



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Tecnologia e Recursos Naturais
Programa de Pós-Graduação em
Exploração Petrolífera e Mineral



Mário César de Siqueira Lima

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MINERAIS DE DIFERENTES NATUREZAS
QUÍMICAS NO DESEMPENHO DE FLUIDOS OLEFÍNICOS**

CAMPINA GRANDE-PB
Agosto de 2021

Mário César de Siqueira Lima

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MINERAIS DE DIFERENTES NATUREZAS
QUÍMICAS NO DESEMPENHO DE FLUIDOS OLEFÍNICOS**

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal de Campina
Grande como requisito parcial a
obtenção do título de Mestre em
Exploração Petrolífera e Mineral.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luciana Viana Amorim (UAEPetro - UFCG)

Coorientadora: Dr^a. Karine Castro Nóbrega (PeFLab - UFCG)

Campina Grande – PB

2021

L732i

Lima, Mário César de Siqueira.

Influência da adição de minerais de diferentes naturezas químicas no desempenho de fluidos olefínicos / Mário César de Siqueira Lima. – Campina Grande, 2021.

87 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Exploração Petrolífera e Mineral) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2021.

“Orientação: Profa. Dra. Luciana Viana Amorim, Profa. Dra. Karine Castro Nóbrega”.

Referências.

1. Engenharia de Petróleo. 2. Engenharia de Poço. 3. Sólidos Finos. 4. Perfuração. 5. Envelhecimento Térmico Dinâmico. 6. Reologia. 7. Estabilidade. I. Amorim, Luciana Viana. II. Nóbrega, Karine Castro. III. Título.

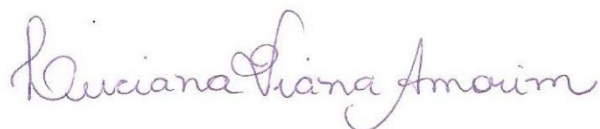
CDU 665.62(043)

Mário César de Siqueira Lima

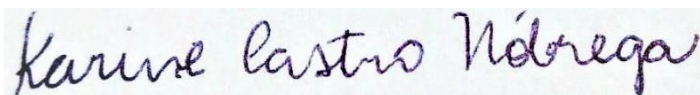
**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MINERAIS DE DIFERENTES NATUREZAS
QUÍMICAS NO DESEMPENHO DE FLUIDOS OLEFÍNICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada
à Universidade Federal de Campina
Grande como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em
Exploração Petrolífera e Mineral.

Aprovado em: 01/ 09/ 2021.



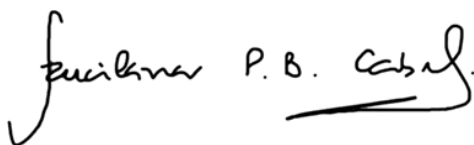
Prof^a. Dr^a. Luciana Viana Amorim
(Orientadora) UAEPetro/UFCG



Dr^a. Karine Castro Nóbrega
(Coorientadora) PeFLab/UFCG



Prof. Dr. Guilherme dos Santos Teles
(Banca Examinadora) UAMG/UFCG



Prof^a. Dr^a. Rucilana Patrícia Bezerra Cabral
(Banca Examinadora) UAEPetro/UFCG

Sumário

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO.....	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
Capítulo 1: Introdução	13
Capítulo 2: Objetivo	15
2.2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2.2 Objetivos Específicos.....	15
Capítulo 3: Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica	16
Parte I – Fluidos de Perfuração Sintéticos: Componentes, Propriedades e os Efeitos de Altas Pressões e Temperaturas	16
3.1 Componentes do Fluido de Perfuração Sintético.....	17
3.2 Propriedades dos Fluidos de Perfuração Sintéticos	19
3.2 Influência de Altas Pressões e Temperaturas nas Propriedades dos Fluidos de Perfuração Sintéticos.....	26
Parte II – Minerais Adicionados aos Fluidos de Perfuração	27
3.3 Principais Rochas e Minerais Presentes nos Sistemas Petrolíferos	28
Parte III – Estado da Arte.....	35
Capítulo 4: Materiais e Métodos.....	40
4.1 Materiais	40
4.1.1 Fluidos de Perfuração Olefínicos	40
4.1.2 Minerais Adicionados aos Fluidos de Perfuração	40
4.2 Metodologia	41
4.2.1 Preparo dos Fluidos de Perfuração Olefínicos	42
4.2.2 Caracterização dos Fluidos Olefínicos.....	44

Capítulo 5: Resultados e Discussão.....	50
5.1 Densidade.....	50
5.2 Comportamento Reológico	53
5.2.1 Curvas de Fluxo.....	53
5.2.2 Tixotropia.....	60
5.3 Separação Gravitacional (<i>Bottle Test</i>)	61
5.4 Volume de Filtrado HPHT	66
5.5 Estabilidade Elétrica.....	68
5.6 Microscopias Ópticas.....	71
Capítulo 6: Conclusões	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha família, em especial à minha mãe, Alba, por todo o esforço feito por mim e pelas suas constantes orações, me dando força todos os dias. Aos meus irmãos mais velhos, Eduardo e Arnaldo, por sempre terem sido meus melhores amigos e minha base, em todos os âmbitos. E ao meu sobrinho, Arthur, por toda a alegria que traz para nossa família.

Agradeço ao meu pai, Everaldo, aos meus irmãos, Pedro e Marina e à minha madrasta, Susy, por todo o apoio e companheirismo.

Ao meu tio, Mário Cesar, por todos os ensinamentos passados e por tudo que já fez por mim.

Ao meu tio, Edilson, por sempre ter acreditado em mim e me apoiado nos estudos. Agradeço também ao meu primo, Aldo Neto, pela amizade e pelas frequentes palavras de incentivo.

Agradeço aos meus amigos que me acolheram em Campina Grande, em especial, Saulo, Rodrigo, Laura, Maxwell e Pedro. Obrigado por terem sido uma família para mim durante esses anos. E agradeço aos meus amigos que mesmo longe, certificam-se que eu nunca esteja sozinho: Ricardo, Vinícius, Lucas Emmanuel e Victor.

Agradeço à minha orientadora, Professora Luciana Amorim, por todo o ensinamento acadêmico, pelos valores passados, pela prestatividade e confiança a mim depositada e, principalmente, por ter aberto meus olhos para a pesquisa.

Agradeço à minha coorientadora, Dr^a. Karine Nóbrega, por toda paciência, prestatividade e empenho.

A todos que compõem o PeFLab, em especial, agradeço à Karine, Carol e Waleska, por todos os ensinamentos e pela paciência; bem como à Bia, Kharys e Ana Paula, por todo o período de crescimento que tivemos, aprendendo juntos. Sem vocês, a realização desse trabalho não seria possível.

À Universidade Federal de Campina Grande, ao Programa de Pós-Graduação em Exploração Petrolífera e Mineral e ao Laboratório de Pesquisa em Fluidos de

Perfuração (PeFLab), pela oportunidade concedida para a realização deste mestrado e por todo conhecimento passado.

Deixo também meu agradecimento à Petrobras, pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa. À Bentonit União Nordeste S/A – BUN, pelo fornecimento de argila bentonítica; à Mineração Jundu Ltda, pelo fornecimento da sílica e à empresa Mosaic, pelo fornecimento da halita.

Muito obrigado!

RESUMO

Durante a perfuração de poços, partículas minerais provenientes das formações geológicas são pertinentemente adicionadas aos fluidos de perfuração, podendo alterar suas propriedades, afetando o seu desempenho. Deste modo, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência da adição de minerais de diferentes naturezas químicas (argila bentonítica, sílica, carbonato e halita) nas propriedades de fluidos olefínicos utilizados na perfuração de poços de petróleo *offshore*. Para tanto, foram preparados fluidos de perfuração olefínicos e a estes foram adicionadas partículas dos minerais argila bentonítica, sílica, carbonato e halita, na proporção volumétrica de 5%. Os fluidos foram caracterizados mediante os ensaios de densidade, comportamento reológico, separação gravitacional (*bottle test*), volume de filtrado HPHT, estabilidade elétrica e por microscopia óptica, antes e após o processo de envelhecimento térmico dinâmico. Os resultados mostraram que dentre os minerais avaliados, a adição de halita proporcionou uma influência negativa nas propriedades do fluido, comprometendo o seu desempenho. Por outro lado, a adição dos outros minerais (argila, sílica e carbonato) melhorou as propriedades reológicas e a estabilidade do fluido. Em particular, a adição de argila bentonítica promoveu um efeito positivo mais expressivo no comportamento do fluido.

Palavras-chave: engenharia de poço, perfuração, sólidos finos, envelhecimento térmico dinâmico, reologia, estabilidade.

ABSTRACT

During well drilling, mineral particles from geological formations are pertinently added to the drilling fluids, which can change their properties, affecting their performance. Thus, the present work aimed to evaluate the influence of the addition of minerals of different chemical natures (bentonite clay, silica, carbonate and halite) on the properties of olefinic fluids used in offshore oil well drilling. For this purpose, olefinic drilling fluids were prepared and mineral particles of bentonite clay, silica, carbonate and halite were added to them in a volumetric proportion of 5%. The fluids were characterized by density tests, rheological behavior, gravitational separation (bottle test), HPHT filtrate volume, electrical stability and optical microscopy, before and after the dynamic thermal aging process. The results showed that among the evaluated minerals, the addition of halite provided a negative influence on the fluid properties, compromising its performance. On the other hand, the addition of other minerals (clay, silica and carbonate) improved the rheological properties and fluid stability. In particular, the addition of bentonite clay promoted a more expressive positive effect on the fluid behavior.

Keywords: well engineering, drilling, fine solids, dynamic thermal aging, rheology, stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Coalescência de duas gotas de tolueno (diâmetro superior = 2,6 mm, diâmetro inferior = 2,5 mm) na água, registrada pelo Vision Research Phantom v711 a uma taxa de quadros de 63,021 fps.	25
Figura 2. Estrutura de duas lamelas da montmorilonita.	29
Figura 3. Representação ilustrativa da estrutura de rede cúbica de face centrada (fcc) da célula unitária do cloreto de sódio (NaCl).....	34
Figura 4. Representação ilustrativa dos íons Na ⁺ e Cl ⁻ envoltos por moléculas de água	35
Figura 5. Fluxograma da metodologia utilizada no estudo.	42
Figura 6. (a) Misturador de alto cisalhamento L5M-A, da marca Silverson e (b) conjunto rotor/estator do tipo tela emulsora.	43
Figura 7. Balança densimétrica FANN – modelo 140.....	45
Figura 8. (a) Reômetro Haake modelo Mars 60, da marca Thermo Scientific e (b) conjunto de geometria de placa paralela com superfície jateada de 35 mm.	45
Figura 9. Filtro prensa HPHT da marca FANN, série 387.....	47
Figura 10. Medidor de estabilidade elétrica da marca Fann, modelo 23D (Electrical Stability Tester).	48
Figura 11. Microscópio óptico modelo CX31, da marca Olympus.	49
Figura 12. Efeito da adição dos minerais (argila bentonítica, sílica, carbonato e halita) na proporção volumétrica de 5% e do envelhecimento térmico dinâmico nos valores de densidade (massa específica em lb/gal) dos fluidos de perfuração estudados....	50
Figura 13. Fração sólida sedimentada do fluido adicionado de halita após o envelhecimento térmico dinâmico.	52
Figura 14. Curvas de fluxo das amostras de fluido estudadas, (a) antes e (b) após o envelhecimento dinâmico, obtidas em temperatura ambiente.....	54
Figura 15. Grau de tixotropia (em Pa/s) medidos para os fluidos ensaiados antes e após o envelhecimento térmico dinâmico.	60
Figura 16. Registros fotográficos dos fluidos após 120 horas de ensaio de separação gravitacional, antes do envelhecimento, para as amostras de (a) fluido sem adição de minerais e de fluidos adicionados de: (b) argila bentonítica, (c) sílica, (d) carbonato, e (e) halita.	62

Figura 17. Registros fotográficos dos fluidos após 120 horas de ensaio de separação gravitacional, depois do envelhecimento, para as amostras de (a) fluido sem adição de minerais e de fluidos adicionados de: (b) argila bentonítica, (c) sílica, (d) carbonato, e (e) halita.	62
Figura 18. Volumes de fase oleosa separados registrados nas primeiras 24, 48, 72, 96 e 120 horas do teste, para os fluidos de perfuração ensaiados (a) antes do envelhecimento e (b) depois do envelhecimento térmico dinâmico.	63
Figura 19. Efeito da adição dos minerais sobre o volume de filtrado (HPHT), para duas alíquotas de amostras de fluido ensaiadas, antes e após o envelhecimento térmico dinâmico.....	67
Figura 20. Registro fotográfico do volume de filtrado HPHT obtido para o fluido adicionado de halita (após envelhecimento dinâmico), o qual apresentou fração aquosa.	68
Figura 21. Efeito do mineral adicionado na estabilidade elétrica dos fluidos de perfuração olefínicos, antes e depois do envelhecimento térmico dinâmico.	69
Figura 22. Fotomicrografias obtidas com aumento de 10 vezes (com escala de 200µm) do (a) fluido de perfuração sem adição de minerais e dos fluidos adicionados (5% em proporção volumétrica) de: (b) argila bentonítica, (c) sílica, (d) carbonato e (e) halita, antes do envelhecimento térmico dinâmico.	72
Figura 23. Fotomicrografias obtidas com aumento de 10 vezes (com escala de 200µm) do (a) fluido de perfuração sem adição de minerais e dos fluidos adicionados (5% em proporção volumétrica) de: (b) argila bentonítica, (c) sílica, (d) carbonato e (e) halita, depois do envelhecimento térmico dinâmico.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados referentes à granulometria e composição mineralógica dos minerais adicionados aos fluidos olefínicos.	41
Tabela 2 - Formulação dos fluidos de perfuração olefínicos.	43
Tabela 3 - Volume de fluido e teor de cada mineral adicionado.....	44
Tabela 4 - Massa específica teórica de cada mineral adicionado aos fluidos.	51
Tabela 5 - Valores dos parâmetros reológicos dos modelos matemáticos de Herschel-Bulkley e de Casson para as amostras de fluido estudadas.....	55

Capítulo 1: Introdução

No decorrer da operação de perfuração de poços, minerais provenientes da formação geológica são naturalmente adicionados aos fluidos de perfuração. Diversos processos são empregados para a remoção desses minerais, no entanto, mesmo utilizando-se das técnicas mais avançadas, não é possível realizar a remoção efetiva de todas essas partículas, sobretudo das de menores diâmetros (PANDEY e OSISANYA, 2001; IRAWAN e KINIF, 2018; JIANG *et al.*, 2018).

Essas partículas adicionadas interagem com o fluido de perfuração inicialmente formulado e provocam mudanças em sua densidade, reologia e outras propriedades do fluido (PANDEY e OSISANYA, 2001). Além disso, a presença desses minerais pode aumentar a probabilidade de ocorrência de problemas como desgaste dos equipamentos, fratura da formação, redução da taxa de penetração da broca e prisão de coluna (THOMAS, 2004).

De acordo com Costa (2019), a adição de 5%, em proporção volumétrica, de partículas sólidas minerais aos fluidos de perfuração pode provocar aumentos de densidade suficientes para que a pressão de fratura da formação seja excedida, provocando problemas como perda de circulação.

O estudo da influência da adição de minerais em sistemas emulsionados e fluidos de perfuração já foram abordados em alguns estudos presentes na literatura. El Gamal, Mohamed e Zekri (2005) estudaram o efeito da presença de argilas e carbonatos nas propriedades físico-químicas de emulsões inversas de óleo cru. Bageri *et al.* (2019) avaliaram o efeito de cascalhos areníticos de diferentes mineralogias (quartzoso, ferruginoso, calcáreo e argiloso) nas propriedades do reboco e na reologia de um fluido de perfuração.

Costa (2018) investigou a influência da incorporação conjunta de sólidos finos nas propriedades de fluidos de perfuração olefínicos a partir de um planejamento experimental com configuração estrela. Costa *et al.* (2021) analisaram a influência da granulometria e da natureza química das partículas sólidas, calcita e argila bentonítica, nas propriedades físicas de emulsões olefínicas utilizadas em fluidos de perfuração.

Nesse contexto, fica evidenciado que a adição de partículas com diferentes granulometrias e composições mineralógicas possui forte influência nas propriedades

de sistemas emulsionados, como os fluidos olefínicos, de modo que o desempenho desses pode ser alterado durante a perfuração.

Capítulo 2: Objetivo

2.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência da adição de minerais, de diferentes naturezas químicas (argila bentonítica, sílica, carbonato e halita) nas propriedades de fluidos olefínicos utilizados na perfuração de poços de petróleo *offshore*.

2.2.2 Objetivos Específicos

- Mensurar os efeitos da adição dos diferentes minerais no desempenho dos fluidos olefínicos;
- Analisar os parâmetros reológicos de modo a definir o ajuste que melhor representa o comportamento dos fluidos olefínicos antes e após a adição dos minerais;
- Avaliar a influência do envelhecimento térmico nas propriedades dos fluidos olefínicos antes e após a adição dos minerais.

Capítulo 3: Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma fundamentação teórica e revisão bibliográfica, contendo alguns conceitos fundamentais para o desenvolvimento do presente estudo. A estrutura deste capítulo está dividida em três partes. Na primeira parte são abordados os principais aspectos acerca dos componentes e das propriedades dos fluidos de perfuração sintéticos. Na segunda, são apresentadas as principais rochas que compõem os sistemas petrolíferos e os minerais que correspondem a essas rochas, os quais são comumente adicionados aos fluidos durante a perfuração de poços. Por fim, na terceira e última parte, é apresentado um estado da arte, no qual alguns trabalhos específicos relacionados ao tema deste estudo foram reportados, e também utilizados para justificar e limitar os objetivos definidos.

Parte I – Fluidos de Perfuração Sintéticos: componentes, propriedades e os efeitos de altas pressões e temperaturas

Os fluidos de perfuração base sintética foram projetados a fim de obter um fluido que combine as vantagens técnicas dos fluidos base óleo e a baixa toxicidade dos fluidos base água. Esses fluidos caracterizam-se por serem emulsões, nas quais um componente orgânico sintético é a fase contínua e, de modo geral, uma salmoura é a fase dispersa do sistema. As bases do fluido sintético podem ser de hidrocarboneto (parafínico ou olefínico), éster, éter e acetatos. Contudo, as mais utilizadas são: n-parafina, α -olefina linear, poli- α -olefina e olefina interna (NEFF, MCKELVIE e AYERS JR, 2000).

Em virtude dos parâmetros de toxicidade e biodegradação, o uso dos fluidos de bases éster e olefina é preferível em relação ao de base n-parafina. As bases olefínicas possuem maior estabilidade, porém, menor viscosidade que a dos seus análogos saturados (parafínicos). A base éster possui melhor biodegradabilidade, por outro lado, as ligações que promovem a sua biodegradação lhe proporcionam baixa estabilidade, principalmente quando submetida à altas temperaturas e pH alcalino. Essa desestabilização gera ácidos graxos e álcoois, que são componentes ainda mais tóxicos do que a base original (BUCKLEY e MORROW, 2006).

3.1 Componentes do Fluido de Perfuração Sintético

Os fluidos de perfuração sintéticos (SBFs) são geralmente compostos de 30 a 90% em volume (20 a 50% em peso) de compostos orgânicos sintéticos, que atuam como lubrificantes, e são homogeneizados como uma salmoura para formar uma emulsão, junto com outros aditivos, incluindo emulsificantes, barita, argilas, lignita ou cal (STOUT e PAYNE, 2017).

Um fluido sintético é, normalmente, selecionado considerando suas vantagens ambientais, viscosidade cinemática, ponto de fluidez, lubricidade, alcalinidade e, estabilidade à temperatura e oxidação (NASIRI, ASHRAFIZADEH e GHALAMBOR, 2009). Portanto, esse fluido deve constituir-se de um arranjo de componentes, de modo que os parâmetros anteriormente mencionados possam ser obtidos simultaneamente com economicidade.

Base Sintética

Atualmente, as preocupações com toxicidade, taxas de biodegradação, impactos ambientais e custos eliminaram essencialmente todos os SBFs do uso na perfuração *offshore*, exceto aqueles formulados com olefinas e ésteres. As olefinas apresentam menor custo em relação aos ésteres, são mais estáveis em altas temperaturas, menos viscosas em baixas temperaturas e mais adaptáveis a ambientes de perfuração em águas profundas. Os ésteres são mais biodegradáveis quando comparados às olefinas. No entanto, as olefinas geralmente são preferidas quando é necessário formular fluidos de alto desempenho, os quais precisam se manter estáveis em condições termodinâmicas severas (NEFF, MCKELVIE e AYERS JR, 2000). Nesse contexto, segundo Stout e Payne (2017), as olefinas (C_nH_{2n}), hidrocarbonetos acíclicos monoinsaturados, são consideradas como um dos compostos orgânicos sintéticos mais comuns em SBFs.

Agentes Emulsificantes, Molhantes e Modificadores Reológicos

Emulsificantes (ou surfactantes) são sabões metálicos de ácidos graxos que são adicionados aos SBFs para auxiliar na formação e estabilização das emulsões

inversas e os empregados nos SBFs são modificados para serem compatíveis com as propriedades físicas e químicas da base orgânica do fluido. A estabilidade térmica dos emulsificantes dita o limite superior de temperatura na qual os SBFs podem operar no fundo do poço (NASIRI, ASHRAFIZADEH e GHALAMBOR, 2009).

Esses emulsificantes possuem melhor reatividade em meio alcalino e exigem uma reserva de alcalinidade para manter o sistema estável. Em meio ácido, as emulsões tornam-se fracas e instáveis, tornando esses fluidos inutilizáveis. A adição da cal tem por intuito utilizar o cátion Ca^{+2} para auxiliar as reações de saponificação, que facilitam ainda mais a emulsificação da água nos SBFs. Segundo Patel e Ali (2003), teores excedentes de cal são intencionalmente adicionados como reserva alcalina no fluido, para que as reações de saponificação continuem acontecendo em condições *in-situ*.

De acordo com Nasiri, Ashrafizadeh e Ghalambor (2009), agentes molhantes (ou umectantes) são adicionados para garantir que os sólidos, aos quais o fluido adere, estejam molhados com SBF. Os agentes umectantes incluem poliaminas, ácidos graxos e óleos oxidados. Modificadores reológicos e argilas organofílicas são usados para suspender os cascalhos de perfuração no fluido.

Agentes Viscosificantes

Os viscosificantes usados nos fluidos de emulsão inversa são, na maioria das vezes, uma argila organofílica. Essa argila resulta de um tratamento químico e possui reatividade em meio apolar. Por se tratar de um sólido coloidal, age de modo a reduzir a taxa de filtração, reduzindo a permeabilidade da parede do poço na seção perfurada, de forma similar ao reboco formado pela argila em fluidos aquosos. Polímeros e misturas de ácidos graxos também são utilizados para aumentar a viscosidade e auxiliar no controle de perdas de fluido para a formação (NASIRI, ASHRAFIZADEH e GHALAMBOR, 2009; ODOH, ITAH e OKON, 2012).

Agente Alcalinizador

A cal (hidróxido de cálcio, densidade de cerca de 2,24) é utilizada para fazer sabões orgânicos de cálcio que facilitam a emulsificação da água nos SBFs e também

para ajustar a alcalinidade do fluido de base sintética. Seu uso é especialmente importante em trechos nos quais há presença de gases ácidos, como o CO₂, ou água durante a perfuração (PATEL e ALI, 2003).

Salmoura

De modo geral, os fluidos de emulsão inversa (SBFs) utilizam salmouras de cloreto de cálcio ou de sódio como fase interna da emulsão. A fase de salmoura emulsificada atua como uma partícula coloidal em fluidos de emulsão inversa, e as pequenas gotículas contribuem significativamente para o aumento da viscosidade do fluido e o controle de filtração. Além disso, a presença da fração salina nessa fase interna (fase aquosa) possibilita o uso desses fluidos em formações reativas à água, pois a salmoura atua equilibrando a salinidade do fluido em relação à formação e dificulta o transporte osmótico (NASIRI, ASHRAFIZADEH e GHALAMBOR, 2009; CHIRIAC, 2014).

Agentes Adensantes

Os materiais adensantes possuem massa específica elevada e são utilizados para aumentar a densidade do fluido de perfuração. Dentre esses materiais, utiliza-se mais comumente a barita (BaSO₄) e hematita (Fe₂O₃) em fluidos de base orgânica, e a halita (NaCl) e o calcário (CaCO₃) em fluidos de base aquosa (NASIRI, ASHRAFIZADEH e GHALAMBOR, 2009). Além desses, outros materiais podem ser utilizados como agentes adensantes em fluidos de perfuração, a exemplo da dolomita (CaMg(CO₃)₂), como verificado por Badrul *et al.* (2007).

3.2 Propriedades dos Fluidos de Perfuração Sintéticos

De acordo com Caenn e Chillingar (1996), as propriedades primordiais a serem consideradas na formulação de um fluido de perfuração são: densidade, viscosidade (propriedades reológicas), filtração e estabilidade.

3.2.1 Densidade

Antes da realização da etapa de perfuração, é necessário que seja obtida a janela operacional, que é definida como o intervalo entre a pressão de poros (limite mínimo) e a pressão de fratura (limite máximo), para que a integridade da seção do poço seja mantida. Portanto, o fluido de perfuração deve ser formulado de modo que o seu peso exerça uma pressão hidrostática que obedeça ao intervalo previsto pela janela operacional da seção a ser perfurada (ROCHA e AZEVEDO, 2009).

Convencionalmente, o agente mais utilizado para aumentar a densidade dos fluidos de perfuração é a barita (BaSO_4), cujo valor da massa específica é em torno de $4,25 \text{ g/cm}^3$. No entanto, outras substâncias como a calcita (CaCO_3) ou até mesmo a halita (NaCl) (em fluidos aquosos) podem ser utilizados de modo a adensar o fluido. A diminuição da densidade do fluido pode ser obtida a partir da diluição deste ou da utilização dos equipamentos de controle de sólidos (THOMAS, 2004).

3.2.2 Comportamento Reológico

O termo “reologia”, do grego *rheo* (fluir) e *logos* (ciência), foi sugerido por Bingham e Crawford para descrever o fluxo de líquidos, bem como a deformação de sólidos. A viscosidade é a medida de resistência do fluido ao fluxo – quanto maior a viscosidade, maior a sua resistência. O comportamento reológico de substâncias puras pode ser descrito puramente por termos da viscosidade. No entanto, em se tratando de misturas complexas, o seu comportamento reológico não pode ser expresso por um único parâmetro (SINKO, 2011).

Ao classificar os materiais líquidos de acordo com os tipos de fluxo e deformação, é comum colocá-los em uma das duas categorias: fluidos newtonianos ou não-newtonianos. Nos fluidos newtonianos, os valores de viscosidade se mantêm constantes para diferentes taxas de cisalhamento aplicadas, enquanto os fluidos não-newtonianos apresentam diferentes valores de viscosidade para diferentes taxas de cisalhamento aplicada (SINKO, 2011). Esses fluidos apresentam simultaneamente características elásticas, viscosas e plásticas, portanto, deve-se realizar uma análise complexa do comportamento do fluido em diferentes condições de cisalhamento (CZIBULYA *et al.*, 2010).

De modo geral, os fluidos de perfuração comportam-se como fluidos não-newtonianos. De acordo com Machado (2002), a viscosidade dos fluidos de perfuração decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento deve-se ao fato de que, quando em repouso, as partículas desses fluidos mantêm-se em estado desordenado e, ao serem submetidas a uma tensão de cisalhamento, essas partículas dispersas tendem a orientar-se na direção da força aplicada.

Segundo Nasiri, Ashrafizadeh e Ghalambor (2009), os modelos mais importantes aplicáveis para descrever o comportamento reológico dos fluidos sintéticos incluem: o modelo de plástico Bingham, o modelo da Lei da Potência, modelo de Casson e modelo de Herschel-Bulkley. O modelo Bingham, representa razoavelmente bem muitos fluidos de perfuração (Equação 1).

$$\tau = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

Sendo, τ = tensão de cisalhamento; σ_0 = limite de escoamento; η = viscosidade aparente e $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento.

Este modelo difere daquele de um fluido newtoniano pela presença de uma tensão de escoamento ou um ponto de escoamento. O ponto de escoamento é uma medida das forças de atração eletrônica das partículas do sistema que causam uma resistência inercial do fluido. A viscosidade aparente do fluido é definida como a tensão de cisalhamento dividida pela taxa de cisalhamento. Conforme a taxa de cisalhamento se aproxima do infinito, a viscosidade aparente atinge um limite denominado viscosidade plástica. A viscosidade plástica é, portanto, a inclinação da linha plástica de Bingham.

O Herschel-Bulkley (Equação 2) consiste no modelo generalizado de um fluido não-newtoniano. Os fluidos descritos por esse modelo, além de possuírem uma tensão de limite de escoamento, a deformação sofrida pelo fluido em virtude de um cisalhamento aplicado está associada de uma forma não linear (TANG e KALYON, 2004).

$$\tau = \sigma_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Sendo, k = índice de consistência e n = índice de comportamento.

Segundo Machado (2002), o índice de consistência (k) indica o grau de resistência do fluido ao escoamento. Logo, para um dado limite de escoamento, líquidos que apresentam maiores valores de k, possuem maior viscosidade. O índice de comportamento (n), é um indicador de conformidade do comportamento reológico do fluido com o modelo Newtoniano, numa escala de 0 a 1. Quanto mais próximos de 1 forem os valores de n, maior conformidade o fluido em questão possui com o modelo Newtoniano.

De acordo com Silva (2010), o modelo de Casson é frequentemente empregado para analisar o comportamento reológico dos fluidos de perfuração e comparar os resultados das análises com os modelos mais usuais, como o de Bingham e o da Potência. O modelo de Casson tem sido também muito usado em alguns trabalhos da área específica de perfuração de poços. A partir da utilização deste modelo é possível estimar a viscosidade de um certo fluido escoando à altas taxas de cisalhamento, próximas de 1000s^{-1} , por exemplo. Matematicamente, o modelo de Casson é expresso pela relação apresentada na Equação 3 (STANCIU e OUERFELLI, 2020):

$$\tau^{1/2} = \sigma_0^{1/2} + (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2} \quad (3)$$

Sendo η_p = viscosidade plástica de Casson.

As propriedades reológicas dos fluidos de perfuração devem ser projetadas e controladas de modo a executar com economicidade, algumas tarefas importantes, como: lubrificar a broca e a coluna de perfuração, resfriar os tubos de perfuração, obturar as formações permeáveis e transportar os cascalhos da formação para a superfície. As mudanças nas propriedades reológicas ocasionadas pelas variações de temperatura e pressão também devem ser monitoradas (ANDAVERDE *et al.*, 2019).

A adição de partículas sólidas aos fluidos de perfuração promove atrito entre essas partículas dispersas e as fases líquidas, aumentando a viscosidade do sistema (MACHADO, 2002). As partículas sólidas adicionadas aos sistemas emulsionados, como os fluidos sintéticos, são adsorvidas à interface das gotas dispersas e, a depender do tipo de sólido, a rigidez mecânica e elasticidade do filme dessas gotas é incrementada (VENKATARAMANI, TSULAIA e AMIN, 2020).

Outro fator no qual o tipo de sólido adicionado influencia na reologia desses fluidos é o efeito eletroviscoso. Este, diz respeito ao efeito que as cargas das partículas presentes na superfície das gotas exercem na viscosidade das emulsões. Quando uma partícula coloidal, tal como gotas dispersas, está eletricamente carregada, devido à presença de surfactantes e/ou sólidos adicionados, uma quantidade igual de cargas opostas deve estar presente nas proximidades da superfície carregada, de modo que ocorra uma eletroneutralização e forme-se uma dupla camada eletrostática. Quando a gota se move, a atmosfera iônica ao redor da gota é arrastada e isso gera um movimento em massa no líquido circundante. Esse fenômeno causa uma resistência ao movimento da gota, que se manifesta como um efeito viscoso (LIU *et al.*, 2016).

O fluido de perfuração não deve possuir uma viscosidade muito elevada, de modo que possa ser bombeado facilmente, mas deve ser capaz de transportar os cascalhos para a superfície. Além disso, deve ser capaz de reter os materiais em suspensão se a perfuração for temporariamente interrompida (WILKINSON, GRINGSON e TURNBULL, 1997). Para tanto, o fluido deve possuir caráter tixotrópico.

Segundo Mewis e Wagner (2009), a tixotropia de um líquido é definida como a diminuição contínua da viscosidade com o tempo quando o cisalhamento é aplicado a uma amostra que estava anteriormente em repouso e, a subsequente recuperação da viscosidade quando o cisalhamento foi descontinuado. Desse modo, no contexto de dispersões coloidais, como os fluidos de perfuração, o estado reológico do fluido pode oscilar entre sol e gel, a depender da condição de cisalhamento imposta.

3.1.3 Filtração

A fim de evitar que fluidos da formação entrem no poço, a pressão hidrostática da coluna de fluido de perfuração deve ser maior do que a pressão dos fluidos nos poros da formação. Consequentemente, o fluido de perfuração tende a invadir as formações permeáveis. A perda massiva de fluido na formação geralmente não ocorre, porque os sólidos do fluido são filtrados nas paredes do poço, formando uma barreira obturante de permeabilidade relativamente baixa, denominada reboco, na qual apenas o filtrado pode passar. Os fluidos devem ser tratados para manter a permeabilidade do reboco o mais baixo possível, a fim de manter o poço estável e

minimizar a invasão do filtrado e danos aos horizontes potencialmente produtivos (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011). De acordo com Ma, Peng e Chen (2020), a redução da permeabilidade do reboco, em decorrência da adição de partículas sólidas, é fortemente influenciada pela composição química e pelo diâmetro dessas.

Durante a perfuração de um poço, dois tipos de filtração estão envolvidos: a filtração estática, que ocorre quando o fluido não está sendo circulado e o reboco se desenvolve sem perturbações, e a filtração dinâmica, que ocorre quando o fluido está sendo circulado e o crescimento do reboco é limitado pela ação erosiva do fluxo do fluido. As taxas de filtração dinâmica são muito mais altas do que as taxas estáticas, e a maioria das formações subterrâneas de invasão de filtrado ocorre sob condições dinâmicas (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

3.1.4 Estabilidade

A estabilidade do fluido de perfuração sintético está intimamente relacionada à estabilidade da emulsão inversa que o compõe. Devido à falta de afinidade química entre as fases das emulsões, esses sistemas são termodinamicamente instáveis. Entretanto, esses sistemas podem manter-se cineticamente estáveis — ou metaestáveis — durante um intervalo de tempo útil, mediante a ação de agentes emulsificantes (surfactantes e/ou partículas sólidas) misturados sob condições de cisalhamento adequada (GROWCOCK *et al.*, 1994; DUKHIN, SJÖBLOM e SÆTHER, 2006).

A desestabilização de sistemas de emulsões está associada aos fenômenos que favorecem o coalescimento das gotas dispersas, acarretando na separação das fases (SHAW, 1975). Frising, Noïk e Dalmazzone (2007) apontam que os mecanismos de coalescência das gotas dispersas em sistemas de emulsões inversas acontecem em etapas. Primeiramente, ocorre a aproximação e colisão de duas gotículas (coalescência binária) ou de uma gotícula e sua homofase (coalescência interfacial) em seguida, inicia-se a drenagem dos filmes interfaciais. Por fim, esses filmes interfaciais são desestabilizados por interações de van der Waals e outras forças intermoleculares, que levam à ruptura dos filmes, promovendo a união das duas gotículas. Esse processo foi observado por Kamp, Villwock e Kraume (2016), que

registraram a de coalescência de duas gotas de tolueno dispersas em água, conforme apresentado na Figura 1.

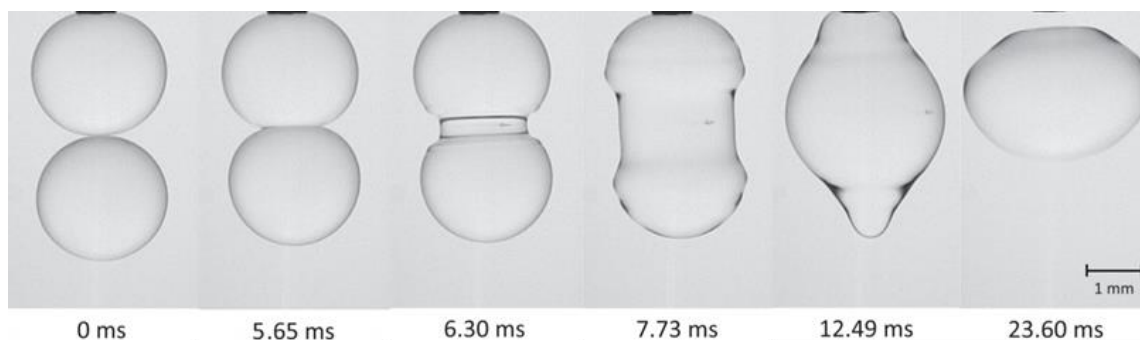


Figura 1. Coalescência de duas gotas de tolueno (diâmetro superior = 2,6 mm, diâmetro inferior = 2,5 mm) na água, registrada pelo Vision Research Phantom v711 a uma taxa de quadros de 63,021 fps (Adaptado de KAMP, VILLWOCK e KRAUME, 2016).

Segundo Growcock *et al.* (1994), os ensaios de estabilidade elétrica e perda de filtrado HPHT são considerados os indicadores de estabilidade de um fluido sintético. A emulsão de água em óleo pode ser desestabilizada quando submetida a um campo elétrico externo, pois as gotas dispersas reagem ao campo externo aplicado e coalescem, formando um condutor, quando a tensão aplicada excede a rigidez dielétrica do sistema. O teste de Estabilidade Elétrica (EE), portanto, corresponde à medida de potencial (em volts) requerido para que haja corrente elétrica entre os terminais do eletrodo do equipamento em uma dada temperatura, quantificando o quão fortemente a água está emulsionada numa base orgânica. Altos valores de tensão adquiridos no teste de Estabilidade Elétrica indicam uma emulsão com alta estabilidade (ALMEIDA, 2014; SILVA, 2014).

No entanto, as medidas do teste estão sujeitas à altos valores de desvio padrão entre as leituras. De acordo com Growcock *et al.* (1994), há algumas dúvidas acerca da significância dos valores de EE, medidos oriundas de algumas anomalias observadas em laboratório. Uma dessas anomalias está associada à natureza do agente adensante. Enquanto fluidos adensados com barita tendem a aumentar os valores de EE, fluidos adensados com hematita diminuem esses valores. Outra anomalia observada está relacionada à concentração de emulsificantes. Como esperado, os valores de EE aumentam com o aumento da concentração de

emulsificantes, porém, em alguns casos, o aumento dessa concentração causa queda nos valores de EE.

De acordo com Wang e Alvarado (2012), além do teste de Estabilidade Elétrica, a estabilidade das emulsões pode ser determinada por meio de outros ensaios, incluindo ensaios de separação gravitacional. Esse ensaio baseia-se no princípio de separação das fases por influência da aceleração da gravidade em função do tempo, no qual o volume da fase dispersa separado da emulsão é um indicativo de desestabilização da emulsão. Portanto, para um dado tempo, emulsões que apresentam uma maior fração relativa de água (para emulsões de água em óleo) sedimentada são menos estáveis.

Segundo Tambe e Sharma (1993), a presença de partículas sólidas nas emulsões fornece impedimento estérico à coalescência das gotículas dispersas e modifica as propriedades reológicas do filme interfacial, aumentando a estabilidade dos sistemas emulsionados.

3.2 Influência de Altas Pressões e Temperaturas nas Propriedades dos Fluidos de Perfuração Sintéticos

A temperatura pode afetar consideravelmente a estabilidade das emulsões inversas que compõem o fluido de perfuração sintético, uma vez que afeta as propriedades físicas do óleo, da água, a solubilidade do surfactante em ambas as fases e dos filmes interfaciais, que afetam a estabilidade da emulsão. Acredita-se que a viscosidade é a propriedade que possui maior influência na estabilidade devido à variação da temperatura (JONES, NEUSTADTER e WHITTINGHAM, 1978). Além do aumento da temperatura elevar a energia termal das partículas dispersas, a viscosidade da fase contínua (base apolar) diminui com o aumento da temperatura, aumentando a mobilidade tangencial das gotas, fazendo com que as gotas dispersas colidam entre si com maior frequência, favorecendo o coalescimento das partículas da fase dispersa (DUKHIN, SJÖBLOM e SÆTHER, 2006).

Dentre os problemas encontrados na perfuração de poços profundos, inclui-se as condições de altas pressões e temperaturas (HPHT – *High Pressure/High Temperature*). Devido aos gradientes geotérmicos das formações rochosas, ao passo que aumenta a profundidade, a pressão e a temperatura se elevam. A temperatura do

fluido de perfuração nesses poços pode chegar a 150°C. Os fluidos de emulsões inversas são empregados na perfuração de poços de petróleo profundos, devido à sua alta estabilidade química em formações salinas sob essas condições termodinâmicas (LARSEN, 2007).

A previsão do comportamento dos fluidos de perfuração sob condições HPHT é uma das questões mais importantes na perfuração de reservatórios profundos para que seja realizada uma operação segura e eficiente. A fim de projetar uma formulação otimizada de emulsão para ser utilizada no fluido para perfuração nessas condições, um estudo sobre os efeitos de diferentes pressões e temperaturas nas propriedades reológicas e na estabilidade da emulsão torna-se imprescindível (AMANI, 2012).

Com o ensaio de envelhecimento é possível avaliar as propriedades das emulsões/fluidos sob condições estáticas ou dinâmicas variando também a pressão e temperatura. De acordo com Jones, Neustadter e Whittingham (1978), a técnica de envelhecimento dinâmico leva a mudanças significativas nas propriedades dos filmes interfaciais das emulsões, quando submetidas à altas temperaturas.

Parte II – Minerais Adicionados aos Fluidos de Perfuração

Durante o processo de perfuração de poços, partículas de minerais advindos da formação são naturalmente adicionadas aos fluidos de perfuração. Diversos processos são empregados para a remoção desses minerais, no entanto, não é possível realizar a remoção efetiva de todas essas partículas, sobretudo das de menores diâmetros (PANDEY e OSISANYA, 2001; IRAWAN e KINIF, 2018; JIANG *et al.*, 2018). De acordo com Bageri *et al.* (2019), a adição desses minerais tem um efeito significativo nas propriedades do fluido de perfuração e na estrutura do reboco.

Segundo Costa (2019), a adição de 5%, em proporção, volumétrica de partículas sólidas minerais aos fluidos de perfuração pode provocar aumentos de densidade suficientes para que a pressão de fratura da formação seja excedida, provocando problemas como perda de circulação.

As partículas sólidas abordadas no presente estudo relacionam-se aos principais minerais constituintes das rochas que compõem as formações geológicas, presentes nos sistemas petrolíferos *offshore*, as quais são pertinentemente adicionadas aos fluidos durante a perfuração.

3.3 Principais Rochas e Minerais Presentes nos Sistemas Petrolíferos

Na sequência serão abordados os principais minerais (argila bentonítica, sílica, carbonato e halita) presentes nas formações geológicas dos sistemas petrolíferos *offshore*: argilosas (folhelhos), areníticas, carbonáticas e evaporíticas.

3.3.1 Folhelhos

Os folhelhos consistem em rochas sedimentares argilosas e, até a data do estudo realizado por Steiger e Leung (1992), constituíam pelo menos 75% das formações perfuradas, sendo responsáveis por pelo menos 90% dos problemas de estabilidade de poço, em virtude da alta reatividade dos argilominerais presentes nessas rochas. É comum que folhelhos estejam configurados como rocha capeadora em sistemas petrolíferos, por serem rochas de granulometria fina com baixas porosidade e permeabilidade (CHEN, ZHOU e RAHMAN, 2014). De acordo com Lan e Lü (2014), dados de 334 campos petrolíferos ao redor do mundo foram analisados e foi verificado que os folhelhos correspondem às rochas capeadoras de 65% desses campos, os evaporitos a 33% e os carbonatos a apenas 2%. Segundo Riccomini, Sant'Anna e Tassinari (2012), no pré-sal brasileiro, os folhelhos lacustres ricos em matéria orgânica compõem as rochas geradoras de hidrocarbonetos desse sistema petrolífero. Na Bacia de Campos, esses folhelhos apresentam espessuras de 100 a 300 m e encontram-se intercalados com as rochas carbonáticas.

O termo bentonita é usado para designar uma argila com alto teor do argilomineral montmorilonita. As bentonitas são classificadas de acordo com os cátions nela presentes, podendo ser cálcicas, sódicas, policatiônicas, entre outros tipos. Apresentam também em sua constituição alguns minerais acessórios, como quartzo, feldspatos, cristobalita e micas (SILVA, SILVA e FERREIRA, 2016). Ao serem dispersas em meio aquoso, as argilas bentoníticas devem apresentar um alto grau de inchamento, característica presente preferencialmente em bentonitas do tipo sódica. Além disso, as bentonitas podem ter propriedades otimizadas por meio de tratamentos químicos (DARLEY e GRAY, 1988).

O argilomineral predominante nas bentonitas, a montmorilonita, cuja fórmula química geral é dada por $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, pertence ao grupo das esmectitas,

classificada como um flossilicato com uma estrutura do tipo 2:1, constituída por duas camadas tetraédricas de sílica e uma camada octaédrica no centro, constituída de alumínio e magnésio, que interagem através de átomos de oxigênio presentes nas estruturas dessas monocamadas (SILVA e FERREIRA, 2008). Os espaços interlamelares são preenchidos por cátions trocáveis – cátions de alta eletropositividade que, de acordo com Leite, Raposo e Silva (2008), são atraídos a esses espaços devido ao desbalanceamento eletrônico promovido pela substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} na estrutura tetraédrica e do Al^{3+} pelo Mg^{2+} na estrutura octaédrica. A Figura 2 apresenta uma representação esquemática da estrutura da montmorilonita.

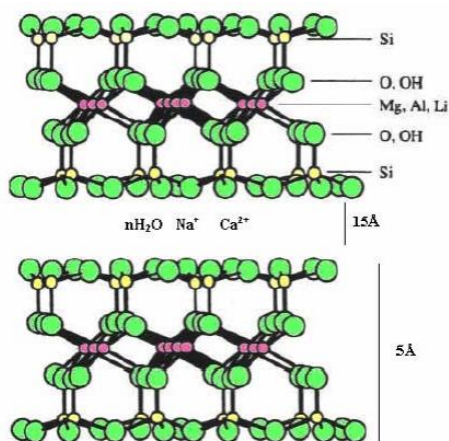


Figura 2. Estrutura de duas lamelas da montmorilonita (Silva e Ferreira, 2008).

As argilas bentoníticas são amplamente utilizadas em aplicações industriais. Silva e Ferreira (2008) listam 140 (cento e quarenta) dessas aplicações, dentre as quais é destacado o uso das bentonitas para a preparação de fluidos de perfuração aquosos, que atua majoritariamente como agentes viscosificante e tixotrópico, em decorrência das suas propriedades de elevado grau de inchamento na presença de água. A bentonita se dispersa em partículas coloidais e, conseqüentemente, fornece grandes áreas de superfície por unidade de peso de argila.

As bentonitas reagem quimicamente com muitos materiais orgânicos para formar compostos que são usados principalmente como agentes gelificantes em uma variedade de líquidos orgânicos e, em alguns casos, podem ser utilizadas até mesmo como estabilizadores de emulsões (KANNA *et al.*, 2017).

3.3.2 Arenitos

Os arenitos são rochas siliciclásticas, de origem sedimentar e formadas pela compactação e litificação de partículas granulares de dimensão das areias. Os constituintes básicos dos arenitos são o quartzo, feldspato e fragmentos líticos. A proporção desses componentes pode variar em função das fontes e do ambiente de sedimentação dessa rocha (ARAÚJO, 1992). Segundo Milani *et al.* (2000), as rochas-reservatório de hidrocarbonetos em sistemas petrolíferos são normalmente compostas por material detrítico de granulometria de fração areia a seixo, portadoras de espaço poroso no qual o petróleo será armazenado e, potencialmente, extraído. A maior parte dos reservatórios petrolíferos são compostos por arenitos, em seguida, os formados por rochas calcárias porosas.

A areia pode ser definida como um tipo de sedimento contendo grãos numa faixa de tamanho de 0,063 mm a 2 mm. Essas partículas são formadas pela fragmentação das rochas pré-existentes, a partir do intemperismo e da erosão. Mediante os processos de sedimentação e diagênese, pode ser transformada em arenito. Por se tratar de partículas sedimentares, o tamanho dos grãos depende das propriedades sedimentológicas da rocha fonte e das condições nas quais esses grãos foram transportados (NICHOLS, 2009).

A composição das areias depende da natureza das fontes e das condições nas quais as rochas locais se encontram. De modo geral, a areia é formada principalmente por sílica (dióxido de silício – SiO_2) na forma de quartzo, que devido à sua inércia química e dureza relativamente alta, é um dos minerais mais resistentes ao intemperismo. Além deste, a areia comumente apresenta feldspato e fragmentos líticos e, pode apresentar outros minerais agregados, como mica, zircão e magnetita em sua composição (PETTIJOHN, POTTER e SIEVER, 1987).

Embora sejam partículas quimicamente inertes, a presença de sílica incorporada aos fluidos de perfuração costuma ser indesejada. Pois, por se tratar de um material altamente abrasivo, essas partículas podem promover o desgaste dos componentes dos equipamentos responsáveis pela operação de perfuração. Além disso, o aumento do teor de partículas sólidas dispersas pode alterar algumas propriedades físicas do fluido, como a reologia e a densidade (BAGERI *et al.*, 2019).

3.4.3 Formações Carbonáticas

Os carbonatos (ou rochas carbonáticas) são rochas sedimentares compostas por minerais carbonáticos e são classificadas em duas categorias principais: calcários (carbonatos de cálcio) e dolomitos (carbonatos de cálcio e magnésio). Devido às suas altas porosidade e permeabilidade, essas rochas são tipicamente constituintes de rochas-reservatório de hidrocarbonetos no sistema petrolífero, enquanto algumas rochas carbonáticas ricas em carbono orgânico, formadas em ambientes de baixa energia, podem atuar como rochas geradoras (XIA *et al.*, 2019).

De acordo com Riccomini, Sant'Anna e Tassinari (2012), as rochas-reservatório do pré-sal brasileiro são formadas principalmente por rochas calcárias com coquinas, calcários microbialíticos da porção superior da seção rifte e fraturas em rochas vulcânicas de porção inferior da seção rifte.

O carbonato de cálcio é o componente químico de fórmula CaCO_3 . É o principal constituinte das rochas carbonáticas, como calcita e aragonita. Essas rochas são comumente conhecidas como calcários e são encontradas tanto *onshore*, quanto *offshore*. Nas rochas, a calcita é um dos minerais mais comuns e de ampla distribuição de tamanho de grão. Em grandes massas de sedimentos, é comum que a calcita seja o principal constituinte (KLEIN e DUTROW, 2012).

Esses minerais de carbonato de cálcio são encontrados na forma de três formas cristalinas distintas: aragonita, calcita e vaterita. Os cristais da aragonita apresentam a forma ortorrômbica. Os cristais da calcita (o mais estável entre os polimorfos) apresentam a forma cristalina trigonal ou romboédrica. A vaterita é o mineral polimorfo menos estável de carbonato de cálcio e se cristaliza no sistema hexagonal. Devido a sua baixa estabilidade, ele se caracteriza como o carbonato de cálcio menos abundante em ambientes naturais (BESSLER e RODRIGUES, 2008).

Convencionalmente, o carbonato de cálcio é utilizado como aditivo na formulação de fluidos de perfuração, tanto como agente adensante, quanto agente obturante, auxiliando no controle da filtração (THOMAS, 2004). Para os fluidos de emulsões inversas, o carbonato de cálcio também pode ser utilizado para auxiliar na estabilização desses fluidos (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

A dolomita possui rede cristalina hexagonal, com cristais romboédricos com faces curvadas, que consiste em camadas alternadas de Ca e Mg, separadas por

camadas de CO_3 e é tipicamente representada pela composição química estequiométrica de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, nos quais cálcio e magnésio estão presentes em proporções iguais (WARREN, 2000; SAMPAIO e ALMEIDA, 2005).

As formações dolomíticas modernas ocorrem em condições anaeróbicas em lagoas salinas supersaturadas, como em Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho, localizados na costa do Rio de Janeiro, Brasil (VASCONCELOS *et al.*, 2006).

3.4.4 Evaporitos

De acordo com Silva, Schreiber e Santos (2000), evaporitos são rochas sedimentares químicas, normalmente formadas em ambientes de sedimentação de baixo aporte de terrígenos. Ao serem submetidos a clima seco, a taxa de evaporação das águas é elevada, sendo permitida a formação de uma salmoura nesses ambientes, a partir da qual minerais evaporíticos se formam.

A precipitação dos sais presentes nas salmouras que originam bacias evaporíticas segue uma sequência bem definida – os minerais se formam em função das diferentes solubilidades, dos sais menos solúveis para os mais solúveis, a exemplo da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4) nas camadas inferiores; halita, silvita (mineral cloreto de potássio, KCl) e carnalita (mineral cloreto duplo de potássio e magnésio hidratado, $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nas camadas superiores. Esta associação está presente, por exemplo, nas sequências evaporíticas que estão acima das reservas de Petróleo da Bacia de Campos (MOHRIAK, SZATMARI e ANJOS, 2009).

A composição química da água do mar moderna é dominada pelos íons Na^+ e Cl^- , e quantidades menores de SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , CO_3^{2-} e HCO_3^{1-} (SILVA, SCHREIBER e SANTOS, 2000). O NaCl é a substância da água do mar correspondente a 78% da quantidade total (em mols) de sólidos dissolvidos. Em virtude disso, o mineral evaporítico mais abundante é a halita, constituído por NaCl (ANDRADE, 1980). A camada de sal que se encontra acima dos reservatórios do pré-sal brasileiro consiste em uma espessa sucessão de evaporitos com espessura de até 2500 m, composta essencialmente por halita e intercalações de anidrita, carnalita e traquidita (RICCOMINI, SANT'ANNA e TASSINARI, 2012).

De acordo com Junior e Marvila (2012), a perfuração de poços petrolíferos através de formações evaporíticas vem sendo feita desde os primórdios desta

atividade em diversas regiões do mundo, como Costa do Golfo, Golfo do México, Mar do Norte, Mar Vermelho, Oeste da África e Brasil. No entanto, diversos problemas estão associados à perfuração dessas formações, devido à sua alta reatividade em fluidos aquosos e sua fragilidade mecânica. A elevada perda de fluido abaixo do sal é o mais desafiador desses problemas e impede a maioria dos operadores de perfurar esse tipo de zonas com fluidos à base de óleo e fluidos de base sintética. A decisão de usar um fluido de perfuração sintético ou um fluido à base de água saturado com sal geralmente é baseada no risco conhecido, como perda de fluido para a formação em questão (INFANTE e CHENEVERT, 1989).

A halita é o mineral evaporítico que corresponde à forma natural do cloreto de sódio (NaCl), que consiste em um componente iônico formado na proporção de 1:1 dos íons Na^+ e Cl^- . No estado sólido, os íons cloreto de sódio configuram-se em uma estrutura cristalina. Devido às interações eletrostáticas, cada cátion é circundado por seis ânions e os íons circundantes são localizados nos vértices de um octaedro regular. Em termos de empacotamento, os íons maiores (Cl^-) são arranjados em uma matriz cúbica, enquanto os íons menores (Na^+) preenchem todas as lacunas (vazios octaédricos) entre eles, como ilustrado na Figura 3. Uma vez que o primeiro átomo está localizado em cada ponto da rede e o segundo átomo está localizado a meio caminho entre os pontos da rede ao longo da borda da célula unitária, essa estrutura é classificada como rede cúbica de face centrada (fcc). A halita, portanto, corresponde a essa estrutura básica do NaCl em sua forma sólida, que também é comumente conhecida como estrutura de cristal de sal-gema (SIRDESHMUKH, SIRDESHMUKH e SUBHADRA, 2001).

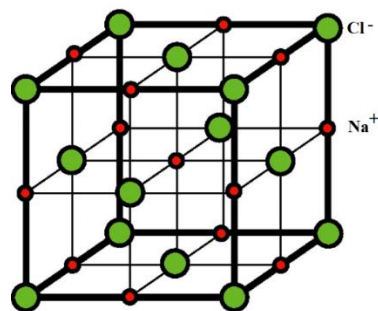


Figura 3. Representação ilustrativa da estrutura de rede cúbica de face centrada (fcc) da célula unitária do cloreto de sódio (NaCl) (Vermolen et al., 2009).

Em sua forma pura, a halita apresenta-se incolor ou branca. As propriedades físicas mais importantes desse mineral são: alta solubilidade em água (solubilidade de 360 g/L), dureza relativamente baixa (2,5 na escala de Mohs), massa específica baixa a moderada (2,168 g/cm³), baixa viscosidade, alta condutividade térmica, alta velocidade de penetração de ondas mecânicas e não-magnético. A temperatura de fusão da halita é relativamente baixa (MOHRIAK, SZATMARI e ANJOS, 2009).

A atração entre os íons Na⁺ e Cl⁻ no estado sólido é tão forte que suas partículas são eficientemente dissolvidas apenas em solventes altamente polares, como a água. Quando dissolvido em água, a estrutura cristalina do cloreto de sódio se desintegra à medida que seus íons são envolvidos pelas moléculas polares de água, como ilustrado na Figura 4. Os íons de sódio formam aquocomplexos metálicos na solução com a fórmula [Na(H₂O)₆]⁺. Os íons de cloreto também são fortemente solvatados, sendo cada um circundado por uma média de 6 moléculas de água. O sal presente nessas soluções se cristaliza como cloreto de sódio di-hidratado (NaCl.2H₂O), em decorrência de aumentos da concentração de sal ou diminuição da temperatura (LINCOLN, RICHENS e SYKES, 2003).

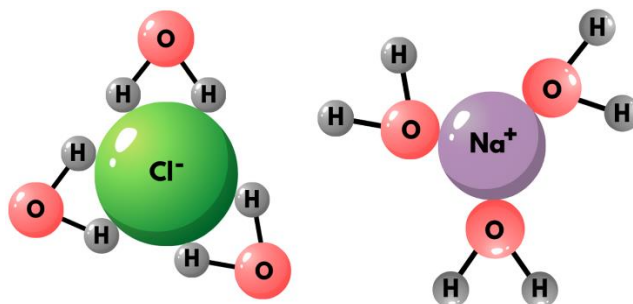


Figura 4. Representação ilustrativa dos íons Na^+ e Cl^- envolvidos por moléculas de água
(Fonte: autoria própria).

No contexto da perfuração de poços, em alguns casos, a halita é utilizada como agente adensante em fluidos de perfuração aquosos, devido à sua alta solubilidade em meio aquoso e massa específica relativamente alta (NASIRI, ASHRAFIZADEH e GHALAMBOR, 2009).

Parte III – Estado da Arte

Nessa seção é apresentado o estado da arte, na qual alguns trabalhos específicos relacionados ao tema deste estudo foram reportados, e também utilizados para justificar e limitar os objetivos definidos.

A influência da adição de sólidos em sistemas emulsionados e fluidos de perfuração tem sido abordada em alguns estudos presentes na literatura, em diversos ramos da ciência (Drelich *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2012; Hajiabadi *et al.*, 2021; Sun *et al.*, 2021).

El Gamal, Mohamed e Zekri (2005) estudaram o efeito da presença de argilas (caulinita e montmorilonita) e carbonatos (CaCO_3 , MgCO_3 e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) nas propriedades físico-químicas de emulsões inversas de óleo cru e verificaram a influência da natureza química dos minerais adicionados no grau de acidez das emulsões, bem como, observaram que a presença de argila nesses sistemas confere maiores aumentos de viscosidade, em relação à presença dos carbonatos.

Guillot *et al.* (2009) estudaram a estabilização de emulsões *pickering* (emulsões estabilizadas apenas por partículas sólidas) com argila bentonítica e verificaram a estabilização das gotículas dispersas da emulsão, mediante a formação de um filme de camadas de esmectita ao redor dessas gotas. Bekkour, Ern e Scrivener (2001)

observaram que o comportamento reológico dos sistemas de emulsões inversas é influenciado pelos parâmetros físicos das partículas dispersas a eles incorporados, como morfologia, distribuição do tamanho de partículas, fração volumétrica e molhabilidade.

Pereira (2010) investigou o comportamento reológico de um fluido de perfuração sintético durante o processo de controle de separação de sólidos em cinco diferentes sondas e verificou que os fluidos contendo maiores concentrações de sólidos e partículas de maiores diâmetros apresentaram maior tensão de cisalhamento.

Nascimento *et al.* (2015) estudaram a influência do tipo e tamanho de partículas sólidas (barita, bentonita branca, bentonita creme, calcita e esferas de vidro) na reologia de fluidos não newtonianos. Mediante a análise dos resultados, foi observado que a diminuição do diâmetro médio das partículas sólidas promoveu um aumento nos valores de tensão cisalhante dos fluidos avaliados.

Sami (2016) estudou o efeito de diferentes concentrações de sal de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) nas propriedades reológicas de dois fluidos de perfuração (de gesso e de lignita), em condições normais e de temperatura elevada. Este estudo mostrou que o desempenho do fluido de perfuração foi afetado pelo aumento da temperatura, podendo sofrer degradação. O autor observou que o fluido de gesso tolera temperaturas mais altas que o de lignita. Foi verificado também que o aumento da concentração de sal de magnésio prejudicou o desempenho dos fluidos, acarretando na diminuição das propriedades reológicas e aumento no volume de fluido perdido para a formação.

Huang, Liang e He (2019) analisaram a estabilização de emulsões *pickering* por partículas de carbonato de cálcio de diferentes morfologias e diâmetros. Os autores constataram que houve uma adsorção dos sólidos na interface óleo-água, que depende da morfologia e diâmetro da partícula adicionada. Esse fenômeno foi atribuído às interações eletrostáticas entre as partículas sólidas e as gotas dispersas.

Bageri *et al.* (2019) avaliaram o efeito de cascalhos areníticos de diferentes mineralogias (quartzoso, ferruginoso, calcáreo, argiloso) nas propriedades do reboco e na reologia de um fluido de perfuração aquoso. Os resultados deste trabalho indicaram que todos os tipos de cascalho aumentaram as propriedades reológicas quando adicionados ao fluido de perfuração nas mesmas proporções volumétricas,

porém o arenito argiloso (rico em argila) teve efeito dominante, em relação aos outros no aumento da reologia. Quanto aos resultados obtidos para o reboco, o arenito ferruginoso melhorou as propriedades de vedação do reboco e reduziu sua espessura, enquanto os cortes argilosos prejudicaram a porosidade e a permeabilidade do reboco.

Santos *et al.* (2020) avaliaram o comportamento reológico de fluidos de perfuração olefínicos aditivados com hematita e monitoraram indiretamente a variação da concentração volumétrica de partículas de hematita durante a sedimentação, utilizando o método de atenuação de raios gama. Os resultados mostraram que a adição de hematita resultou em um comportamento não newtoniano, indicado pelo índice de comportamento do modelo reológico da potência abaixo de 1. Esse comportamento foi acentuado pelo aumento na proporção de hematita de 7,27% para 9,28%. Em relação à variação da concentração volumétrica de sólidos na sedimentação, o aumento da concentração de sólidos retardou o processo de sedimentação.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração (PeFLab), da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG vem desenvolvendo estudos acerca do comportamento de fluidos de perfuração sintéticos de base olefínica nos últimos anos. A primeira fase dos estudos foi realizada por Costa (2018), que analisou a influência da incorporação conjunta de sólidos finos (argila bentonítica, areia, carbonato de cálcio e cloreto de sódio) nas propriedades de um fluido de perfuração olefínico, cedido pela Petrobras (com densidade de 9,4 lb/gal). Este trabalho pioneiro foi realizado em três etapas: na primeira, foi avaliado o efeito do envelhecimento térmico nas propriedades do fluido sem a incorporação de sólidos; na segunda, foi avaliada a influência da incorporação de cloreto de sódio nas propriedades do fluido e, para isto, foram separadas 6 alíquotas de 350 mL do fluido e, após o envelhecimento dinâmico, o sal foi adicionado nas proporções de 5, 10 e 15% do volume em massa; e na terceira, foi verificada a influência da incorporação conjunta dos sólidos argila, areia, carbonato e cloreto de sódio nas propriedades dos fluidos. Para o desenvolvimento desta etapa, foi empregado o planejamento experimental fatorial visando observar a influência das incorporações na viscosidade plástica, no limite de escoamento, na força gel (medidas no viscosímetro Fann, 35A), na densidade, na estabilidade elétrica e no volume de filtrado.

De acordo com os resultados obtidos por Costa (2018), foi verificado que os sólidos finos incorporados em conjunto atuaram como contaminantes, aumentando os valores de densidade, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel, e reduzindo os valores de estabilidade elétrica. A argila bentonítica apresentou a maior influência na força gel e o NaCl na viscosidade plástica e na estabilidade elétrica.

Em seguida, o estudo foi continuado por Costa (2019), que desenvolveu emulsões inversas de olefina, usadas como componente matricial de fluidos sintéticos, e avaliou a influência da adição isolada dos sólidos argila, carbonato de cálcio e areia nas propriedades físicas das emulsões. Foram preparadas emulsões inversas, em que a olefina linear compôs a fase contínua e a salmoura saturada de cloreto de sódio, a fase dispersa. Os parâmetros relativos às condições de preparo e formulação das emulsões (velocidade de agitação, tempo de emulsificação, teor de emulsificantes e teor de cal) foram definidos por meio de ensaios realizados na primeira etapa desse estudo, com base em um planejamento experimental, considerando a análise de imagens microscópicas, do comportamento reológico (utilizando um viscosímetro Brookfield, LVDV2T) e do volume separado das emulsões em testes de separação gravitacional, visando obter emulsões com melhores estabilidade e propriedades físicas. A análise dos resultados da primeira etapa permitiu selecionar duas formulações de emulsões, cujas propriedades demonstraram compatibilidade com os requisitos operacionais para perfuração.

Na segunda etapa do trabalho de Costa (2019), as formulações de emulsões selecionadas foram adicionadas com diferentes teores (5, 10, e 15% em volume) de argila, carbonato de cálcio e areia. As emulsões adicionadas de sólidos foram caracterizadas quanto às suas propriedades, antes e após envelhecimento dinâmico. Os resultados demonstraram que as propriedades requeridas para uso das emulsões olefínicas no preparo de fluidos de perfuração são obtidas por meio da aplicação de altas velocidades de emulsificação e adição de teores de cal superiores a 5 g, para alíquotas de volume 350 mL. Além disso, dentre os sólidos adicionados, a argila apresentou a maior influência nas propriedades da emulsão, resultando na diminuição dos volumes de olefina e emulsificante separados no teste de separação gravitacional e aumento no índice de consistência. O aumento da concentração de argila e o envelhecimento dinâmico intensificaram os impactos provocados pela adição desse tipo de sólido.

Na sequência, Costa *et al.* (2021) verificaram a influência da granulometria e da natureza química das partículas sólidas – calcita e argila bentonítica – na reologia (medida em um viscosímetro Brookfield, LVDV2T) e estabilidade de emulsões olefínicas inversas. Nesse trabalho, foram preparadas emulsões inversas, contendo olefina linear e salmoura de NaCl, e incorporadas com amostras de calcita com diferentes faixas granulométricas e de argila na proporção de 5% em volume, em diferentes velocidades de rotação (2900 e 5900 rpm). Os resultados mostraram que a natureza química e o tamanho das partículas da argila bentonítica garantem uma interação interfacial mais eficiente com as gotas da emulsão. A emulsão adicionada com argila apresentou aumento significativo no índice de consistência e menor volume separado. Dentre as amostras adicionadas de calcita, foi verificado que a adição de partículas de menores diâmetro e maior polidispersão conferiu às emulsões maior viscosidade.

Com base no exposto, fica evidenciado que a adição de partículas minerais pode alterar as propriedades dos fluidos de perfuração sintéticos olefínicos e das emulsões utilizadas como base para formulação desses fluidos. Portanto, com o intuito de dar prosseguimento ao estudo dos fluidos olefínicos realizado pelo PeFLab/UFCG, fez-se necessária uma análise do desempenho de fluidos formulados a partir das emulsões olefínicas antes e após a adição isolada de minerais comumente encontrados nos sistemas petrolíferos *offshore*.

Capítulo 4: Materiais e Métodos

4.1 Materiais

4.1.1 Fluidos de Perfuração Olefínicos

Para a realização deste estudo foram preparados fluidos de perfuração olefínicos, contendo:

- α -olefina linear como fase contínua e salmoura saturada de NaCl como fase dispersa;
- Emulsificantes primário e secundário;
- Cal hidratada (Ca(OH)_2);
- Controlador de filtrado;
- Viscosificante;
- Calcário 2-44;
- Modificador Reológico.

Os componentes utilizados na preparação dos fluidos de perfuração foram cedidos pela PETROBRAS.

4.1.2 Minerais Adicionados aos Fluidos de Perfuração

Minerais de quatro tipos diferentes foram adicionados aos fluidos olefínicos preparados, sendo eles:

- Argila bentonítica, cedida pela Bentonit União Nordeste S/A – BUN;
- Sílica, cedida pela Mineração Jundu Ltda.;
- Carbonato, cedido pela PETROBRAS e
- Halita, oriunda da mina Taquari Vassouras (município de Rosário do Catete – SE), cedido pela empresa Mosaic.

Os dados de granulometria e composição mineralógica dos minerais adicionados aos fluidos estão apresentados na Tabela 1 e foram obtidos em ensaios complementares de caracterização realizados pelo Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração (PeFLab), a fim de atender demandas dos projetos TCs N^{os} 5850.0106843.18.9 e 5850.0109315.18.9.

Tabela 1 - Dados referentes à granulometria e composição mineralógica dos minerais adicionados aos fluidos olefínicos.

Mineral	Granulometria	Composição Mineralógica
Argila Bentonítica	< 45 µm	Montmorilonita (46,61%); Nontronita (26,51%); Cristobalita (16,58%); Caulinita (7,63%) e Quartzo (2,67%)
Sílica	< 75 µm	Quartzo (100%)
Carbonato	< 75 µm	Calcita (51,11%) e Dolomita (48,89%)
Halita	< 75 µm	Halita (100%)

4.2 Metodologia

O presente estudo foi realizado em duas etapas. Na primeira, os fluidos de perfuração foram preparados (sem e com adição dos minerais) e caracterizados 24 horas após o preparo. Na segunda, os fluidos de perfuração foram preparados e submetidos ao envelhecimento térmico dinâmico e, a seguir, foram caracterizados pelos mesmos ensaios utilizados na primeira etapa, conforme ilustrado pelo fluxograma apresentado na Figura 5.

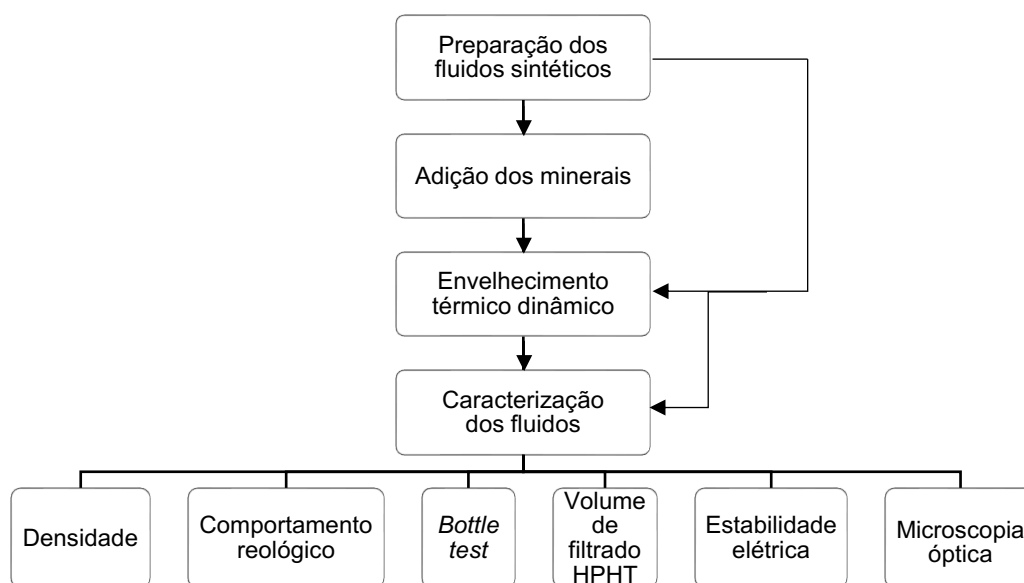


Figura 5. Fluxograma da metodologia utilizada no estudo.

4.2.1 Preparo dos Fluidos de Perfuração Olefínicos

Os fluidos de perfuração estudados foram preparados em alíquotas de 350 mL, com razão óleo/água (α -olefina linear/salmoura de NaCl) 60/40, utilizando o misturador de alto cisalhamento da marca Silverson, modelo L5M-A (Figura 6a), equipado com o conjunto rotor/estator do tipo tela emulsora (Figura 6b), com velocidade rotacional de 4500 rpm. Os componentes foram adicionados segundo a ordem apresentada na Tabela 2, com intervalos de 5 minutos entre a adição de cada um deles e, após a adição de todos os componentes, manteve-se a agitação por 10 minutos.

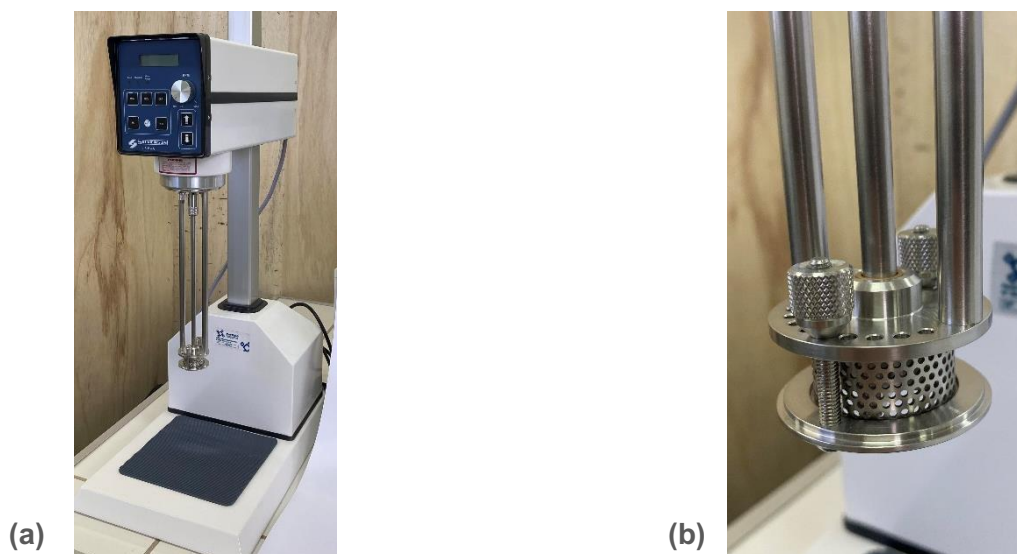


Figura 6. (a) Misturador de alto cisalhamento L5M-A, da marca Silverson e (b) conjunto rotor/estator do tipo tela emulsora.

Tabela 2 - Formulação dos fluidos de perfuração olefinicos.

Aditivo	Quantidade
Olefina	203 mL
Emulsificante Primário	5,25 g
Emulsificante Secundário	2,25 g
Cal Hidratada	7,5 g
Controlador de Filtrado	2 g
Viscosificante	5 g
Salmoura de NaCl	136,5 mL
Calcário 2-44	5 g
Modificador Reológico	2,75
Barita*	50,78 g

*Quantidade suficiente para uma densidade de 9 lb/gal

A adição dos minerais ocorreu após o preparo de cada fluido, no teor de 5% em proporção volumétrica. Para tanto, o volume de fluido correspondente ao volume de mineral a ser adicionado foi retirado e, em seguida, o volume restante da alíquota recebeu a adição de cada mineral no misturador Silverson L5M-A, conforme quantidades apresentadas na Tabela 3, mantendo-se a velocidade rotacional utilizada no preparo do fluido, e o tempo final de agitação de 10 minutos.

Tabela 3 - Volume de fluido e teor de cada mineral adicionado.

Mineral	Volume de fluido olefínico (mL)	Massa de mineral adicionado (g)
Argila Bentonítica	332,5	43,75
Sílica	332,5	26,25
Carbonato	332,5	47,425
Halita	332,5	36,75

Após o preparo, os fluidos de perfuração foram caracterizados e submetidos ao envelhecimento térmico dinâmico em um Forno Roller Oven, modelo 705 ES, da marca Fann, sob temperatura constante de 150°F (65,6°C) e pressão de 100 psi, durante 16 horas. As amostras envelhecidas foram resfriadas à temperatura ambiente e mais uma vez caracterizadas. O preparo dos fluidos de perfuração, o envelhecimento térmico dinâmico e os ensaios experimentais deste estudo foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração (PeFLab), localizado na Universidade Federal de Campina Grande.

4.2.2 Caracterização dos Fluidos Olefínicos

As propriedades físicas e a estabilidade dos fluidos de perfuração utilizados neste estudo, tanto os ensaiados 24 horas após o preparo, quanto os ensaiados após o envelhecimento térmico dinâmico, foram caracterizadas mediante os ensaios de: densidade, comportamento reológico, separação gravitacional (*bottle test*), volume de filtrado (em condições HPHT), estabilidade elétrica e pela análise de microscopias ópticas. Os ensaios foram realizados em duplicatas, utilizando os métodos descritos nos tópicos seguintes. Desse modo, os resultados apresentados correspondem às médias aritméticas dos valores obtidos.

4.2.2.1 Densidade

A densidade dos fluidos (massa específica em lbs/gal) foi medida diretamente por meio de uma balança densimétrica FANN – modelo 140 (Figura 7). Os fluidos foram inseridos na balança até total preenchimento. Foram medidas as densidades

das amostras do fluido sem adição de minerais e de todas as amostras do fluido com minerais adicionados, antes e após envelhecimento térmico dinâmico.

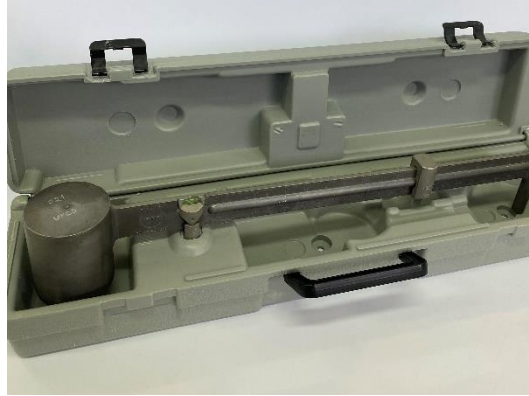


Figura 7. Balança densimétrica FANN – modelo 140.

4.2.2.2 Comportamento Reológico

Os testes reológicos para análise do perfil de fluxo e, da tixotropia e da dependência da viscosidade em relação à temperatura, foram realizados no reômetro Haake Mars 60, da marca Thermo Scientific (Figura 8 (a)) utilizando o conjunto de geometria de placa paralela com superfície jateada de 35 mm (Figura 8 (b)).

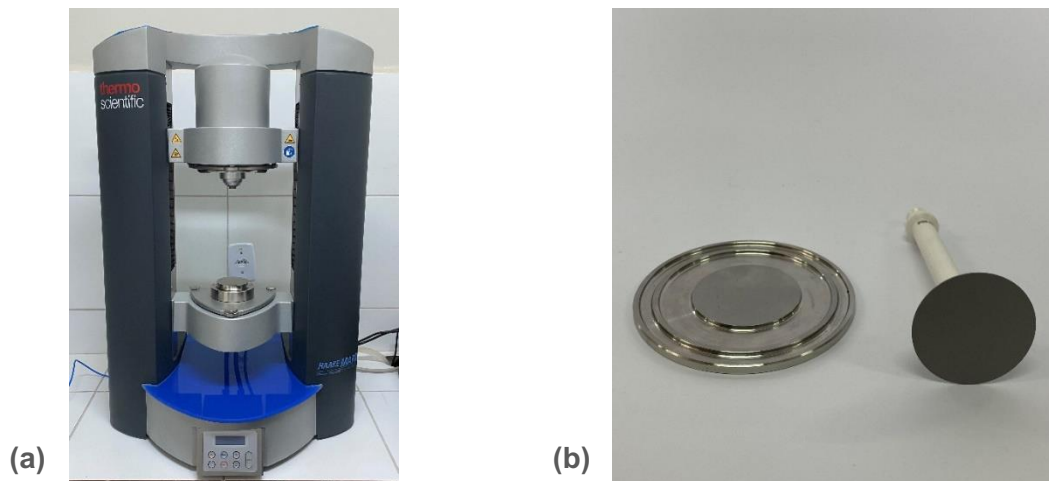


Figura 8. (a) Reômetro Haake modelo Mars 60, da marca Thermo Scientific e (b) conjunto de geometria de placa paralela com superfície jateada de 35 mm.

As curvas de fluxo e de histerese (para a análise da tixotropia) foram obtidas por um método de taxa de cisalhamento controlada à temperatura ambiente utilizando um valor de *gap* entre as placas de 0,5 mm. A variação da taxa de cisalhamento foi executada continuamente. Para isso, foi programada uma rampa de aumento de taxa de cisalhamento de 0,1 a 1000s⁻¹ por 3 minutos, uma curva de tempo, a fim de garantir a manutenção da taxa de cisalhamento no valor de 1000s⁻¹ por 1 minuto, e uma rampa de redução de taxa de cisalhamento de 1000 a 0,1s⁻¹ por 3 minutos.

4.2.2.3 Teste de Separação Gravitacional - *Bottle Test*

A separação gravitacional das fases das amostras de fluido foi avaliada por meio de testes realizados com base na Norma ASTM D1401-18b (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018). Neste teste, alíquotas de 80 mL de cada amostra foram dispostas em provetas graduadas e mantidos a temperatura ambiente. O volume relativo da fase separada em cada amostra foi registrado após 24, 48, 72, 96 e 120 horas.

4.2.2.4 Volume de Filtrado HPHT

O volume de filtrado foi determinado por meio de um filtro prensa HPHT da marca FANN, série 387 (Figura 9) a 150°F (65,6°C) e sob pressão de 500 psi, durante um intervalo de 30 minutos. Aproximadamente 1 hora antes de iniciar o ensaio, a jaqueta térmica foi ligada para atingir a temperatura de ensaio (150°F). A célula foi preenchida com cerca de 175 mL de fluido e vedada. A válvula de saída foi fechada e a célula assentada dentro da jaqueta térmica e introduzido um termômetro metálico no orifício existente na parte superior da célula. Na válvula de saída foi colocada uma proveta graduada para armazenar o filtrado coletado. O conjunto de pressurização foi encaixado na válvula de entrada e uma pressão de 100 psi foi aplicada, a válvula de entrada foi aberta dando meia volta. A pressão foi mantida a 100 psi até que a temperatura de 150°F fosse alcançada e estabilizada.

Logo após, a pressão foi aumentada para 500 psi e a válvula de saída foi aberta, sendo mantida durante 30 minutos de ensaio. Após esse tempo, as válvulas de saída e entrada foram fechadas. Em seguida, mediram-se os volumes totais de

filtrado e de água livre. O volume de filtrado HPHT é a medida do filtrado coletado multiplicado por dois.



Figura 9. Filtro prensa HPHT da marca FANN, série 387.

4.2.2.5 Estabilidade Elétrica

A obtenção da medida de estabilidade elétrica (EE) de cada fluido de perfuração foi realizada mediante o teste de estabilidade elétrica, utilizando o equipamento da marca Fann, modelo 23D (*Electrical Stability Tester*), ilustrado na Figura 10. A medida obtida diz respeito à tensão elétrica (em volts) necessária para iniciar um fluxo de corrente elétrica na amostra. O teste consiste na inserção direta do eletrodo do equipamento na amostra de emulsão aquecida a uma temperatura de 150°F (65,6°C) em um copo térmico. Realizou-se cinco medidas para cada uma das amostras, eliminando-se a maior e a menor leituras. O valor da média aritmética entre as três leituras restantes, diz respeito à estabilidade elétrica (EE) de cada fluido.



Figura 10. Medidor de estabilidade elétrica da marca Fann, modelo 23D (Electrical Stability Tester).

4.2.2.6 Microscopia Óptica

As análises microscópicas foram realizadas a fim de registrar o aspecto dos fluidos de perfuração, bem como das partículas dos minerais adicionados. Este ensaio foi realizado mediante a utilização do microscópio óptico modelo CX31, da marca Olympus (Figura 11), com a câmera digital Olympus LC-30 acoplada. Obteve-se fotomicrografias de cada amostra de fluido com lentes objetivas nos aumentos de 4, 10, 40 e 100x. As imagens foram processadas usando o *software* Stream Essentials.



Figura 11. Microscópio óptico modelo CX31, da marca Olympus.

Capítulo 5: Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta a discussão acerca dos resultados obtidos na caracterização dos fluidos (sem e com adição de minerais), antes e após o envelhecimento térmico dinâmico, a partir dos ensaios de: densidade, comportamento reológico, separação gravitacional (*bottle test*), volume de filtrado (em condições HPHT), estabilidade elétrica e microscopia óptica.

5.1 Densidade

Os valores de densidade (massa específica em lb/gal) medidos para os fluidos de perfuração estudados, antes e após o envelhecimento térmico dinâmico estão dispostos nos gráficos apresentados na Figura 12.

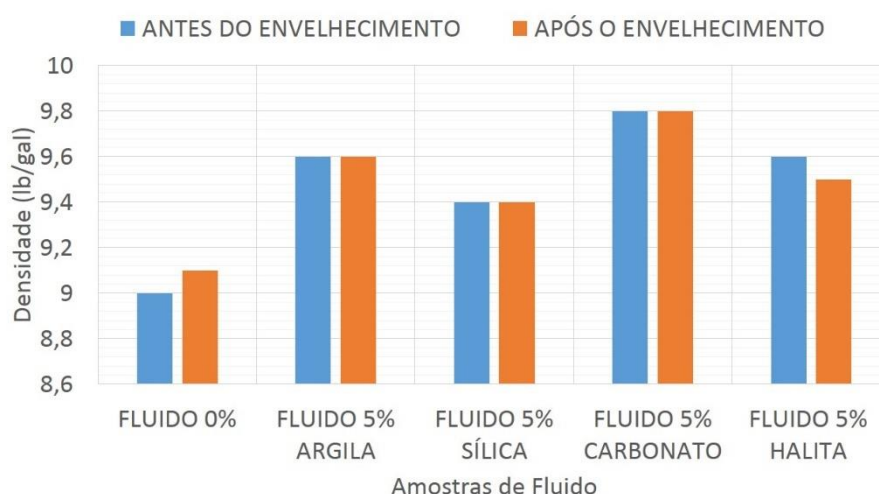


Figura 12. Efeito da adição dos minerais (argila bentonítica, sílica, carbonato e halita) na proporção volumétrica de 5% e do envelhecimento térmico dinâmico nos valores de densidade (massa específica em lb/gal) dos fluidos de perfuração estudados.

A partir dos gráficos dispostos na Figura 12, é evidenciado o aumento da densidade dos fluidos de perfuração em decorrência da adição dos minerais utilizados. O aumento da densidade de cada fluido mostrou-se em uma tendência diretamente proporcional à massa específica do respectivo mineral adicionado. A massa específica teórica de cada mineral – argila bentonítica e sílica (COSTA, 2019),

carbonato (calcita (LIPPMANN, 2012) e dolomita (SAMPAIO e ALMEIDA, 2005)) e halita (JUSTEN *et al.*, 2013) – está disposta na Tabela 4.

Tabela 4 - Massa específica teórica de cada mineral adicionado aos fluidos.

Sólido	Massa específica teórica (g/cm³)
Argila Bentonítica	2,5
Sílica	1,5
Carbonato	2,79*
Halita	2,16

*Valor da média aritmética entre a massa específica da calcita (2,71 g/cm³) e dolomita (2,87 g/cm³), ponderada pelos teores contidos na amostra (Tabela 1).

Foi observado que, a adição da amostra de carbonato, que apresenta maior massa específica teórica, provocou o maior aumento de densidade, 8,89% (9,8 lb/gal) em relação ao fluido sem adição de minerais (9,0 lb/gal), antes do envelhecimento. A adição de sílica ao fluido conferiu o menor aumento da densidade dentre os fluidos estudados, de 4,44% (9,4 lb/gal) em relação ao fluido sem adição de minerais antes do envelhecimento. Os fluidos adicionados de argila e halita apresentaram aumentos idênticos em suas respectivas densidades, representando um aumento de 6,67% (9,6 lb/gal).

Após serem submetidas ao envelhecimento térmico dinâmico, as amostras de fluido sem adição de minerais e dos fluidos adicionados de argila bentonítica, carbonato e sílica não apresentaram alteração nos valores de densidade, em relação aos medidos antes do envelhecimento.

Em contrapartida, as amostras envelhecidas adicionadas de halita apresentaram uma expressiva sedimentação da fração sólida, como ilustrado no registro fotográfico da Figura 13, a qual mostra a fração sólida sedimentada, após o fluido ser retirado da célula de envelhecimento.



Figura 13. Fração sólida sedimentada do fluido adicionado de halita após o envelhecimento térmico dinâmico.

De acordo com Zimmermann *et al.* (2015) e Nariyoshi, Pantoja e Seckler (2016), sistemas de soluções supersaturadas, de modo geral, são metaestáveis e possuem uma alta tendência a recristalizar todo o conteúdo de sal acima do coeficiente de solubilidade. Essa cristalização ocorre quando esses sistemas são expostos a perturbações termodinâmicas ou físico-químicas, e então, precipitam o sal excedente como corpo de fundo.

Nesse contexto, como a fase aquosa da emulsão que compõe o fluido de perfuração estudado consiste numa salmoura saturada de NaCl, a adição de mais NaCl no sistema, presente na halita, contribuiu para uma supersaturação dessa fração aquosa. Além disso, o processo de envelhecimento térmico dinâmico, aparentemente, promoveu uma perturbação termodinâmica do sistema, favorecendo a sedimentação do sal adicionado ao sistema.

Na amostra envelhecida do fluido adicionado de halita foi observado uma diminuição de 2,08% (9,4 lb/gal) da densidade do fluido em relação à amostra adicionada de halita antes do envelhecimento (9,6 lb/gal). Esse fenômeno pode ser atribuído à alta taxa de sedimentação da fração sólida que, provavelmente concentrou uma fração de sólidos ligeiramente maior no fundo do recipiente, logo após a agitação

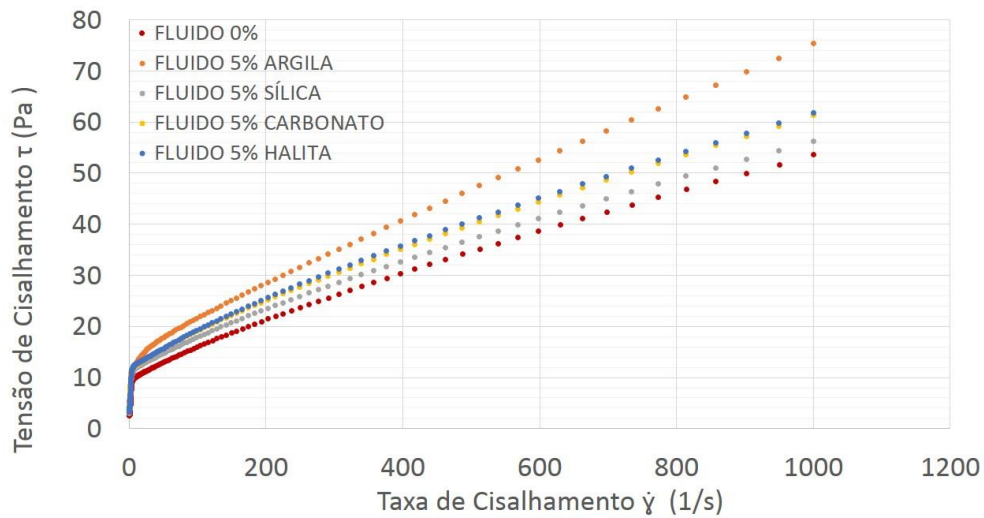
e, o volume de fluido mais próximo da superfície do copo foi transferido para a balança densimétrica, apresentando uma densidade discretamente inferior na medição.

De modo geral, a adição de minerais (em proporção volumétrica de 5%) ao fluido de perfuração estudado mostrou uma influência significativa na densidade a depender da massa específica do mineral. Além disso, o envelhecimento dinâmico não apresentou alteração na densidade dos fluidos sem e com a adição dos minerais argila bentonítica, sílica e carbonato. Entretanto, o envelhecimento promoveu a precipitação da halita. Esse fenômeno pode causar variações na densidade do fluido de perfuração, ao longo da coluna de fluido no espaço anular do poço, em condições estáticas e, potencialmente ocasionar problemas na perfuração do poço petrolífero.

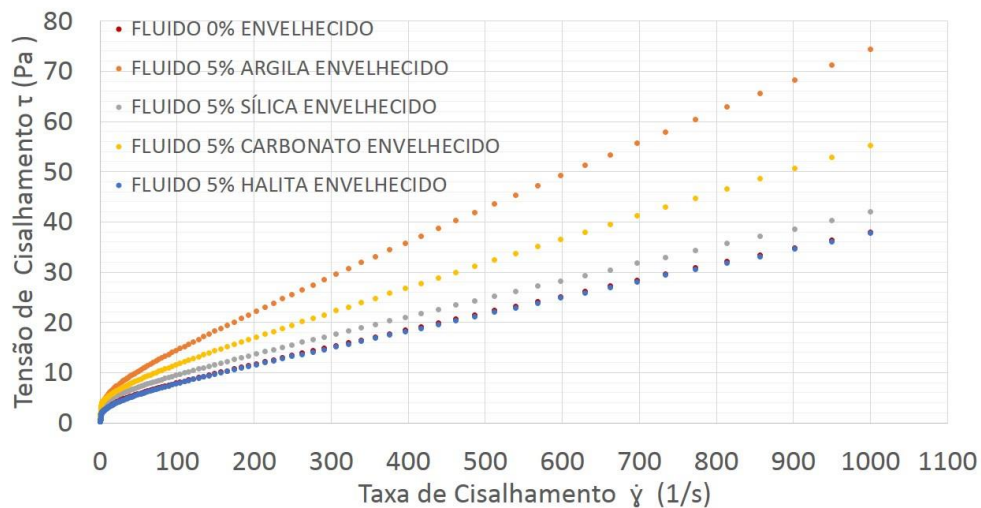
5.2 Comportamento Reológico

5.2.1 Curvas de Fluxo

As curvas de fluxo descritas pela tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento dos fluidos estudados, antes e depois do envelhecimento dinâmico, obtidas em temperatura ambiente, estão apresentados nos gráficos da Figura 14.



(a) Antes do envelhecimento



(b) Depois do envelhecimento

Figura 14. Curvas de fluxo das amostras de fluido estudadas, (a) antes e (b) após o envelhecimento dinâmico, obtidas em temperatura ambiente.

A partir dos gráficos da Figura 14, verifica-se que os fluidos estudados possuem comportamento reológico de fluidos pseudoplásticos com limite de escoamento inicial, pois as concavidades das curvas apresentam decréscimo nos ângulos de inclinação à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, indicando que a viscosidade dos fluidos diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros reológicos, a partir do ajuste das curvas de fluxo das amostras de fluido estudadas aos modelos matemáticos de Herschel-Bulkley e de Casson.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros reológicos dos modelos matemáticos de Herschel-Bulkley e de Casson para as amostras de fluido estudadas.

Amostras de Fluido	Modelo Herschel-Bulkley				Modelo Casson		
	σ_0 (Pa)	K (mPa.s)	n	R ²	σ_0 (Pa)	n_p (mPa.s)	R ²
FLUIDO 0%	4,0295	1,0620	0,54525	0,9888	5,3275	0,025955	0,9913
FLUIDO 0% ENVELHECIDO	1,1670	0,25075	0,71505	0,9959	1,3360	0,025105	0,99635
FLUIDO 5% ARGILA	5,5585	1,1660	0,58065	0,99175	6,7780	0,03695	0,9909
FLUIDO 5% ARGILA ENVELHECIDO	1,9880	0,3963	0,74865	0,9980	2,1365	0,05196	0,99835
FLUIDO 5% SÍLICA	4,1995	1,4995	0,50065	0,9869	6,2065	0,026195	0,98195
FLUIDO 5% SÍLICA ENVELHECIDO	1,7580	0,34205	0,69035	0,9947	1,9970	0,02594	0,9951
FLUIDO 5% CARBONATO	4,4510	1,1590	0,5398	0,9893	6,6740	0,02711	0,9841
FLUIDO 5% CARBONATO ENVELHECIDO	2,1155	0,3352	0,7263	0,9955	2,1585	0,03530	0,99645
FLUIDO 5% HALITA	4,5225	1,5070	0,5157	0,98835	6,5165	0,02947	0,9840
FLUIDO 5% HALITA ENVELHECIDO	1,03715	0,2454	0,71755	0,99675	1,2295	0,025405	0,99695

Para as amostras ensaiadas antes do envelhecimento (Figura 14 (a)), observa-se que a adição de minerais proporcionou aumentos na viscosidade dos fluidos em relação ao fluido sem adição de minerais. A proporção desse aumento mostrou-se influenciada pela natureza química do mineral adicionado ao fluido. O fluido adicionado de argila bentonítica apresentou o aumento de viscosidade mais expressivo, seguido dos fluidos adicionados de halita e carbonato, que apresentaram curvas de fluxo com valores extremamente próximos, enquanto que o fluido contendo sílica apresentou um discreto aumento na viscosidade, em relação ao fluido sem adição de minerais.

A partir dos valores de coeficiente de determinação (R^2) apresentados na Tabela 5, é observado que os valores de R^2 obtidos estão situados no intervalo de 0,98195 a 0,99835. Portanto, verifica-se que, uma vez que os valores de R^2 apresentaram-se suficientemente próximos de 1, o comportamento reológico dos fluidos estudados apresentou ajuste satisfatório com os modelos de Herschel-Bulkley e de Casson.

Com base nos valores dos parâmetros reológicos da Tabela 5, para os fluidos ensaiados antes do envelhecimento, pelo modelo de Herschel-Bulkley, foi observado que a adição de minerais ocasionou aumento nos valores de limite de escoamento em relação ao fluido sem adição de minerais ($\sigma_0 = 4,0295$ Pa). O fluido adicionado de argila bentonítica ($\sigma_0 = 5,5585$ Pa) apresentou o aumento mais pronunciado, 37,95% em relação ao fluido sem adição de minerais. Em seguida, tem-se o fluido adicionado de halita ($\sigma_0 = 4,5225$ Pa – aumento de 12,13%, de carbonato ($\sigma_0 = 4,4510$ Pa – aumento de 10,46%), e, por fim, de sílica ($\sigma_0 = 4,1995$ Pa – aumento de 4,22%).

A adição de minerais também promoveu aumento nos valores do índice de consistência (K) em relação ao fluido sem adição de minerais ($K = 1,0620$ mPa.s). Para esse parâmetro reológico, a amostra na qual esse aumento foi mais expressivo foi a adicionada de halita ($K = 1,5070$ mPa.s), representando um aumento de 41,90% em relação ao fluido sem adição de minerais. Seguido do fluido adicionado de sílica ($K = 1,4995$ mPa.s – aumento de 41,19%), de argila bentonítica ($K = 1,1660$ mPa.s – aumento de 9,79%), e de carbonato ($K = 1,1590$ mPa.s – aumento de 9,13%). Os valores de índice de comportamento (n) mostraram-se pouco influenciados pela adição de minerais ao fluido de perfuração olefínico e todos os fluidos mantiveram o comportamento pseudoplástico, uma vez que, os valores de n apresentaram-se dentro do intervalo de 0,50065 a 0,58065.

Nota-se que devido aos fluidos apresentarem diferentes valores de limite de escoamento, os valores de índice de consistência (K) não são indicadores diretos da viscosidade dos fluidos. Conforme observado nas curvas de fluxo da Figura 14 (a), o fluido adicionado de argila bentonítica apresentou o maior aumento de viscosidade em relação ao fluido sem adição de minerais, mesmo possuindo um dos menores aumentos no valor do índice de consistência (9,79%). Entretanto, a adição de argila bentonítica foi responsável pelo aumento mais expressivo no valor do limite de escoamento (37,95%).

A partir dos resultados dispostos na Tabela 4, obtidos para os parâmetros reológicos do Modelo de Casson, antes do envelhecimento, nota-se que a adição de minerais também promoveu um aumento nos valores de limite de escoamento em relação ao fluido sem adição de minerais ($\sigma_0 = 5,3275$ Pa). O aumento nos valores desse parâmetro, em função da natureza química do mineral adicionado, mostrou uma tendência semelhante à obtida no modelo de Herschel-Bulkley. Nesse caso, o mineral que conferiu ao fluido maior incremento no valor do limite de escoamento foi a argila bentonítica ($\sigma_0 = 6,7780$ Pa), com aumento relativo de 27,23%, seguido do carbonato ($\sigma_0 = 6,6740$ Pa – aumento de 25,27%), da halita ($\sigma_0 = 6,5165$ Pa – aumento de 25,27%), e da sílica ($\sigma_0 = 6,2065$ Pa – aumento de 16,50%).

É importante destacar que aumentos nos valores de limite de escoamento implicam em maiores valores de tensão a ser aplicada para que o fluido possa fluir. No contexto da perfuração de poços, o aumento nesse parâmetro indica que será requerido maior esforço das bombas de lama para que o fluido de perfuração comece a circular no poço.

A viscosidade plástica de Casson (η_c) descreve o comportamento reológico do fluido ao ser submetido a taxas de cisalhamento muito altas, portanto, em virtude do caráter pseudoplástico dos fluidos estudados, nota-se que os valores dessa propriedade reológica são muito inferiores aos valores de índice de consistência (K) obtidos no modelo de Herschel-Bulkley. Mesmo nessas condições de alto cisalhamento, a adição dos minerais utilizados provocou aumento na viscosidade plástica de Casson do fluido sem adição de minerais ($\eta_p = 0,025955$ mPa.s). O maior incremento foi causado pela adição da argila bentonítica ($\eta_p = 0,03695$ mPa.s – aumento de 42,36%); da halita ($\eta_p = 0,02947$ mPa.s – aumento de 13,54%); do carbonato ($\eta_p = 0,02711$ mPa.s – aumento de 4,45%) e da sílica ($\eta_p = 0,026195$ mPa.s – aumento de cerca de 1%). Embora haja diferenças relativas entre os valores de viscosidade plástica de Casson dos fluidos adicionados com minerais de diferentes naturezas químicas, todos os valores de viscosidade são muito baixos. No contexto da perfuração de poços, esse resultado indica que os fluidos estudados possuem baixa resistência ao escoamento ao passarem pelos orifícios da broca.

A presença de partículas sólidas no fluido promove um aumento da resistência ao escoamento, em virtude do atrito causado por estas partículas e as moléculas da fase líquida, aumentando a viscosidade (MACHADO, 2002). Em sistemas

emulsionados, como fluidos de perfuração sintéticos, o aumento da viscosidade está também associado à adição de partículas sólidas ao filme interfacial. Essas partículas são adsorvidas à interface das gotas, formando uma barreira física que aumenta a rigidez, conferindo ao fluido maior resistência ao escoamento.

Essa influência mais expressiva no aumento da viscosidade do sistema emulsionado, em decorrência da adição de partículas de argila bentonítica, foi verificada por El Gamal, Mohamed e Zekri (2005). Os autores estudaram o comportamento de emulsões inversas adicionadas de argila bentonítica e carbonato de cálcio e verificaram que ambos os minerais atuaram no aumento da viscosidade do sistema. Entretanto, as amostras contendo argila bentonítica apresentaram maior valor de viscosidade cinemática. Esse fenômeno foi atribuído ao elevado grau de inchamento que a bentonita possui em contato com a fase aquosa da fase dispersa.

A partir das curvas de fluxo da Figura 14 (b), verifica-se que o envelhecimento térmico provocou a diminuição da viscosidade de todas as amostras de fluido estudadas, em decorrência dos efeitos de temperatura e pressão, os quais reduziram a estabilidade cinética do sistema, conforme abordado na literatura (JONES, NEUSTADTER e WHITTINGHAM, 1978; SALAGER, 2000).

Foi observado a partir das curvas de fluxo da Figura 14 (b), que a redução da viscosidade promovida pelo envelhecimento dinâmico foi influenciada pela natureza química do mineral adicionado ao fluido. O fluido sem adição de minerais, após o envelhecimento, apresentou uma acentuada diminuição nos valores de limite de escoamento ($\sigma_0 = 1,1670 \text{ Pa}$ – representando uma redução de 71,04%) e de índice de consistência ($K = 0,2507 \text{ 5 mPa.s}$ – redução de 76,39%) obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley (Tabela 5), em relação ao fluido ensaiado antes do envelhecimento. Dentre os fluidos adicionados de minerais, após o envelhecimento, o que apresentou maior viscosidade foi o adicionado de argila bentonítica ($\sigma_0 = 1,9880 \text{ Pa}$ – redução de 64,23% e $K = 0,3963 \text{ mPa.s}$ – redução de 66,01%), seguido do adicionado de carbonato ($\sigma_0 = 2,1155 \text{ Pa}$ – redução de 52,47% e $K = 0,335 \text{ 2mPa.s}$ – redução de 71,08%), de sílica ($\sigma_0 = 1,7580 \text{ Pa}$ – redução de 58,14% e $K = 0,34205 \text{ mPa.s}$ – redução de 77,19%) e de halita ($\sigma_0 = 1,03715 \text{ Pa}$ – redução de 77,06% e $K = 0,2454 \text{ mPa.s}$ – redução de 83,72%). Verifica-se que valores de índice de consistência (n) mostraram aumento para todos os fluidos estudados após o envelhecimento térmico, os quais passaram a apresentar-se dentro do intervalo de 0,69034 a 0,74865.

Esse resultado indica que esse processo fez com que o comportamento reológico dos fluidos se aproximasse do comportamento de fluidos newtonianos.

Segundo Tambe e Sharma (1993), a presença de partículas sólidas, que agem de modo a formar uma barreira física nas interfaces, diminui a taxa de coalescência das gotas da fase dispersa, durante o processo de envelhecimento térmico. Desse modo, o incremento da viscosidade em virtude da adição de minerais, observada nos fluidos ensaiados antes do envelhecimento, provavelmente reduziu a frequência de choques entre as gotas e por consequência dificultou o coalescimento destas.

Observa-se também na Tabela 5 que dependendo da natureza química do mineral adicionado ao sistema água/óleo, pode haver uma atenuação no efeito da redução da viscosidade causado pelo envelhecimento. Essa tendência é observada para os fluidos adicionados de argila bentonítica, sílica e carbonato, no entanto, o fluido adicionado de halita não apresentou influência positiva nesse efeito, exibindo uma viscosidade ligeiramente inferior à do fluido sem adição de minerais, após o envelhecimento.

Nota-se ainda que o fluido envelhecido adicionado de halita apresentou a maior redução dos parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley – limite de escoamento (redução de 77,06%) e índice de consistência (redução de 83,72%). Esse comportamento pode ser atribuído ao favorecimento do contato do NaCl presente na halita com a salmoura saturada de NaCl, durante o processo de envelhecimento térmico dinâmico. Portanto, acredita-se que as forças de interação entre esses dois materiais de mesma natureza, a princípio separados pelo filme interfacial, induzem um desequilíbrio eletrônico na interface, ocasionando no aumento acentuado da taxa de coalescência das gotas dispersas.

Com base nos parâmetros reológicos obtidos pelo modelo de Casson (Tabela 5), verifica-se que os valores do limite de escoamento (σ_0) também seguiram a mesma tendência obtida para esse parâmetro pelo modelo de Herschel-Bulkley. Embora o envelhecimento tenha proporcionado uma diminuição na viscosidade dos fluidos, foi observado que os fluidos adicionados de argila e de carbonato apresentaram aumento nos valores da viscosidade plástica de Casson (η_p). Esse comportamento pode ser atribuído aos aumentos mais expressivos no índice de fluxo (n) para esses fluidos, pois, uma vez que os valores de n aumentam, o comportamento reológico dos fluidos se aproxima do comportamento newtoniano e, conseqüentemente, se afastam do

comportamento pseudoplástico, dessa forma, tornam-se menos susceptíveis à redução da viscosidade com aumentos da taxa de cisalhamento.

5.2.2 Tixotropia

Os resultados obtidos para o comportamento tixotrópico dos fluidos estudados, antes e após o envelhecimento dinâmico, estão apresentados no gráfico da Figura 15.

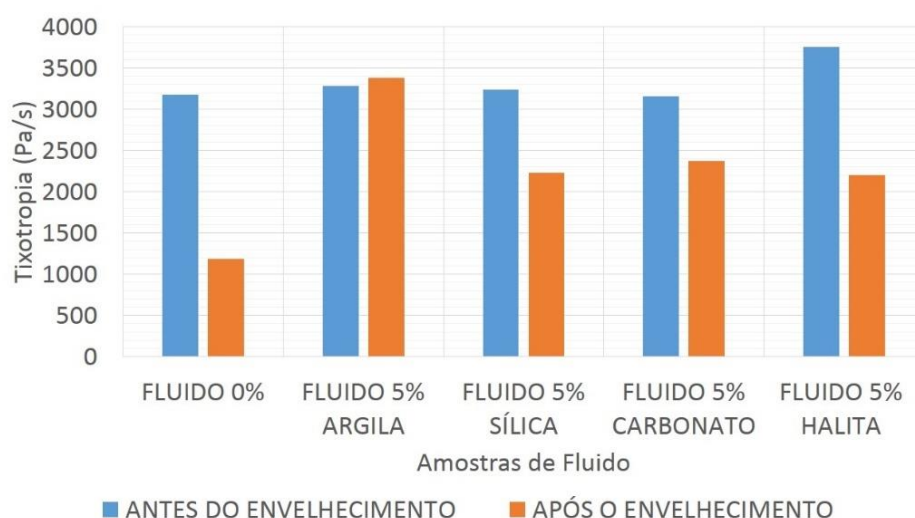


Figura 15. Grau de tixotropia (em Pa/s) medidos para os fluidos ensaiados antes e após o envelhecimento térmico dinâmico.

Com base nos resultados apresentados no gráfico da Figura 15, verifica-se que o fluido de perfuração olefínico (sem adição de minerais), ensaiado antes do envelhecimento, apresentou grau de tixotropia de 3180 Pa/s, e que a adição dos minerais argila bentonítica, sílica e carbonato não influenciou o comportamento tixotrópico dos fluidos estudados, enquanto que a adição de halita provocou um aumento de cerca de 18% no valor dessa propriedade.

Observa-se que o processo de envelhecimento dinâmico causou uma abrupta redução da tixotropia do fluido sem adição de minerais (de cerca de 62,58%), provavelmente ocasionada pela redução da estabilidade cinética do fluido anteriormente mencionada, que provoca uma redução na viscosidade e altera o estado de dispersão do sistema. Amani (2012) também observou diminuição na tixotropia (força gel) de um fluido de perfuração de base orgânica, em decorrência do

aumento da temperatura, e atribuiu esse resultado à degradação térmica dos sólidos e polímeros e à expansão das moléculas de outros componentes do fluido, que acarretam na redução dos valores das propriedades reológicas, incluindo a força gel.

Ainda de acordo com a Figura 15, pode-se notar que a adição de minerais ao fluido proporcionou uma atenuação nessa redução da tixotropia, em decorrência do envelhecimento. Como discutido anteriormente, essa tendência pode ser atribuída tanto à interação que os minerais possuem com a interface das gotas dispersas do fluido, quanto ao aumento do teor de sólidos dispersos que dificulta a perda de estabilidade cinética do sistema.

Em particular, para o fluido adicionado de argila bentonítica, ao invés de ocorrer a redução, foi observado um aumento discreto da tixotropia, após o envelhecimento (cerca de 3%). Quando comparado ao fluido sem adição de minerais envelhecido, o fluido contendo argila envelhecido apresenta aumento de 184% no valor da tixotropia.

O aumento mais pronunciado da tixotropia de fluidos de perfuração adicionados de partículas ricas em argilominerais foi também observado por Bageri *et al.* (2019). Desse modo, é provável que esse comportamento esteja associado ao caráter tixotrópico que a argila bentonítica possui.

Apesar do fluido estudado (sem adição de minerais) ter apresentado redução da tixotropia em decorrência do envelhecimento térmico, o caráter tixotrópico foi preservado, indicando que, em condições de poço, este fluido continua capaz de manter os sólidos suspensos, em condições estacionárias. Além disso, a adição de minerais na proporção volumétrica de 5% não promoveu aumentos significativos no valor dessa propriedade, entretanto, foi capaz de atenuar o efeito da redução da tixotropia causado pelo processo de envelhecimento.

5.3 Separação Gravitacional (*Bottle Test*)

Os registros fotográficos das Figuras 16 e 17 apresentam o aspecto visual dos fluidos de perfuração estudados no ensaio de separação gravitacional após 120 horas, antes e após o envelhecimento dinâmico, respectivamente.

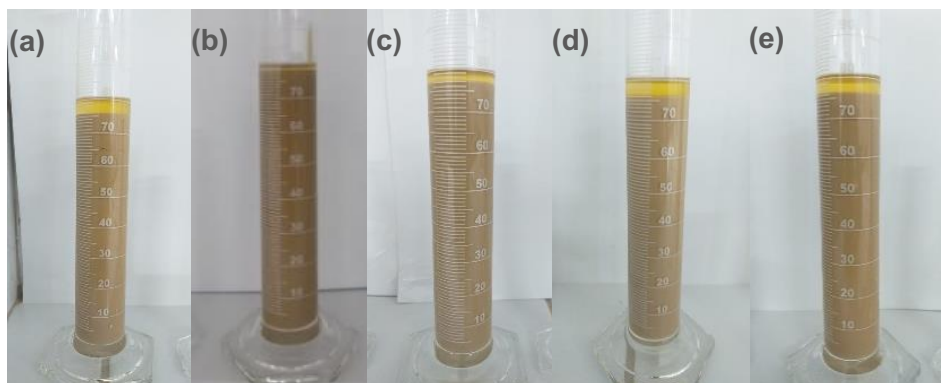


Figura 16. Registros fotográficos dos fluidos após 120 horas de ensaio de separação gravitacional, antes do envelhecimento, para as amostras de (a) fluido sem adição de minerais e de fluidos adicionados de: (b) argila bentonítica, (c) sílica, (d) carbonato, e (e) halita.

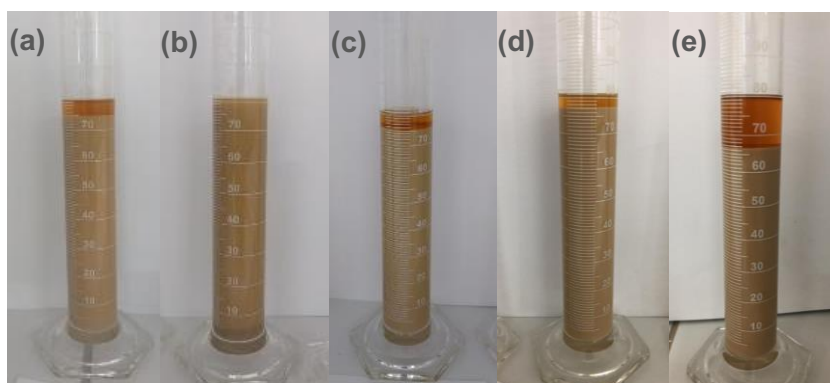


Figura 17. Registros fotográficos dos fluidos após 120 horas de ensaio de separação gravitacional, depois do envelhecimento, para as amostras de (a) fluido sem adição de minerais e de fluidos adicionados de: (b) argila bentonítica, (c) sílica, (d) carbonato, e (e) halita.

Na Figura 18 estão apresentados os gráficos com os valores dos volumes de fase oleosa separados, em função do tempo de ensaio para cada amostra de fluido de perfuração estudado.

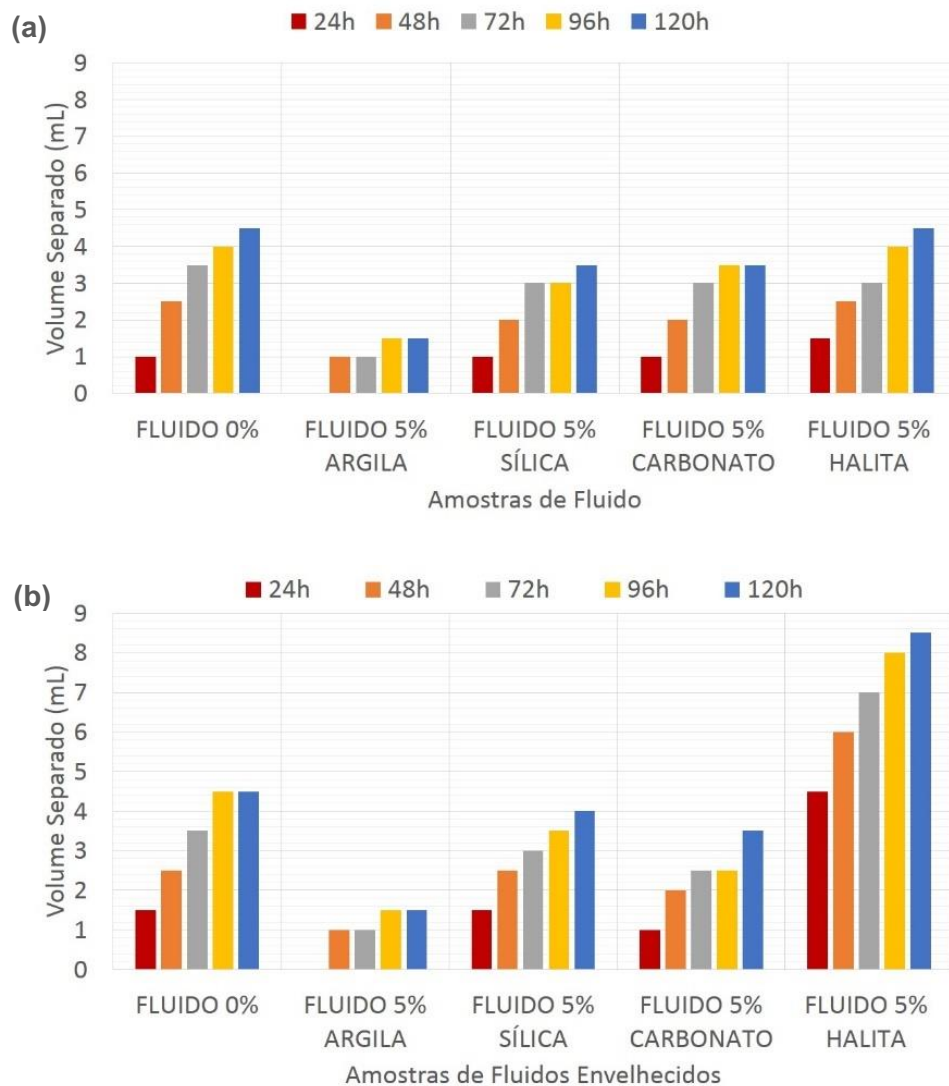


Figura 18. Volumes de fase oleosa separados registrados nas primeiras 24, 48, 72, 96 e 120 horas do teste, para os fluidos de perfuração ensaiados (a) antes do envelhecimento e (b) depois do envelhecimento térmico dinâmico.

Conforme observado durante o teste de separação gravitacional, quando recém preparadas, todas as amostras de fluido de perfuração estudadas apresentaram aspecto homogêneo, indicando que as fases dispersa (salmoura de NaCl) e contínua (olefina) da emulsão que compõem o fluido olefínico estavam completamente emulsionadas com os demais componentes, em um estado de alta dispersão no sistema. Em seguida, foi observada a flotação progressiva das fases oleosas (olefina e surfactantes) presentes no fluido, fenômeno este que gerou um volume de óleo sobrenadante.

De acordo com Salager (2000), a estabilização cinética (metaestabilização) dos fluidos de perfuração é possibilitada pela agitação mecânica aplicada no preparo destes, juntamente com a ação do surfactante, que age diminuindo a tensão superficial nas interfaces e formando gotas pequenas da fase interna dispersas no meio contínuo. Portanto, quando recém preparadas, essas gotas possuem maior área específica, conseqüentemente, uma ampla área de contato água/óleo. Essa condição requer uma grande quantidade de emulsificante adsorvido às interfaces das gotículas. Em decorrência da instabilidade termodinâmica desses sistemas, acredita-se que com o passar do tempo, com a ação gravitacional, as gotas da fase dispersa tendem a unir-se (flocularem) e, conseqüentemente, coalescerem, formando gotas maiores, que possuem menor área específica. Logo, a quantidade de surfactante e de fase oleosa requeridas para as gotas dispersas serem emulsionadas é menor, ocasionando um excesso dos constituintes oleosos no sistema. Com base no exposto, comprova-se que a ação gravitacional foi responsável pelo excesso de volume de óleo separado na parte superior da proveta, conforme observado nas Figuras 16 e 17.

Essa fração oleosa pode ser entendida como um indicador quantitativo da qualidade da estabilidade cinética do sistema emulsionado em função do tempo, no qual maiores volumes de fase oleosa separados, para um dado intervalo de tempo, indicam maior perda de estabilidade cinética do sistema emulsionado. No entanto, é importante destacar que nenhuma das amostras de fluido de perfuração apresentou fase contínua sedimentada, o que indica que não houve a desestabilização completa (quebra) das emulsões que compõem os fluidos utilizados nesse estudo.

Os gráficos da Figura 18 mostram que a adição dos minerais (argila bentonítica, sílica e carbonato) aos fluidos olefínicos resultou na diminuição do volume separado em relação ao fluido sem adição de minerais, durante a realização do ensaio de separação gravitacional.

De acordo com El Gamal, Mohamed e Zekri (2005), a estabilidade cinética de sistemas de emulsões de água em óleo depende da estrutura total da matriz molecular dos componentes ativos na interface das gotas dispersas. Essa estabilidade pode ser incrementada com a incorporação de algumas partículas sólidas, que agem adsorvendo-se às interfaces das gotas, formando uma barreira física adicional ao redor do filme interfacial e, como discutido anteriormente (item 5.2.1), podem

aumentar a viscosidade do sistema, o que reduz a mobilidade das gotas, dificultando a coalescência destas.

Com base nos resultados apresentados na Figura 18 (a), após 120 horas de ensaio, as amostras adicionadas de argila bentonítica apresentaram a diminuição de 66,67% (com volume separado de 1,5 mL) em relação ao fluido sem adição de minerais antes do envelhecimento (com volume separado de 4,5 mL). A adição de sílica e carbonato aos fluidos de perfuração apresentaram a mesma influência na diminuição do volume separado, com redução de 22,22% (volumes separados de 3,5 mL, após 120 horas de ensaio) em relação ao volume separado do fluido sem adição de minerais, antes do envelhecimento.

Segundo Maphosa e Jideani (2018), o fenômeno de coalescimento das gotas dispersas que acarretam na diminuição da estabilidade cinética de sistemas emulsionados, como os fluidos sintéticos, estão intimamente relacionados às propriedades reológicas do meio no qual essas gotas estão dispersas. Pois, à medida que se aumenta a viscosidade do meio, maior a dificuldade das gotas dispersas se chocarem efetivamente de modo a coalescerem. Conforme analisado no item 5.2.1, foi inferido que o aumento mais expressivo da viscosidade do fluido causada pela adição de argila bentonítica está relacionado a diminuição da mobilidade das gotas dispersas no sistema que dificulta a coalescência destas. Além disso, como discutido por Costa *et al.* (2021), é provável que as partículas argilosas, por possuírem caráter plástico e menores diâmetros ($< 45 \mu\text{m}$), proporcionam maior estabilidade aos filmes interfaciais das gotas das emulsões, resultando em um menor volume separado após o teste de separação gravitacional.

A partir dos resultados obtidos nos *bottle tests*, foi verificado que a adição de halita ao fluido de perfuração estudado não apresentou influência nos valores de volume separado, antes de serem submetidos ao processo de envelhecimento. Como discutido anteriormente, o aumento da estabilidade do fluido de emulsão inversa em decorrência da adição de partículas sólidas minerais, é possibilitado pela formação de uma barreira física composta por esses sólidos ao redor das gotas. Acredita-se que, como a halita é composta majoritariamente por NaCl, um sal extremamente ionizável na presença de água, a sua aderência às interfaces não consegue contribuir para o aumento da rigidez do filme interfacial, uma vez que os cristais desse sal perdem

facilmente sua integridade estrutural, quando em contato com as gotículas da fase aquosa saturada.

Durante o envelhecimento dinâmico, os fluidos são expostos a altas temperaturas e cisalhamento, sob essas condições a viscosidade da fase contínua diminui e a solubilidade dos componentes presentes na interface é alterada, favorecendo a colisão efetiva das gotas dispersas e, por conseguinte, a coalescência dessas, o que reduz a estabilidade cinética dos fluidos. No entanto, os valores de volume separado não se mostraram influenciados pelo envelhecimento térmico dinâmico (Figura 18 (b)), com exceção do fluido adicionado de halita.

Após o envelhecimento térmico dinâmico, o fluido adicionado de halita apresentou um aumento do volume separado de 88,89% (com volume separado de 8,5 mL) em relação à amostra de mesma composição antes do envelhecimento (com volume separado de 4,5 mL). Como discutido no item 5.2.1, este comportamento pode estar associado ao desequilíbrio eletrônico na interface induzido pela interação entre o NaCl que constitui a halita e o NaCl presente na salmoura das gotas dispersas, favorecido pelo envelhecimento térmico. Acredita-se, portanto, que essa interação promoveu um aumento na taxa de coalescência das gotas dispersas, resultando no aumento do volume separado no teste de separação gravitacional.

5.4 Volume de Filtrado HPHT

O gráfico da Figura 19 mostra o efeito da adição dos minerais sobre o volume de filtrado obtido em condições HPHT, para duas alíquotas de amostras de fluido adicionadas de argila bentonítica, sílica, carbonato e halita, antes e após o envelhecimento térmico dinâmico.

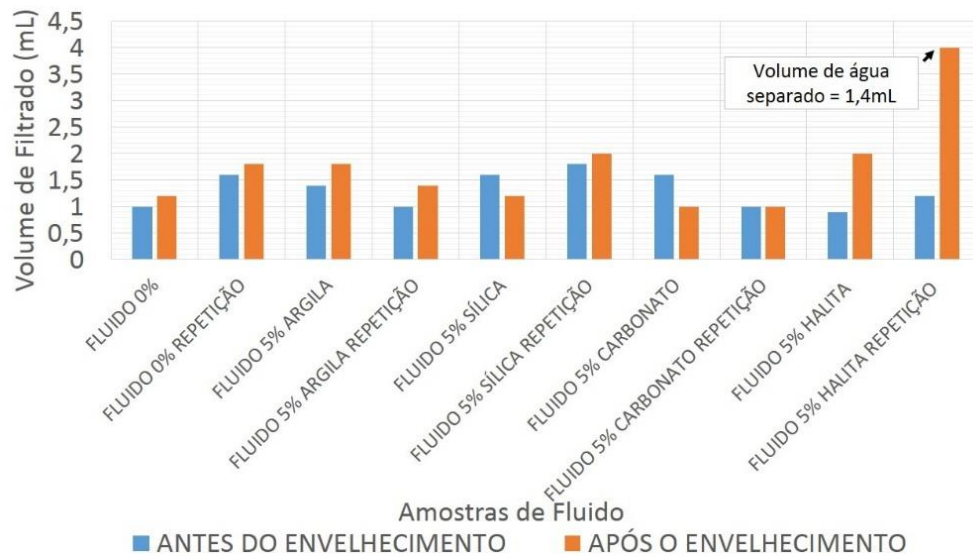


Figura 19. Efeito da adição dos minerais sobre o volume de filtrado (HPHT), para duas alíquotas de amostras de fluido ensaiadas, antes e após o envelhecimento térmico dinâmico.

A partir do gráfico da Figura 19, verifica-se que a adição dos minerais, antes do envelhecimento, não apresentou influência significativa nos valores de volume de filtrado em relação ao fluido sem adição de minerais. No entanto, após serem expostos ao envelhecimento, a influência da natureza química do mineral adicionado mostrou-se mais expressiva.

Dentre os fluidos ensaiados após o envelhecimento, o fluido adicionado de carbonato apresentou menor volume de filtrado (1 mL). Este resultado confirma o que foi observado por Falahati, Routh e Chellappah (2020), os quais verificaram que a adição de partículas de carbonato em fluidos de perfuração adensados com barita, diminuiu a porosidade e aumentou a tensão limite de escoamento do reboco formado na filtração.

A especificação do American Petroleum Institute – API 13B-1 (2009) afirma que todo fluido de perfuração sintético deve ter menos de 10 mL de perda de fluido, em 30 minutos de ensaio de filtrado HPHT. No entanto, de acordo com Habib *et al.* (2014), um bom fluido de perfuração para operação *offshore* deve possuir um volume de filtrado HPHT inferior a 5 mL, em 30 minutos de ensaio. Portanto, dentro desses parâmetros, a partir dos resultados da Figura 19, todos os fluidos de perfuração estudados atenderam aos padrões API.

Por outro lado, mesmo possuindo um volume de filtrado dentro das especificações, a duplicata do fluido adicionado de halita, após o envelhecimento, apresentou 1,4 mL de fase aquosa no volume separado, indicando que houve a quebra da emulsão que compõe o fluido (Figura 20). Esse comportamento em condições HPHT está em concordância com a perda de estabilidade cinética observada no ensaio de separação gravitacional (*bottle test*) para a mesma amostra, provavelmente ocasionada pela interação do NaCl adicionado com o NaCl presente no interior das gotas da fase dispersa. Nesse caso, em condições termodinâmicas extremas, essa interação foi suficiente para aumentar a taxa de coalescimento das gotas, de modo a desemulsificar parte da fase dispersa da fase contínua.



Figura 20. Registro fotográfico do volume de filtrado HPHT obtido para o fluido adicionado de halita (após envelhecimento dinâmico), o qual apresentou fração aquosa.

Desse modo, a adição de halita na proporção volumétrica de 5%, pode causar sérios danos ao fluido de perfuração em condições *in-situ*, podendo comprometer a integridade do poço. Pois, a quebra da emulsão que compõe o fluido sintético pode, além de mudar drasticamente as propriedades do fluido preparado, perder água para a formação, representando um alto risco em se tratando de perfuração de formações salinas, que são altamente reativas na presença de água.

5.5 Estabilidade Elétrica

O gráfico presente na Figura 21 mostra o efeito dos minerais adicionados na estabilidade elétrica (EE) dos fluidos de perfuração olefinicos estudados, antes e depois do envelhecimento dinâmico.

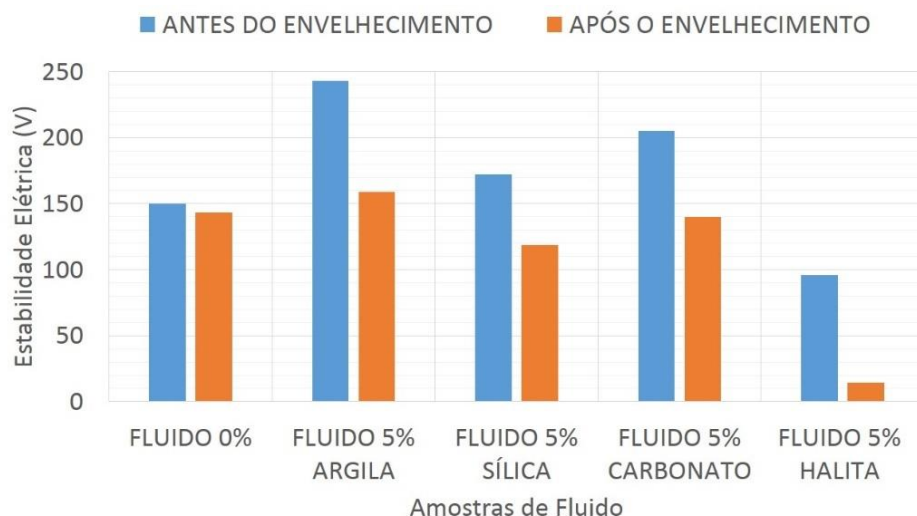


Figura 21. Efeito do mineral adicionado na estabilidade elétrica dos fluidos de perfuração olefínicos, antes e depois do envelhecimento térmico dinâmico.

Com base nos resultados apresentados na Figura 21, observa-se que as adições de argila bentonítica, sílica e carbonato aumentaram os valores de estabilidade elétrica, em relação ao fluido sem adição de minerais, antes do envelhecimento. Uma vez que maiores valores obtidos no ensaio de estabilidade elétrica indicam maior estabilidade, verifica-se que a adição desses minerais gerou um incremento na estabilidade do fluido olefínico antes do envelhecimento térmico dinâmico. Portanto, é provável que esses minerais foram incorporados às interfaces das gotas, como discutido anteriormente, agindo como barreira física, dificultando o coalescimento das gotas.

O aumento mais expressivo no valor de estabilidade elétrica foi observado no fluido adicionado de argila, com um incremento de 63,33% (com valor de EE = 245 V) em relação ao fluido sem adição de minerais (EE = 150 V), antes do envelhecimento. O aumento mais pronunciado da viscosidade em decorrência da adição de argila bentonítica (item 5.2.1) dificulta a mobilidade das gotas dispersas no meio contínuo, de modo que é requerido uma maior tensão elétrica para mover essas gotas. Além disso, as partículas de argila provavelmente se adsorvem aos filmes interfaciais das gotas e, devido ao caráter plástico dessas partículas, a coalescência das gotas dispersas é dificultada, mesmo ao colidirem.

O segundo aumento mais expressivo no valor da EE, antes do envelhecimento, foi promovido pela adição do carbonato, com aumento de 36,67%. De acordo com Silva (2014), o carbonato de cálcio (constituente majoritário da amostra de carbonato) possui afinidade pela fase oleosa do sistema e pode agir como agente emulsificante. Portanto, além de agir como barreira física, o carbonato se dispersa na fase contínua (olefina), aumentando suas propriedades dielétricas. Por outro lado, as partículas de sílica também possuem afinidade pela fase oleosa, mas sua adição não causou aumento significativo nos valores de EE antes do envelhecimento.

A amostra de fluido adicionada de halita, antes do envelhecimento, apresentou um decréscimo no valor de estabilidade elétrica de 35,33% (com valor de EE = 97 V) em relação ao fluido sem adição de minerais. Essa tendência contrária ao que acontece com os outros minerais é, provavelmente, atribuída à interação do NaCl presente na halita com o NaCl presente na salmoura das gotas da fase dispersa, que favorecem o aumento da taxa de coalescimento das gotas.

A partir dos resultados apresentados na Figura 21, verifica-se ainda que, o processo de envelhecimento dinâmico reduziu a estabilidade elétrica de todos os fluidos com minerais adicionados, em relação aos fluidos não envelhecidos. Como discutido no ensaio de separação gravitacional (item 5.3), depois de serem expostas às condições termodinâmicas extremas, as amostras têm sua estabilidade cinética reduzida. Desse modo, as emulsões que compõem o fluido passam a ter tamanhos de gota maiores e filmes interfaciais menos resistentes. Logo, essa condição requer menores valores de tensão elétrica para que haja passagem de corrente nos respectivos fluidos.

A amostra envelhecida adicionada de halita apresentou valor de EE tendendo a zero. Esse valor anômalo, provavelmente, é decorrente da fase sedimentada de halita nesses fluidos, como discutido no ensaio de densidade (item 5.1). Portanto, ao ser aplicado um campo elétrico externo no sistema, a passagem de corrente elétrica se deu de forma quase instantânea, devido à alta ionização no sistema promovido pelo excesso de NaCl disperso.

O intervalo proposto pela API para a estabilidade de um bom fluido de perfuração sintético é na faixa de 100 a 400 volts (HABIB *et al.*, 2014). Dentre os fluidos ensaiados, antes e depois do envelhecimento, os adicionados de halita são os únicos que estão abaixo desse intervalo proposto.

5.6 Microscopia Óptica

Foram obtidas fotomicrografias nos aumentos de 4, 10, 40 e 100 vezes, no entanto, as imagens que apresentaram melhor visibilidade foram as registradas com aumento de 10 vezes. Portanto, as fotomicrografias, com aumento de 10 vezes, obtidas para os fluidos de perfuração estudados, antes do envelhecimento térmico dinâmico, estão apresentadas na Figura 22, enquanto que as obtidas depois do envelhecimento estão apresentadas na Figura 23. A escala representada para cada imagem é de 200 μm .

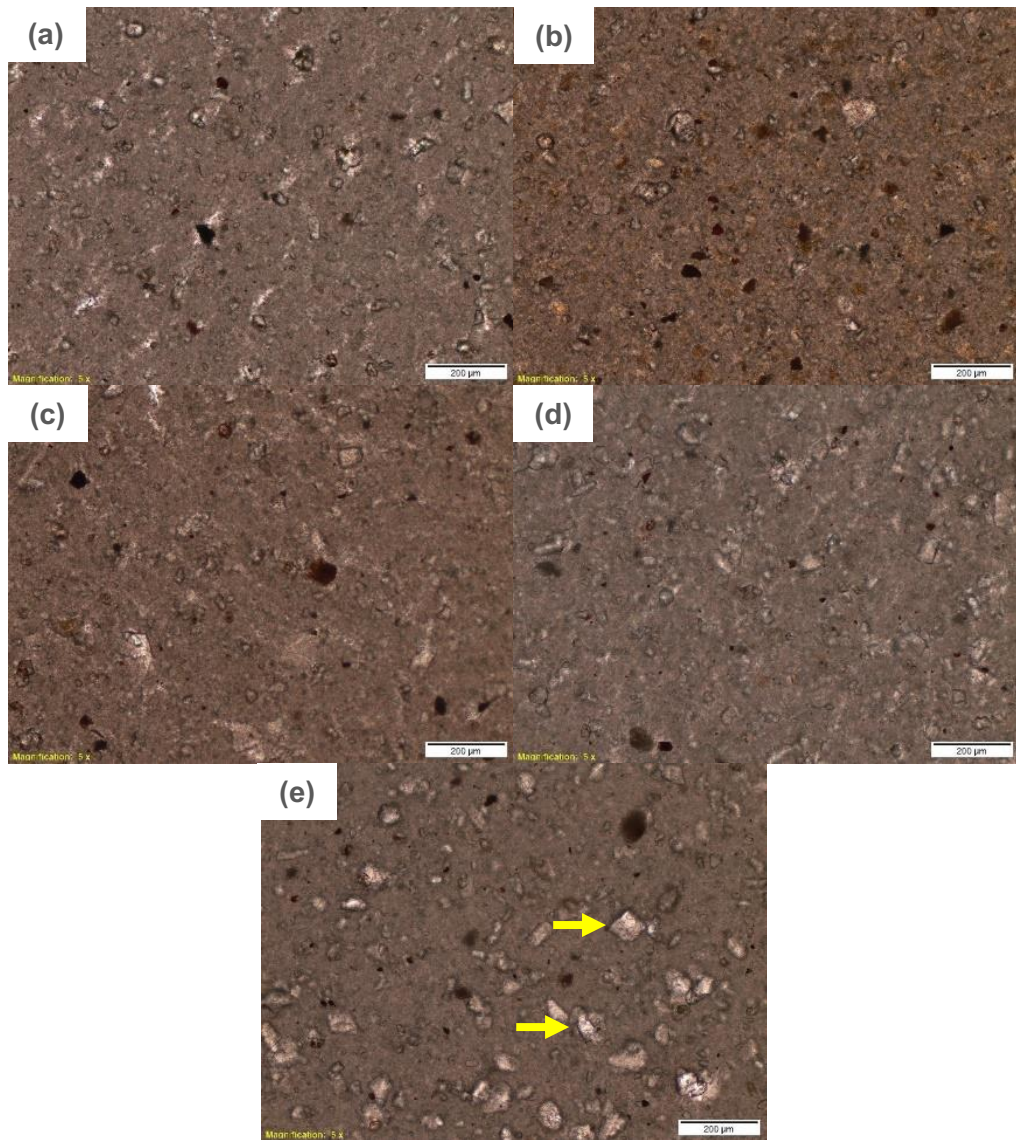


Figura 22. Fotomicrografias obtidas com aumento de 10 vezes (com escala de 200µm) do (a) fluido de perfuração sem adição de minerais e dos fluidos adicionados (5% em proporção volumétrica) de: (b) argila bentonítica, (c) sílica, (d) carbonato e (e) halita, antes do envelhecimento térmico dinâmico.

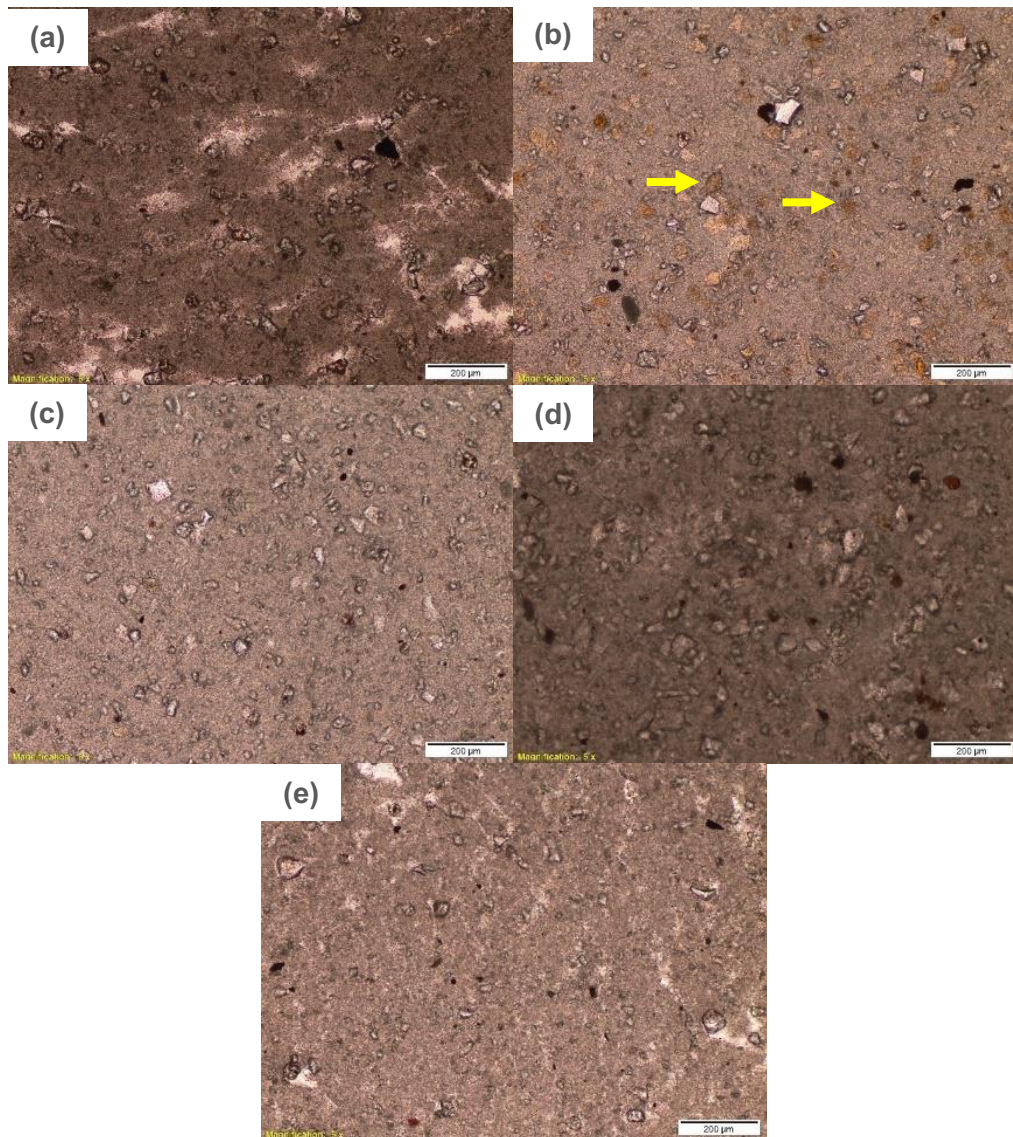


Figura 23. Fotomicrografias obtidas com aumento de 10 vezes (com escala de 200µm) do (a) fluido de perfuração sem adição de minerais e dos fluidos adicionados (5% em proporção volumétrica) de: (b) argila bentonítica, (c) sílica, (d) carbonato e (e) halita, depois do envelhecimento térmico dinâmico.

Em virtude da alta taxa de cisalhamento aplicada pelo misturador (velocidade rotacional de 4500 rpm) no preparo dos fluidos olefinicos estudados, as emulsões que compõem os fluidos contêm tamanhos de gota muito pequenos para serem visualizados nas microscopias ópticas. Mesmo após envelhecimento térmico dinâmico, no qual acredita-se que os tamanhos das gotas sejam maiores, devido à diminuição da estabilidade cinética inferida nos ensaios previamente discutidos, essa visualização continuou impossibilitada. Por outro lado, obteve-se a visualização da disposição dos sólidos presentes na composição dos fluidos e os minerais que foram adicionados a estes.

Em termos comparativos, nota-se, nas microscopias do fluido sem adição de minerais (Figura 22 (a); Figura 23 (a)) e dos fluidos adicionados de sílica (Figura 22 (c); Figura 23 (c)) e carbonato (Figura 22 (d); Figura 23 (d)), que não foram observadas alterações significativas nos aspectos visuais, antes e depois do envelhecimento térmico dinâmico.

Para as amostras de fluido contendo argila bentonítica (Figura 22 (b) e Figura 23 (b)), foi observado um maior grau de dispersão aparente das partículas de bentonita na microscopia registrada antes do envelhecimento. Após o envelhecimento térmico dinâmico, observa-se que as partículas que se encontravam antes dispersas, adquiriram um arranjo de menor dispersão. Os agregados de partículas de argila bentonítica, após o envelhecimento, estão indicados pelas setas presentes na Figura 23 (b). De acordo com Moreno (2012), a exposição de argilominerais à altas temperaturas pode alterar ou até mesmo destruir a estrutura destes. Desse modo, acredita-se que essa redução aparente da dispersibilidade das partículas de argila, após o envelhecimento, seja uma floculação da argila em resposta à alta temperatura imposta durante o envelhecimento.

Para as amostras de fluido adicionadas de halita (Figura 22 (e) e Figura 23 (e)), foi possível observar os cristais de NaCl presente na halita, como indicado nas setas presentes na Figura 22 (e). No entanto, essas partículas apresentam-se em maior abundância na microscopia obtida antes do envelhecimento. Essa diferença de aspecto observada entre as microscopias, confirma o que foi discutido anteriormente, sendo provável que o processo de envelhecimento térmico dinâmico tenha promovido uma alta interação entre o NaCl e a salmoura. Portanto, o sal que previamente esteve em sua maioria disperso na fase contínua da emulsão do fluido, após o envelhecimento, encontra-se interagindo com as gotas da fase dispersa, diminuindo a visibilidade desses cristais em forma dispersa.

Capítulo 6: Conclusões

Com o objetivo de avaliar a influência da adição de minerais de diferentes naturezas químicas (argila bentonítica, sílica, carbonato e halita) nas propriedades de fluidos olefínicos utilizados na perfuração de poços de petróleo *offshore*, pôde-se concluir que:

- O aumento da densidade dos fluidos olefínicos adicionados por minerais apresentou-se como função direta da massa específica do mineral, sendo mais pronunciado para a adição de carbonato (aumento de 8,89%), seguido pelos aumentos observados após a adição de argila e de halita (aumentos de 6,67%), enquanto a adição de sílica promoveu o menor aumento dentre os fluidos analisados (4,44%);
- Os modelos de Herschel-Bulkley e de Casson apresentaram ajuste satisfatório na descrição do comportamento reológico dos fluidos;
- A adição dos minerais estudados provocou aumento da viscosidade dos fluidos antes do envelhecimento térmico. O comportamento da viscosidade mostrou-se proporcional ao da propriedade reológica limite de escoamento, para o modelo de Herschel-Bulkley, no qual a argila bentonítica causou o aumento mais expressivo (37,95%), seguido da halita (12,13%), do carbonato (10,46%) e da sílica (4,22%). Após o envelhecimento, essa tendência continuou sendo observada, com exceção da adição de halita, que provocou uma discreta diminuição na viscosidade do fluido olefínico;
- A adição dos minerais foi capaz de atenuar o efeito da diminuição da tixotropia do fluido, promovido pelo envelhecimento térmico. Esse efeito foi mais pronunciado no fluido adicionado de argila, que apresentou valor de tixotropia 184% maior que o do fluido sem adição de minerais envelhecido;
- O fluido adicionado de argila bentonítica apresentou a maior diminuição no volume separado (66,67%), seguido dos fluidos adicionados de sílica e carbonato (22,22%), enquanto que a adição de halita, antes do envelhecimento, não apresentou influência na alteração do volume separado do fluido. Após o envelhecimento, esse comportamento continuou sendo observado, com exceção do fluido adicionado de halita, que apresentou aumento do volume separado em 88,89%;

- A adição de carbonato promoveu a maior redução no volume de filtrado HPHT (1 mL), enquanto que a adição de argila bentonítica e sílica não apresentou influência consistente na alteração do volume de filtrado dos fluidos ensaiados. Por outro lado, o fluido adicionado de halita apresentou fração aquosa no filtrado HPHT.
- Os valores de estabilidade elétrica dos fluidos apresentaram aumento com a adição dos minerais argila bentonítica (aumento de 63,33%) e carbonato (aumento de 36,67%), enquanto que a adição de halita promoveu um decréscimo no valor de estabilidade elétrica de 35,33%, antes do envelhecimento. E após o envelhecimento, a estabilidade elétrica do fluido adicionado de halita apresentou valores tendendo a zero; e
- Para o fluido adicionado de halita, o processo de envelhecimento térmico dinâmico aparentemente promoveu uma alta interação entre o NaCl presente na halita e a salmoura de NaCl da fase dispersa, e reduziu a estabilidade da emulsão que compõe o fluido.

Em resumo, os resultados experimentais deste trabalho de pesquisa evidenciaram que a natureza química dos diferentes minerais estudados (argila bentonítica, sílica, carbonato e halita) tem forte influência no desempenho de fluidos de perfuração olefínicos, sobretudo em condições térmicas. De forma específica, a adição na proporção volumétrica de 5% dos minerais argila bentonítica, sílica e carbonato, isoladamente, promoveu alterações positivas nas propriedades reológicas e na estabilidade dos fluidos. Porém, a argila, dentre os quatro minerais estudados, foi o que apresentou o efeito positivo mais expressivo no comportamento dos fluidos. Em contrapartida, a halita proporcionou uma influência negativa nas propriedades dos fluidos olefínicos, prejudicando o seu desempenho e, podendo, conseqüentemente, comprometer as operações de perfuração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. L. **Estabilidade de Emulsões de Água-em-Óleo na Presença de Campo Elétrico Externo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Monique Lombardo de Almeida. – UFRJ/ COPPE: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Rio de Janeiro, p. 103, 2014.

AMANI, M. The Rheological Properties of Oil-Based Mud Under High Pressure and High Temperature Condition. **Advances in Petroleum Exploration and Development**. Vol. 3, No. 2, p. 21-30, 2012.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE SPECIFICATIONS, API 13B-1. **Recommended Practice for Field Testing of Water Based Drilling Fluids**. 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Water Separability of Petroleum Oils and Synthetic Fluids, D1401 – 18b, 2018.

ANDAVERDE, J. A.; WONG-LOYA, J. A.; VARGAS-TABARES, Y.; ROBLES, M. A practical method for determining the rheology of drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 180, p. 150-158, 2019.

ANDRADE, L. L. **Os evaporitos de Sergipe (Geologia, Exploração e Industrialização)**. Seminário apresentado ao Departamento de Química - PUC/RJ, 1980.

ARAÚJO, A. G. M. As propriedades físicas dos arenitos silicificados e suas implicações na aptidão ao lascamento. **Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia**, v. 2, p. 63-74, São Paulo, 1992.

BADRUL, M. J.; CHIOU, L.L; AZLINA, Z.; JULIANA, Z. DOLOMITE AS AN ALTERNATIVE WEIGHTING AGENT IN DRILLING FLUIDS. **Journal of Engineering Science and Technology**. v. 2, n. 2, p. 164- 176, 2007.

BAGERI, B. S.; BENAIFI, M.; MAHMOUD, M.; PATIL, S.; MOHAMED, A.; ELKATATNY, S. Effect of Arenite, Calcareous, Argillaceous, and Ferruginous

Sandstone Cuttings on Filter Cake and Drilling Fluid Properties in Horizontal Wells. **Geofluids**. v. 2019, p. 1-10, 2019.

BEKKOUR, K.; ERN, H.; SCRIVENER, O. Rheological characterization of bentonite suspensions and oil-in-water emulsions loaded with bentonite. **Applied Rheology**, v. 11, n.4, p.178-202, 2001.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os Polimorfos de Carbonato de Cálcio – Uma Síntese Fácil de Aragonita. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 178-180, 2008.

BUCKLEY, J. S. MORROW, N. R. **Wettability and Prediction of Oil Recovery from Reservoirs Developed with Modern Drilling and Completion Fluids**. New Mexico Institute of Mining and Technology, 2006.

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

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

CHEN, Z.; ZHOU, F.; RAHMAN, S. S. Effect of cap rock thickness and permeability on geological storage of CO₂: laboratory test and numerical simulation. **ENERGY EXPLORATION & EXPLOITATION**, v. 32, n. 6, 2014.

CHIRIAC, A. **Reservoir Drill-in Fluids, Completion and Workover Fluids**. Aalborg University Esbjerg, Master Thesis, Oil and Gas Technology K10og-3-F14. Esbjerg, 2014.

COSTA, A. C. A. **Incorporação de Diferentes Sólidos e Seus Efeitos nas Propriedades de Fluidos de Perfuração Olefínicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Anna Carolina Amorim Costa - UFCG/PPGCEM: Programa de Pós-Graduação em Ciência E Engenharia de Materiais. p. 86, 2018.

COSTA, W. R. P.; AMORIM, L. V.; NÓBREGA, K. C.; NASCIMENTO, R. C. A. M.; COSTA, A. C. A.; DUARTE, A. B. M.; LIMA, M. C. S. Stability of inverse olefin emulsions: influence of the incorporation of fine solids of different chemical natures. **Journal of Dispersion Technology**. 2021.

COSTA, W. R. P. **Análise do Impacto da Adição de Sólidos às Propriedades de Emulsões Olefínicas Usadas em Fluidos de Perfuração**. Dissertação (Mestrado em Exploração Petrolífera e Mineral). Waleska Rodrigues Pontes da Costa. – UFCG/PPGEPM: Programa de Pós-Graduação em Exploração Petrolífera e Mineral. Campina Grande, p. 102, 2019.

CZIBULYA, Z.; TOMBÁ CZ, E.; SZEGI, T.; MICHÉLI, E.; ZSOLNAY, A. Standard state of soil dispersions for rheological measurements. **Applied Clay Science**. v. 48, p. 594–601, 2010.

DRELICH, A.; GROSSIORD, J.; GOMEZ, F.; CLAUSSE, D.; PEZRON, I. Mixed O/W emulsions stabilized by solid particles: A model system for controlled mass transfer triggered by surfactant addition. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 386, n. 1, p. 218-227, 2012.

DUKHIN, S. S.; SJÖBLOM, J.; SÆTHER, Ø. An Experimental and Theoretical Approach to the Dynamic Behavior of Emulsion. Em: **Sjoblom, J. Emulsions and Emulsion Stability: Surfactant Science Series/ CRC Press**. Cap 1. Berga, Noruega, 2006.

EL GAMAL, M.; MOHAMED, A. O.; ZEKRI, A. Y. Effect of asphaltene, carbonate, and clay mineral contents on water cut determination in water–oil emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 46, n. 3, p. 209-224, 2005.

FALAHATI, N.; ROUTH, A. F.; CHELLAPPAH, K. The effect of particle properties and solids concentration on the yield stress behaviour of drilling fluid filter cakes. **Chemical Engineering Science: X**. v. 7, 2020.

FRISING, T.; NOŽIĆ, C.; DALMAZZONE, C. The Liquid/Liquid Sedimentation Process: From Droplet Coalescence to Technologically Enhanced Water/Oil Emulsion Gravity Separators: A Review. **Journal of Dispersion Science and Technology**. v. 27, n. 7, p. 1035-1057, 2007.

GROWCOCK, F. B.; ELLIS, C. F.; SCHIMIDT, D. D.; AZAR, J. J. Electrical Stability, Emulsion Stability, and Wettability of Invert Oil-Based Muds. **SPE Drilling & Completion**, v. 9, n. 1, p. 39-46, 1994.

GUILLOT, S.; BERGAYA, F.; AZEVEDO, C.; WARMONT, F.; TRANCHANT, J. Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles. **Journal of colloid and interface science**, v. 333, n. 2, p. 563-569, 2009.

HABIB, N. S. H. A.; YUNUS, R.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; ABIDIN, Z. Z.; SYAM, A. M.; IRAWAN, S. Transesterification Reaction for Synthesis of Palmbased Ethylhexyl Ester and Formulation as Base Oil for Synthetic Drilling Fluid. **Journal of Oleo Science**. v. 63, p. 497-506, 2014.

HAJIABADI, S. H.; AGHAEI, H.; GHABDIAN, M.; KALATEH, M.; KALATEH-AGHAMOHAMMADI, M.; ESMAEILNEZHAD, E.; CHOI, H. J. On the attributes of invert-emulsion drilling fluids modified with graphene oxide/inorganic complexes. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**. v. 93, p. 290-301, 2021.

HUANG, F.; LIANG, Y.; HE, Y. On the Pickering emulsions stabilized by calcium carbonate particles with various morphologies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 580, 123722, 2019.

INFANTE, E. F.; CHENEVERT, M.E. Stability of Boreholes Drilled Through Salt Formations Displaying Plastic Behavior. **Society of Petroleum Engineers**. v. 4, n. 1, 1989.

IRAWAN, S; KINIF, I. B. **Solid Control System for Maximizing Drilling**. IntechOpen. Chapter 5. p. 87-104. 2018.

JIANG, G.; PENG, S.; LI, X.; YANG, L.; SOARES, J. B.; LI, G. Preparation of amphoteric starch-based flocculants by reactive extrusion for removing useless solids from water-based drilling fluids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 558, p. 343–350. 2018.

JONES, T.J., NEUSTADTER, E.L.; WHITTINGHAM, K.P. Water-in-crude Oil Emulsion Stability and Emulsion Destabilization by Chemical Demulsifiers. **The Journal of Canadian Petroleum**. p. 100-108, 1978.

JUSTEN, J. C. R.; VAGAS JÚNIOR, E. A. V.; ALVES, I.; SOUZA, A. L. S. Análise das propriedades elásticas de rochas e minerais evaporíticos. **13th International Congress of the Brazilian Geophysical Society**. Sociedade Brasileira de Geofísica. Brazil, 2013.

JUNIOR, M. M. T.; MARVILA, W. C. **Evaporitos: Propriedades físicas e químicas e análise mecânica**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Curso de Engenharia Petróleo e Gás, Universidade do Espírito Santo, Espírito Santo, 2012.

KAMP, J.; VILLWOCK, J.; KRAUME, M. Drop coalescence in technical liquid/liquid applications: a review on experimental techniques and modeling approaches. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 33, n.1, p. 1–47, 2016.

KANNA, A. R.; PREETHI; SAVI, S. M. A.; KHAN, M. A.; KHAN, M. A. R. Determination of Effect Bentonite and Additives On Drilling Fluids. *International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES)*. v. 6, n. 3, p. 22- 28, 2017.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. Tradução de Rualdo Menegat. 23 ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

LAN, X.; LÜ, X. Carbonate sealing and its controlling factors: cap rock and inner barrier layers of Yingshan Formation on Tazhong Northern Slope, Tarim Basin. **Turkish Journal of Earth Sciences**. v. 23, p. 581-601, 2014.

LARSEN, H. **Behaviour of polymer muds under high pressure - high temperature conditions**. Thesis of Faculty of Engineering and Technology Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics. 2007.

LEITE, F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**. v.54, n.331, p. 303-308. 2008.

LIPPMANN, F. **Sedimentary carbonate minerals**. Springer Science & Business Media, 2012.

LIU, C.; LI, M.; HAN, R.; LI, J.; LIU, C. Rheology of water-in-oil emulsions with different drop sizes. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 37, n. 3, p. 333-344, 2016.

LI, W.; LIU, G.; TAN, J.; LIU, S.; SUN, D. Oil-in-water emulsions stabilized by Laponite particles modified with short-chain aliphatic amines. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 400, p. 44-51, 2012.

LINCOLN, S. F.; RICHENS, D. T.; SYKES, A. G. **"Metal Aqua Ions" Comprehensive Coordination Chemistry II**. v.1, p. 515–555. (2003).

MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria do Petróleo**. 1 ed. Interciência: Rio de Janeiro, 2002.

MAPHOSA, Y.; JIDEANI, V. A. Factors Affecting the Stability of Emulsions Stabilised by Biopolymers. **Science and Technology Behind Nanoemulsions**, p. 65, 2018.

MA, T.; PENG, N.; CHEN, P. Filter cake formation process by involving the influence of solid particle size distribution in drilling fluids. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. v. 79, 2020.

MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147-148, p. 214–227, 2009.

MILANI, E. J.; BRANDÃO, S. L.; ZALÁN, P. V.; GAMBOA, L. A. P. Petróleo na Margem Continental Brasileira: Geologia, Exploração, Resultados e Perspectivas. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n.3, 2000.

MOHRIAK, W., SZATMARI, P. ANJOS, S. **Sal: Geologia e Tectônica: exemplos nas bacias brasileiras**. ed. 2. Ed. Beca Edições Ltda. São Paulo. 2009.

MORENO, M. M. T.; ARGILAS: **Composição Mineralógica, Distribuição Granulométrica e Consistência de Pastas**. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Tese apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP para obtenção do Título: Livre-Docente em Argilas para Cerâmica. Rio Claro - SP, 2012.

NARIYOSHI, Y. N.; PANTOJA, C. E.; SECKLER, M. M. EVALUATION OF SODIUM CHLORIDE CRYSTALLIZATION IN MEMBRANE DISTILLATION CRYSTALLIZATION APPLIED TO WATER DESALINATION. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 33, n. 3, 2016.

NASCIMENTO, D. R.; OLIVEIRA, B. R.; MAGALHÃES FILHO, S. C.; PARAÍSO, E. C. H.; SCHEID, C. M.; CALÇADA, L. A. Efeito da distribuição granulométrica de sólidos na reologia de suspensões. Em: **VI Encontro Nacional de Hidráulica de Poços de Petróleo e Gás (VI ENAHPE)**, Rio Quente (Goiás), 2015.

NASIRI, M.; ASHRAFIZADEH, S. N.; GHALAMBOR, A. Synthesis of a Novel Ester-Based Drilling Fluid Applicable to High Temperature Conditions. **Journal of Energy Resources Technology**. v. 131, 2009.

NEFF, J. M.; MCKELVIE, S.; AYERS JR, R. C. **Environmental impacts of synthetic based drilling fluids**. 2000.

NICHOLS, G. **Sedimentology and Stratigraphy**. ed. 2 Wiley-Blackwll. 2009.

PANDEY, V.; OSISANYA, S.O. Development of an expert system for solids control in drilling fluids. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 40, n.09, 2001.

PATEL, A.; ALI, S. New opportunities for the drilling industry through innovative emulsifier chemistry. Em: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY**. Society of Petroleum Engineers, 2003.

PEREIRA, M. S. **Caracterização de Cascalho e Lama de Perfuração ao Longo do Processo de Controle de Sólidos em Sondas de Petróleo e Gás**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG, 2010.

PETTIJOHN, F.J.; POTTER, P. E.; SIEVER, R. **Sand and Sandstones**. Ed 2. Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York. 1987.

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L. G.; TASSINARI, C. C. G. Pré-sal: Geologia e Exploração. **Revista USP**, n. 95, p. 33-42, 2012.

ROCHA, L. A. S.; AZEVEDO, C. T., **Projetos de Poços de Petróleo: Geopressões e Assentamento de Colunas de Revestimento**. Rio de Janeiro: Interciência, 2009.

SALAGER, J. L. Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them. In: MARTI-MESTRES, G.; NIELLOUD, F. **Pharmaceutical emulsions and suspensions**, cap. 2 e 3, New York, Marcel Dekker Inc., 2000.

SAMI, N. A. Effect of magnesium salt contamination on the behavior of drilling fluids. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 4, p. 453-458, 2016.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Calcário e dolomito. em: **Rochas & minerais industriais: usos e especificação**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. Parte II. Cap. 15. p. 327-350, 2005.

SANTOS, N. B. C.; FAGUNDES, F. M.; FAIM, J. G. P.; SÁ, L. F. R.; SOUZA, E. A.; DAMASCENO, J. J. R.; AROUCA, F. O. Evaluation of the settling behavior of hematite in an olefin-based drilling fluid using gamma-ray attenuation technique. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 192, p. 107281, 2020.

SHAW, D. J. **Introdução a Química dos Colóides e de Superfícies**. Edgard Blücker: São Paulo, 1975.

SINKO, P. J. **MARTIN'S PHYSICAL PHARMACY AND PHARMACEUTICAL SCIENCES: Physical Chemical and Biopharmaceutical Principles in the Pharmaceutical Sciences**. ed. 6, Dr. Murtadha Alshareifi e-Library, 2011.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, pp. 26-35, 2008.

SILVA, C. H. **Influência da incorporação de sólidos nas propriedades de fluidos de perfuração sintéticos**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Paraíba, 2014.

SILVA, D. L.; SILVA, A. V.; FERREIRA, H. S. Estudo da sorção de tensoativos orgânicos em argilas bentoníticas. **Cerâmica**, v. 62, pp. 294-304, 2016.

SILVA, M. A. M.; SCHREIBER, B. C.; SANTOS, C. L. Evaporitos como recursos minerais. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n.3, p. 337-350, 2000.

SILVA, W. P. N. S. **Comportamento reológico de dispersões aquosas de bentonita e de polímeros utilizadas como fluidos de perfuração**. Monografia de Graduação - UFRN. Natal, 2010.

SIRDESHMUKH, D. B.; SIRDESHMUKH, L. e SUBHADRA, K. G. **Alkali halides: a handbook of physical properties**. Ed. Springer, p. 65-68, 2001.

STANCIU, I; OUERFELLI, N. An Extended Casson Equation for Rheological Properties of Soybean Oil at Different Temperatures and Atmospheric Pressure. **J Biochem Tech**, v. 11, n. 3, p. 52-77, 2020.

STEIGER, R. P.; LEUNG, P. K. Quantitative Determination of the Mechanical Properties of Shales. **SPE Drilling & Completion**. v. 7, ed. 3, p. 181-185, 1992.

STOUT, S. A.; PAYNE, J. R. Footprint, weathering, and persistence of synthetic-base drilling mud olefins in deep-sea sediments following the Deepwater Horizon disaster. **Marine Pollution Bulletin**. v. 116, p. 328-340, 2017.

SUN, Z; YAN, X.; XIAO, Y.; HU, L.; EGGERSDORFER, M.; CHEN, D.; YANG, Z.; WEITZ, D. A. Pickering emulsions stabilized by colloidal surfactants: Role of solid particles. **Particuology**. 2021.

TAMBE, D. E.; SHARMA, M. M. Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions: I. An experimental investigation. **Journal of colloid and interface science**, v. 157, n. 1, p. 244-253, 1993.

TANG, H. S.; KALYON, D. M. Estimation of the parameters of Herschel-Bulkley fluid under wall slip using a combination of capillary and squeeze flow viscometers. **Rheol Acta**, v. 43, p. 80-88, 2004.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

UDOH, F. D.; ITAH, J. J.; OKON, A. N. FORMULATION OF SYNTHETIC-BASED DRILLING FLUID USING PALM OIL DERIVED ESTER. **Asian Jr. of Microbiol. Biotech. Env. Sc**. v. 14, n. 2, p. 175-180, 2012.

VASCONCELOS, C.; WARTHMAN, R.; MCKENZIE, J. A.; VISSCHER, P. T.; BITTERMANN, A. G.; LITH, Y. V. Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics? **Sedimentary Geology**. v. 185, p. 175-183, 2006.

VENKATARAMANI, D.; TSULAIA, A.; AMIN, S. Fundamentals and applications of particle stabilized emulsions in cosmetic formulations. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 283, 2020.

VERMOLEN, E. C. M.; KUIJK, A.; FILION, L. C.; HERMES, M.; THIJSSSEN, J. H. J.; DIJKSTRA, M.; VAN BLAADEREN, A. Fabrication of large binary colloidal crystals with a NaCl structure. **PNAS**. v. 106, n. 38, p. 16063–16067, 2009.

WANG, X.; ALVARADO, V. Effects of aqueous-phase salinity on water-in-crude oil emulsion stability. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 33, n. 2, p. 165-170, 2012.

WARREN, J. **Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations**. Earth-Science Reviews. v. 52, p. 1-81, 2000.

WILKINSON, A.; GRIGSON, S. J. W.; TURNBULL, R. W. **Vegetable Oils for Offshore Drilling Operation (VOODOO), Civil and Offshore Engineering**. Project Report, Heriot-Watt University, UK. 1997.

XIA, L.; CAO, J.; WANG, M.; MI, J.; WANG, T. A review of carbonates as hydrocarbon source rocks: basic geochemistry and oil–gas generation. **Petroleum Science**, v.16, p. 713-728, 2019.

ZIMMERMANN, N. E. R.; VORSELAARS, B.; QUIGLEY, D.; PETERS, B. Nucleation of NaCl from Aqueous Solution: Critical Sizes, Ion Attachment Kinetics, and Rates. **Journal of the American Chemical Society**. v. 137, p. 13352-13361, 2015.