controladores de filtrado | Reduzem a invasão da fase líquida no fenômeno de filtração em zonas permeáveis, auxiliando na formação do reboco. |
| Viscosificantes | Promovem o aumento da viscosidade do fluido, aumentando a capacidade de limpeza dos cascalhos do poço. |
| Gelificantes | Promovem força gel, para evitar a decantação rápida de cascalhos em caso de parada de fluxo do fluido e favorecer a limpeza do poço. |
| Agentes molhantes | Evitar o favorecimento da coalescência das gotículas pelo incremento de sólidos na emulsão. A quantidade deve ser suficiente para atuar em qualquer quantidade de sólidos que contaminem ou estejam no sistema, garantindo a molhabilidade dos sólidos por óleo e não por água, por isso chamado de agente óleo-molhante. |
| Densificantes | Promovem incremento de densidade de acordo com a necessidade de pressão hidrostática requerida para operação em determinada profundidade. |

Fonte: (GONÇALVES, 2003; LHOIST, 2015; MIRACEMA NUODEX, 2016).

O sistema de estabilização da emulsão dos fluidos sintéticos merece atenção especial, este é dimensionado para trabalhar da seguinte forma: uso de concentrações adicionais de emulsificantes e agentes molhantes no sistema, buscando minimizar filtrados com presença de salmoura ou água que invada o sistema pela quebra da emulsão, conforme Figura 1. A superfícies dos sólidos hidrofílicos precisam ser transformadas em hidrofóbicas, pois os sólidos molhados por água reduzem a estabilidade da emulsão, tendem a formar aglomerados de sólidos como se fossem uma grande gotícula de água, sendo propensos a coalescência, além conduzir eletricidade através de sua superfície, como sendo gotículas de água. Apesar deste fator benéfico ao sistema, ao realizar a filtração os agentes óleo-molhantes podem ser carreados juntos com o filtrado (a base orgânica) causando a inversão da molhabilidade dos poros das rochas (GONÇALVES, 2003).

Figura 1 – Esquema simplificado da estabilização de um sistema de uma emulsão.



2.2 Propriedade de Filtração

A principal técnica de perfuração de poços com fluidos de perfuração é denominada *overbalance* e consiste em manter a pressão hidrostática no poço maior que a pressão de poros da formação, evitando possíveis influxos de fluidos nativos (óleos, água e até gases), fenômeno conhecido como *kick* (CALABREZ, 2013). Superiormente, a pressão hidrostática deve ser dimensionada para ser menor que a pressão de fratura da formação rochosa, para não induzir ruptura na formação, que poderia causar uma maior perda de circulação do fluido e até um dano irreversível a rocha reservatório. O intervalo entre a pressão de poros e de fratura da formação é conhecido como janela operacional do processo. Em condições *offshore* as janelas operacionais são bastante estreitas (VIEIRA, 2009).

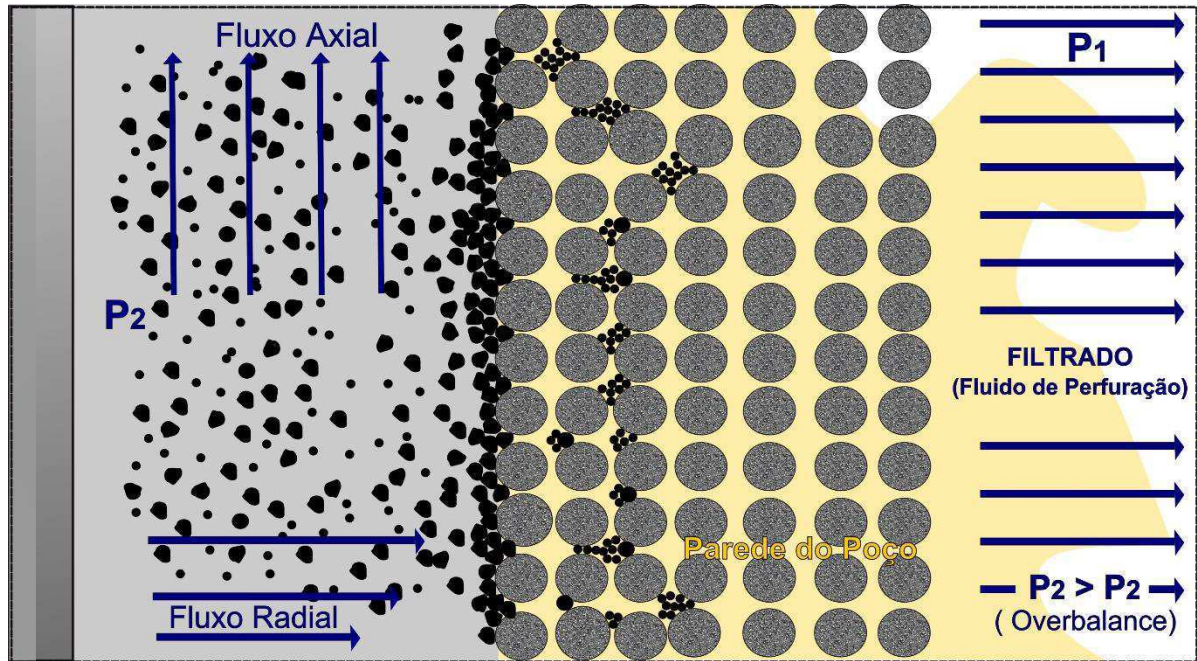
Os processos de filtração em fluidos de perfuração ocorrem em duas etapas distintas: a invasão inicial (*spurt*), que ocorre nos primeiros minutos de filtração e os fluidos rapidamente invadem a formação pelos poros carregando consigo sólidos formando apenas um reboco interno; na segunda etapa, dependendo do regime de filtração e tamanho dos sólidos, ocorre a formação do reboco externo reduzindo a invasão do filtrado (CAENN; DARLEY; GRAY, 2014). Quando as partículas são de tamanho menor que o diâmetro médio dos poros da rocha formam um reboco filtrante interno, enquanto que, as maiores são depositadas na parede do poço e formam o reboco externo (DIAS, 2014)

Considerando o comportamento cinético, ocorrem dois tipos diferentes de filtração na perfuração de petróleo e gás, sendo: a filtração estática que ocorre nos momentos em que o fluido não é circulado no poço e o reboco cresce sem ser perturbado; e a filtração dinâmica, aquela que ocorre no momento da circulação do fluido no poço e o filtrado invade a formação enquanto o reboco é depositado e o fluxo ascendente do fluido de perfuração causa erosão, conforme ilustrado na Figura 2.

Na filtração estática o reboco cresce sem perturbação, sendo, a filtração totalmente dependente da permeabilidade do reboco formado (CAENN; DARLEY; GRAY, 2014). Na filtração dinâmica, em certo momento ocorre o equilíbrio dinâmico entre deposição e erosão, em que a espessura do reboco é constante (CALÇADA et al., 2011). Na filtração, o fluxo de filtrado reduz ao longo do tempo em decorrência do aumento da resistência, espessura do reboco e redução da permeabilidade. Se não

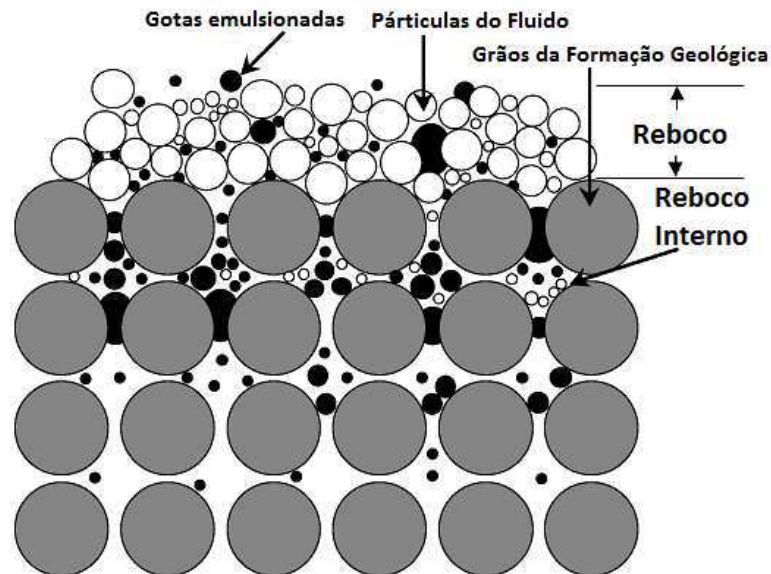
ocorrer, o filtrado continua a fluir e o reboco continua a crescer (HWANG; CHANG; CHEN, 1996). As taxas de invasão na filtração dinâmica são mais significativas (CAENN; DARLEY; GRAY, 2014).

Figura 2 – Esquema simplificado do processo de filtração dinâmica.



A formação de rebocos de fluidos emulsionados não segue o modelo clássico de filtração estática para rebocos compressíveis em rochas porosas. As gotículas emulsionadas invadem o meio poroso e formam um reboco de filtração interno junto com as partículas sólidas, conforme simplificado no esquema na Figura 3. A invasão do filtrado é regulada pela permeabilidade do reboco. O reboco externo é formado principalmente pelas partículas sólidas e agentes tamponantes, auxiliando também na proteção da superfície das paredes do poço (AL-RIYAMY; SHARMA, 2004; ASME, 2005; BAKER HUGHES, 2006; GONÇALVES, 2003). Nos fluidos sintéticos os rebocos são formados pela interação entre as partículas finas como argilas organofílicas, as gotículas de água emulsionadas e os controladores de filtrado parcialmente solúveis no meio (DIAS, 2014). As gotículas de água emulsionadas atuam como sólidos, apesar da distorção provocada pela pressão, evitando a invasão do filtrado. Emulsões estáveis com maiores volumes da fase aquosa tendem a apresentar menores valores de filtrado (GONÇALVES, 2003).

Figura 3 – Esquema simplificado do processo de filtração de fluidos em emulsões, contendo sólidos no processo de filtração.



Fonte: Adaptada (AL-RIYAMY; SHARMA, 2004).

Diversos problemas são provocados pelo dimensionamento indevido ou negligência no controle da invasão de filtrado e crescimento exacerbado do reboco. Os principais problemas de reboco espesso são: estreitamento do diâmetro do poço, causando arrasto excessivo e aumento de pressão de bombeio; prisão por diferencial de pressão, devido ao aumento do contato da coluna com o reboco; e problemas de avaliação equivocadas na perfilagem de poços; redução das permeabilidades relativas, reduzindo o fluxo de petróleo no momento da produção e até comprometendo a viabilidade do poço. Este fato deve-se tanto pelos sólidos que invadem os poros, quando pelos agentes óleo-molhantes dos fluidos em emulsões (OBM e SBM) que podem ser transportados juntos com o filtrado, possibilitando a inversão da molhabilidade da rocha (BAKER HUGHES INTEQ, 1995; CALABREZ, 2013; GONÇALVES, 2003).

A invasão de fluidos, de sólidos e dano à formação são inerentes ao processo e podem ser irreversíveis, porém, podem ser minimizadas pelo correto dimensionamento das partículas dos fluidos e redutores de filtrado. Reduzir este impacto é talvez o mais relevante desafio na exploração de poços de petróleo (CIVAN, 2007; FERRAZ et al., 2015).

Os fluidos devem possuir a capacidade de formar rapidamente rebocos de baixa permeabilidade para minimizar a invasão, porém estes devem ser

suficientemente finos e passivos de erosão por fluxo produtivo (CAENN; DARLEY; GRAY, 2014).

2.3 Redutores de Filtrado

O principal insumo que é adicionado ao sistema com a função de reduzir o volume de filtrado são os redutores de filtrado. Apesar disto, outros parâmetros de controle são utilizados para minimizar os danos à formação por invasão de fluidos, sendo: distribuição do tamanho de partícula, características físico-químicas, controle da quantidade de sólidos do fluido de perfuração, acompanhamento do comportamento reológico do fluido de perfuração, estimativas da permeabilidade da rocha e do tamanho dos poros (BAKER HUGHES, 2006; CHESSER; CLARK; WISE, 1994; FERRAZ et al., 2015). A granulometria é bastante relevante, pois se for demasiadamente alta um reboco menos coeso será formado, por outro lado, numa granulometria muito pequena os grãos tendem a formar um reboco interno, no meio poroso, com maior resistência a erosão para produção de petróleo (SANTANNA, 2003).

Os redutores de filtrado através de vários mecanismos podem influenciar na propriedade de filtração, sendo os principais os defloculantes, os espessantes e os controladores de filtrado. Os defloculantes controlam a perda da fase líquida em fluidos argilosos por meio de mecanismos de estabilização eletrostática, prevenindo a floculação dos sólidos ativos. Os espessantes reduzem as taxas de filtração por meio da viscosificação do filtrado e os controladores de filtrado formam partículas coloidais em suspensão, capazes de tamponar os poros do reboco (AMORIM et al., 2005; TAIWO; JOEL; KAZEEM, 2011; ZHENG; MA, 2010).

Os controladores de filtrado são agentes de tamponamento, conhecidos como partículas obturantes, que ficam presas nos poros da superfície, enquanto as partículas mais finas são, inicialmente, depositadas mais profundamente na formação (CAENN; DARLEY; GRAY, 2014).

Os agentes espessantes e gelificantes também funcionam em certas misturas oleaginosas. São agentes modificadores da estrutura do fluido obtendo uma maior viscosidade. Sabe-se, que o volume de filtrado é afetado pela viscosidade do fluido filtrado, sendo a diminuição da viscosidade determinante no aumento do volume de filtrado, conforme Equação 1 (GRAY & DARLEY, 1985).

$$V_{fl}^2 = \frac{2kA^2 \cdot \Delta P \cdot V_{fl}}{\mu \cdot V_r} \cdot t \quad (1)$$

Sendo:

V_{fl} = Volume de filtrado

K = Constante

A = Área de filtração

ΔP = Variação de pressão

V_r = Volume do reboco

t = Tempo de filtração

μ = Viscosidade do fluido

Apenas o volume de filtrado e a viscosidade são variáveis, os demais são constantes, então, pode-se gerar uma expressão matemática simplificada, conforme Equação 2. Observa-se que o aumento da viscosidade provoca a redução do volume de filtrado.

$$V_{fl} = \frac{C}{\sqrt{\mu}} \quad (2)$$

A viscosidade é influenciada por diversos parâmetros, dentre eles, a temperatura; o aumento da temperatura provoca, na maioria dos fluidos, a diminuição da viscosidade. Deste modo, são parâmetros essenciais a estabilidade térmica dos fluidos e aditivos, assim como a manutenção e controle da viscosidade, pois o aumento da profundidade do poço provoca incremento de temperatura e pressão (FÉLIX et al., 2007).

Os polímeros são aplicados em diversos tipos de fluidos e exercem as mais variadas funções. Os polímeros redutores de filtrado possuem importante papel na redução do impacto as formações e a maioria são facilmente degradados no processo de recuperação de permeabilidade de poços (ZHENG; MA, 2010). Emulsões contendo partículas solúveis em ácido pode alcançar recuperação de 100 % das permeabilidades relativas com tratamento em compressão ácida (AL-RIYAMY; SHARMA, 2004).

Os polímeros são substâncias compostas por macromoléculas formadas a partir de unidades menores (mesma unidade estrutural) os monômeros, repetidas várias vezes. Os principais polímeros utilizados nos fluidos de perfuração podem ser

classificados em: polímeros naturais, modificados (biopolímeros) e os sintéticos, conforme Quadro 3.

Um material é considerado biodegradável quando é totalmente consumido, ou parcialmente, como alimento de organismos, ou seja, a natureza é capaz de destruí-lo ou transformá-lo. (CARVALHO, 2008)

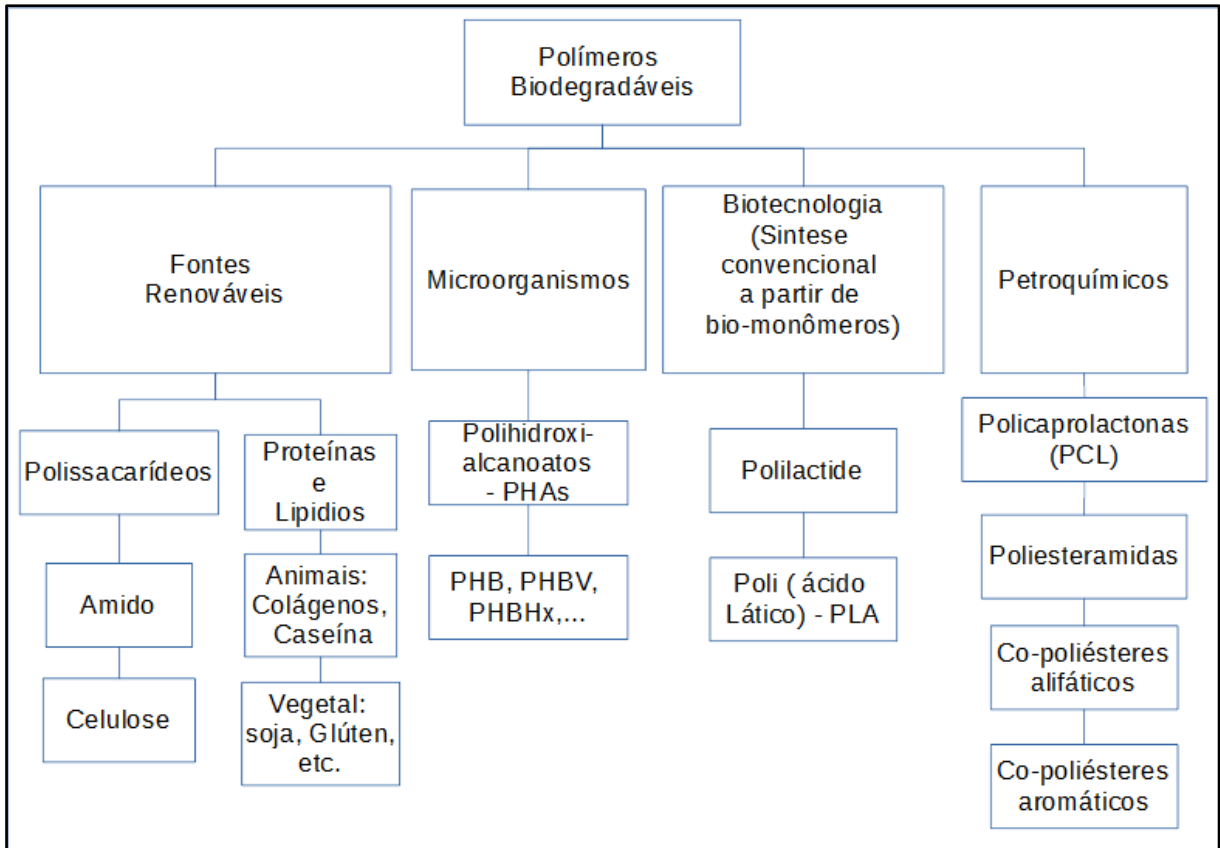
Os polímeros biodegradáveis foram classificados por Brito et al. (2011), de acordo com as fontes, sendo: fontes naturais renováveis; sintetizados de microrganismos; derivados de fontes animais pela biotecnologia; e os petroquímicos, de fontes fósseis, conforme Figura 4.

Quadro 3 – Grupo de principais polímeros atuantes nos fluidos de perfuração que influenciam na propriedade de filtração.

| Grupo | Descrição | Exemplos |
|----------------------|---|---|
| Naturais | Grupo das gomas, os biopolímeros (polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas) e a base de amido. | Goma Xantana |
| Biopolímeros | Grupo dos biopolímeros, geralmente são polissacarídeos produzidos a partir da fermentação bacteriana. São polímeros que apresentam alto peso molecular, algo em torno de 1 a 2 milhões. | Carboximetilcelulose (CMC); Hidroxietilcelulose (HEC); e o Carboximetilamido (CMS). |
| Polímeros Sintéticos | Formado pelos poliacrilatos, polímeros produzidos através do petróleo, e pelas poliacrilamidas que são copolímeros de várias proporções de ácido acrílico e acrilamida. | Poliacrilamida Parcialmente Hidrolisada (PHPA) |

Fonte : Adaptada de FERRAZ (2014), GUIMARÃES e ROSSI (2007).

Figura 4 - Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.



Fonte: Adaptado: (BRITO et al., 2011)

2.5 Redutores de Filtrado em Fluidos Sintéticos N-parafina

O emprego de aditivos poliméricos naturais como controladores de filtrado em fluidos não-aquosos é pouco citado na literatura. Diferentes aditivos podem ser utilizados em formulações de SBM de modo a melhorar as propriedades do reboco e limitar os danos à formação. Estes aditivos podem ser dispersos ou solubilizados na fase oleosa (MAO et al., 2015).

Moreira et al. (2007), obtiveram ácidos triméricos, de baixa toxicidade, a partir de ácidos graxos de óleos vegetais. Estes ácidos foram testados como redutores de filtrados em fluidos sintéticos em emulsão inversa, na proporção 60/40 parafina/salmoura. Os fluidos foram produzidos nas concentrações de 0,5, 1,5 e 3,0 g de ácidos triméricos. Os autores concluíram que: os fluidos obtiveram boa estabilidade térmica, mantendo características reológicas, pH, peso e estabilidade elétrica. A viscosidade dos fluidos antes e após envelhecimento foi entre 13,5 e 16,5 cP, a viscosidade plástica entre 12 e 15 cP, o limite de escoamento antes do

envelhecimento entre 3 e 7 N/m² e após o envelhecimento entre 1 e 6 N/m². A estabilidade elétrica antes do envelhecimento foi entre 152 e 172 V, depois de envelhecido entre 162 e 178V. O volume de filtrado dos fluidos antes do envelhecimento foram entre 2 e 3,4 mL, depois do envelhecimento entre 2,2 e 2,6 mL. Estes volumes de filtrado foram obtidos sob condições de 200°F e 500 psi, competitivos com os fluidos com redutor de filtrado padrão utilizado pela indústria testados no estudo (entre 2,4 e 3,7 mL).

Dias, Souza e Lucas (2015) investigaram derivados de amidos modificados com ésteres vinílicos a partir de ácidos graxos, como redutores de filtrado em fluidos sintéticos em emulsão invertida, composto de salmoura/N-parafina (65/35). Foram avaliados fluidos, em triplicata, sendo estes divididos em 3 categorias de fluidos por tipo e concentração de redutor de filtrado, sendo: fluidos sem redutor de filtrado; com 3,0 g de amido padrão ou modificado; e fluidos com 5,0 g de amido padrão. Os principais resultados foram os volumes de filtrado HPHT, sob condições de 121°C (250 °F) e 500 psi. Os volumes para antes do envelhecimento, foram: para os fluidos sem aditivos, VF de 7,5 e 12,5 mL; para os fluidos com 3,0 g de amidos modificados, VF de 2,5 a 6 mL e para 5,0 g VF de 2 a 6 mL; e para o fluido com redutor padrão em concentração de 3,0 g VF de 6,0 mL e para concentração de 5,0 g VF de 3,0 mL. Os volumes de filtrado HPHT após o envelhecimento, foram: para os fluidos sem aditivos VF de 16 a 18 mL; para fluidos com amidos alterados em concentração de 3,0 g VF de 4 a 7 mL e para 5,0 g de concentração VF de 3 a 6,7 mL; para os fluidos com redutor de filtrado padrão em concentração de 3,0 g VF de 6,5 mL e para 5,0 g os VF de 4,5 mL. Os autores concluíram que: o comportamento físico-químico dos fluidos é competitivo tecnicamente com os fluidos com o produto comercial padrão e o desempenho do amido modificado está associado com o grau de modificação química do polissacárido; os sistemas produzidos estão dentro das especificações recomendadas pelo *American Petroleum Institute* para reologia, volume de filtrado e estabilidade elétrica; os aditivos com melhores resultados para estabilidade e menores volumes de filtrado foram para os aditivos sintetizados com proporções molares de 2:1 e 3:1 de éster de vinilo/amido; os fluidos testados não apresentaram floculação ou tendência de gelificação progressiva.

Nascimento et al. (2015) realizaram uma análise da aplicação de biopolímeros de óleo de soja como redutores de filtrado em fluidos de perfuração sintética em

emulsão inversa, na razão parafina/salmoura de 60/40. Quatro fluidos foram preparados, sendo: sem redutor de filtrado; com 1,0 g redutor de filtrado padrão; com 1,0 g do biopolímero I ; e com 1,0 g do biopolímero II. Os principais resultados foram os volumes de filtrado HPHT obtidos após o envelhecimento, em condições de 93,3°C (200°F) e pressão de 500 psi durante 30 minutos, sendo: os volumes para o fluido sem redutor de filtrado de 42,8 mL; fluido com redutor padrão, VF de 2,0 ml; fluido com biopolímero I, VF de 6,6 ml; e para biopolímero II, VF de 1,6 ml. Os autores concluíram que: os biopolímeros apresentaram no FTIR picos evidenciando carbonila, ésteres, álcoois e fenóis; os resultados demonstraram que os polímeros são promissores com redutores de filtrado, sendo que os fluidos com biopolímeros II apresentaram volumes inferiores que os fluidos com redutor padrão; e os biopolímeros não influenciaram nas propriedades reológicas e estabilidade elétrica dos fluidos gerados. Os autores sugeriram uma nova série de ensaios extensivos para avaliar a sistemática de funcionamento e validação da aplicação dos polímeros e uma avaliação com maior concentração de biopolímeros e com variações da razão óleo/água (ROA).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

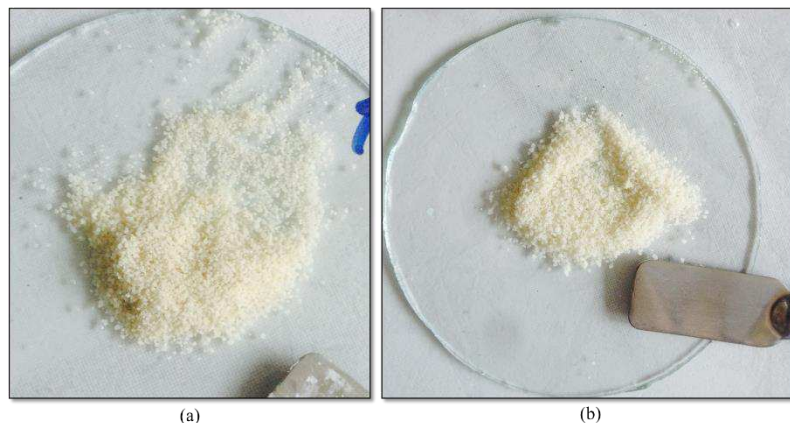
Neste capítulo são apresentados os materiais e a metodologia utilizados no desenvolvimento desta pesquisa.

3.1 Materiais

A PETROBRAS forneceu os insumos básicos para o preparo dos fluidos, como: N-parafina, cal hidratada, emulsificante, sal para salmoura, redutor de filtrado padrão, argila organofílica e barita.

Os polímeros à base de óleo de soja objetos deste estudo, possíveis redutores de filtrado de fluidos de perfuração sintéticos, foram fornecidos pela professora Roberta Souza da UNIGRANRIO. Estes polímeros foram produzidos através da epoxidação de óleo de soja, com ligações cruzadas, sendo denominados de POS1A e POS2A, conforme Figura 5. Os polímeros possuem grau de conversão diferentes, sendo o POS2A de maior peso molecular e maior densidade de ligações cruzadas que o POS1A.

Figura 5 – Polímeros de óleo de soja sobre placas de vidro: (a) POS1A e (b) POS2A

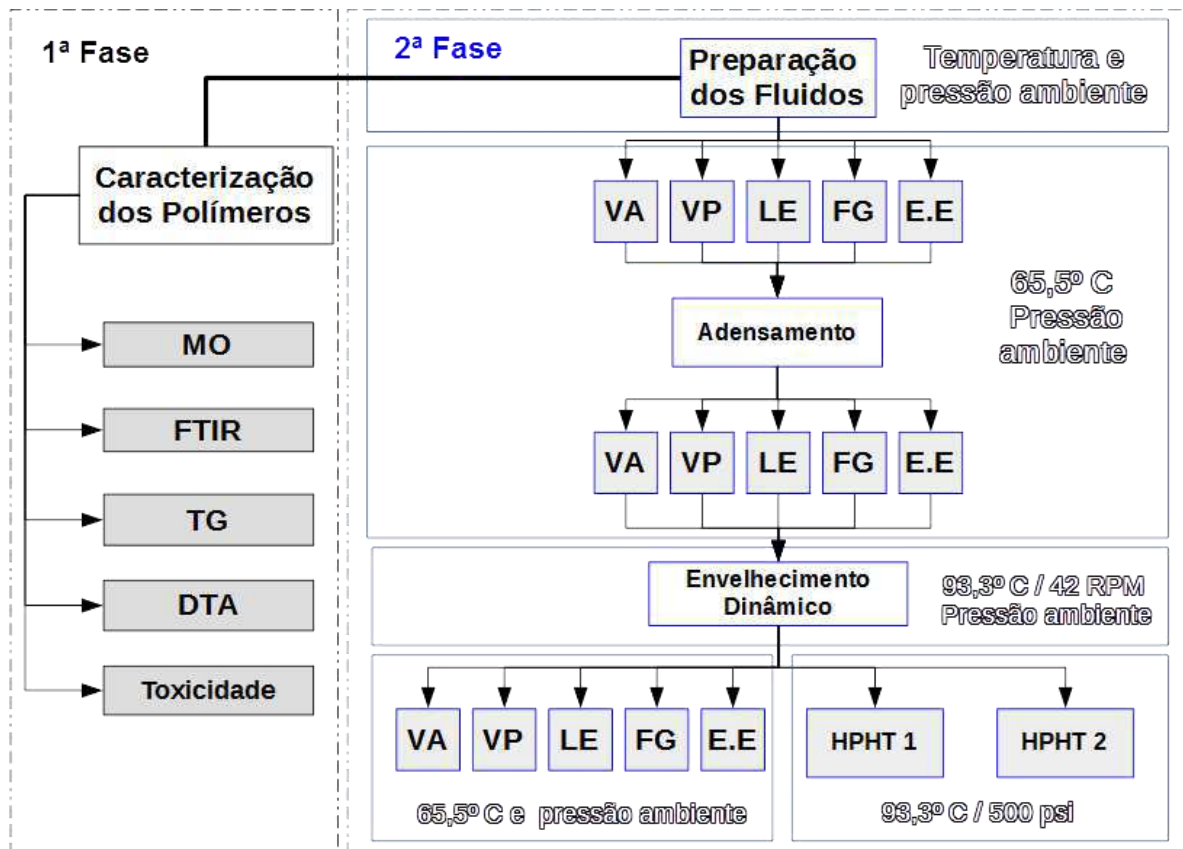


3.2. Métodos

O desenvolvimento dos estudos experimentais deste trabalho, realizou-se o em duas fases, conforme fluxograma apresentado na Figura 6. Na primeira fase, a caracterização dos polímeros foi avaliada por meio das técnicas de: microscopia ótica (MO); espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e toxicidade com o *Mysidopsis Juniae* como organismo-teste. Na segunda fase, a avaliação dos polímeros como redutores de filtrado em fluidos sintéticos em base N-parafina foi

realizada em cada fluido por meio de análises reológicas (viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE) e força gel (FG)) e estabilidade elétrica (E.E). O mesmo fluido analisado em três momentos, ou seja, após a preparação, o adensamento e o envelhecimento dinâmico. O volume de filtrado HPHT foi obtido apenas após o envelhecimento dinâmico.

Figura 6 - Fluxograma dos estudos experimentais.



3.2.1 Caracterização dos Polímeros

3.2.1.1 Microscopia Óptica (MO)

A análise de microscopia óptica (MO) foi realizada utilizando o Microscópio Óptico Digital, da marca Hirox, Modelo KH_1300. Na técnica de reflexão, utilizou-se o Canhão MX_2016Z, obtendo-se imagens com aumento de 60 vezes. Na técnica de transmissão, para uma maior resolução, utilizou-se um Canhão MX_10C, obtendo-se um aumento de 350 vezes. A microscopia óptica (MO) foi realizada no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CertBio, da Universidade Federal de Campina Grande.

Após a obtenção das imagens, foi realizada a análise granulométrica dos aglomerados de grãos, utilizando-se a metodologia descrita por Guilherme *Et al.* (2015), com o Software Fiji, um pacote de processamento de imagem de código aberto, baseado em Image J. Inicialmente, importou-se as imagens em ampliação de 60 vezes para o software, utilizando-se da função “*Analyse*”, na subfunção “*Set Scale*” para calibrar a escala a 500 μm , traçando uma linha com a função “*straight*” na escala da imagem e informando ao sistema a unidade e a distância de 500 μm para os pixels selecionados. Na fase de tratamento da imagem, foi utilizado o efeito “*retinex*” para melhorar a visualização dos grãos, conforme Figura 7. Na fase de medição dos grãos, utilizou-se um algoritmo para transformar os contornos do polígono dos grãos em um elipsoide de área aproximada, fornecendo os valores do ajuste em diâmetro maior e menor do elipsoide. Deste modo os grãos com arestas bem definidas foram medidos e obteve-se a área final de cada elipsoide, conforme Figura 8. Este algoritmo foi selecionado na função “*set measurements*”, na opção “*fit ellipse*”.

Figura 7 - Parâmetros selecionados no *retinex* para tratamento da imagem da microscopia.

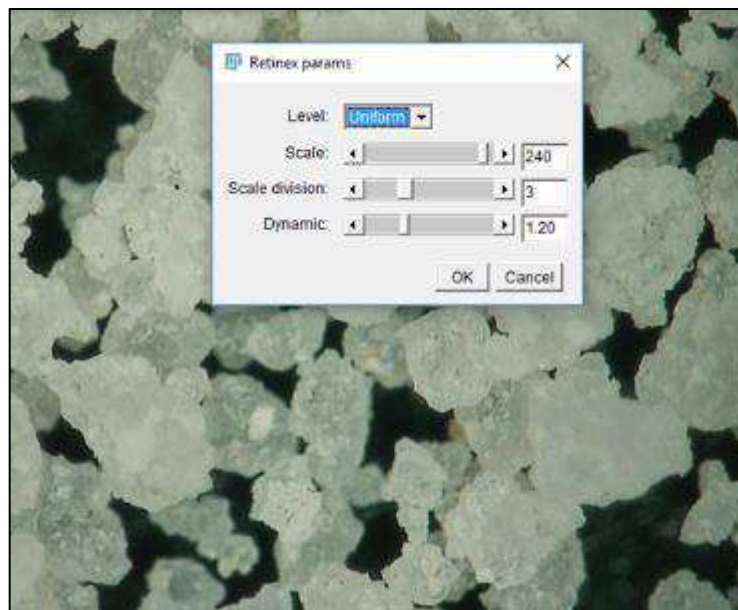
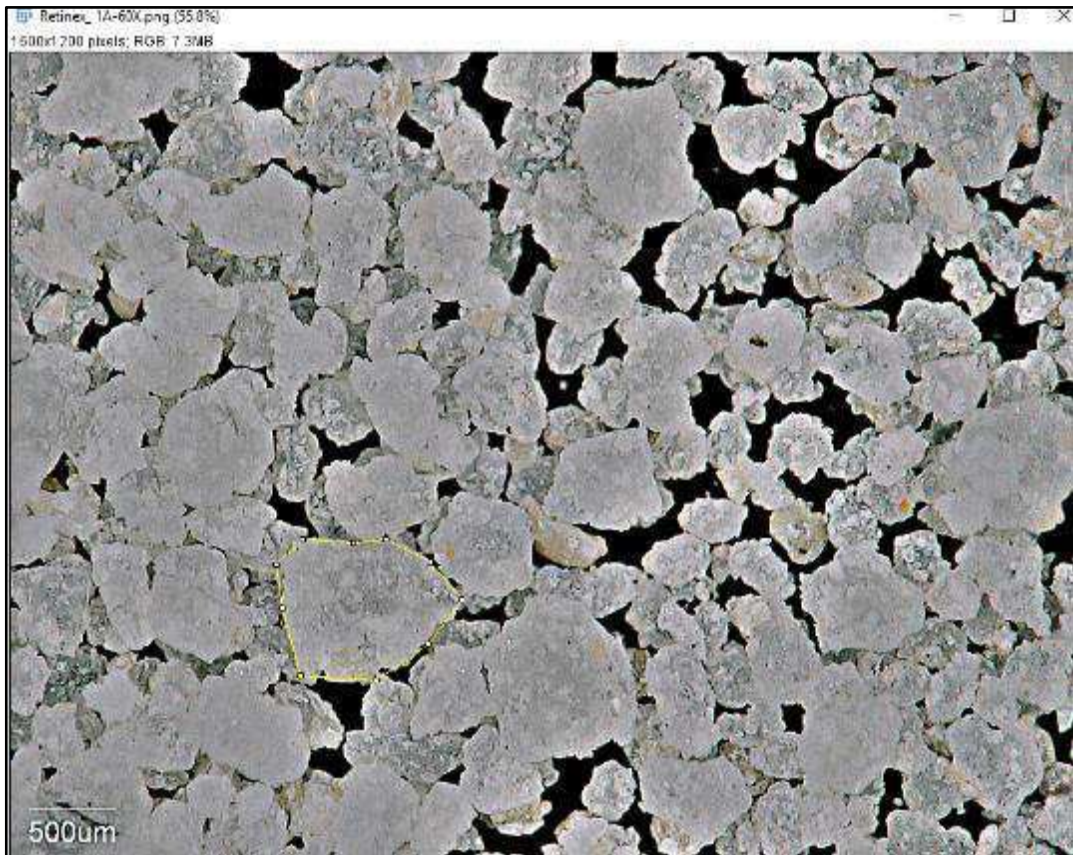


Figura 8 – Imagem tratada extraída do software Fiji, no momento da identificação dos contornos de um dos aglomerados do polímero POS1A para cálculo da elipse equivalente.



Ainda no software *Fiji*, os dados foram exportados para o Excel para o cálculo da área da elipse de cada aglomerado, validando com o resultado do software. Finalmente, utilizou-se a equação descrita por Francus (1998), para o cálculo do diâmetro equivalente (D_o) calculado através da área, conforme Equação 7. Este método também é utilizado nos analisadores de difração de laser.

$$D_o = 2 \sqrt{\frac{\text{Área}}{\pi}} \quad (7)$$

A distribuição granulométrica foi realizada através dos valores de diâmetros equivalentes calculados para cada polímero, obtendo-se os gráficos de distribuição granulométrica e curva normal.

3.2.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier foram obtidos no modo de absorbância na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , no

equipamento Spectrum 400 Perkin Elmer FTIR/FTNIR Spectrometer. A análise também foi realizada no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CertBio, da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.1.3. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas de TG e DTA dos polímeros foram obtidas por meio do analisador térmico da SHIMADZU, detector DTG-60H, em atmosfera de nitrogênio em fluxo de 100 mL/min, na razão de aquecimento de 10°C/min até 800°C. Os polímeros, de massa $11,3 \pm 0,05$ mg, foram acondicionados em um cadinho de alumina. As análises TG/DTA foram realizadas no Laboratório de Termoanálises da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.1.4 Toxicidade dos Polímeros

A medida mais comum para avaliar o potencial de impacto ambiental de um material é a toxicidade que ocorre quando um material causa um efeito nocivo em um organismo, população ou comunidade, de desordem temporária a morte (CARVALHO, 2005). Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados com o microcrustáceo misidáceo, com organismo-teste o *Mysidopsis Juniae*, método do tipo agudo e de forma estática, conforme orientado pela CETESB (1992). Utilizou-se uma concentração da solução-estoque de 100.000 ppm e o efeito sobre a sobrevivência é a resposta esperada do ensaio. Cada análise foi replicada três vezes, com duração do ensaio de 96 horas.

As análises foram realizadas no ECOTOX-LAB (Laboratório de Ecotoxicologia Aquática) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, no Departamento de Oceanografia e Limnologia. A metodologia consistiu, inicialmente, na preparação de duas dispersões, sendo 2.000 mL de água deionizada para 14,3 g de cada polímero, calculada de acordo com a proporção utilizada nos fluidos de perfuração entre a salmoura e o redutor de filtrado. As diluições foram submetidas ao preparos e ensaios realizados com base nas metodologias propostas por API (1984), Duke (1984) e Veiga (1998). As condições de teste são apresentadas na Quadro 4. Em paralelo, o laboratório obteve estimativas utilizando-se do método estatístico Spearman-Kärber descritos por Hamilton, Russo e Thurston (1977).

Quadro 4 - Resumo das condições dos ensaios de toxicidade dos polímeros.

| | |
|------------------------------------|--|
| Tipo de Ensaio----- | Agudo |
| Temperatura de Incubação----- | 25 ± 1°C |
| Fotoperíodo----- | 12 horas claro / 12 horas escuro |
| Frasco-teste----- | Becker de 1000 mL |
| Volume da solução-teste----- | 900 mL |
| Origem dos organismos----- | Cultivo ECOTOX |
| Idade dos organismos----- | 3-6 dias |
| Nº de organismos / frasco----- | 10 |
| Nº de réplicas / diluição----- | 3 |
| Nº de diluições----- | 5 |
| Alimentação----- | 20 náuplios de <i>Artemia sp</i> recém eclodidos / misidáceo / dia |
| Água de diluição----- | Água do mar natural filtrada |
| Salinidade das soluções-teste----- | 34 ± 1‰ |
| Duração do ensaio----- | 96 horas |
| Resposta----- | Sobrevivência |
| Valor medido----- | Concentração Letal 50% - CL50% |
| Método de cálculo----- | Trimmed Spearman-Kärber (Hamilton <i>et al</i> , 1977) |

Fonte: MEDEIROS (2016).

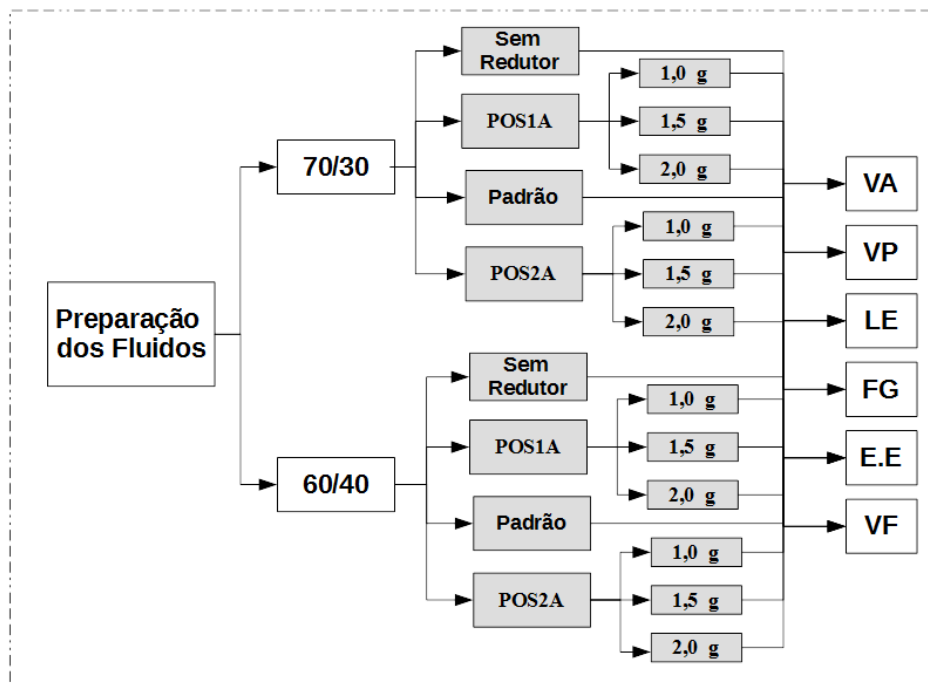
3.2.2. Avaliação dos Redutores de Filtrado

Na avaliação dos polímeros como redutores de filtrado de fluidos de perfuração sintéticos foram preparados dois grupos de fluidos, estes diferenciados pelas razões de óleo/água (ROA), sendo um grupo ROA 70/30 e outro 60/40, conforme Figura 9. Em cada grupo foram preparados 4 tipos de fluidos, sendo: fluidos com polímeros POS1A; com polímeros POS2A; fluidos sem aditivos redutores de filtrado; e os fluidos com o redutor padrão (FLEXRED) na concentração de 1,0 g para 350 ml de fluido. Os fluidos com polímeros foram produzidos variando-se a concentração destes, sendo de

1,0; 1,5 a 2,0 g para 350 ml de fluido. Os fluidos sem aditivos foram produzidos com intuito de avaliar a eficiência dos redutores de filtrado. Assim sendo, os fluidos com redutor padrão (utilizado pela indústria) foram formulados para avaliar a competitividade dos resultados dos fluidos com polímeros de soja.

Todos os fluidos foram preparados em triplicadas, porém, necessitou-se de mais ensaios e aumento da densidade do sistema para alcançar a reprodutibilidade dos experimentos. Foram testados 67 fluidos de perfuração. Os resultados validados conforme metodologia descrita por MORETTIN e BUSSAB (2004), em que, pode-se validar resultados amostrais através da Coeficiente de Variação de Pearson, que considera o desvio padrão em torno da média.

Figura 9 - Divisão dos fluidos em grupos pela razão óleo/água, além das subdivisões pelo tipo de redutor e devidas concentrações.



Para identificação das amostras foi adotada uma nomenclatura padrão, que consiste em um conjunto alfanumérico constituído de: letra do alfabeto, algarismos romanos e números, conforme Figura 10, sendo:

- Letra:
 - A para razão óleo/água 70/30 e
 - B para razão óleo/água 60/40.
- Algarismo romano:
 - “I” para o polímero POS1A e

- “II” para POS2A.
- Número para as concentrações:
 - “00” para sem redutor;
 - “10” para 1,0 g;
 - “15” para 1,5 g e
 - “20” para 2,0 g;

O fluido padrão com redutor FLEXRED foi intitulado como apenas “A” para 70/30 e “B” para 60/40, sem necessidade de algarismos romano e números.

Figura 10 - Nomenclatura dos fluidos e plano amostral.

| ROA | Redutor De Filtrado | Concentração (lb/bbl) | Identificação | ROA | Redutor De Filtrado | Concentração (lb/bbl) | Identificação |
|-------|---------------------|-----------------------|---------------|-------|---------------------|-----------------------|---------------|
| 70/30 | TIPO I (POS-1A) | 1 | A_I10 | 60/40 | TIPO I (POS-1A) | 1 | B_I10 |
| | | 1,5 | A_I15 | | | 1,5 | B_I15 |
| | | 2 | A_I20 | | | 2 | B_I20 |
| | TIPO II (POS-2A) | 1 | A_II10 | | TIPO II (POS-2A) | 1 | B_II10 |
| | | 1,5 | A_II15 | | | 1,5 | B_II15 |
| | | 2 | A_II20 | | | 2 | B_II20 |
| 70/30 | Sem Redutor | 0,0 | A00 | 60/40 | Sem Redutor | 0,0 | B00 |
| 70/30 | FLEXRED | 1,0 | A | 60/40 | FLEXRED | 1,0 | B |

3.2.3.1. Preparação dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos foram preparados no agitador mecânico Hamilton Beach, modelo 936, de acordo com os aditivos e quantidades utilizadas na PETROBRAS para cada razão óleo/água, conforme apresentado na Tabela 1. Além destes insumos, os redutores de filtrado foram adicionados conforme a composição de cada tipo de fluido. O tempo de agitação foi de 10 minutos para aditivos sólidos e 5 minutos para os aditivos líquidos. Os líquidos foram medidos em provetas graduadas e os sólidos foram pesados em balança analítica da Shimadzu.

Tabela 1 - Insumos e quantidades utilizadas na formulação de fluidos sintéticos a base n-parafina na forma básica, sem considerar as quantidades e tipos de redutores de filtrado.

| Insumo | ROA 70/30 | ROA 60/40 | Unidade |
|---------------------|-----------|-----------|---------|
| Parafina | 238,0 | 199,5 | mL |
| Cal hidratada | 2,5 | 2,5 | G |
| Emulsificante | 9 | 9 | G |
| Cal hidratada | 2,5 | 2,5 | G |
| Salmoura | 101,5 | 136,5 | mL |
| Argila Organofílica | 2 | 2 | G |
| Barita | *QSP | *QSP | G |

* Quantidade suficiente para o adensamento em 10 lb/gal.

3.2.3.2. Envelhecimento Dinâmico

O envelhecimento dinâmico foi executado para simular as condições de operação que o fluido é submetido: temperatura e cisalhamento. O procedimento foi realizado no equipamento *Roller Oven* da marca Fann, modelo 705 ES. O fluido foi acondicionado numa célula de envelhecimento e inserido no forno rotativo a temperatura ambiente, Figura 11. O fluido foi aquecido até a temperatura de 93°C (200°F). Após estabilização da temperatura do forno, em 93°C, a rotação do forno foi acionada. Desta forma, o fluido foi submetido durante 16 horas a esta temperatura e cisalhamento. Os fluidos foram resfriados em temperatura ambiente lentamente, ainda dentro das células.

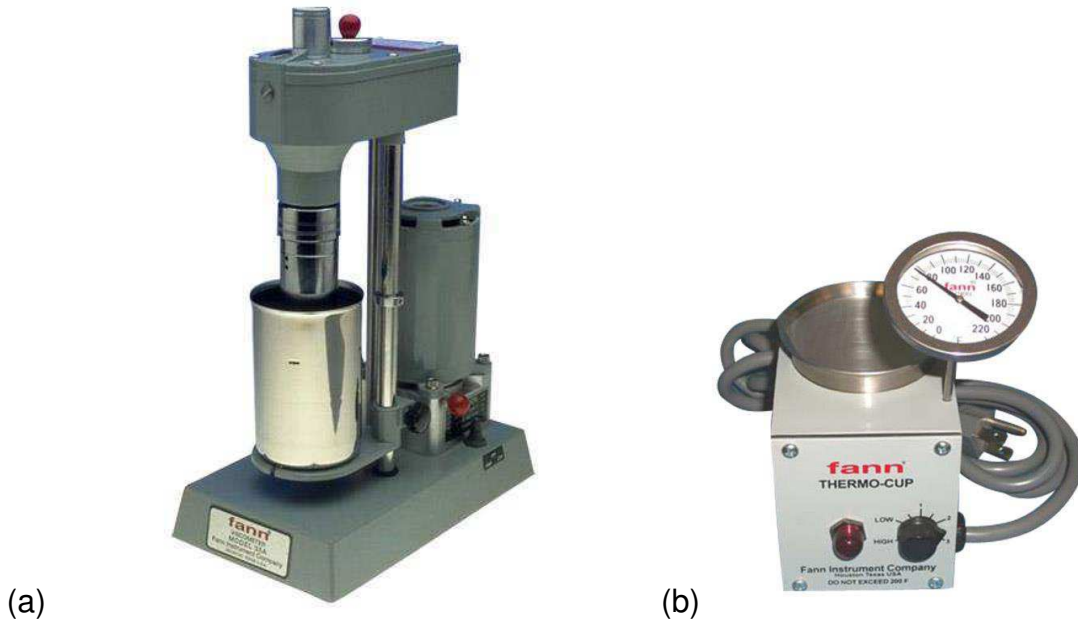
Figura 11 - Células de envelhecimento de fluidos no forno *roller oven*, Fann.



3.2.3.3. Propriedades Reológicas

As propriedades reológicas foram obtidas através de ensaios realizados em um viscosímetro da marca Fann modelo 35 A, na configuração R1B1, conforme Figura 12a. As análises foram executadas conforme a norma 131 do *American Petroleum Institute* (API, 2009). Após agitação do fluido em 17.000 rpm no *Hamilton Beach*, durante 5 minutos, o fluido foi inserido no copo térmico da Fann, conforme Figura 12b, com termômetro para acompanhamento da temperatura, e aquecido até estabilização da temperatura em 65,5°C (150° F). Logo após, inseriu-se o copo térmico no viscosímetro para que as medidas fossem realizadas de modo decrescente (600,300,200,100, 6 e 3 rpm). O gel inicial foi obtido após a agitação de 15 segundos em 600 rpm, repouso de 10 segundos e deflexão máxima em 3 rpm. O gel final foi obtido, após agitação de 15 segundos e repouso de 10 minutos. A força gel foi obtida através da diferença entre a força gel final e inicial.

Figura 12 – Viscosímetro Fann 35A(a) e copo térmico da Fann(b).



Os resultados da viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE) e força gel (FG) foram obtidos através das Equações 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

$$VA = \frac{L_{600}}{2} \quad (3)$$

$$VP = L_{600} - L_{300} \quad (4)$$

$$LE = VP - L_{300} \quad (5)$$

$$FG = FG_f - FG_f \quad (6)$$

Obteve-se as curvas de fluxo, conforme manual do fabricante do Equipamento, FANN (2016), obtendo-se os valores para tensão de cisalhamento, Equação 7, e taxa de Cisalhamento, Equação 8. Os valores aplicados na equação 7 foram obtidos através das médias dos valores observados para cada fluido e fase.

$$\tau = k_1 \cdot k_2 \cdot \theta \quad (7)$$

$$\gamma = k_3 \cdot N \quad (8)$$

Onde:

τ = tensão de cisalhamento (dina/cm²);

γ = taxa de Deformação (s-1);

θ = Ângulo de deflexão lido no equipamento;

k_n = constante informadas pelo fabricante de acordo com as configurações do bob, cilindro e constante elástica da mola;

N = Rotação viscosímetro.

Tabela 2 - Constante do Viscosímetro Fann, configuração R1B1F1.

| Constante | Valor | Unidade |
|------------------|--------------|-------------------|
| κ_1 | 386 | (dina.cm)/defl |
| κ_2 | 0,0132 | 1/cm ³ |
| κ_3 | 1,7023 | 1/s.rpm |

Fonte: Adaptado FANN (2016)

Através dos resultados, destas equações, gerou-se um gráfico de tensão de cisalhamento versus taxa de Deformação, utilizando-se o software Excel, obtendo-se no próprio gráfico a função representativa para cada curva e o coeficiente de determinação para cada modelo matemático gerado.

3.2.3.4. Estabilidade Elétrica

A estabilidade elétrica (EE) foi avaliada através do medidor de Estabilidade Elétrica da Fann, modelo 23D, conforme Figura 13. As medidas foram realizadas com o fluido no copo sob temperatura de 65,5°C (150°F), inserindo-se no fluido um conjunto de eletrodos do medidor de estabilidade elétrica, agitou-se por três voltas e permanecendo os eletrodos estáticos, realizou-se a medida da voltagem máxima. O eletrodo foi limpo com papel e realizada 5 medições no total. Descartando-se o maior e menor valor. A estabilidade elétrica (EE) da emulsão é a média das três medidas válidas.

Figura 13 - Medidor de estabilidade elétrica Fann.



3.2.3.5. Volume de Filtrado HPHT

O volume de filtrado foi obtido em um filtro prensa HPHT (*High Pressure and High Temperature*) da marca Fann, série 387, conforme Figura 14. O procedimento adotado foi: inicialmente, a jaqueta térmica foi aquecida e inseriu-se o fluido na célula de filtração hermeticamente fechada. Esta foi submetida a aquecimento e pressão de 100 psi, um termômetro para acompanhamento da temperatura até a estabilização em 93°C (200°F) também foi inserido; após estabilização em 93°C, aumentou-se a pressão da célula de filtração para 500 psi; e abriu-se a válvula inferior, coletando-se o filtrado em uma proveta de 20 mL graduada em 0,5 mL, durante 30 minutos. Segundo API 13B-2 (2012) o volume de filtrado HPHT é o volume coletado em mL multiplicado por 2, pois a área de filtrado é de 2,5 pol², metade do habitual.

Figura 14 - Filtro prensa HPHT da Fann com alíquota do fluido BII10.



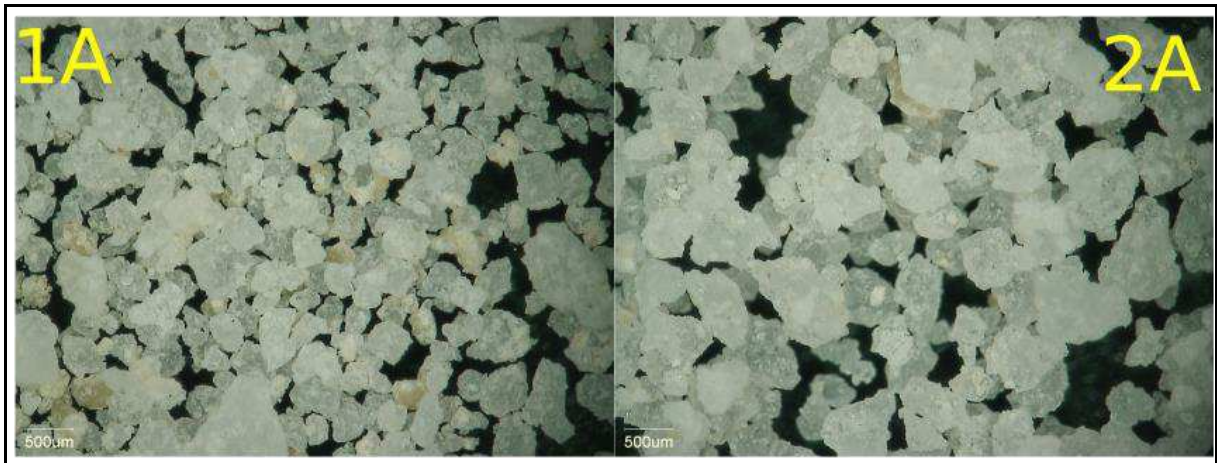
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Físico-química dos Polímeros

4.1.1 Microscopia Óptica (MO)

Na microscopia óptica por reflexão foi possível observar, em uma ampliação de 60 vezes, a maior granulometria do polímero POS2A (Fig.15 (2A)) com relação aos grãos do POS1A (Fig.15 (1A)). Na técnica de transmissão, devido as propriedades de absorção de luz dos polímeros, a ampliação máxima alcançada com boa resolução, foi de 350 vezes.

Figura 15 - Imagem de microscopia óptica no sistema de reflexão e ampliação 60 vezes das amostras: POS1A (1A) e POS2A (2A).



O diâmetro equivalente de cada grão visível na imagem de microscopia ótica foi calculado e obtendo-se a média para cada polímero. Deste modo, o diâmetro médio equivalente dos grãos de aglomerados dos polímeros foi de aproximadamente 137 μm para POS1A e de 733 μm do POS2A, além de desvio padrão de 41 e 225, respectivamente. Traçou-se a curva normal e histograma de distribuição dos resultados dos diâmetros equivalentes para cada polímero, conforme Figuras 16 e 17. Observa-se que os aglomerados de grãos dos polímeros POS2A são maiores e possuem melhor distribuição de grãos que os polímeros POS1A.

Figura 16 - Histograma de distribuição e curva normal do diâmetro equivalente do POS1A

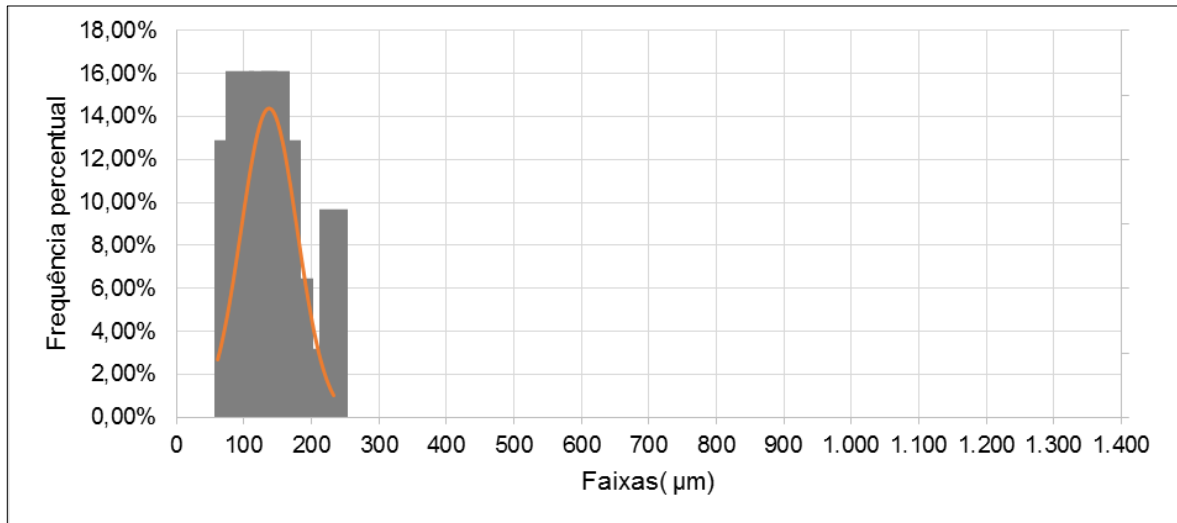
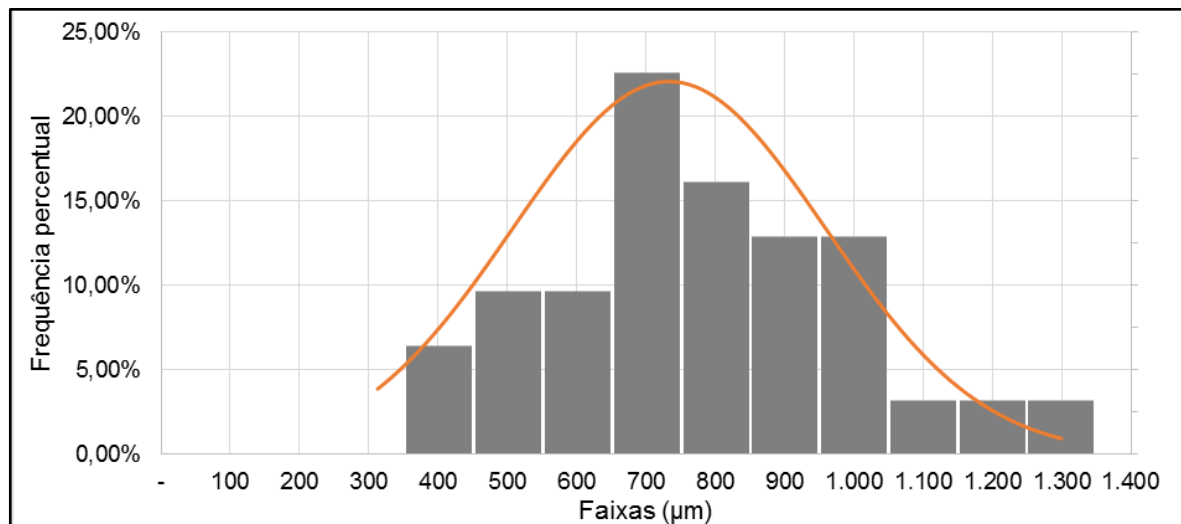


Figura 17 - Histograma de distribuição e curva normal do diâmetro equivalente do POS2A.

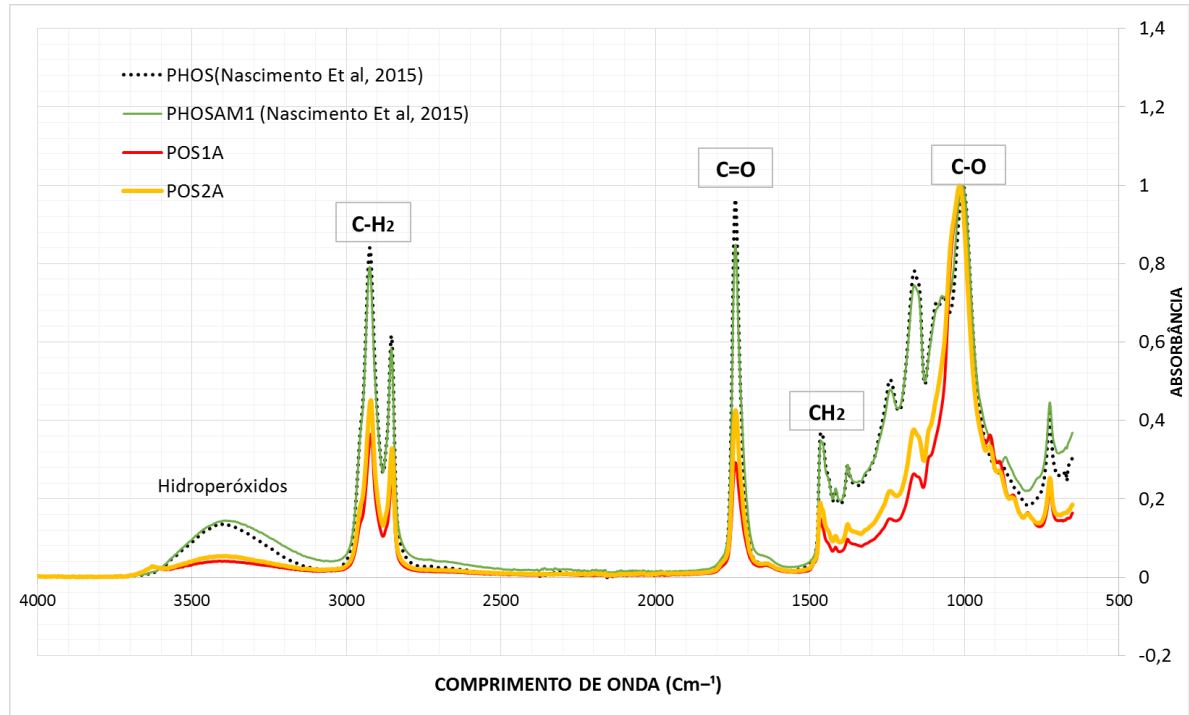


4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A interpretação dos espectros no infravermelho foi analisada utilizando-se a metodologia descrita por Lopes e Fascio (2004) para análise de espectros de substâncias orgânicas em infravermelho, identificando-se cada banda de absorção dos polímeros POS1A e POS2A, conforme Figura 18. O pico em 1745 cm^{-1} é indicativo de funções carboniladas (estiramento de $\text{C}=\text{O}$), associado com absorção entre 3200 e 2500 cm^{-1} é indicativo da função ácido carboxílico (estiramento de $\text{O}-\text{H}$). Os picos entre $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ combinado a 1246 cm^{-1} ($1280-1220$) e 1020 cm^{-1} ($1100-1020$) são indicativos das funções Aril-Alquil-Éter (estiramentos fortes de $\text{C}-\text{O}$). Presença de picos em 2856 e 2935 cm^{-1} indicam estiramento no grupo alceno ($\text{Csp}^3 - \text{H}$) e

deformação tesoura média (CH_2) em picos 1468 cm^{-1} . Identificou-se também a presença de C-O e C=O (Forte, faixa de $1750\text{-}1670 \text{ cm}^{-1}$) indicando a presença de éster.

Figura 18 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier dos polímeros POS1A e POS2A; e polímeros estudados por Nascimento (2015).



Espectros de FTIR de polímero derivados de óleo de soja obtiveram resultados similares nos estudos realizados por Angeloni em 2011 e Leal em 2015. No estudo da decomposição de óleo de soja, Santos *et al.* (1998) também observaram compostos carbonilados entre $1800\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ e carbonila de éster em aproximadamente 1750 cm^{-1} . Os óleos puros vegetais estudados por Souza (2007) apresentaram grupos funcionais semelhantes no espectro de FTIR, demonstrando que mesmo com a polimerização, alguns grupos funcionais foram mantidos.

Ainda no espectrômetro é possível observar os picos dos polímeros PHOS e PHOSAM1 estudados por Nascimento *et al.* (2015), polímeros de soja similares aos estudados nesta pesquisa. Os polímeros de soja desta dissertação, POS1A e POS2A apresentaram picos com menor intensidade nas mesmas posições dos polímeros estudados pelos Autores. Segundo Rampazzo (2015), as pequenas diferenças encontradas entre os picos em algumas posições de espectrômetros de óleos

vegetais deve-se as diferenças do grau e tipo de insaturação dos grupos e seu comprimento, além de graus de epoxidação.

De acordo com os espectrômetros, observa-se a presença de hidroperóxidos formados a partir da degradação térmica, que ocorrem na posição da região de 3444 cm^{-1} (RAMPAZZO, 2015). Segundo Viana e Antunes (2006) em altas concentrações, os hidroperóxidos podem iniciar a produção de radicais, conduzindo a um processo aleatório de cisão das cadeias. Com base no exposto, pode-se perceber que os polímeros estudados apresentaram menores níveis de absorção do que os polímeros estudados por Nascimento et al. (2015). Sendo assim os polímeros POS1A e POS2A possuem menor concentração de hidroperóxidos, indicando uma melhor estabilidade.

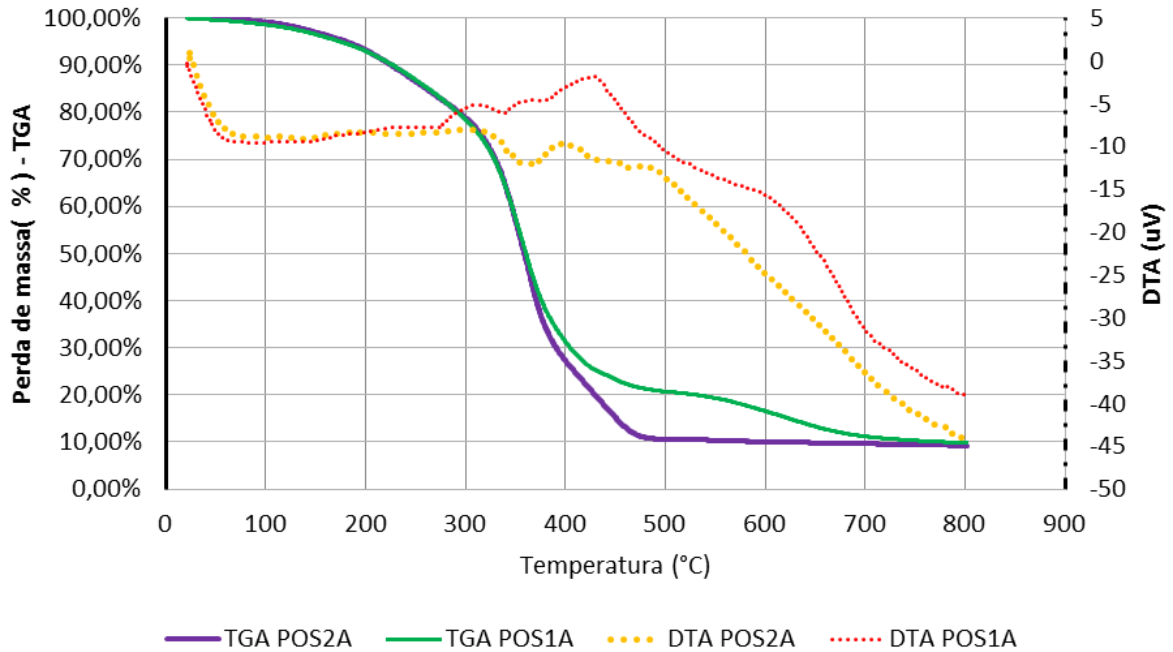
Com base nos resultados apresentados e comparando com os resultados dos outros autores, pode-se afirmar que os polímeros provavelmente foram produzidos a partir de óleos vegetais.

4.1.3 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Com objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos polímeros, foram realizados ensaios termogravimétricos na faixa de 25°C a 800°C . O gráfico apresentado na Figura 19 ilustra a variação de massa (TGA) em função da temperatura (curva roxa para o POS2A e verde para o POS1A) e a DTA, mostrada na curva pontilhada em amarelo para o POS2A e vermelha para o POS1A.

Observa-se nas curvas termogravimétricas (TGA) combinadas com as curvas da análise térmica diferencial (DTA) que ambos os polímeros começaram a perder umidade em 100°C (212°F) até 293°C ($559,4^{\circ}\text{F}$) perdendo 20,08%. A degradação térmica iniciou após a perda de umidade em 498°C ($928,4^{\circ}\text{F}$). Após a degradação, restou apenas o material inerte, no polímero POS2A teve-se 10,23% em 567°C , enquanto que o polímero POS1A, restou 10,6% em 731°C (1.347°F).

Figura 19 – Curvas termogravimétricas TGA/DTA das amostras de polímeros POS1A e POS2A.



Na análise térmica diferencial (DTA) alguns picos foram visualizados indicando a presença de eventos de degradação térmica, conforme Tabela 2. As perdas de massa, temperaturas e susceptibilidade a decomposição de óleos possuem relação direta com a composição dos ácidos graxos (RAMPAZZO, 2015). Segundo Santos et al. (2002), geralmente, a decomposição de ácidos graxos analisados termogravimetricamente ocorrem em três eventos térmicos de degradação, de acordo com a respectivas estruturas, sendo: a perda de massa de ácidos graxos polinsaturados (200-300°C), monoinsaturados (380-480°C) e saturado (480-600°C). A posição da temperatura dos eventos do polímero POS1A estão deslocados a partir do segundo evento. O deslocamento pode ter sido influenciado pela atmosfera inerte de nitrogênio utilizada no teste. Em atmosfera de oxigênio as faixas de temperatura de decomposição foram mais prolongadas nas análises de Solís-Fuentes et al. (2010), ao avaliar decomposição através da análise térmica do óleo de semente de rabetam (fruta exótica da Amazônia) utilizando atmosfera de nitrogênio e de oxigênio nas análises.

Tabela 3 - Eventos térmicos visualizados no TGA, com referidas posições de temperatura e respectivas percentuais de massa das amostras de polímeros POS1A e POS2A.

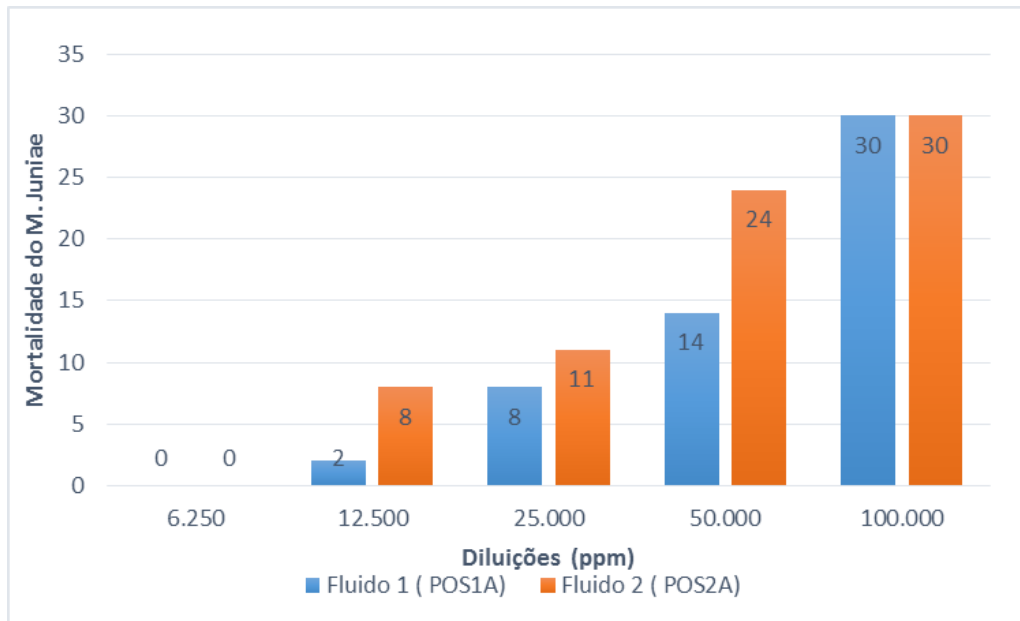
| Ácidos Graxos | Faixa de Temperatura (°C) | POS1A | | POS2A | |
|-----------------|---------------------------|--------|----------------|--------|----------------|
| | | T (°C) | Massa Restante | T (°C) | Massa Restante |
| Polinsaturados | 200 – 380 | 316 | 74,57% | 305 | 77,80% |
| Monoinsaturados | 380 – 480 | 358 | 51,72% | 402 | 26,67% |
| Insaturados | 480 – 600 | 430 | 25,23% | 488 | 10,66% |

A curvas termogravimétricas demonstram a estabilidade dos biopolímeros a alta temperatura, cerca de 293°C. Os polímeros analisados em condições anidro (quase sem umidade), suportaram temperaturas que estão classificados os poços em *Extreme High Temperature & High Temperature* (Ext-HPHT), entre 260°C (500°F) e 315°C (600°F) (MAO et al., 2016). Não é possível afirmar que os polímeros são aditivos para fluidos em poços Ext-HPHT, visto que necessitariam de análises em fluidos sintéticos aditivados com tais polímeros sob condições compatíveis de temperatura, pressão e cisalhamento para poços Ext-HPHT. Entretanto, pode-se afirmar que são resultados animadores para polímeros de origem vegetal.

4.1.4 Toxicidade dos Polímeros

Na Figura 20 são apresentadas a mortalidade do *Mysidopsis Juniae* ao incremento da concentração das diluições de cada polímero no meio. Altas taxas de mortalidade do *Mysidopsis Juniae* foram observadas apenas em altas concentrações de polímeros, porém, a diluição com o polímero POS2A (Fluido A2) encontrou maiores taxas de mortalidade.

Figura 20 - Resultados do teste de toxicidade para cada diluição, de cada polímero, e a mortalidade do *Mysidopsis Juniae* referente a cada concentração da solução-estoque.



As estimativas pelo método estatístico Spearman-Kärber são apresentadas na Tabela 3. Os resultados obtidos nestas análises indicam que o fluido A1 (diluição do POS1A) não apresenta toxicidade para o *M. Juniae*, conforme Quadro 5; e o fluido A2 (diluição do POS2A) apresenta reduzida toxicidade, conforme Quadro 6.

Tabela 4 - Estimativas Spearman-Kärber, base para diluição de POS1A e POS2A

| SPEARMAN-KARBER TRIM: 00.00% | | |
|------------------------------|---------------------------|------------|
| SPEARMAN-KARBER ESTIMATES | | |
| Variável | Resultados das Diluições: | |
| | POS1A | POS2A |
| CL50: | 40.612,620 | 26.182,353 |
| 95% Lower Confidence: | 33.917,118 | 21.564,342 |
| 95% Upper Confidence: | 48.629,866 | 31.789,313 |

Fonte: (MEDEIROS, 2016)

Quadro 5 - Resultado final da toxicidade da diluição do polímero POS1A para o ensaio de toxicidade aguda com microcrustáceo misidáceo, organismo-teste: *Mysidopsis Juniae*.

| RESULTADO |
|--|
| O fluido A1 apresentou CL50% 96h \approx40.612,620ppm, sendo assim, considerado sem toxicidade para o <i>M. juniae</i> |
| Zn: CL50%;96h - 0,37 mg/L (IC: 0,35-0,45 mg/L) |
| Sobrevivência no controle: 100% |

Fonte: (MEDEIROS, 2016)

Quadro 6 - Resultado final da toxicidade da diluição do polímero POS2A para o ensaio de toxicidade aguda com microcrustáceo misidáceo, organismo-teste: *Mysidopsis Juniae*.

| RESULTADO |
|---|
| O fluido A2 apresentou CL50% 96h \approx 26.182,353 ppm, sendo considerado de reduzida toxicidade para o <i>M. juniae</i> |
| Zn: CL50%;96h - 0,37 mg/L (IC: 0,35-0,45 mg/L) |
| Sobrevivência no controle: 100% |

Fonte: (MEDEIROS, 2016)

4.1.5 Conclusões Parciais

A partir dos dados obtidos na caracterização dos polímeros e avaliação da toxicidade de diluições dos polímeros em ambiente marinho, pode-se concluir que:

- Os aglomerados do polímero POS2A possuem maior tamanho e melhor distribuição que o POS1A;
- Os polímeros de soja apresentam picos de absorbância do FTIR característicos de óleos de origem vegetal;
- Os polímeros possuem estabilidade térmica elevada, além de decomposição em três estágios de ácidos graxos: polinsaturados, monoinsaturados e saturado;
- O polímero POS1A não apresenta toxicidade sobre o organismo *Mysidopsis Juniae*, enquanto que o polímero POS2A apresenta baixíssima toxicidade.

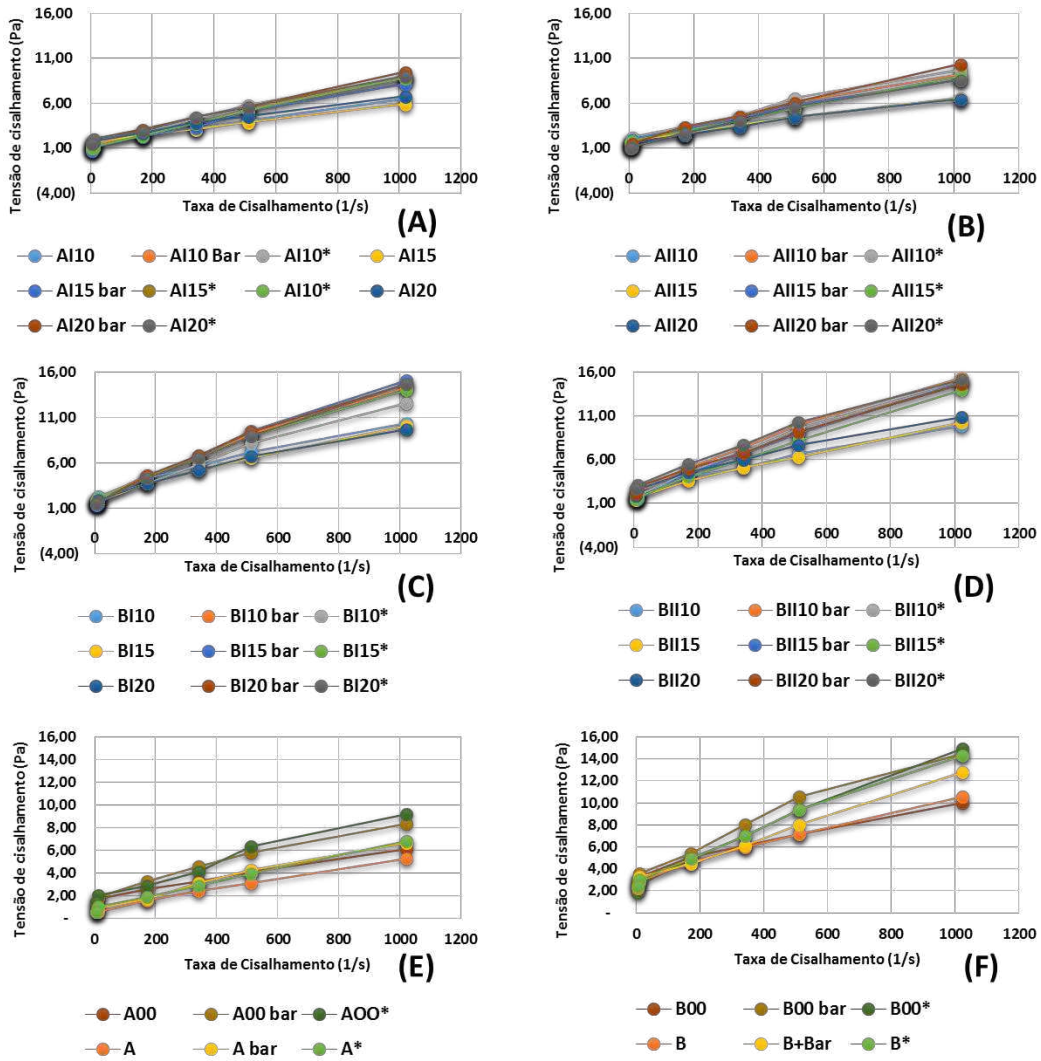
4.2 Avaliação dos Redutores de Filtrado

4.2.1 Comportamento Reológico

Na Figura 21 são apresentadas as curvas de fluxo, calculadas pelos valores médios do ângulo de deflexão para cada fluido em cada fase.

Os fluidos apresentaram curvas similares aos fluidos plásticos de Bingham, independentes da razão óleo/água 70/30 e 60/40, dos tipos de redutores ou concentrações. A representatividade do modelo sugerido é confirmada através das curvas de fluxo, que indicam o mesmo comportamento reológico para todos os fluidos, pois apresentaram valores de coeficiente de determinação muito próximo da unidade para o Modelo de Bingham, conforme Tabela 4 e 5. Percebe-se, nas curvas de fluxo que os maiores limites de escoamento (taxa de cisalhamento tendendo a zero) foram encontrados nos fluidos após o adensamento, indicando que as forças de interações aumentaram com o incremento de partículas de barita.

Figura 21 – Curvas de Fluxo: (A) fluidos com polímero POS1A na ROA 70/30; (B) fluidos com polímero POS2A na ROA 70/30; (C) fluidos com polímero POS1A na ROA 60/40; (D) fluidos com polímero POS2A na ROA 60/40; (E) fluidos sem redutores ou redutor padrão na ROA 70/30; e (F) fluidos sem redutores ou redutor padrão na ROA 60/40.



Bar = Com Barita ; * = Envelhecido.

Tabela 5 - Coeficiente de determinação com aplicação ao modelo de Bingham para os fluidos em ROA 70/30 e equação correspondente.

| Descrição | Nomenclatura | Equação | R ² |
|-------------------------------|--------------|--------------------------------|----------------|
| Sem redutor | A00 | $\tau = 0,0046\gamma + 1,5668$ | 0,9834 |
| Sem Redutor+ Barita | A00 BAR | $\tau = 0,0067\gamma + 1,9$ | 0,973 |
| S.Redutor + Bar e envelhecido | A00* | $\tau = 0,0076\gamma + 1,7061$ | 0,9805 |
| Redutor Padrão | A | $\tau = 0,0047\gamma + 0,6057$ | 0,9938 |
| Redutor Padrão + Barita | A BAR | $\tau = 0,006\gamma + 0,7776$ | 0,9853 |
| R. Padrão+ Bar e envelhecido | A* | $\tau = 0,006\gamma + 0,7902$ | 0,9945 |
| 1g POS1A | AI10 | $\tau = 0,0051\gamma + 1,3658$ | 0,9891 |
| 1g POS1A + Barita | AI10BAR | $\tau = 0,0078\gamma + 1,1592$ | 0,9917 |
| 1g POS1A + Bar e Envelhecido | AI10* | $\tau = 0,0077\gamma + 1,1001$ | 0,998 |
| 1,5 g POS1A | AI15 | $\tau = 0,0044\gamma + 1,5061$ | 0,9879 |
| 1,5g POS1A + Barita | AI15 BAR | $\tau = 0,0072\gamma + 0,9555$ | 0,9921 |
| 1,5g POS1A +Bar e Envelhecido | AI15* | $\tau = 0,0077\gamma + 1,1001$ | 0,998 |
| 2,0 g POS1A | AI20 | $\tau = 0,0051\gamma + 1,8333$ | 0,9867 |
| 2,0g POS1A + Barita | AI20 BAR | $\tau = 0,0075\gamma + 1,8042$ | 0,9988 |
| 2,0g POS1A +Bar e Envelhecido | AI20* | $\tau = 0,0072\gamma + 1,7822$ | 0,9947 |
| 1g POS2A | All10 | $\tau = 0,0047\gamma + 1,8515$ | 0,9821 |
| 1g POS2A + Barita | All10 BAR | $\tau = 0,0076\gamma + 1,7287$ | 0,9877 |
| 1g POS2A + Bar e Envelhecido | All10* | $\tau = 0,0078\gamma + 2,0371$ | 0,9861 |
| 1,5 g POS2A | All15 | $\tau = 0,0048\gamma + 1,7981$ | 0,9898 |
| 1,5g POS2A + Barita | All15 BAR | $\tau = 0,0069\gamma + 1,8824$ | 0,9875 |
| 1,5g POS2A +Bar e Envelhecido | All15* | $\tau = 0,0072\gamma + 1,7103$ | 0,9994 |
| 2,0 g POS2A | All20 | $\tau = 0,0051\gamma + 1,4666$ | 0,9764 |
| 2,0g POS2A + Barita | All20 BAR | $\tau = 0,0088\gamma + 1,5097$ | 0,9943 |
| 2,0g POS2A +Bar e Envelhecido | All20* | $\tau = 0,0075\gamma + 1,2962$ | 0,9878 |

Tabela 6 - Coeficiente de determinação com aplicação ao modelo de Bingham para os fluidos em ROA 60/40.

| Descrição | Nomenclatura | Equação | R ² |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|----------------|
| Sem redutor | B00 | $\tau = 0,0069\gamma + 3,3644$ | 0,9672 |
| Sem Redutor+ Barita | B00 BAR | $\tau = 0,0113\gamma + 3,6368$ | 0,9741 |
| S.Redutor + Bar e envelhecido | B00* | $\tau = 0,0126\gamma + 2,4483$ | 0,9922 |
| Redutor Padrão | B | $\tau = 0,0078\gamma + 2,862$ | 0,9787 |
| Redutor Padrão + Barita | B bar | $\tau = 0,0099\gamma + 2,7646$ | 0,995 |
| R. Padrão+ Bar e envelhecido | B* | $\tau = 0,0115\gamma + 2,8758$ | 0,9917 |
| 1g POS1A | BI10 | $\tau = 0,0082\gamma + 2,4186$ | 0,9758 |
| 1g POS1A + Barita | BI10 BAR | $\tau = 0,0123\gamma + 2,1583$ | 0,9902 |
| 1g POS1A + Bar e Envelhecido | BI10* | $\tau = 0,0108\gamma + 1,9246$ | 0,9899 |
| 1,5 g POS1A | BI15 | $\tau = 0,0083\gamma + 1,9234$ | 0,9846 |
| 1,5g POS1A + Barita | BI15 BAR | $\tau = 0,0136\gamma + 1,7211$ | 0,9895 |
| 1,5g POS1A +Bar e Envelhecido | BI15* | $\tau = 0,0120\gamma + 2,1227$ | 0,9912 |
| 2,0 g POS1A | BI20 | $\tau = 0,0079\gamma + 2,0428$ | 0,9767 |
| 2,0g POS1A + Barita | BI20 BAR | $\tau = 0,0129\gamma + 2,0038$ | 0,9866 |
| 2,0g POS1A +Bar e Envelhecido | BI20* | $\tau = 0,0129\gamma + 1,8175$ | 0,9949 |
| 1g POS2A | BII10 | $\tau = 0,0078\gamma + 2,211$ | 0,9786 |
| 1g POS2A + Barita | BII10 BAR | $\tau = 0,0132\gamma + 2,4557$ | 0,9851 |
| 1g POS2A + Bar e Envelhecido | BII10* | $\tau = 0,0130\gamma + 2,0628$ | 0,9868 |
| 1,5 g POS2A | BII15 | $\tau = 0,0085\gamma + 1,7865$ | 0,9883 |
| 1,5g POS2A + Barita | BII15 BAR | $\tau = 0,0131\gamma + 1,7952$ | 0,9934 |
| 1,5g POS2A +Bar e Envelhecido | BII15* | $\tau = 0,0121\gamma + 1,7289$ | 0,9975 |
| 2,0 g POS2A | BII20 | $\tau = 0,0086\gamma + 2,6392$ | 0,9689 |
| 2,0g POS2A + Barita | BII20 BAR | $\tau = 0,0120\gamma + 2,6181$ | 0,9929 |
| 2,0g POS2A +Bar e Envelhecido | BII20* | $\tau = 0,0122\gamma + 3,1767$ | 0,988 |

4.2.2 Viscosidade Aparente

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados obtidos das viscosidades aparentes para os fluidos sintéticos na razão óleo/água 70/30.

Tabela 7 – Resultados de viscosidade aparente (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos ROA 70/30 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento.

| Fluido | Inicial | | | Adensado | | | Adensado e Envelhecido | | |
|--------------|------------------|----------|--------|------------------|----------|--------|------------------------|----------|--------|
| | VA Média (cP) | σ | CVP | VA Média (cP) | Σ | CVP | VA Média (cP) | Σ | CVP |
| A00 | 6,00 | 0,82 | 13,61% | 6,50 | 0,00 | 0,00% | 9,00 | 1,47 | 16,36% |
| A | 5,17 | 0,24 | 4,56% | 8,17 | 1,18 | 14,43% | 6,67 | 0,62 | 9,35% |
| AI10 | 6,33 | 0,62 | 9,85% | 8,75 | 0,25 | 2,86% | 8,67 | 0,62 | 7,20% |
| AI15 | 5,83 | 0,24 | 4,04% | 8,00 | 0,00 | 0,00% | 8,67 | 1,03 | 11,85% |
| AI20 | 6,67 | 0,47 | 7,07% | 9,33 | 0,24 | 2,53% | 8,83 | 0,94 | 10,67% |
| AII10 | 6,33 | 0,24 | 3,72% | 9,00 | 0,00 | 0,00% | 9,50 | 0,71 | 7,44% |
| AII15 | 6,50 | 0,00 | 0,00% | 8,50 | 1,00 | 11,76% | 8,83 | 0,85 | 9,62% |
| AII20 | 6,33 | 0,62 | 9,85% | 10,17 | 1,65 | 16,23% | 8,50 | 1,22 | 14,41% |

Do mesmo modo, os resultados da viscosidade aparente para os fluidos com razão óleo/água 60/40 são apresentados na Tabela 7. Os valores da VA foram calculados utilizando a equação 3, obtendo-se a média dos valores para os fluidos produzidos. Os resultados são válidos, Tabelas 6 e 7, pois o coeficiente de variação de Pearson para a viscosidade aparente foi inferior a 50% em todas as amostras. Os CVP's são calculados em função da média e variância.

Tabela 8 – Resultados de viscosidade aparente (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos ROA 60/40 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento.

| Fluido | Inicial | | | Adensado | | | Adensado e Envelhecido | | |
|--------------|------------------|----------|--------|------------------|----------|-------|------------------------|----------|--------|
| | VA Média (cP) | σ | CVP | VA Média (cP) | Σ | CVP | VA Média (cP) | Σ | CVP |
| B00 | 9,83 | 1,03 | 10,45% | 14,17 | 0,62 | 4,40% | 14,67 | 0,85 | 5,79% |
| B | 10,33 | 0,47 | 4,56% | 12,50 | 0,00 | 0,00% | 14,00 | 0,82 | 5,83% |
| BI10 | 10,17 | 0,85 | 8,36% | 14,00 | 0,50 | 3,57% | 12,33 | 0,47 | 3,82% |
| BI15 | 9,83 | 0,24 | 2,40% | 14,75 | 0,25 | 1,69% | 13,67 | 1,03 | 7,52% |
| BI20 | 9,50 | 0,71 | 7,44% | 14,33 | 1,25 | 8,70% | 14,33 | 0,47 | 3,29% |
| BII10 | 9,67 | 0,24 | 2,44% | 15,00 | 1,00 | 6,67% | 14,50 | 0,82 | 5,63% |
| BII15 | 10,0 | 0,41 | 4,08% | 14,50 | 0,00 | 0,00% | 13,67 | 1,55 | 11,31% |
| BII20 | 10,67 | 1,03 | 9,63% | 14,33 | 1,31 | 9,16% | 14,83 | 0,24 | 1,59% |

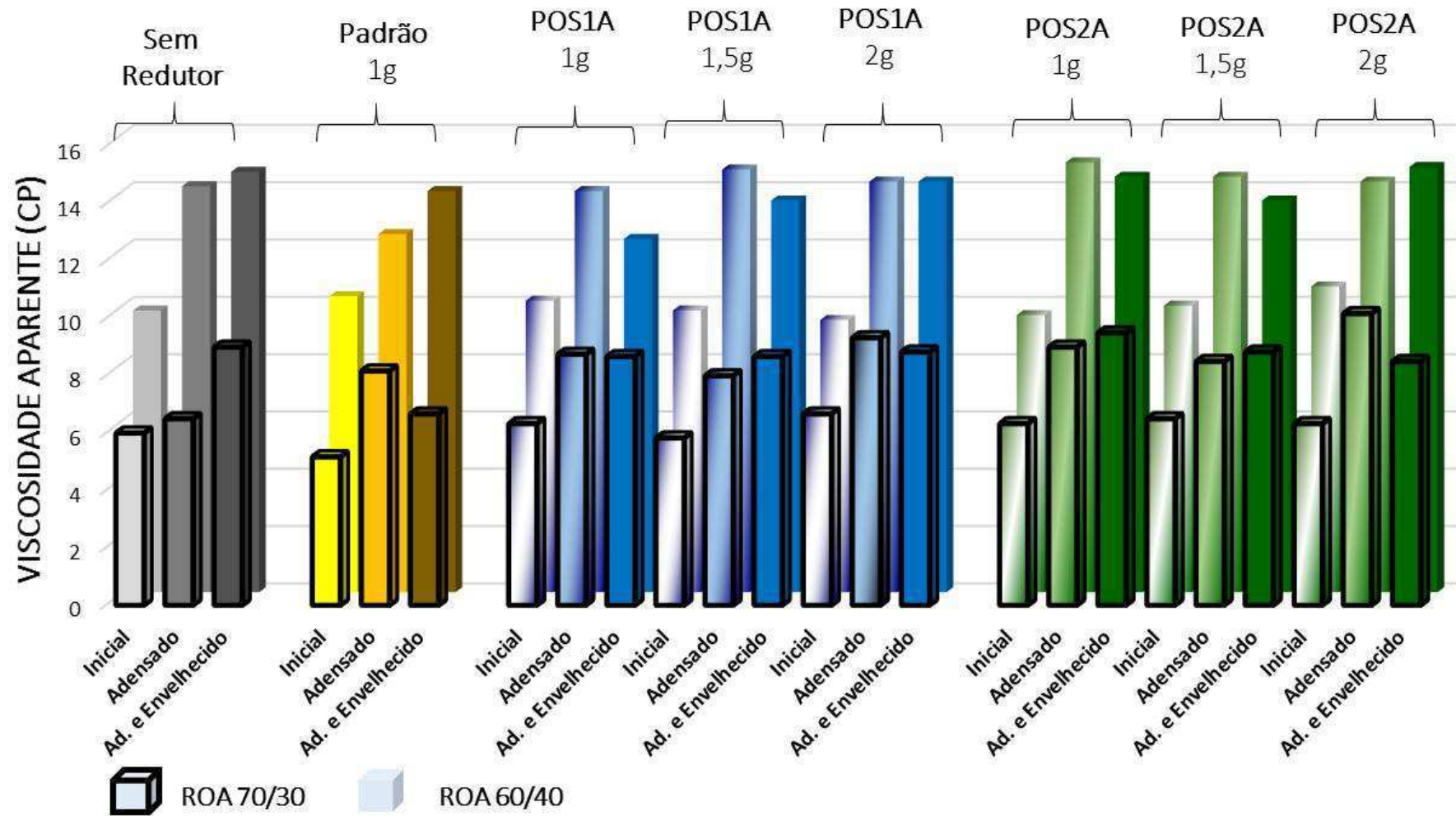
Na Figura 22 são apresentados os resultados da viscosidade aparente dos fluidos sintéticos na ROA 70/30 e 60/40 plotados em gráfico de barras. Inicialmente, pode-se observar que não ocorreu influência dos polímeros (nas concentrações estudadas) sobre a VA dos fluidos. Os fluidos com ROA 70/30 não apresentaram variações significativas sobre os valores da viscosidade aparente (VA), pois obtiveram resultados similares aos fluidos sem redutores de filtrado (A00). Após adensamento, os fluidos na ROA 70/30 apresentaram aumento nos valores de VA, sendo os principais os fluidos com redutor de filtrado padrão (A) ou com polímeros. Esta variação, provavelmente, é provocada pela interação entre a maior concentração de sólidos (barita) no sistema e os redutores de filtrado (MACHADO, 2002). Após envelhecimento dinâmico, percebe-se que os fluidos com redutor padrão (A) obtiveram uma tendência de decréscimo de 18% nos valores de VA, os demais fluidos não apresentaram variações consideráveis.

Ainda na Figura 22, pode-se atribuir que não ocorreram alterações nas viscosidades aparentes (VA) dos fluidos na ROA 60/40 com qualquer concentração de redutores de filtrados. O adensamento provocou um aumento significativo da VA de todos fluidos, em média de 42,3%. Os valores de VA não apresentaram alterações

significativas após o envelhecimento. Os resultados estão de acordo com a literatura para fluidos sintéticos N-parafina.

Os maiores valores de viscosidade aparente foram observados nos fluidos com maiores concentrações de água no sistema, razão óleo/água 60/40. O aumento da concentração de água, bem emulsionada, provoca uma maior influência das gotículas sobre a viscosidade dos fluidos sintéticos em emulsões inversas (ALMEIDA, 2014). Provavelmente, o incremento de viscosidade foi provocado pelo comportamento das gotículas de água emulsionadas, agindo como sólidos no sistema de emulsão, influenciando no incremento da viscosidade, assim como, evidenciado por Silva (2014). Pode-se deduzir, visualizando-se nos tópicos posteriores, que a concentração de salmoura está bem emulsionada, pois não ocorreu separação de fases e nem foi observado a presença de água no filtrado, entretanto, estabilidade elétrica da emulsão sofreu decréscimo.

Figura 22 - Gráfico em barras da viscosidade aparente para todos os fluidos antes, adensados e após adensados e envelhecidos.



4.2.3 Viscosidade Plástica

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados obtidos das viscosidades plásticas (VP) para os fluidos sintéticos na razão óleo/água 70/30. Do mesmo modo, os resultados da viscosidade plástica para os fluidos com razão óleo/água 60/40 são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Viscosidade plástica (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos ROA 70/30 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento.

| Fluido | Inicial | | | Adensado | | | Adensado e Envelhecido | | |
|--------------|------------------|----------|--------|------------------|----------|--------|------------------------|----------|--------|
| | VP Média (cP) | Σ | CVP | VP Média (cP) | Σ | CVP | VP Média (cP) | Σ | CVP |
| A00 | 4,00 | 0,00 | 0,00% | 4,67 | 0,47 | 10,10% | 5,67 | 0,47 | 8,32% |
| A | 4,33 | 0,47 | 10,88% | 5,00 | 0,82 | 16,33% | 5,67 | 0,94 | 16,64% |
| AI10 | 4,67 | 0,47 | 10,10% | 7,00 | 0,00 | 0,00% | 6,00 | 2,45 | 40,82% |
| AI15 | 4,00 | 0,82 | 20,41% | 6,00 | 1,00 | 16,67% | 7,00 | 1,63 | 23,33% |
| AI20 | 4,33 | 0,94 | 21,76% | 7,67 | 0,47 | 6,15% | 6,67 | 1,25 | 18,71% |
| AII10 | 4,00 | 0,00 | 0,00% | 6,00 | 0,00 | 0,00% | 6,00 | 0,82 | 13,61% |
| AII15 | 4,33 | 0,47 | 10,88% | 5,50 | 1,50 | 27,27% | 7,00 | 0,82 | 11,66% |
| AII20 | 4,00 | 0,00 | 0,00% | 8,33 | 3,09 | 37,09% | 6,00 | 0,00 | 0,00% |

Tabela 10 – Viscosidade plástica (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos de ROA 60/40 nas fases: inicial, após adensados e após envelhecimento.

| Fluido | Inicial | | | Adensado | | | Adensado e Envelhecido | | |
|--------------|------------------|----------|--------|------------------|----------|--------|------------------------|----------|--------|
| | VP Média (cP) | σ | CVP | VP Média (cP) | Σ | CVP | VP Média (cP) | Σ | CVP |
| B00 | 5,67 | 0,94 | 16,64% | 7,67 | 1,25 | 16,27% | 11,00 | 1,41 | 12,86% |
| B | 6,67 | 0,94 | 14,14% | 9,33 | 0,47 | 5,05% | 9,67 | 1,25 | 12,90% |
| BI10 | 6,33 | 0,47 | 7,44% | 10,00 | 1,00 | 10,00% | 8,67 | 0,47 | 5,44% |
| BI15 | 7,00 | 0,00 | 0,00% | 11,00 | 1,00 | 9,09% | 10,00 | 0,82 | 8,16% |
| BI20 | 6,00 | 0,82 | 13,61% | 10,33 | 0,47 | 4,56% | 11,33 | 0,47 | 4,16% |
| BII10 | 6,33 | 0,47 | 7,44% | 10,50 | 0,50 | 4,76% | 10,33 | 0,47 | 4,56% |
| BII15 | 7,67 | 0,47 | 6,15% | 11,50 | 0,50 | 4,35% | 11,33 | 0,94 | 8,32% |
| BII20 | 6,33 | 0,47 | 7,44% | 10,67 | 0,47 | 4,42% | 9,67 | 0,47 | 4,88% |

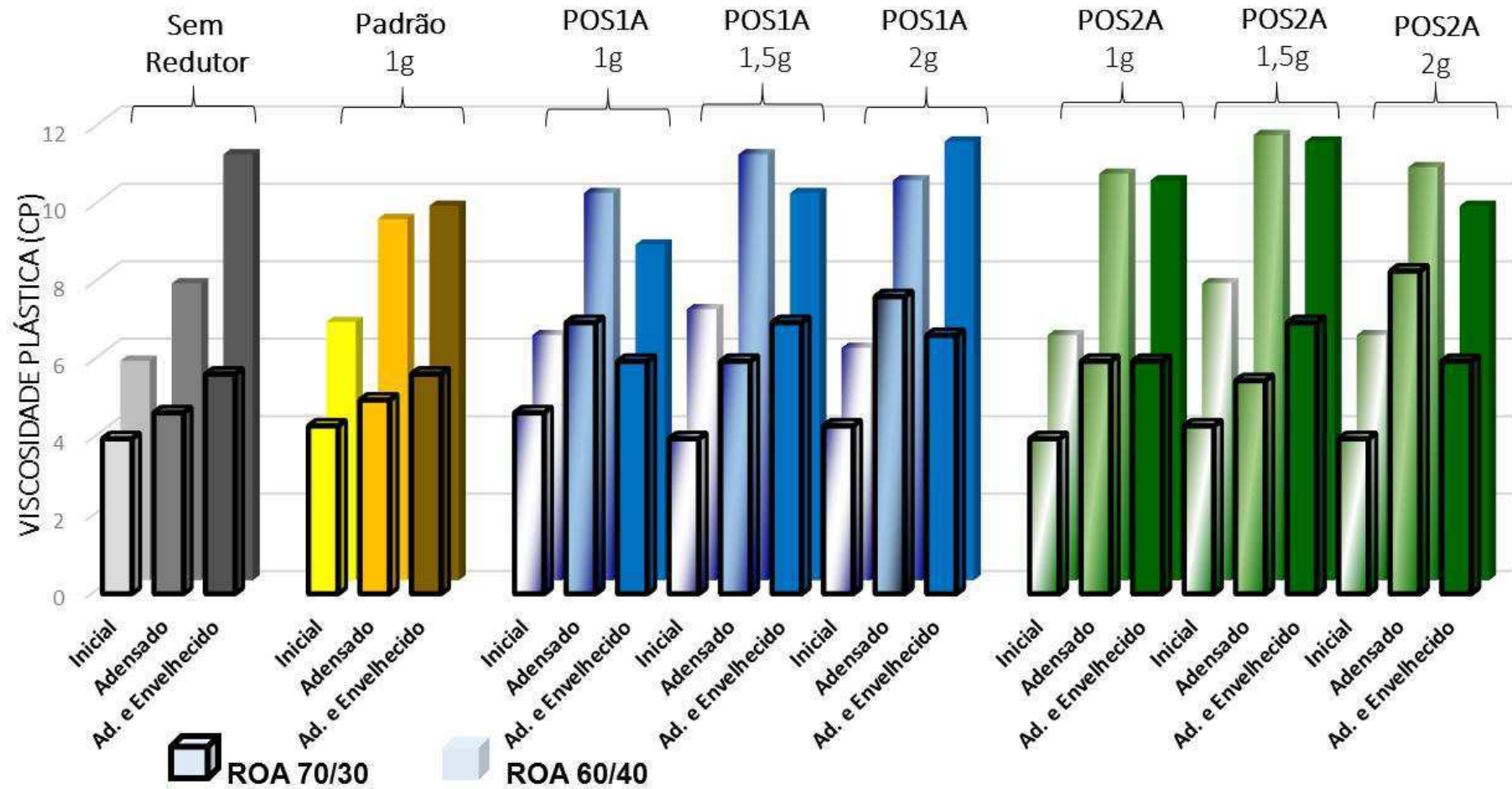
Os valores da VP foram calculados utilizando a equação 4, obtendo-se a média dos valores para os fluidos produzidos de cada classe de fluidos. As medidas da viscosidade plástica (VP) para ROA 70/30 e 60/40 apresentaram coeficiente de variação padrão satisfatório. Os resultados são válidos, pois o coeficiente de variação de Pearson para a viscosidade plástica foi inferior a 50% em todas as amostras.

Na Figura 23 são apresentados os resultados da viscosidade plástica dos fluidos sintéticos na ROA 70/30 e 60/40 em gráfico de barras. Nas análises após formulação dos fluidos, observou-se que os valores da viscosidade plástica (VP) nos fluidos não foram influenciados pelas concentrações de aditivos redutores de filtrado (A) ou polímeros (AI10, AI15, AI20, AII10, AII15 e AII20), pois os fluidos sem redutores de filtrado (A00) obtiveram resultados similares.

Após o adensamento, todos os fluidos em ROA 70/30 aumentaram seus valores de VP, sendo os valores maiores para os fluidos com maiores concentrações de polímeros (AI10, AI15, AI20, AII10, AII15 e AII20). A maior influência no aumento foi observada nos fluidos na ROA 60/40 (BI10, BI15, BI20, BII10, BII15 e BII20) que apresentaram crescimento médio da VP de 55%. Este fato, provavelmente ocorreu devido o somatório da influência da concentração de sólidos da barita com o aumento da concentração de polímeros dispersos. Segundo Machado (2002) o aumento da viscosidade plástica é gerado do atrito entre as partículas sólidas dispersas e as moléculas do líquido dispersante, podendo ser influenciado pelas concentrações de sólidos, tamanho e forma dos sólidos presentes no fluido, bem como da viscosidade da fase fluida.

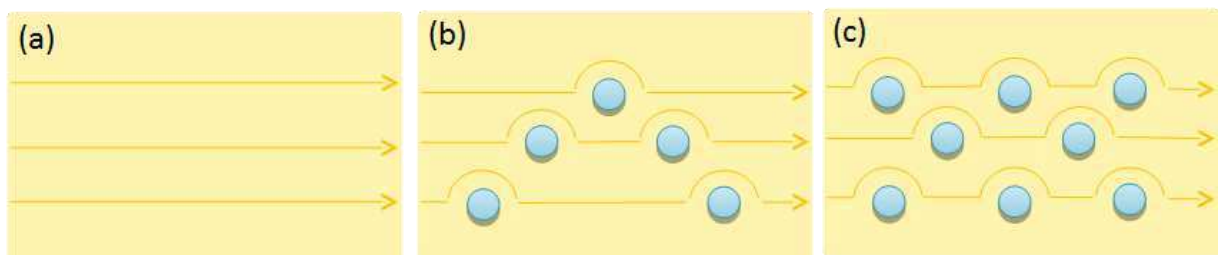
Após o envelhecimento, apenas o fluido na ROA 60/40 sem aditivos redutores apresentaram aumento de 44% no VP. Os demais fluidos obtiveram variação muito pequena, sendo assim, pode-se considerar que os valores de VP para os demais fluidos não apresentaram variações após envelhecimento.

Figura 23 - Gráfico em barras da viscosidade plástica para todos os fluidos antes, adensados e após adensados e envelhecidos.



Os fluidos com maior concentração de salmoura, ROA 60/40, apresentaram maiores valores de viscosidade plástica. Sugere-se que este efeito ocorreu pelo aumento da concentração das gotículas de salmoura dispersa, dificultando o fluxo (TADROS, 2013). Leal (2015), analisou fluidos sintéticos n-parafina utilizando uma borra de óleo de soja como emulsificantes. No estudo, foi possível observar que ocorreu uma relação entre o aumento da propriedade da viscosidade plástica em resposta ao aumento de concentração de salmoura, visto que foram testados vários fluidos em diversas razões óleo água. A influência das gotículas emulsionadas pode ser visualizada no esquema simplificado na Figura 24.

Figura 24 – Esquema simplificado do efeito das gotículas de água dispersas em uma fase oleosa sobre o fluxo, sendo (a) menor viscosidade pela ausência de gotículas de água, (b) aumento da viscosidade pela presença de poucas gotículas de água e (c) maior incremento de viscosidade devido a maior quantidade de água dispersa.



Fonte: (LEAL, 2015).

4.2.4 Limite de Escoamento

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados obtidos dos limites de escoamento (LE) para os fluidos sintéticos na razão óleo/água 70/30. Do mesmo modo, os resultados do limite de escoamento para os fluidos com razão óleo/água 60/40 são apresentados na Tabela 11.

Os valores do LE foram calculados utilizando a equação 5, obtendo-se a média dos valores para os fluidos produzidos de cada classe de fluidos. Os resultados do limite de escoamento apresentaram coeficiente de variação padrão superior a 50% para as estimativas dos fluidos com: concentração 2,0g de POS2A (AII20), na análise após adensamento; e com concentração de 1,5 g de POS1A (AI15), na análise após o envelhecimento. Os demais fluidos e etapas de análises apresentaram valores de CVP inferiores a 50%, sendo resultados válidos estatisticamente.

Tabela 11 - Resultados do limite de escoamento (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos ROA 70/30 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento.

| Fluido | Inicial | | | Adensado | | | Adensado e Envelhecido | | |
|--------------|------------------|----------|--------|------------------|----------|--------|------------------------|----------|--------|
| | LE Média (cP) | σ | CVP | LE Média (cP) | Σ | CVP | LE Média (cP) | Σ | CVP |
| A00 | 4,00 | 1,63 | 40,82% | 3,67 | 0,94 | 25,71% | 6,67 | 2,05 | 30,82% |
| A | 1,67 | 0,47 | 28,28% | 6,33 | 2,87 | 45,28% | 2,00 | 0,82 | 40,82% |
| AI10 | 4,5 | 0,50 | 11,11% | 3,50 | 0,50 | 14,29% | 7,50 | 2,50 | 33,33% |
| AI15 | 3,67 | 1,25 | 34,02% | 4,00 | 2,00 | 50,00% | 3,33 | 2,62 | 78,74% |
| AI20 | 4,67 | 0,94 | 20,20% | 3,33 | 1,25 | 37,42% | 4,33 | 0,94 | 21,76% |
| AII10 | 4,67 | 0,47 | 10,10% | 6,00 | 0,00 | 0,00% | 7,00 | 2,94 | 42,06% |
| AII15 | 4,33 | 0,94 | 21,76% | 6,00 | 1,00 | 16,67% | 3,67 | 1,25 | 34,02% |
| AII20 | 4,67 | 1,25 | 26,73% | 3,67 | 3,09 | 84,31% | 5,00 | 2,45 | 48,99% |

Tabela 12 - Resultados do limite de escoamento (média, desvio padrão e coeficiente de variação de Pearson) para os fluidos ROA 60/40 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento.

| Fluido | Inicial | | | Adensado | | | Adensado e Envelhecido | | |
|--------------|---------------------------------|----------|--------|---------------------------------|----------|--------|---------------------------------|----------|--------|
| | LE Média (N/m ²) | σ | CVP | LE Média (N/m ²) | Σ | CVP | LE Média (N/m ²) | Σ | CVP |
| B00 | 8,33 | 1,25 | 14,97% | 13,00 | 3,74 | 28,78% | 7,33 | 2,05 | 28,02% |
| B | 7,33 | 0,94 | 12,86% | 6,33 | 0,94 | 14,89% | 8,67 | 0,94 | 10,88% |
| BI10 | 7,67 | 1,70 | 22,17% | 8,00 | 1,00 | 12,50% | 7,33 | 1,89 | 25,71% |
| BI15 | 5,67 | 0,47 | 8,32% | 7,50 | 2,50 | 33,33% | 7,33 | 0,47 | 6,43% |
| BI20 | 7,00 | 0,82 | 11,66% | 8,00 | 2,83 | 35,36% | 6,00 | 1,63 | 27,22% |
| BII10 | 6,67 | 1,25 | 18,71% | 9,00 | 1,00 | 11,11% | 8,33 | 1,89 | 22,63% |
| BII15 | 4,67 | 0,47 | 10,10% | 6,00 | 1,00 | 16,67% | 4,67 | 1,25 | 26,73% |
| BII20 | 8,67 | 2,36 | 27,20% | 7,33 | 1,70 | 23,18% | 10,33 | 1,25 | 12,07% |

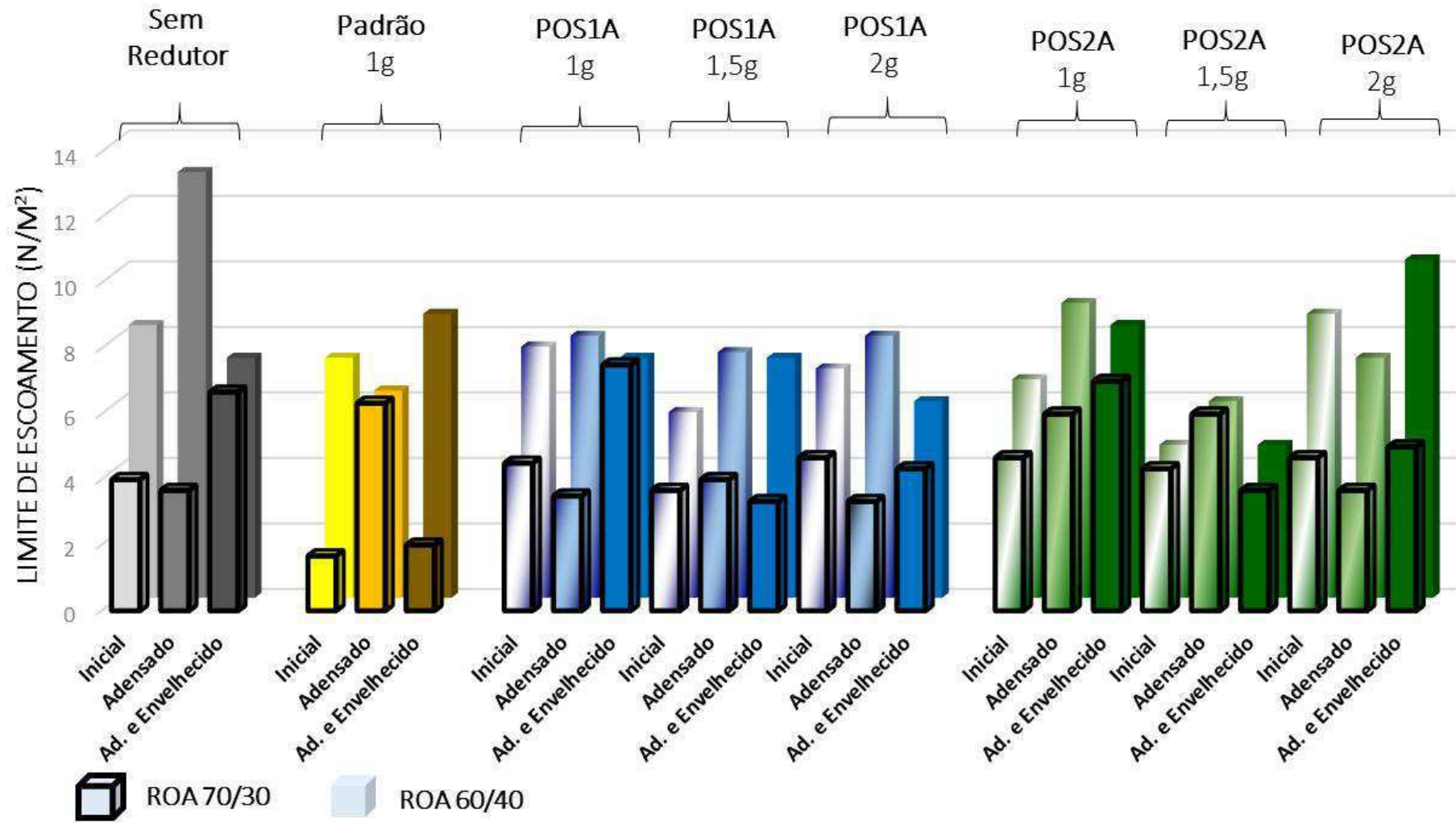
Na Figura 25 são apresentados os resultados do limite de escoamento dos fluidos sintéticos na ROA 70/30 e 60/40 em gráfico de barras. Considerando apenas os fluidos na relação ROA 70/30, observa-se que os fluidos com polímeros (AI10,

AI15, AI20, AII10, AII15 e AII20) e sem redutor de filtrado não apresentaram variações significativas quanto ao limite de escoamento. Os fluidos com polímeros não apresentaram variações significativas no limite de escoamento (LE), tanto nas análises após o adensamento quanto após o envelhecimento. Os fluidos com os redutores de filtrado padrão (A) apresentaram variação significativas em todas as etapas: após a formulação, os valores LE foram mais baixos; após adensamento os valores de LE foram maiores; e após o envelhecimento voltou a reduzir os valores de LE. Os limites de escoamento para os fluidos com redutor padrão (A) não demonstraram estabilidade.

Observa-se, na razão óleo/água ROA 60/40, que todos os fluidos com redutores (B) e os com polímeros (BI10, BI15, BI20, BII10, BII15 e BII20) obtiveram pequeno decréscimo nos valores de LE, comparando com os fluidos sem aditivos redutores (B00). Após o adensamento os fluidos com polímeros (BI10, BI15, BI20, BII10, BII15 e BII20) apresentaram um crescimento de 16% no limite de escoamento, os fluidos com redutor padrão (B) diminuíram em 13% do LE, os fluidos sem aditivos redutores (B00) apresentaram aumento de 56% do LE. O limite de escoamento em fluidos binghamianos indica o grau do potencial iônico, sendo assim, se o limite de escoamento aumenta o potencial iônico também aumenta (MACHADO, 2002). Após o envelhecimento, os fluidos com polímeros (BI10, BI15, BI20, BII10, BII15 e BII20) sofreram leve decréscimo no LE, demonstrando estabilidade; os fluidos com redutor padrão (B) apresentaram crescimento de 40% no LE com relação a fase dos fluidos adensados; e os fluidos sem aditivos (B00) sofreram a maior diferença de estabilidade, apresentaram redução de 43% no LE.

Os fluidos apresentaram maior limite de escoamento para uma maior concentração da salmoura (ROA 60/40), este efeito deve-se a maior condutividade elétrica do meio pelo maior volume de salmoura. O limite de escoamento é causado pelas forças de interação entre as partículas dispersas. O potencial iônico do meio altera as forças eletrostáticas de interação entre as partículas, o aumento desta força aumenta o limite de escoamento (MACHADO, 2002).

Figura 25 - Gráfico em barras do limite de escoamento para todos os fluidos antes, adensados e após adensados e envelhecidos.



4.2.5 Força Gel

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados obtido para força gel (FG) para os fluidos sintéticos na razão óleo/água 70/30. Do mesmo modo, os resultados para FG dos fluidos com razão óleo/água 60/40 são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados da força gel para os fluidos ROA 70/30 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento.

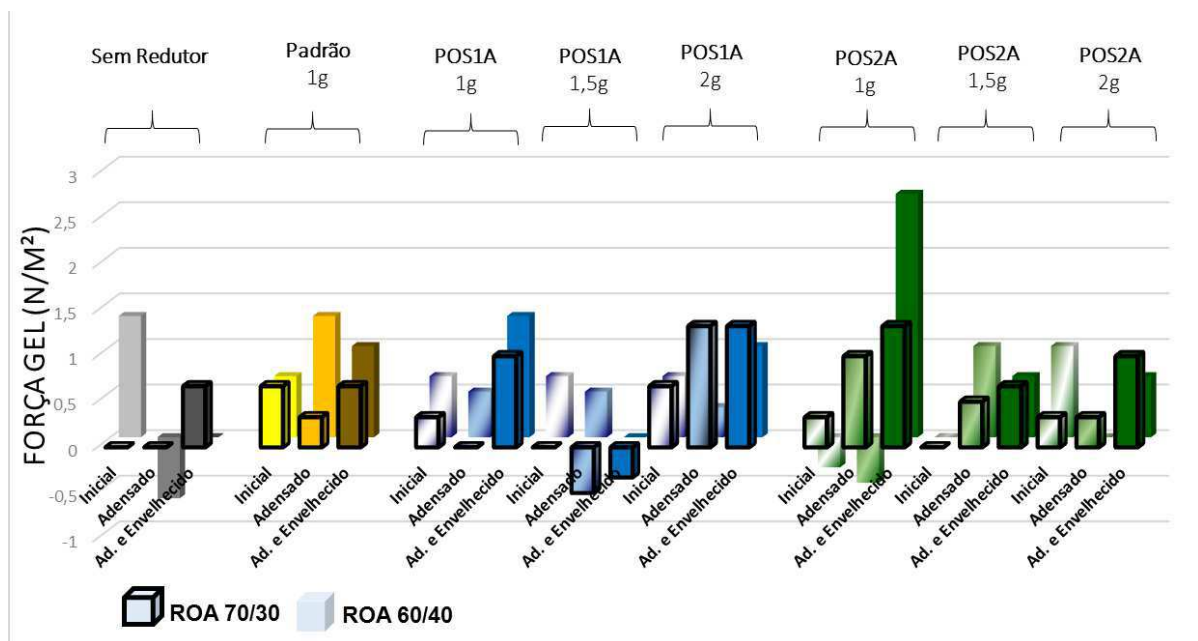
| Fluido | Força Gel média (N/m ²) | | |
|--------------|-------------------------------------|--------------|------------------------|
| | Inicial | Adensado | Adensado e Envelhecido |
| A00 | 0,00 | 0,00 | 0,67 |
| A | 0,67 | 0,33 | 0,67 |
| AI10 | 0,33 | 0,00 | 1,00 |
| AI15 | 0,00 | -0,50 | -0,33 |
| AI20 | 0,67 | 1,33 | 1,33 |
| AII10 | 0,33 | 1,00 | 1,33 |
| AII15 | 0,00 | 0,50 | 0,67 |
| AII20 | 0,33 | 0,33 | 1,00 |

Tabela 14 - Resultados da força gel para os fluidos ROA 60/40 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento.

| Fluido | Força Gel média (N/m ²) | | |
|--------------|-------------------------------------|--------------|------------------------|
| | Inicial | Adensada | Adensado e Envelhecido |
| B00 | 1,33 | -0,67 | 0,00 |
| B | 0,67 | 1,33 | 1,00 |
| BI10 | 0,67 | 0,50 | 1,33 |
| BI15 | 0,67 | 0,50 | 0,00 |
| BI20 | 0,67 | 0,33 | 1,00 |
| BII10 | -0,33 | -0,50 | 2,67 |
| BII15 | 0,00 | 1,00 | 0,67 |
| BII20 | 1,00 | 0,00 | 0,67 |

Os fluidos estudados apresentaram FG entre 0 e 2,5 N/m², independente das formulações dos fluidos, conforme melhor visualizado na Figura 26. A força gel indica o grau de gelificação devido à interação elétrica entre partículas dispersas, entretanto, esta condição pode ser alcançada com o tratamento do fluido (THOMAS, 2001).

Figura 26 - Gráfico em barras para força gel para os fluidos ROA 60/40 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento.



O tamanho dos polímeros e distribuição não apresentaram influência sobre a reologia.

Os resultados para reologia apresentaram valores baixos, porém compatíveis com os fluidos estudados por MOREIRA et al. (2007). Segundo os autores, a base parafínica é pouco sujeita a ação viscosificante, a adição de um doador de reologia ao sistema pode melhorar a reologia do sistema.

4.2.6 Estabilidade Elétrica

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados obtidos da estabilidade elétrica (EE) para os fluidos sintéticos na razão óleo/água 70/30. Pode-se considerar que a estabilidade elétrica para os fluidos sintéticos em ROA 70/30 apresentaram bons resultados. Na Tabela 15 estão apresentados os resultados obtidos da estabilidade elétrica (EE) para os fluidos sintéticos na razão óleo/água 60/40. Observa-se que apesar das variações os resultados de estabilidade elétrica foram satisfatórios.

Tabela 15 - Resultados da estabilidade elétrica para os fluidos ROA 70/30 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento.

| Fluido | Inicial | | | Adensado | | | Adensado e Envelhecido | | |
|--------------|---------------|----------|--------|---------------|----------|------|------------------------|----------|--------|
| | EE Média (V) | Σ | CVP | EE Média (V) | Σ | CVP | EE Média (V) | Σ | CVP |
| A00 | 165,33 | 15,79 | 9,55% | 261,22 | 22,38 | 8,57 | 194,67 | 6,42 | 3,30% |
| A | 191,33 | 4,32 | 2,26% | 214,67 | 15,86 | 7,39 | 271,11 | 29,20 | 10,77% |
| AI10 | 176,44 | 18,94 | 10,73% | 235,67 | 16,00 | 6,79 | 219,11 | 17,70 | 8,08% |
| AI15 | 177,89 | 17,92 | 10,08% | 256,50 | 5,83 | 2,27 | 233,78 | 38,73 | 16,57% |
| AI20 | 161,78 | 21,94 | 13,56% | 258,44 | 20,73 | 8,02 | 223,56 | 8,62 | 3,85% |
| AII10 | 184,11 | 39,06 | 21,22% | 251,00 | 0,00 | 0,00 | 208,00 | 8,50 | 4,09% |
| AII15 | 197,56 | 27,05 | 13,69% | 262,50 | 41,83 | 15,9 | 222,67 | 9,98 | 4,48% |
| AII20 | 180,11 | 15,85 | 8,80% | 247,67 | 29,33 | 11,8 | 253,33 | 27,28 | 10,77% |

Tabela 16 - Resultados da estabilidade elétrica para os fluidos ROA 60/40 nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento.

| Fluido | Inicial | | | Adensado | | | Adensado e Envelhecido | | |
|--------------|---------------|----------|-------|---------------|----------|------|------------------------|----------|------|
| | EE Média (V) | σ | CVP | EE Média (V) | Σ | CVP | EE Média (V) | Σ | CVP |
| B00 | 128,89 | 18,9 | 14,70 | 171,78 | 22,54 | 13,1 | 169,89 | 9,86 | 5,80 |
| B | 156,33 | 9,39 | 6,01 | 204,78 | 9,26 | 4,52 | 186,00 | 19,65 | 10,5 |
| BI10 | 164,56 | 9,51 | 5,78 | 204,00 | 22,67 | 11,1 | 189,11 | 14,69 | 7,77 |
| BI15 | 141,56 | 24,5 | 17,34 | 199,83 | 15,50 | 7,76 | 160,78 | 6,99 | 4,35 |
| BI20 | 157,22 | 16,8 | 10,71 | 211,11 | 16,53 | 7,83 | 172,44 | 14,03 | 8,13 |
| BII10 | 159,67 | 8,20 | 5,13 | 201,17 | 10,50 | 5,22 | 167,56 | 8,61 | 5,14 |
| BII15 | 160,22 | 3,33 | 2,08 | 197,33 | 9,67 | 4,90 | 162,11 | 13,32 | 8,22 |
| BII20 | 149,33 | 14,6 | 9,82 | 197,89 | 17,56 | 8,87 | 162,11 | 10,04 | 6,19 |

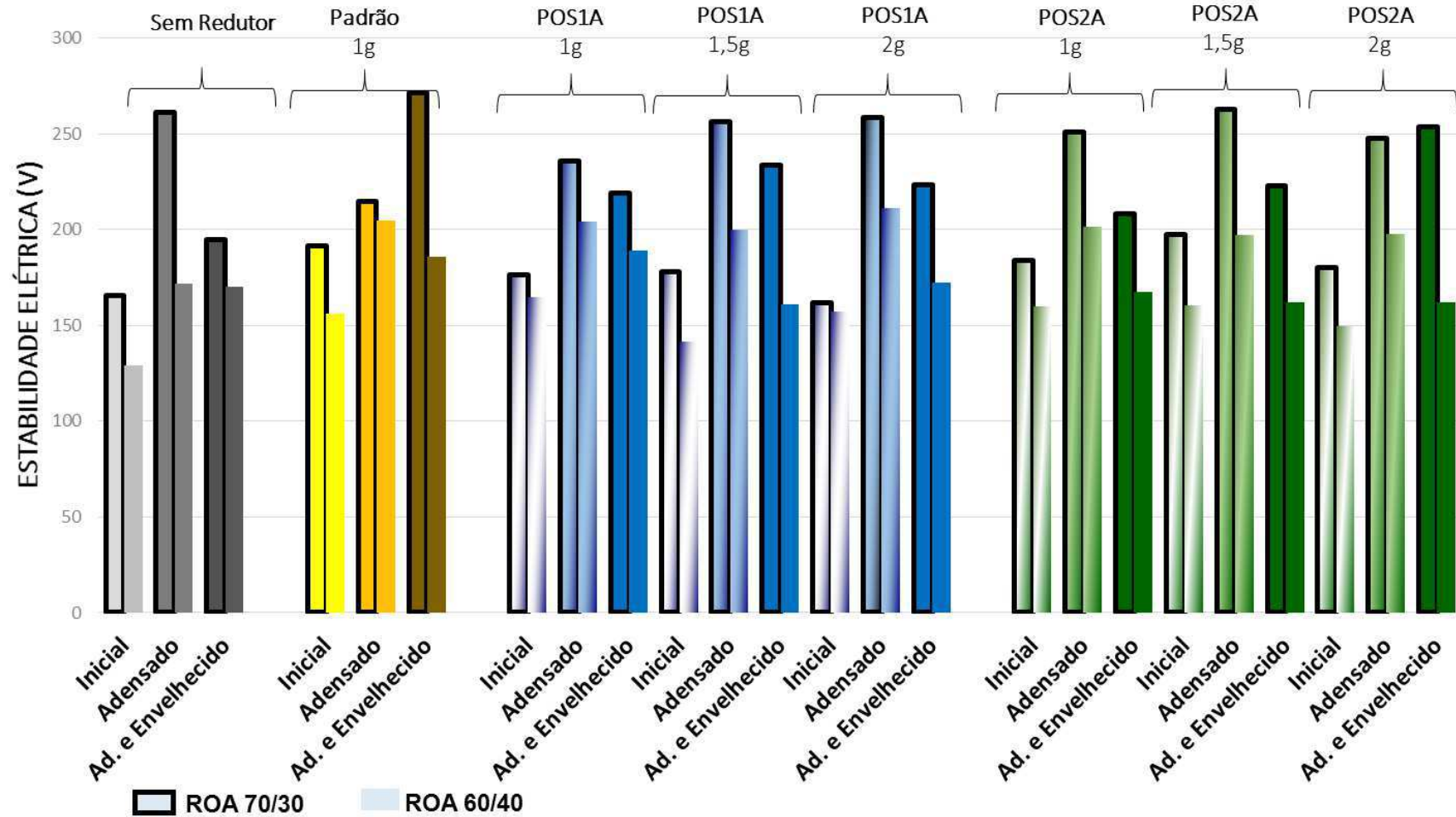
Os fluidos de ROA 60/40 apresentaram estabilidade elétrica mais baixa, quando comparada ao ROA 70/30, como pode ser visualizado na Figura 27. Esta influência é provocada pela maior concentração de salmoura no sistema, aumentando

a condutividade elétrica do sistema, reduzindo a estabilidade elétrica. Os resultados de estabilidade elétrica estão de acordo com os resultados do limite de escoamento, visto que o limite de escoamento indica o grau iônico do fluido, quanto maior este grau, menor a resistência elétrica e mais facilmente o fluido irá conduzir a eletricidade, pois menores valores de tensão elétrica serão necessários para quebra da emulsão e fluir a corrente elétrica (SILVA, 2014). Finalmente, pode-se afirmar que resultados de estabilidade elétrica demonstram que nenhum aditivo redutor de filtrado ou polímero influenciou negativamente nesta propriedade.

A adição de barita poderia causar a redução da estabilidade elétrica, como já descrito na revisão bibliográfica, pois a maioria dos minerais são hidrofílicos. Porém, pelos resultados, pode-se deduzir que o efeito do agente óleo-molhante foi eficaz. A quebra da emulsão através da corrente elétrica, foi possível apenas com o aumento do potencial elétrico, indicando que uma maior distância entre as gotículas pela presença de barita com superfície hidrofóbica no sistema.

Após o envelhecimento, o aumento da temperatura pode ter degradado algum insumo influenciando a redução da estabilidade elétrica em todos os fluidos, quando comparado a fase anterior (fluido adensado).

Figura 27 - Gráfico em barras da estabilidade elétrica para os fluidos nas fases: inicial; após adensados e após envelhecimento.



4.2.7 Volume de Filtrado HPHT

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados obtidos dos volumes de filtrado HPHT (VF) para os fluidos sintéticos na razão óleo/água 70/30. As medidas dos volumes de filtrado HPHT (VF) para ROA 70/30 apresentaram coeficiente de variação padrão satisfatórios.

Tabela 17 - Resultados para o volume de filtrado HPHT dos fluidos ROA 70/30.

| Fluido | Redutor de Filtrado | Média (mL) | Σ | CVP |
|---------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|------------|
| A00 | 0 % | 9,10 | 2,32 | 25% |
| A | 1,0 g Flexred | 4,23 | 0,29 | 7% |
| AI10 | 1,0 g POS1A | 6,40 | 0,91 | 14% |
| AI15 | 1,5 g POS1A | 5,48 | 1,46 | 27% |
| AI20 | 2,0 g POS1A | 5,40 | 1,08 | 20% |
| AII10 | 1,0 g POS2A | 6,80 | 0,75 | 11% |
| AII15 | 1,5 g POS2A | 7,76 | 2,13 | 27% |
| AII20 | 2,0 g POS2A | 5,60 | 1,45 | 26% |

Observa-se que os fluidos sem redutores de filtrado (A00) obtiveram volume médio de filtrado de 9,1 mL. Os fluidos com polímeros POS1A apresentaram volumes de filtrado de: 6,40 mL para concentração de 1,0 g, 5,48 mL para 1,5 g; e 5,40 mL para 2,0 g. Pode-se afirmar que existiu uma relação entre o aumento da concentração dos polímeros POS1A e a redução do volume de filtrado. Os fluidos com o polímero POS2A apresentaram volumes de filtrado de: 6,80 mL para concentração de 1,0 g, 7,76 mL para 5,6 g; e 1,50 mL para 2,0 g. Pode-se afirmar que o polímero POS2A exerceu papel como redutor de filtrado nos fluidos analisados.

Os fluidos com redutor de filtrado padrão obtiveram o menor volume de filtrado para ROA 70/30, volume médio de 4,2 mL para concentração de 1,0 g.

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados obtidos dos volumes de filtrado HPHT (VF) para os fluidos sintéticos na razão óleo/água 60/40. As medidas dos volumes de filtrado HPHT (VF) para ROA 60/40 apresentaram coeficiente de variação padrão satisfatórios.

Tabela 18 - Resultados do volume de filtrado HPHT para os fluidos de ROA 60/40.

| Fluido | Redutor de Filtrado | Média (mL) | Σ | CVP |
|---------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|------------|
| B00 | 0 % | 8,30 | 1,24 | 15 % |
| B | 1,0 g Flexred | 4,10 | 1,51 | 37% |
| BI10 | 1,0 g POS1A | 6,30 | 1,26 | 20% |
| BI15 | 1,5 g POS1A | 5,30 | 0,97 | 18% |
| BI20 | 2,0 g POS1A | 4,60 | 0,47 | 10% |
| BII10 | 1,0 g POS2A | 5,20 | 1,67 | 32% |
| BII15 | 1,5 g POS2A | 5,50 | 0,91 | 17% |
| BII20 | 2,0 g POS2A | 3,70 | 0,93 | 25% |

Observa-se que os fluidos sem redutores de filtrado (B00) obtiveram volume médio de filtrado de 8,3 mL. Os fluidos com polímeros POS1A apresentaram volumes de filtrado de: 6,30 mL para concentração de 1,0 g, 5,30 mL para 1,5 g; e 4,6 mL para 2,0 g e os fluidos com o polímero POS2A apresentaram volumes de filtrado de: 5,20 mL para concentração de 1,0 g, 5,50 mL para 1,5 g; e 3,70 mL para 2,0 g. Pode-se afirmar que ambos os polímeros exerceram papel como redutores de filtrado nos fluidos analisados.

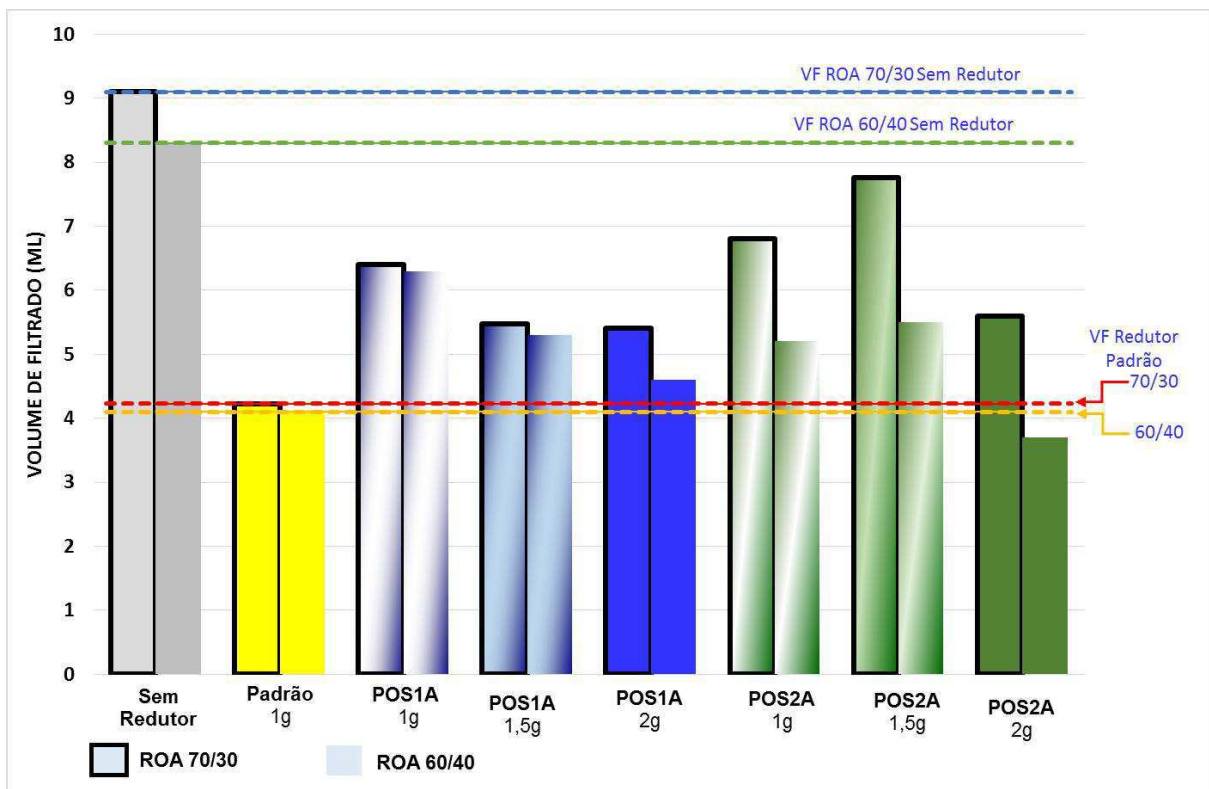
Os fluidos com redutor padrão apresentaram um volume médio de 4,1 mL, porém o coeficiente de variação foi de 37%. O menor volume de filtrado foi obtido nos fluidos com concentração de 2,0g do polímero POS2A, em média 3,70 mL. Corroborando com a microscopia ótica que mostrou que o POS2A possui maior diâmetro médio dos agregados de polímeros e melhor distribuição granulométrica, sugerindo-se o efeito positivo sobre os volumes de filtrado dos fluidos com este polímero.

Os resultados dos volumes de filtrados dos fluidos na ROA 70/30 e 60/40 são apresentados em gráfico de barras na Figura 28. Observa-se que os fluidos com concentração de 2,0 g de polímeros apresentaram volume próximo do redutor padrão nos fluidos em ROA 60/40. Menores volumes de filtrado foram obtidos para os fluidos com maior concentração de salmoura (ROA 60/40).

A água (salmoura) com gotículas bem emulsionadas atua como sólidos na formação do reboco, em certos limites de pressões, tende a diminuir o valor do volume de filtrado. No caso de ROA 60/40, além do menor volume de N-parafina disponível para filtração, o maior volume de salmoura (em gotículas bem emulsionadas) pode afetar a viscosidade do fluido, como também, aumenta o volume de gotículas auxiliando na formação do reboco (GONÇALVES, 2003).

Observa-se que os polímeros e o redutor padrão apresentaram influência na redução do volume de filtrado. Os volumes de filtrado dos fluidos produzidos com polímeros de soja testados neste estudo, foram próximos dos volumes obtidos por MOREIRA *et al.* (2007), e superaram os volumes obtidos por Dias, Souza e Lucas (2015), como também os volumes do Biopolímero I, de Nascimento *et al.* (2015) e competitivos com biopolímero II, dos mesmos autores, porém superaram a resistência térmica de tais biopolímeros e aditivos.

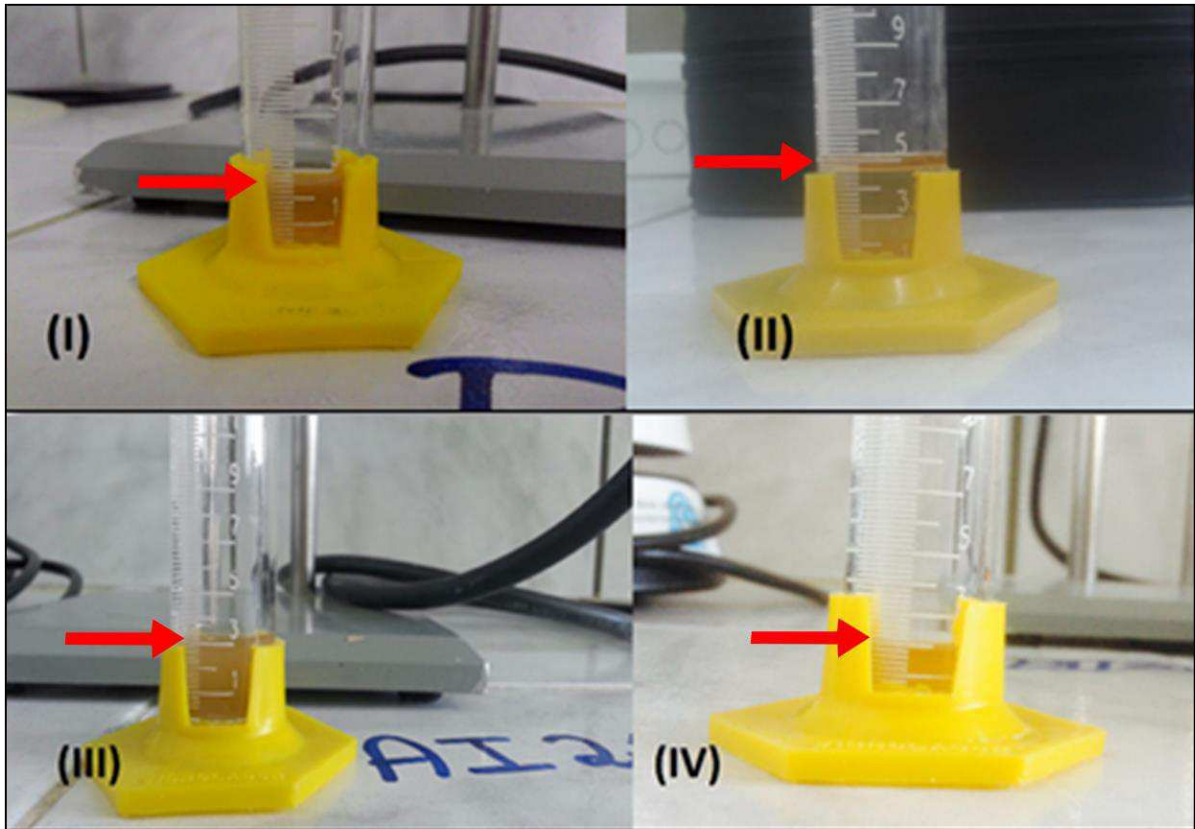
Figura 28 - Gráfico em barras do volume de filtrado estático HPHT para todos os fluidos.



A adição de redutores de filtrados ou polímeros no sistema não influenciou na estabilidade das gotículas emulsionadas, visto que não foram observadas concentrações de água nos filtrados, conforme são apresentados na Figura 29 e no Anexo A. Uma emulsão inversa estável produz um filtrado com quantidades mínimas

de até 10% de água (GONÇALVES, 2003). Deste modo, pode-se deduzir que nenhum dos aditivos do sistema influenciou negativamente a estabilidade da emulsão, corroborando com os resultados de estabilidade elétrica.

Figura 29 - Volumes de filtrados das alíquotas das amostras: (I) BI10 – ROA 60/40 com polímero POS1A e concentração de 1,0 G; (II) A00 – ROA 70/30 sem redutores; (III) AI20 – ROA 70/30 com 1,0 g de POS1A; (IV) BII20 – ROA 60/40 com 2,0 g de POS2A.

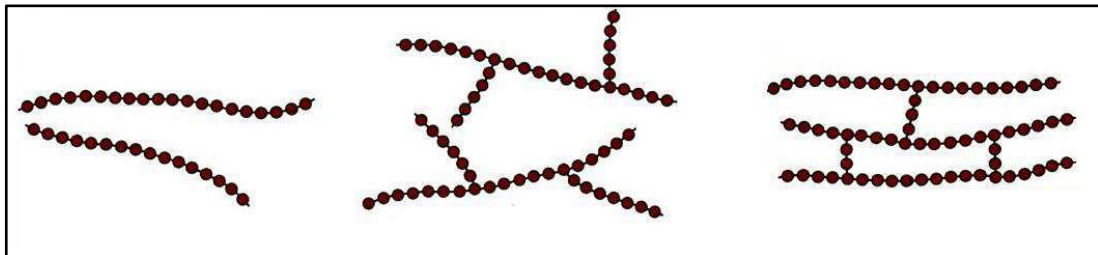


Os polímeros dispersos no fluido sintético base N-parafina não apresentaram características defloculantes ou espessantes pelos resultados da VA, VP, do LE e FG. Porém, a presença de polímeros no sistema auxiliou na redução do volume do filtrado dos fluidos analisados. Então, pode-se deduzir que os polímeros se comportaram como agentes obturantes, formando um reboco juntamente com as demais partículas sólidas dos fluidos e as gotículas emulsionadas. Alguns polímeros colaboram com a formação de rebocos de baixa permeabilidade, impedindo o escoamento da fase líquida para formação geológica (AMORIM et al., 2005).

Pelos resultados apresentados, pode-se considerar que os polímeros resistiram as condições de temperatura e pressão. Tais características foram alcançadas através do processo de formação dos polímeros de óleo de soja,

sintetizados com ligações cruzadas. Os polímeros podem ser classificados de acordo com as ligações estruturais, como linear, ramificadas ou juntas cruzadas, conforme Figura 30 (MELO, 2008). As ligações cruzadas formam uma estrutura molecular mais unida e de difícil separação, as quais tendem a conferir maior resistência térmica. Desta forma, possuem uma tendência de suportar a altas temperaturas, altas pressões e cisalhamentos de fundo de poço pelos quais são submetidos os fluidos sintéticos.

Figura 30 - Estrutura Polimérica linear (A), ramificada (B) e junta cruzada (C).



Fonte: (MELO, 2008).

Portanto, os volumes de filtrado para os fluidos com polímeros de soja obtiveram resultados promissores, sendo os sistemas com polímero POS2A com menores volumes de filtrado que os fluidos com o polímero POS1A, provavelmente deve-se a melhor distribuição do polímero POS2A e maior diâmetro dos agregados de grãos quando comparado ao POS1A.

Pode-se afirmar que os polímeros juntamente com as partículas sólidas dispersas e gotículas emulsionadas dos fluidos favorecem o tamponamento na formação do reboco.

Os polímeros à base de óleo de soja possuem alta afinidade com a N-parafina, dispersando-se no meio contínuo e favorecendo o processo de formação do reboco. Suas características físico-químicas também favorecem uma completa compatibilidade do material com todos os componentes que compõem o fluido sintético, base N-parafina.

A boa dispersão de ambos polímeros, provavelmente, deve-se a solubilidade parcial em N-parafina. Fato confirmado pela ausência de decantação dos polímeros durante as análises, principalmente depois do envelhecimento.

Os fluidos sintéticos que foram aditivados com os polímeros apresentaram boas propriedades reológicas, ótima estabilidade elétrica e reduziram o volume de filtrado resistindo as temperaturas de testes.

A resistência a temperatura corrobora com as análises termogravimétricas que sugerem elevada resistência térmica dos polímeros em forma anidra, apesar da origem vegetal.

Considerando a origem dos polímeros juntamente com a baixa ou ausência de toxicidade em ambiente marinho e comparando os resultados obtidos com a literatura, pode-se afirmar que uma nova rota de redutores de filtrado sustentáveis para fluidos sintéticos (em base N-parafina) é sinalizada, como alternativa para redução do impacto ambiental e impacto à formação geológica.

4.2.8 Conclusões Parciais

De acordo com os estudos das propriedades dos fluidos de perfuração obtidos para análise da influência dos polímeros nos fluidos sintéticos n-parafina, pode-se concluir que:

- Os fluidos apresentaram comportamentos reológicos de plástico de Bingham.
- Os valores das propriedades de viscosidade aparente e plástica dos fluidos não foram influenciados pela presença dos polímeros no sistema, porém os fluidos com maior quantidade de salmoura, ROA 60/40, apresentaram maiores valores de VA e VP.
- Os valores de limite de escoamento dos fluidos não apresentaram variações significativas para presença de polímeros no sistema, entretanto, os maiores valores de LE foram encontrados nos fluidos com maior quantidade de salmoura;
- Os fluidos estudados apresentaram FG entre 0 e 2,5 N/m², independente das formulações dos fluidos;
- Os valores de estabilidade elétrica para todos os fluidos foram satisfatórios;
- As propriedades de VA, VP, LE e EE não apresentaram variações significativas após o envelhecimento dinâmico;

- Os volumes de filtrado HPHT dos sistemas com polímeros apresentaram redução significativa com relação aos sistemas sem aditivos redutores, além de competitivos com redutores de filtrado, quando comparados aos fluidos com redutores de filtrado padrão utilizados pela indústria; e
- Os fluidos com o polímero POS2A, na maior concentração de aditivos, apresentaram os menores volumes de filtrado.

5. CONCLUSÕES FINAIS

Com objetivo de avaliar os polímeros à base de óleo de soja como redutores de filtrado em fluidos de perfuração sintéticos à base de N-parafina, conclui-se que:

- Pela espectroscopia no infravermelho, os polímeros possuem alguns picos de absorbância relativos a óleos vegetais;
- Pelo TGA/DTA os polímeros possuem estabilidade térmica elevada, além de decomposição em três estágios de ácidos graxos: polinsaturados, monoinsaturados e saturado;
- Os efeitos das diluições de polímeros sobre os *Mysidopsis Juniae* apresentam nenhuma toxicidade para o POS1A e baixíssima toxicidade para POS2A;
- Os fluidos apresentaram comportamento reológico do modelo de Bingham;
- A presença dos polímeros POS1A e POS2A nos fluidos não apresentaram influências significativas sobre as propriedades de VA, VP, LE e FG;
- Os fluidos com polímeros POS1A e POS2A apresentaram menores volumes de filtrado HPHT do que os fluidos sem redutores de filtrado, nas razões óleo/água de 60/40 e 70/30;
- O aumento da concentração dos polímeros POS1A e POS2A nos fluidos reduziu os volumes de filtrado obtidos, aproximando-se do volume do fluido com redutor padrão;
- O efeito do polímero POS2A na concentração de 2g, nos fluidos na ROA 60/40, superaram os fluidos com redutor padrão utilizado pela indústria, obtendo-se os menores volumes de filtrado.

Em resumo, os polímeros de soja apresentaram características como redutores de filtrado nas emulsões de fluidos sintéticos N-parafina nas razões óleo/água 70/30 e 60/40, sob as condições testadas. Estes polímeros provavelmente agiram como agentes de tamponamento no reboco. A aplicação destes biopolímeros possivelmente reduzirá o impacto à formação provocado pelos fluidos de perfuração, além de uma alternativa para redução da toxicidade dos fluidos.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

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

- Avaliar a compatibilidade destes biopolímeros como redutores de filtrado em outras bases de fluidos sintéticos;
- Realizar análises termogravimétricas dos polímeros com atmosfera de oxigênio para validar as temperaturas de decomposição.
- Analisar a influência destes polímeros sobre a propriedade de filtração de fluidos sintéticos com variação da concentração de argila organofílica;
- Analisar variáveis econômicas da produção de polímeros de soja;
- Avaliar o efeito de maiores concentrações dos polímeros;
- Avaliar a biodegradabilidade dos fluidos gerados em ambiente marinho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-RIYAMY, K.; SHARMA, M. Filtration properties of oil-in-water emulsions containing solids. **Society of Petroleum Engineers**, v.19 , n. 3 p. 164-172, 2004.
- ALMEIDA, M. L. DE. **Estabilidade de emulsões de água-em-óleo na presença de campo elétrico externo**. f.90, 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro.
- ALUYOR, E. O.; OBAHIAGBON, K. O.; ORI-JESU, M. Biodegradation of vegetable oils : A review. **Scientific Research and Essay**, v. 4, n. 6, p. 543–548, 2009.
- AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. **A comparison of the environmental performance of olefin and paraffin Synthetic Base Fluids (SBF)**. n. november, p.1-22, 2006.
- AMORIM, L. V. et al. Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 128–138, 2005.
- ANGELONI, L. M. **Polímeros Obtidos a Partir Do Biodiesel Epoxidado dos Óleos de Oliva e Soja: Preparação e Caracterização Química e Físico-química**. f.81. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre.
- APALEKE A. S., AL-MAJED A., HOSSAIN M. E.. State of The Art and Future Trend General Types of Drilling Fluid. **Society of Petroleum Engineers**, n. february, p. 1–13, 2012.
- API. **Recommended practice - Standard procedure for liquid drilling fluid bioassays (Tentative) - API RP 13H**. 1984.
- ANSI/API. **Recommended Practice for Laboratory Testing of Drilling Fluids 13I**, Eight Edition, 2009.
- API RECOMMENDED PRACTICE 13B-2. **Recommended Practice for Field Testing Oil-Based Drilling Fluids 13B-2**. p. 1–67, 2012.

ARBAIN, N. H.; SALIMON, J. Synthesis and Characterization Of Ester Trimethylolpropane Based Jatropha Curcas Oil As Biolubrificant Base Stocks. **Journal of Science and Technology**, v. 2, n.2, p. 47–58, 2010.

ASME, S. S. C. **Drilling fluids processing handbook**. Elsevier, 1ª Edition, p. 693, Oxford, Reino Unido, 2005.

BAKER HUGHES. **Drilling Fluids Reference Manual**. Revision 2006, p.775, 2006.

BAKER HUGHES INTEQ. **Drilling Engineering Workbook**.p.410, 1995.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 127–139, 2011.

CAEN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Fluidos de Perfuração e completção: composição e propriedades**. Elsevier, 6ª Edição, Rio de Janeiro, 2014.

CALABREZ, N. D. **Filtração e Invasão de Fluidos de Perfuração: Estudo Comparativo, Caracterização da Torta e Modelagem**.P.88, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

CALÇADA, L. A, SCHEID, C. M., DE ARAÚJO, C. A. O., WALDMANN, A. T. A. , MARTINS, A. L. Analysis of Dynamic and Static Filtration and Determination of Mud Cake Parameters. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 5, n. 3, p. 159–170, 2011.

CARVALHO, A. L. DE. **Estudo dos fluidos de perfuração e seus impactos relacionados às atividades da indústria de petróleo**, Iniciação Científica - Universidade Federal de Itajubá, 74p, 2005.

CARVALHO, J. C. DE. Biodegradação: Poluição, meio ambiente, reciclagem. 2008. Acessado em: dezembro de 2016. Disponível em: <https://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/plastico-e-borracha-materias-primas-renovaveis.htm>

CETESB. **Água do mar: teste de toxicidade aguda com *Mysidopsis juniae*** - SILVA, 1979 (crustacea: mysidacea) - Método de Ensaio. p. 19 p., 1992.

CHESSER, B. G.; CLARK, D. E.; WISE, W. V. Dynamic and Static Filtrate-Loss Techniques for Monitoring Filter-Cake Quality Improves Drilling-Fluid Performance. **SPE Drilling & Completion**, v. 9, n. 3, p. 189–192, 1 set. 1994.

CIVAN, Faruk et al. Determination of gas diffusion and interface-mass transfer coefficients for quiescent reservoir liquids. **SPE Journal**, v. 11, n. 01, p. 71-79, 2006.

DIAS, F. T. G. **Obtenção De Amidos Modificados E Sua Aplicação Na Redução De Filtrado De Fluidos De Perfuração De Poços De Petróleo**.f.140. 2014 Tese (Doutorado em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Rio de Janeiro.

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

DUKE, T. W. **Acute toxicity of eight laboratory-prepared generic drilling fluids to mysids (Mysidopsis bahia)**. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory, 1984.

FANN, Model 35 Viscometer Instruction Manual, 2016. <http://www.fann.com/public1/pubsdata/Manuals/Model%2035%20Viscometer.pdf>

acessado em: abril de 2016.

FÉLIX, T. F.; VIDAL, E. L. F.; GARCIA, B. R.; COSTA. M.; GIRÃO, J.H.S.; PEREIRA, E. Desenvolvimento De Fluidos De Perfuração À Base De Água Com Alta Capacidade De Inibição E Alta Lubricidade. **4º PDPETRO**, 2007.

FERRAZ, A. S. F. S. **Efeito da distribuição granulométrica de partículas sólidas e de polímeros aniônicos na formação da torta de filtração e no volume de filtrado**. F.126, 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

FERRAZ, A. S. F. S.; NOGUEIRA, M. F. M.; CALÇADA, L. A.; SCHEID, C. M.; MAGALHAES FILHO, S. C. ; PARAISO, E. C. H.; WALDMANN, A. T. A.; Estudo Do Efeito de Material Particulado na Formação da Torta de Filtração e na Invasão de

Filtrado. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 5298-5305, 2015.

FRANCUS, P. An image-analysis technique to measure grain-size variation in thin sections of soft clastic sediments. **Sedimentary Geology**, v. 121, n. 3, p. 289–298, 1998.

FRIEDHEIM, J. E. Second-Generation Synthetic Drilling Fluids. **Journal of Petroleum Technology**, v. 49, n. 7, p. 724–728, 1997.

GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L.; COSTA, A. P. O. Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 8, p. 797–802, 2002.

GONÇALVES, J. T. **Fluidos Não Aquosos**. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/139123415/Apostila-de-Fluidos-Nao-Aquosos>>. Acesso em: 1 agosto de 2015.

GRAY, G. R.; DARLEY, H.C.H.; *Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids*, 1985,509p.

GROWCOCK, F. B.; PATEL, A. D.; SWACO, M. The revolution in non-aqueous drilling fluids. In: **Proceedings at the 2011 AADE National Technical Conference and Exhibition, Hilton Houston North Hotel, Houston, Texas, April**. p. 12-14. 2011.

GUILHERME, P. D. B.; BORZONE, C. A.; BUENO, M.L.; LAMOUR, M. R. Análise granulométrica de sedimentos arenosos de praias através de imagens digitais. Descrição de um protocolo de mensuração de partículas no software ImageJ-Fiji. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 19, n. 2, p. 23-32, 2016.

GUIMARÃES, Ian Barros; ROSSI, LF dos S. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. **4º PDPETRO**, 2007.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science & Technology**, v. 11, n. 7, p. 714–719, 1977.

HWANG, S.-J.; CHANG, D.-J.; CHEN, C.-H. Steady State permeat flux for particle cross-flow filtration. **The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal**, v. 61, n. 3, p. 171–178, 1996.

LEAL, C. A. **Avaliação de Emulsificante Baseado na Borra de Óleo de Soja para Fluidos de Perfuração Sintéticos**. f.81. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

LHOIST. Tratamento de gases de combustão. Disponível em: <http://www.lhoist.com/pt_br/market-segment/tratamento-de-gases-de-combust%25C3%25A3o>. Acesso em: 1 maio de 2016.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos : Ênfase na Indústria de Petróleo**. Editora Interciência: PETROBRAS, 2002.

MAIRS, H. et al. Efeitos ambientais dos cascalhos associados a fluidos não-aquosos: fundamentos técnicos. Anexo IX. **Monitoramento Ambiental em Atividades de Perfuração Exploratória Marítima (MAPEM)**. Relatório Águas Profundas, 2000.

MAO, H.; QIU, Z.; SHEN, Z.; HUANG, W. Hydrophobic associated polymer based silica nanoparticles composite with core–shell structure as a filtrate reducer for drilling fluid at ultra-high temperature. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 129, p. 1–14, 2015.

MAO, H.; QIU, Z. Development and Application of Ultra-High Temperature Drilling Fluids in Offshore Oilfield Around Bohai Sea Bay Basin, China. **Offshore Technology Conference Asia**, n. September, 2016.

MEDEIROS, G. F. DE. **Ensaio De Toxicidade Com Fluidos Com Polímeros De Soja Utilizando Mysisopsis Juniae (Crustacea-Misidacea) - Laudo**. p. 7, 2016.

DE MELO, K. C.. **Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água**. f. 100. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, NATAL - RN.

METTATH, S.; PATEL, A.; STAMATAKIS, E.; YOUNG, S. Non-Asphaltic, Fluid-Loss-Control Agente for High-temperature Applications in Syhthetic-Based Invert Emulsion Drilling Fluids. **American Association of Drilling Engineers**, V.11, n.29, 2011.

MIRACEMA NUODEX. Encarte Técnico - Emulsificante Liomul NT. Campinas – SP, 2016.

MORAIS, J. M. DE. **Petróleo em Águas Profundas - Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. 1ª Ed. IPEA & PETROBRAS, 2013.

MOREIRA, V. X. et al. Processo de Trimerização de Óleos Vegetais e Ácidos Graxos e Sua Aplicação em Aditivos Para Fluidos Sintéticos Utilizados na Perfuração de Poços de Petróleo. **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, v. 9, p. 9, 2007.

MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. O. **Estatística Básica**. 5a Edição. São Paulo, Editora Saraiva, 2004.

NASCIMENTO, L. S. G.; BATISTA, F. S.; LEAL, C. A.; DE SOUZA, R. C. R.; AMORIM, L. V. Estudo de polímeros baseados em óleo de soja como redutores de filtrado em fluidos de perfuração sintéticos. **13º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 1–5, 2015.

NETO, M. A. DA S. **Contribuição Técnica de um Sistema de Emulsão Inversa a Base de Óleos Vegetais para Fluidos de Perfuração**. f.90. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal/RN.

RAMPAZZO, V. **Avaliação da Degradação Térmica de Óleos Vegetais Por Termogravimetria, Cromatografia Gasosa e Espectroscopia de Infravermelho Médio**. f.84. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba - PR.

SANTANNA, V. C. **Obtenção e Estudo Das Propriedades de Um Novo Fluido de Fraturamento Hidráulico Biocompatível**.f.214.2003. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal/RN.

SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C. N.; COSTA, S. R. R. DA. Decomposição Catalítica de Óleo de Soja em Presença de Diferentes Zeólitas. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 560–563, 1998.

SANTOS, J. C. O. DOS SANTOS, I.M.G.; DE SOUZA, A.G.; PRASAD. S.; DOS SANTOS, A.V. Thermal Stability and Kinetic Study on Thermal Decomposition of Commercial Edible Oils by Thermogravimetry. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 4, p. 1393–1398, 2002.

SHAH, S. N.; SHANKER, N.H; OGUGBUE,C.C. Future Challenges of Drilling Fluids and Their Rheological Measurements. **American Association of Drilling Engineers**, v. 10, p. 1–16, 2010.

SILVA, C. H. DA. **Influência da Incorporação de Sólidos nas Propriedades de Fluidos de Perfuração Sintéticos**. f.82. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

Solís-Fuentes, J.; Camey-Ortíz, G.; Hernández-Medel, M.; Pérez-Mendoza, F.; Durán-de-Bazúa, C. Composition, phase behavior and thermal stability of natural edible fat from rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) seed. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 2, p. 799–803, 2010.

SOUZA, E. C. DE. **Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes, para uso em tratamentos térmicos de têmpera**. f.160. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, SP.

HERZHAFT, B.; AUDIBERT-HAYET, A.; SANDFORD, R.; FRECHE, P. Optimization of SBM formulations for minimum damage. In: **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**. **Society of Petroleum Engineers**, 2001.

TADROS, T. F; WILEY, J; SONS; **Emulsion Formation And Stability**. f. 350, 2013.

TAIWO, A.; JOEL, O. F.; KAZEEM, A. A. Investigation of local polymer (Cassava starches) as a substitute for imported sample in viscosity and fluid loss control of water based drilling mud. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 6, n. 12, p. 43–48, 2011.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª Edição, Editora Interciência: PETROBRAS, Rio de Janeiro - RJ, 2004.

VEIGA, L.F. **Estudo da Toxicidade Marinha de Fluidos de Perfuração de Poços de Óleo e Gás**. 1998. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói, Rio de Janeiro, 1998.

VIANA, H.; ANTUNES, R. A. **Degradação de Polímeros e Corrosão**. Disponível em: <http://www3.fsa.br/materiais/deg_fotoq1.pdf>. Acesso em: 9 dez. 2016.

VIEIRA, F. R. B. **Controle da Pressão Anular De Fundo Durante A Perfuração De Poços De Petróleo**. f.106. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ.

WUST, E. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. f.113. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Regional de Blumenau, SC.

ZHENG, X., MA, X. **Drilling Fluids**. Beijing (China): Prospection and Technology Institute, School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, p. 193. 2010.

ANEXO A – Alíquotas de Volumes de Filtrados Coletados

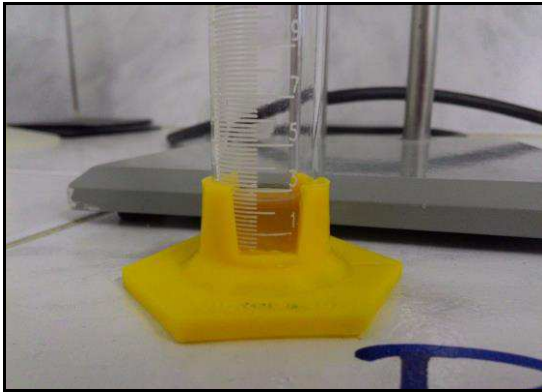


Figura 31 – Alíquota de Filtrado BI10

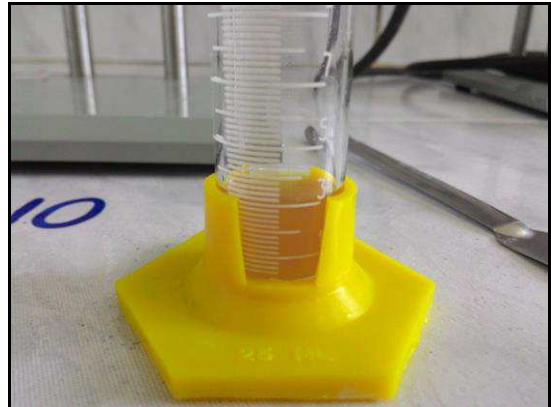


Figura 34 - Alíquota de Filtrado BI10

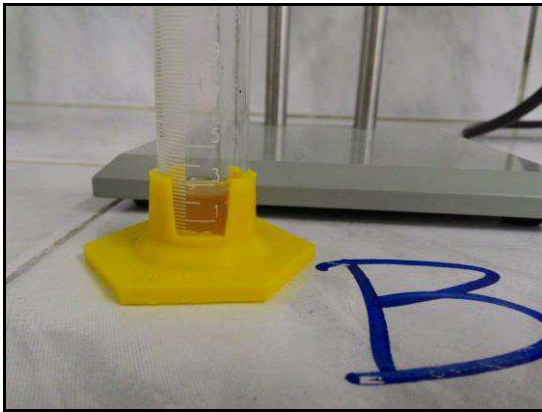


Figura 32 - Alíquota de filtrado B



Figura 35 - Alíquota de filtrado A00



Figura 33 - Alíquota de filtrado B00



Figura 36 - Alíquota de filtrado A00

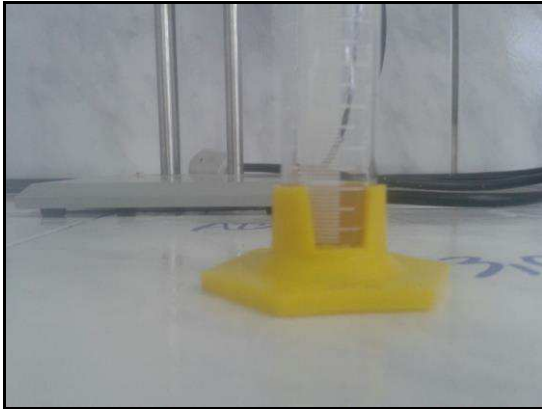


Figura 37 - Alíquota de filtrado AI20

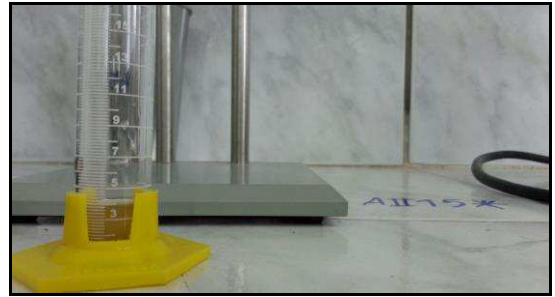


Figura 41 - Alíquota de filtrado AI15



Figura 38 - Alíquota de filtrado AI20

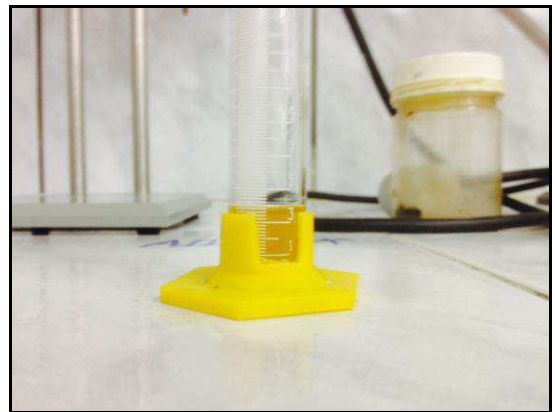


Figura 42 - Alíquota de filtrado AI10



Figura 39 - Alíquota de filtrado BII20

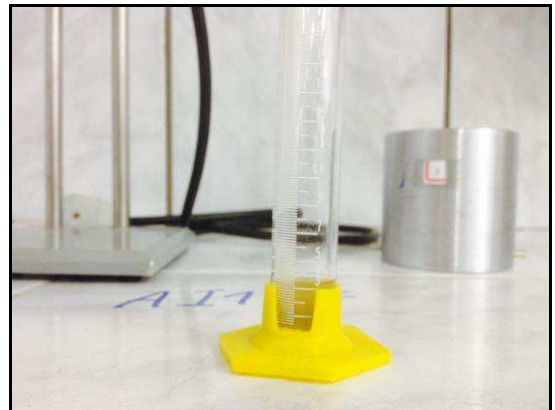


Figura 43 - Alíquota de filtrado AI10

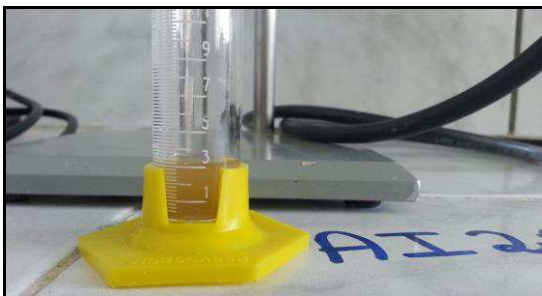


Figura 40 - Alíquota de filtrado AI20

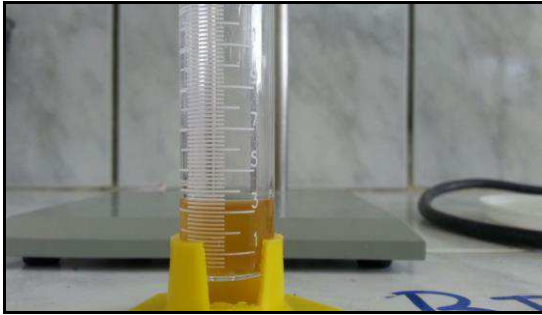
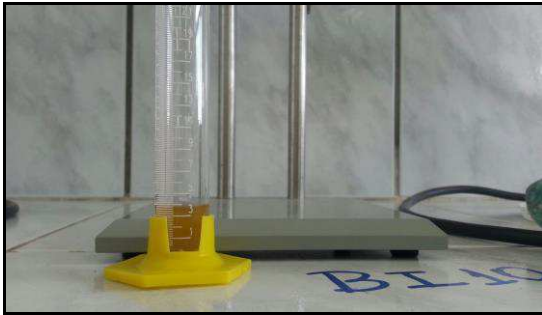


Figura 44 - Alíquota de filtrado BI15



/;

Figura 45 - Alíquota de filtrado BI10



Figura 46 - Alíquota de filtrado BII10



Figura 47 - Alíquota de filtrado AI15

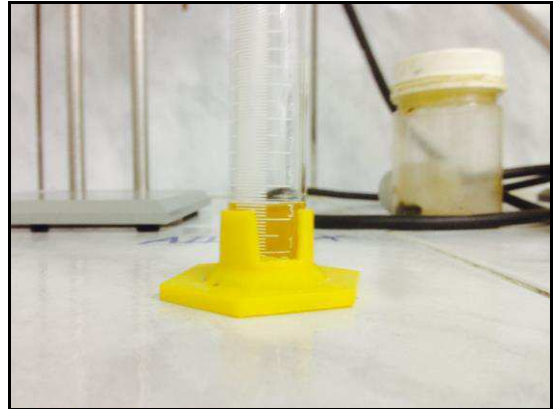


Figura 48 - Alíquota de filtrado AII10



Figura 49 - Alíquota de filtrado AI15



Figura 50 - Alíquota de filtrado A00



Figura 51 - *Alíquota de filtrado BII20*

ANEXO B – Picos de Absorbância (FTIR)

Tabela 19 - Posição dos picos de absorbância e intensidade no espectro FTIR dos polímeros.

| Picos ($\approx \text{cm}^{-1}$) | Absorbância | |
|--|--------------------|----------------|
| | 1 ^a | 2 ^a |
| 2923 | 0.35 | 0.44 |
| 2852 | 0.26 | 0.33 |
| 1738 | 0.29 | 0.41 |
| 1467 | 0.18 | 0.15 |
| 1162 | 0.26 | 0.37 |
| 1013 | 0.99 | 0.99 |