

Dissertação de Mestrado

Separação de fases de fluidos em perfuração base água utilizando tensoativos

Marina de Souto Leal

Natal, julho de 2015

MARINA DE SOUTO LEAL

Separação de fases de fluidos em perfuração base
água utilizando tensoativos

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto e coorientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Natal / RN
Julho / 2015

Catálogo da Publicação na Fonte.

UFRN / CT / DEQ

Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Leal, Marina de Souto.

Separação de fases de fluidos em perfuração base água utilizando tensoativos/ Marina de Souto Leal. - Natal, 2015.

85 f.: il.

Orientador: Afonso Avelino Dantas Neto.

Coorientador: Tereza Neuma de Castro Dantas.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Engenharia Química - Dissertação. 2. Resíduos industriais - Dissertação. 3. Poços de petróleo - Perfuração - Dissertação. 4. Fluidização - Dissertação. 5. Adsorção - Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 66.0(043.3)

Leal, Marina de Souto – Separação de fases em fluidos de perfuração utilizando tensoativos. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Área de Concentração: Engenharia Química, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Coorientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Resumo: Resíduos de fluido de perfuração constituem um dos principais poluentes produzidos na exploração e desenvolvimento de campos de petróleo e gás. Sólidos coloidais ultrafinos presentes na formação são incorporados ao fluido durante a perfuração interferindo na sua reologia e conseqüentemente no seu desempenho, o que com o tempo leva ao seu descarte. Se eliminados indevidamente, os fluidos de perfuração certamente poluirão o ambiente local, o que resultará em perdas inestimáveis, por sua vez, o desenvolvimento da indústria do petróleo irá ser restringido pela poluição ambiental. O alto consumo de água em plantas de processo juntamente com a escassez de água, tem motivado a indústria a reutilizar suas águas residuais. Desta forma, neste trabalho realizou-se um estudo sobre separação de fases sólido-líquido em resíduos de fluidos de perfuração base água, visando a reutilização da água presente no fluido após o término de sua vida útil na perfuração de poços. Para isso, foram testados os tensoativos não-iônicos nonilfenol etoxilado e álcool laurílico etoxilado, de diferentes graus de etoxilação; o aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) e o catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), a fim de verificar a influência das cargas e do grau de etoxilação na separação de fases em dois fluidos de perfuração base água coletados diretamente nos campos de perfuração de poços de petróleo. Os fluidos foram aditivados com 1% de tensoativo, e em seguida submetidos a um processo de centrifugação. A partir dos resultados preliminares foi realizado um planejamento estatístico pelo método fatorial completo 2^2 visando analisar a influência das variáveis rotação da centrífuga e tempo de centrifugação e de e suas interações sobre a resposta experimental. Após otimização do processo de separação, foi feita a caracterização físico-química da água separada. O tensoativo não-iônico nonilfenol etoxilado com grau de etoxilação 6 foi o que forneceu maior percentual de água separada dentre os tensoativos utilizados nos fluidos de perfuração estudados. Com as análises dos resultados de caracterização da água separada concluiu-se que a água recuperada utilizando tensoativo está apta para ser reutilizada na preparação de novos fluidos.

Palavras-chave: Fluidos de perfuração, Tensoativos, Adsorção, Separação de fases, Sólidos coloidais.

Marina de Souto Leal

**Separação de fases em fluidos de perfuração base água
utilizando tensoativos**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia química – PPGEQ, da
Universidade Federal do Rio Grande
do Norte - UFRN, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

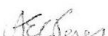
Aprovada em 03 de julho de 2015.



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
Orientador - UFRN



Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas
Coorientadora - UFRN



Prof. Dr. Antônio Eduardo Clarck Peres
Membro externo - UFMG



Profa. Dra. Klismeriane da Costa Melo
Membro externo - IFRN

ABSTRACT

Phases separation of drilling fluids using surfactants

Waste drilling fluids constitute one of the main pollutants produced in exploration and development of oil and gas fields. Ultrafine colloidal solids present in the formation are incorporated into the fluid during drilling interfering with the rheology and consequently with its performance, leading to the need of the fluid disposal. If improperly disposed drilling fluids certainly contaminate the local environment, which will result in invaluable losses, in turn, the development of the oil industry will be restricted by environmental pollution. The high process water consumption along with water scarcity has motivated the industry to reuse its waste water. Therefore, this investigation was carried out on phase separation on water based drilling fluids waste aiming at the reuse of the water present in the fluid sent to disposal. The reagents used were the nonionic surfactants nonylphenol ethoxylate (RNX) and lauryl alcohol ethoxylate (UNT) of different degrees of ethoxylation, the anionic sodium dodecyl sulfate (SDS) and the cationic cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), in order to verify the influence of the charges and the degree of ethoxylation on the phases separation. Two water-based drilling fluids collected directly from the drilling fields of oil wells were used. The fluids were additivated with 1% surfactant and then submitted to a centrifugation process. From the preliminary results it was carried out a statistical design using the complete factorial method 2^2 , aiming at analyzing the influence of the variables rotation velocity and centrifugation time and their interactions on the experimental response. As a sequence, the physicochemical characterization of the liquid phase obtained was conducted. The non-ionic surfactant ethoxylated nonylphenol with a degree of ethoxylation 6 yielded the highest percentage of liquid phase. The conclusion of the characterization of the liquid phase was that the recovered water produced in the presence of surfactant is ready to be reused in the preparation of new fluids.

Keywords: drilling fluids, surfactants, adsorption, phase separation, colloidal solids.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à força superior que rege o universo, que nos deu o dom da vida, e nos conecta uns aos outros através do amor, da bondade e da generosidade. Eu sinto sua presença a cada por do sol, quando sinto a terra em meus pés descalços, a cada ato de generosidade e altruísmo... Minha alma se revigora e se enche de paz e gratidão.

Aos meus pais, Maria de Fátima Souto Leal e Marcelo Leal de Araújo, pela educação que me foi dada, pelo preparo para a vida, pelos bons conselhos e por sempre me incentivarem a buscar o melhor.

À minha avó Rita Silva de Souto e à minha tia Rita de Souto Silva, por terem me criado com tanto amor e carinho, sempre me ensinando a ser uma pessoa honesta e de bom coração.

À Professora Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e ao Professor Dr. Afonso Avelino Dantas não só pela orientação dada durante o desenvolvimento desse trabalho, mas pelo apoio, pelos conselhos, pelo incentivo e confiança conferida a mim ao longo desses dois anos, me ensinando que com humildade, simplicidade, muita seriedade e amor ao que se faz não existem barreiras.

À Professora Dr^a. Klismeryane Costa Melo, que me mostrou o interessante universo da pesquisa científica. Obrigada pela paciência, dedicação e amizade, e por toda grande ajuda dada de bom grado durante a minha jornada.

Às minhas colegas de pesquisa, Ma. Katherine Garrilho, Ma. Lais Sibaldo, Ma. Natália Oliveira e Dr^a Rayanna Bezerril, não só pelos conhecimentos transmitidos e pelas dúvidas respondidas, mas pela amizade, companheirismo e pelas boas conversas, sempre acompanhadas de um bom café.

E por fim, a todos os colegas do Laboratório de Tecnologia de Tensioativos (LTT), pela amizade e boa convivência.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
NOMECLATURAS.....	12
1. INTRODUÇÃO	12
2. ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE.....	15
2.1. Fluidos de perfuração	15
2.1.1. Definições	15
2.1.2. Classificação dos fluidos de perfuração	17
2.1.3. Propriedades dos fluidos de perfuração.....	21
2.2. Tensoativos e sua adsorção nas interfaces.....	25
2.2.1. Definições	25
2.2.2. Classificação dos tensoativos	27
2.2.2.1. Tensoativos iônicos.....	27
2.2.2.2. Tensoativos não-iônicos	29
2.2.3. Micelização	30
2.2.4. Adsorção de tensoativos nas interfaces	32
2.2.5. Fatores que influenciam na adsorção de tensoativos nas interfaces	33
2.2.6. Mecanismos de adsorção.....	35
2.2. Sistemas coloidais	36
2.2.2. Definições	36
2.2.3. Tipos de coloides	37
2.2.4. Interações entre as partículas coloidais	39
2.5. Tratamento de resíduos industriais	42
2.6. Estado da arte	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.5. Materiais	49
3.1.1. Tensoativos	49
3.1.2. Fluidos de perfuração	49
3.2. Metodologia.....	50
3.2.1. Determinação das propriedades dos fluidos de perfuração	50
3.2.1.1. Reologia e géis	50
3.2.1.2. Teor de sólidos, água e óleo (teste de retorta).....	51

3.2.1.3. Teor de sólidos ativos (MBT)	52
3.2.1.4. Teste de peso específico	53
3.2.2. Escolha do tensoativo	54
3.2.3. Metodologia utilizada para a separação de fases dos fluidos estudados	54
3.2.3.1. Planejamento experimental 2 ²	54
3.2.4. Caracterização das fases líquidas separadas	55
3.2.4.1. O teor de sólidos ativos	55
3.2.4.2. Teor de água, óleo e sólidos inertes	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1. Caracterização dos fluidos de perfuração	57
4.2. Escolha do tensoativo	58
4.2.1. Álcool laurílico etoxilado	58
4.2.1.1. Testes realizados no fluido I	58
4.2.1.2. Testes realizados no fluido II	59
4.2.2. Nonilfenol etoxilado	60
4.2.3. Dodecil sulfato de sódio e brometo de cetiltrimetilamônio	62
4.2.3.1. Testes realizados no fluido I	62
4.2.3.2. Testes realizados no fluido II	63
4.3. Separação de fases	63
4.3.1. Otimização do processo de separação de fases utilizando planejamento experimental 2 ²	64
4.3.2. Análise estatística do planejamento experimental do fluido I	65
4.3.3. Análise estatística do planejamento experimental do fluido II	69
4.4. Caracterização das fases líquidas separadas	73
4.4.1. Teor de sólidos ativos (MBT)	73
4.4.2. Teor de óleo e teor de sólidos inertes	74
5. CONCLUSÕES	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Classificação de fluidos de perfuração base água.....	19
Figura 2.2: Representação da estrutura de uma molécula de tensoativo.....	25
Figura 2.3: Representação esquemática dos tipos de tensoativos.....	27
Figura 2.4: Dodecil Sulfato de Sódio estrutura.....	28
Figura 2.5: Estrutura do cetiltrimetilamônio (CTAB).....	28
Figura 2.6: Estrutura químico do álcool laurílico etoxilado (UNT).....	30
Figura 2.7: Estrutura química do nonilfenol etoxilado (RNX).....	30
Figura 2.8: O processo de formação de micelas.....	31
Figura 2.9: Micelas direta e inversa.....	31
Figura 2.10: Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoativo em função da concentração.....	32
Figura 2.11: Esquema da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido.....	41
Figura 2.12: Principais métodos de tratamento de resíduos industriais.....	43
Figura 3.1: Viscosímetro Fann 35-A.....	50
Figura 3.2: Equipamento para teste de retorta.....	52
Figura 3.3: Teste do azul de metileno (MBT).....	53
Figura 3.4: Balança densimétrica Fann modelo 140.....	54
Figura 4.1: Gráfico de Pareto, a 95% de confiança, na centrifugação do fluido I.....	66
Figura 4.2: Valores observados versus valores calculados para o percentual de água separada do fluido I.....	67
Figura 4.3: Gráfico de contorno para o percentual de água separada obtida pelo processo de separação do fluido I com RNX(EO=6).....	68
Figura 4.4: Gráfico de Pareto, a 95% de confiança, na centrifugação do fluido II.....	70
Figura 4.5: Valores observados versus valores calculados para o percentual de água separada do fluido II.....	71
Figura 4.6: Gráfico de contorno para o percentual de água separada obtida pelo processo de separação do fluido II com RNX(EO=6).....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Classificação dos coloides de acordo com as fases dispersa e de dispersão.....	37
Tabela 2.2: Seleção do agente emulsificante em função do seu BHL.....	39
Tabela 3.1: Tensoativos estudados e suas características.....	49
Tabela 4.1: Propriedades dos tensoativos utilizados.....	57
Tabela 4.2: Resultados da centrifugação do fluido I aditivado com 1% de álcool laurílico etoxilado (UNT) variando seu grau de etoxilação.....	58
Tabela 4.3: Resultados da centrifugação do fluido II aditivado com 1% de álcool laurílico etoxilado (UNT) variando seu grau de etoxilação.....	59
Tabela 4.4: Resultados da centrifugação do fluido I aditivado com 1% de nonifenol etoxilado (RNX) variando seu grau de etoxilação variando seu grau de etoxilação.....	60
Tabela 4.5: Resultados da centrifugação do fluido II aditivado com 1% de nonifenol etoxilado (RNX) variando seu grau de etoxilação variando seu grau de etoxilação.....	61
Tabela 4.6: Limites máximos e mínimos das variáveis independentes do planejamento experimental 2 ²	64
Tabela 4.7: Matriz do planejamento experimental 2 ² com duplicata no ponto central.....	65
Tabela 4.8: Resultados dos experimentos da matriz do planejamento fatorial 2 ² para o fluido I utilizando RNX (EO=6).....	65
Tabela 4.9: Quadro ANOVA para percentual de água obtida do fluido I.....	66
Tabela 4.10: Resultados dos experimentos da matriz do planejamento fatorial 2 ² para o fluido II utilizando RNX (EO=6).....	69
Tabela 4.11: Quadro ANOVA para o para percentual de água obtida do fluido II.....	71
Tabela 4.12: Teor de sólidos ativos das águas separadas de acordo com o planejamento experimental 2 ²	73
Tabela 4.13: Teor de sólidos inertes das águas separadas de acordo com o planejamento experimental.....	74
Tabela 4.14: Teor de óleo das águas separadas de acordo com o planejamento experimental.....	75

NOMECLATURAS

API – American Petroleum Institute

BHL – Balanço hidrofílico-lipofílico

c.m.c. – Concentração micelar crítica

CTC – Capacidade de troca catiônica

CTAB – Brometo de Cetiltrimetilamônio

EO – Grau de etoxilação

G0 – Força Gel inicial

Gf – Força Gel final

LE – Limite de Escoamento

MBT – Teor de sólidos ativos

RNX – Nonilfenol etoxilado

SDS – Dodecil Sulfato de Sódio

UNT – Álcool laurílico etoxilado

VA – Viscosidade Aparente

VP – Viscosidade Plástica

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Fluidos de perfuração são fluidos que circulam no poço durante as operações de perfuração, a fim de garantir condições favoráveis e seguras para o sucesso da operação. Sua primeira função é agir como veículo para remover os detritos gerados durante a perfuração de poços. Todavia, os fluidos de perfuração desempenham várias outras funções que contribuem para o êxito da operação.

Para conferir as propriedades necessárias aos fluidos, são empregados aditivos na sua composição. A alteração dessas propriedades, mais frequentemente devido à incorporação de sólidos provenientes da formação, acarreta problemas na sua reologia bem como na redução da taxa de penetração, baixa qualidade do reboco, densidade de circulação alta, dano à formação etc. O tratamento necessário para um fluido contaminado, é determinado pela avaliação das suas propriedades e realizado pela incorporação de aditivos ou diluição do sistema.

A mudança permanente nas propriedades físico-químicas dos fluidos de perfuração faz com que estes, após atingir seu limite de circulação, não sirvam mais para esta atividade e sejam descartados. Com isso, perdem-se matérias-primas de alto valor, utilizadas em suas formulações, bem como a água que constitui aproximadamente 90% do volume do fluido produzido em fluidos base água, além de gerar um passivo ambiental em quantidades consideráveis, constituindo-se em um real problema que necessita ser solucionado.

Na literatura, encontram-se alguns estudos sobre separação de fases de resíduos aquosos utilizando interação polímero/tensioativo (apresentados no item 2.6 - estado da arte), porém, poucos tratam sobre separação de fases em resíduos de fluidos de perfuração, e somente um (Melo, 2012) utilizando tensioativo como agente indutor da separação de fases, visando à reutilização da água recuperada na formulação de um novo fluido.

Tensioativos são moléculas que possuem em sua estrutura um grupo apolar (hidrofóbico), com afinidade por óleo, e um grupo polar (hidrofílico), que possui afinidade pela água. Devido à sua natureza anfifílica, os tensioativos se adsorvem nas interfaces ou superfícies, que podem ser fluidas ou sólidas, na forma de monômeros de

moléculas orientadas, reduzindo a tensão interfacial. Este fenômeno é responsável pela maioria das suas propriedades (ATWOOD e FLORENCE, 1985).

Os tensoativos possuem a propriedade de influenciar a estabilização de dispersões e, portanto, exercem influência sobre a agregação/floculação de dispersões coloidais. A ligação formada entre as partículas sólidas presentes no fluido de perfuração com as moléculas do tensoativo causa floculação dessas partículas e, conseqüentemente, a separação sólido-líquido do fluido, através do processo de adsorção do tensoativo na superfície dos sólidos ativos.

A carência de estudos científicos no tema proposto nesta dissertação, além das preocupações ambientais envolvidas, justifica plenamente a realização deste estudo, que tem como objetivo promover a separação de fases sólido-líquidos de fluidos de perfuração base água já descartados utilizando tensoativos, a fim de reduzir o custo de tratamento, bem como os danos causados ao meio ambiente.

Para melhor entendimento, este trabalho está dividido em 6 capítulos. Esta introdução corresponde ao capítulo I.

No capítulo II encontram-se os aspectos teóricos e estados da arte, abordando assuntos como fluidos de perfuração, adsorção de tensoativos em interfaces e métodos de separação de fases.

O capítulo III apresenta os materiais utilizados e a metodologia experimental usada no estudo de separação de fases.

No capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos fluidos, escolha do tensoativo, separação de fases e caracterização das fases líquidas separadas.

No capítulo V são apresentadas as conclusões, com foco nos resultados mais relevantes e no capítulo VI são apresentadas as referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

ASPÉCTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE

2. Aspectos teóricos e estado da arte

2.1. Fluidos de perfuração

2.1.1. Definições

Os fluidos de perfuração podem ser definidos como sendo fluidos circulantes utilizados em sistemas de perfuração, cujas propriedades são ajustadas para atuar de forma eficiente em função das características presentes em cada intervalo da formação (CHILINGARIAN, 1981). Segundo Darley (1988), esses fluidos também podem ser definidos como sistemas multifásicos que contêm água, material orgânico, sólidos em suspensão e sais dissolvidos em diversas proporções.

Durante a perfuração, esse fluido é bombeado da superfície até a broca pelo interior da coluna de perfuração, e retorna pelo espaço anular para a superfície onde atravessa os equipamentos retentores de sólidos, auxiliando na penetração das brocas e na suspensão dos cascalhos gerados durante a perfuração.

Esses fluidos vêm sendo utilizados há mais de uma centena de anos (DARLEY e GRAY, 1988) e são empregados na indústria de extração de petróleo, tanto em perfurações terrestres (*on-shore*) quanto marítimas (*off-shore*), nas perfurações de poços artesanais, bem como em operações de sondagem.

Devido ao crescente avanço do processo de busca do petróleo no mar, conhecido como perfuração *off-shore*, e em profundidades de lâmina d'água cada vez maiores, fluidos estão sendo desenvolvidos e aplicados, objetivando, em especial, vencer o diferencial de pressão gerado entre a coluna hidrostática da água do mar e a coluna de rocha onde o petróleo está armazenado, sem gerar danos ao ambiente marinho. A perda de pressão hidrostática do fluido de perfuração em relação à pressão do fluido contido nas formações atravessadas implica em um fenômeno conhecido como “kick” (entrada de fluidos da formação para o poço ao ser perdida a coluna hidrostática do poço). Um “kick” não combatido com a devida segurança implicará em um fenômeno conhecido na perfuração como “blowout”, culminando em perda da sonda, prejuízo ao meio ambiente e até perda de vidas. Portanto, o controle das propriedades dos fluidos usados e os cuidados tomados durante o processo de perfuração são de suma importância para que tal operação tenha sucesso (SANTOS, 2012).

Segundo Thomas (2001), é necessário que os fluidos de perfuração sejam especificados de forma a garantir uma perfuração rápida e segura com as seguintes características: ser estável quimicamente, facilitar a separação dos cascalhos na superfície, manter os sólidos em suspensão quando estiver em repouso, ser inerte em relação a provocar danos às rochas produtoras, aceitar tratamentos físico e químico, ser bombeável, apresentar baixo grau de corrosão e de abrasão em relação à coluna de perfuração e demais equipamentos do sistema de circulação, estabilizar as paredes do poço, facilitar as interpretações geológicas do material retirado do poço e apresentar custo compatível com a operação.

O desempenho desses fluidos está ligado diretamente às suas propriedades físicas e químicas, que são ajustadas, utilizando aditivos químicos, para cada tipo de situação. As principais propriedades físicas, frequentemente medidas na sonda, são a massa específica, parâmetros reológicos, forças gel (inicial e final), parâmetros de filtração e teor de sólidos. Já as propriedades químicas que são monitoradas frequentemente nas sondas são pH, teor de cloretos, de bentonita e alcalinidade. Os aditivos dos fluidos de perfuração são substâncias químicas que, quando adicionadas ao fluido, lhes conferem propriedades especiais, requeridas durante as atividades de perfuração (SERRA, 2003).

Existe uma série de funções atribuídas ao fluido no decorrer da perfuração de um poço, que são fundamentais para o processo, dentre elas estão resfriar e lubrificar a broca; transportar os cascalhos para a superfície e mantê-los em suspensão durante as paradas de circulação; impedir a passagem de fluidos existentes na formação para o poço, através do controle de pressão da formação; estabilizar as paredes do poço por mecanismos físico-químicos; emitir dados de parâmetros de filtração; minimizar a corrosão dos equipamentos de superfície e coluna de perfuração (PETROBRAS, 1991).

Esses fluidos consistem de uma fase dispersante e uma fase dispersa (aditivos químicos). Seus componentes básicos são: meio dispersante (água óleo ou gás), viscosificante, gelificante, alcalinizante, floculante, inibidor físico ou químico. A concentração de cada aditivo está diretamente relacionada com cada uma das propriedades requeridas a ele.

2.1.2. Classificação dos fluidos de perfuração

Tradicionalmente, os fluidos de perfuração são classificados de acordo com o seu constituinte principal em: fluidos à base de gás, fluidos à base de óleo e fluidos à base de água. Os fluidos à base de gás são constituídos de um fluxo de ar ou gás natural injetado no poço a alta velocidade. Os fluidos à base de óleo são aqueles cuja fase líquida contínua é constituída por óleo, enquanto que nos fluidos à base de água, a fase contínua é constituída por água. (DARLEY e GRAY, 1988; LUMMUS e AZAR, 1986). A presença dos dois líquidos juntos, óleo e água, resulta na formação de uma emulsão, devido a agitação e a presença de emulsificante. A natureza química do agente emulsificante, entre outros fatores, determina se o óleo está emulsionado na água, emulsão direta, ou se a água está emulsionada no óleo, emulsão inversa (SERRA, 2003).

Fluidos base ar (gás, névoa ou espuma)

Os fluidos pneumáticos (base gás, névoa ou espuma) são utilizados para perfurações em zonas esgotadas ou em áreas onde formações de baixíssima pressão podem ser encontradas. Uma vantagem de fluidos pneumáticos é o fato de alcançarem elevadas taxas de penetração. Com o uso deste tipo de fluido, os cascalhos são arrancados da formação rochosa a frente da broca, como resultado do considerável diferencial de pressão. O alto diferencial de pressão também permite que os fluidos presentes nas formações de zonas permeáveis escoem na direção do poço. Fluidos a base de ar/gás são ineficazes em áreas de formações com grandes volumes de água e/ou óleo. Um grande afluxo de fluidos na formação exige a conversão do fluido base ar para um sistema de base líquida. Outra consideração que deve ser feita quando um fluido pneumático for selecionado é a profundidade do poço. Este tipo de fluido não é recomendado para profundidades superiores a 3000 m, pois o volume de ar requerido neste caso para carrear o cascalho até o topo do poço é maior do que a capacidade do equipamento que faz a injeção de ar (AMOCO, 1994).

Fluidos com espuma são fabricados por injeção de água e agentes espumantes dentro da corrente de ar ou gás, criando uma viscosidade e uma espuma estável. Os fluidos aerados são fabricados por injeção de ar ou gás no interior de um fluido a base de gel, com o propósito de reduzir a pressão hidrostática, prevenindo perdas de

circulação em zonas de baixa pressão e, efetivamente, aumentar a taxa de penetração (SILVA NETO, 2002).

Fluidos base óleo

Os fluidos à base de óleo são aqueles em que a fase contínua ou dispersante é constituída por um óleo, geralmente composta de hidrocarbonetos líquidos (THOMAS, 2001). Segundo Lummus e Azar (1986), os fluidos à base óleo podem ser subdivididos em duas classes: os verdadeiros fluidos à base de óleo, que contêm água em quantidade inferior a 5,0%, e as emulsões inversas, que podem conter até 50% de água. Os fluidos base óleo são utilizados em situações especiais, incluindo altas temperaturas e pressões, formações geológicas hidratáveis, elevadas profundidades e em formações geológicas salinas (BURKE e VEIL, 1995).

Os fluidos base óleo possuem algumas características superiores aos outros fluidos quanto à estabilidade térmica, lubricidade e estabilização das paredes do poço. Porém, algumas desvantagens são evidenciadas em relação à necessidade de manejo especial, com relação aos problemas ambientais por eles ocasionados e aos custos elevados, sendo este último um dos principais fatores para a substituição desse fluido pelos de base água, quando a formação perfurada aceita a água como meio dispersante.

Fluidos base água

Os fluidos à base de água geralmente consistem de água, em concentrações volumétricas superiores a 90%, e aditivos especiais como argila, barita, lignossulfonato, lignito, soda cáustica, entre outros, introduzidos de acordo com as condições da formação geológica onde o poço está sendo perfurado (AMORIM, 2003).

Os fluidos à base de água têm sua definição baseada na natureza da água e nos aditivos empregados no seu preparo. Os aditivos provocam modificações nas propriedades físicas, químicas e reológicas do fluido de acordo com a proporção utilizada e as possíveis interações entre eles (THOMAS, 2001).

No fluido de perfuração base água, a fase contínua pode ser água doce, salgada ou dura. Do ponto de vista industrial, para aplicação em fluidos de perfuração, a água doce, que apresenta salinidade inferior a 1.000 ppm de NaCl equivalente, não necessita de pré-tratamento químico porque praticamente não afeta o desempenho dos aditivos

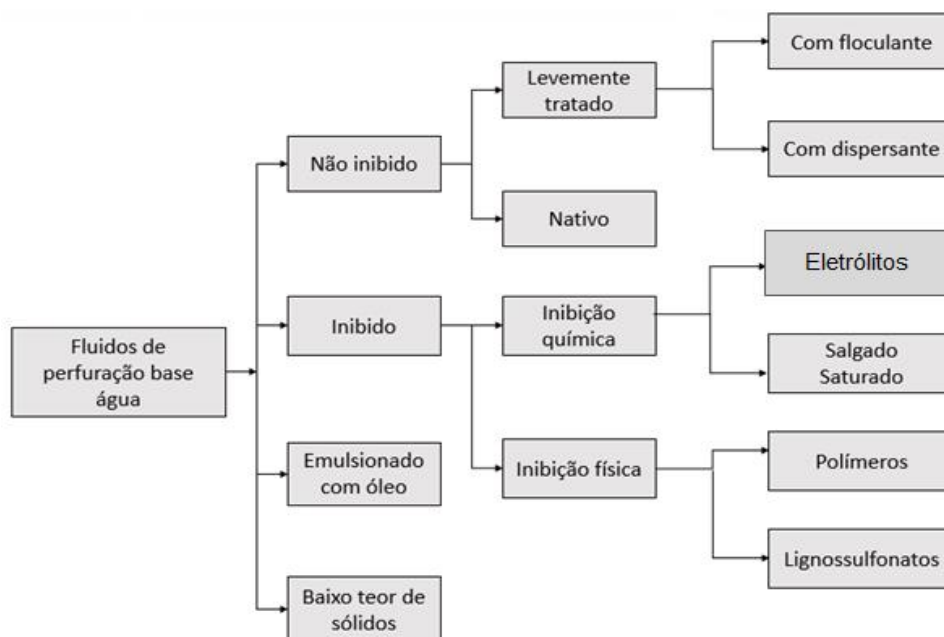
empregados no preparo do fluido. A água dura tem como característica principal a presença de sais de cálcio e magnésio dissolvidos, em concentração suficiente para alterar o desempenho de aditivos químicos. A água salgada é aquela com salinidade superior a 1.000 ppm de NaCl equivalente e pode ser natural, como a água do mar, ou pode ser salgada com a adição de sais como NaCl, KCl ou CaCl_2 (THOMAS, 2001). A água a ser utilizada no preparo do fluido vai depender da localização do poço a ser perfurado e/ou da água disponível.

A principal função da água em fluidos de perfuração é oferecer o meio de dispersão para os materiais coloidais, principalmente argilas e polímeros, que controlam a viscosidade, limite de escoamento, forças géis e filtrados em valores adequados para conferir ao fluido uma boa taxa de remoção dos sólidos perfurados e capacidade de estabilização das paredes do poço (THOMAS, 2001).

Os fluidos base água são utilizados na maioria dos casos, pois são mais baratos, de tratamento mais simples, apresentam menos riscos de poluição, afetam menos a taxa de penetração, detectam mais facilmente a presença de gás e não restringem a corrida de perfis geológicos.

Os fluidos de perfuração de base aquosa podem ser subdivididos em 4 grandes grupos, como mostra a Figura 2.1.

Figura 2.1: Classificação de fluidos de perfuração base água



Fonte: Adaptado de Thomas (2001)

Os fluidos não-inibidos são empregados no início da perfuração, nas camadas rochosas superficiais, compostas na maioria das vezes de sedimentos com baixo grau de compactação e cimentação entre os grãos. Esta etapa termina com a descida do revestimento de superfície. Como essas rochas superficiais são praticamente inertes ao contato com a água doce, pouco tratamento químico é necessário ao fluido nesta fase. Se a perfuração é iniciada com água e ocorre incorporação de argila nativa, o fluido é denominado de “nativo” ou “natural”. Entretanto, quando a bentonita comercial é usada, o fluido é denominado do tipo água-bentonita. Se além da bentonita for adicionado um agente flocculante, então se denomina “fluido flocculado” (THOMAS, 2001).

Os fluidos inibidos são programados para perfurar rochas de formações ativas, ou seja, interagem quimicamente na presença de água doce, tornando-se plásticas, expansíveis, dispersáveis ou até mesmo solúveis, tais como folhelhos, argilas, margas (tipo de calcário contendo 35 a 60% de argila) e sal. Nesse tipo de fluido são adicionados aditivos chamados de inibidores, a fim de reduzir a taxa de hidratação das formações. A inibição destes sistemas se refere à redução da atividade química da fase dispersante e a adsorção de materiais que possam reduzir a taxa de hidratação das formações. Os principais inibidores químicos são os sais ou eletrólitos, assim como os principais responsáveis por tal característica, de natureza física, são os polímeros (THOMAS, 2001).

Os fluidos emulsionados em óleo são uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente imiscíveis, sendo uma fase aquosa e a outra oleosa. Se o óleo é a fase dispersa, tem-se uma emulsão de óleo em água (O/A), caso contrário, tem-se uma emulsão (A/O), na qual a água é a fase dispersa.

Esses fluidos são utilizados quando se quer evitar perdas de circulação em zonas com baixa pressão de poro ou fratura, em formações de calcário, reservatórios depletados, bem como em poços direcionais. Esse sistema possui como principais características a baixa densidade, alta lubrificidade, alta viscosidade plástica, baixo limite de escoamento e forças géis (THOMAS, 2001).

Os fluidos com baixo teor de sólidos possuem como principal característica uma concentração volumétrica de sólidos abaixo de 4% (THOMAS, 2001), ele também apresenta uma baixa densidade e baixo poder de inibição. Esse fluido aumenta a velocidade de penetração, sendo utilizados em formações inertes e duras, na perfuração

de fases iniciais e quando se deseja reduzir o custo de operação. Por esse fluido apresentar baixa densidade, ele reduz os riscos de perda de circulação, sendo utilizados também em certas áreas de baixa pressão e/ou com formações frágeis ou pouco consolidadas, que necessitam de fluidos leves.

2.1.3. Propriedades dos fluidos de perfuração

As propriedades de controle dos fluidos de perfuração podem ser físicas ou químicas, sendo estas ajustáveis para cada tipo de situação. As propriedades físicas mais importantes, e frequentemente medidas nas sondas, são: densidade, parâmetros reológicos, forças géis (inicial e final), parâmetros de filtração e teor de sólidos. As propriedades químicas frequentemente determinadas nos laboratórios das sondas são: pH, alcalinidade, teores de cloreto e de bentonita.

- a) *Densidade*. Propriedade importante, que deve ser controlada de forma que a pressão hidrostática da coluna de fluido seja suficiente para impedir o influxo de fluido da formação para o poço. Os limites de variação da densidade dos fluidos para perfurar uma determinada fase são definidos pela pressão atuante no fluido que se encontra no espaço poroso da rocha (limite mínimo) e pela pressão na qual a rocha se rompe (limite máximo) (THOMAS, 2001).

Esta é a propriedade do fluido que garante, através de pressão hidrostática, a estabilidade das paredes do poço e a concentração dos fluidos nas formações. Fisicamente é a massa do fluido por unidade de volume. Usualmente é expressa em lb/gal (PETROBRAS, 1991).

A baritina (BaSO_4) tem o poder de aumentar a densidade de um fluido. Esta tem densidade de $4,25 \text{ g/m}^3$ enquanto a densidade dos sólidos perfurados é em torno de $2,6 \text{ g/cm}^3$. Para reduzir a densidade dos fluidos a base de água, dilui-se o fluido com água (densidade $1,00 \text{ g/m}^3$) ou óleo diesel (densidade $0,82 \text{ g/m}^3$) (THOMAS, 2001).

- b) *Parâmetros reológicos*. O controle das propriedades reológicas no fluido de perfuração é de grande importância nas operações de perfuração, pois elas são responsáveis pela remoção dos cascalhos perfurados. Além disso, influenciam no progresso da perfuração, quando a limpeza é deficiente, a taxa é prejudicada, pois a broca fica trabalhando sobre os cascalhos reduz a taxa de penetração.

Segundo Machado (2002), o comportamento de fluxo de um fluido é definido pelos parâmetros reológicos, e para isso considera-se que existe um modelo reológico que o fluido segue cujos parâmetros vão influenciar diretamente no cálculo de perdas de carga na tubulação e na velocidade de transporte dos cascalhos. As propriedades reológicas de um fluido de perfuração descrevem as características de fluxo de um fluido sob várias circunstâncias de deformação. Em um sistema de circulação de fluido, o fluxo escoar em uma variedade de taxas nas canalizações que possuem tamanhos e formas diferentes. Para prever os efeitos deste fluxo, é preciso saber o comportamento reológico do fluido nos vários pontos de interesse dentro do sistema de circulação (ANNIS e SMITH, 1996).

No campo, as propriedades reológicas de interesse para o desenvolvimento de um fluido de perfuração são: viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), força gel (Gf-G0) e limite de escoamento (LE).

A *viscosidade aparente* é a viscosidade do fluido quando medida a uma taxa de cisalhamento fixada pelo *American Petroleum Institute* (API). No modelo reológico plástico de Bingham a viscosidade aparente é a medida da metade da leitura marcada em um viscosímetro rotacional a 600 rpm (taxa de cisalhamento de 1022 s^{-1}).

A *viscosidade plástica* é a medida da resistência interna exercida por um fluido para fluir, resultando da interação dos sólidos presentes em um fluido de perfuração. Ela tem um efeito mecânico, indicativo de número, tipo e tamanho das partículas sólidas. Quando o teor de sólidos aumenta, a fricção entre as partículas aumenta (OILFIELD, 2002). No dia a dia de uma perfuração, a viscosidade plástica é considerada como um guia de controle de sólidos. Se a viscosidade plástica aumentar, o volume percentual de sólidos aumentará, ou se o volume percentual permanecer constante, o tamanho das partículas sólidas diminuirá. Quando o tamanho das partículas diminui, a área superficial das partículas aumenta e, conseqüentemente, cresce a fricção das mesmas dentro do fluido. Ou seja, a viscosidade plástica é aumentada pelo aumento da concentração dos sólidos ou pela diminuição da área superficial e diminui pela redução da concentração dos sólidos, pela diluição ou por separação mecânica. Como a viscosidade da água diminui com

o aumento da temperatura, a viscosidade plástica diminui proporcionalmente (AMOCO, 1994).

- c) *Forças géis*. São as chamadas características tixotrópicas dos fluidos, isto é, quando o fluido adquire um estado semirrígido quando em repouso e apresenta fluidez quando em escoamento. Esse parâmetro reológico indica o grau de gelificação devido à interação elétrica entre partículas dispersas. É a medida das forças atrativas elétricas dentro de um fluido de perfuração quando submetido às condições estáticas e são medidas após 10 segundos (gel inicial), medida essa que representa a resistência inicial para colocar o fluido em movimento, e após 10 minutos (gel final), que é a média da resistência do fluido para reiniciar o fluxo quando este fica um tempo em repouso. A diferença entre essas forças indica o grau de tixotropia do fluido (PEREIRA, 2010).

As propriedades da força gel são relacionadas para o limite de escoamento, tendo em vista que essas medidas são influenciadas pelas forças atrativas entre as partículas. Ela depende do tempo e das forças estáticas quando um fluxo é iniciado. O limite de escoamento é causado pelas forças de interação entre as partículas dispersas e corresponde ao ponto no qual o fluido torna-se deformado quando submetido a um esforço suficientemente grande, ou seja, é a tensão mínima para colocar o fluido em fluxo. O corpo é considerado elástico abaixo do limite de escoamento e plástico acima dele.

- d) *Parâmetros de filtração*. Para evitar a invasão de fluidos existentes na formação para o poço, o fluido tem a capacidade de formar uma camada de partículas úmidas, denominada de reboco, sobre as rochas permeáveis expostas pelas brocas. Devido à obstrução dos poros com a formação do reboco, somente a fase líquida do fluido de perfuração, denominada filtrado, invade a formação. Esse processo é conhecido por “filtração” e é essencial que o fluido tenha uma fração razoável de partículas com dimensões ligeiramente menores que as dimensões dos poros das rochas expostas. O comportamento do fluido em relação ao filtrado é analisado pela qualidade do filtrado e a espessura do reboco.

A invasão de filtrado na formação pode causar inúmeras dificuldades em analisar o poço. Quando a formação é composta por folhelhos sensíveis a água, o controle do filtrado torna-se essencial, pois esses folhelhos quando em contato com

a água, incham e desenvolvem pressões causando o desmoronamento e alargamento do poço. Se a invasão do filtrado para a formação é excessiva, pode ocorrer a passagem dos líquidos contidos no poço para a formação e também podem ocorrer reações químicas entre o filtrado e a argila dos poros da formação ou com espécies químicas dos fluidos das formações e mudar as características de permeabilidade do poço (AMOCO, 1994).

O transporte exagerado de volume de filtrado para a formação geológica acarreta problemas como: desmoronamento de formações hidratáveis, avaliações equivocadas da formação que está sendo perfurada e redução do diâmetro do poço em virtude da formação de rebocos muito espessos e perda por circulação. Além disto, filtrados elevados contribuem fortemente para o processo de prisão diferencial (FARIAS, 2005).

e) *Teor de sólidos*. Produtos químicos, argilas e materiais adensantes são adicionados ao fluido de perfuração para alcançar várias propriedades desejadas. Sólidos perfurados, composto de rochas e argilas de baixo rendimento, são incorporados na lama durante o processo de perfuração, afetando muitas de suas propriedades. Uma vez que não é possível eliminar todos os sólidos perfurados, seja mecanicamente ou por outros meios, estes são considerados como poluentes constantes do sistema de lamas (MELO, 2013).

Os sólidos, comumente presentes no fluido de perfuração, podem ser divididos em dois grupos: HGS (*High gravity solids*) que engloba os sólidos de alta densidade como a barita, com densidade de $4,45 \text{ g/m}^3$, LGS (*Low gravity solids*) composto por sólidos perfurados e as argilas, que apresentam densidade igual a $2,26 \text{ g/cm}^3$ (ANNIS e SMITH, 1996).

O teor de sólidos, cujo valor deve ser mantido no mínimo possível, é uma propriedade que deve ser controlada com rigor porque o seu aumento implica aumento de várias outras propriedades (densidade, viscosidade e força gel) além de aumentar a ocorrência de problemas como desgaste dos equipamentos de circulação, fratura das formações devido a elevação das pressões de bombeio ou hidrostática, prisão da coluna e redução da taxa de penetração. (THOMAS, 2001).

O tratamento do fluido para reduzir o teor de sólidos pode ser preventivo ou corretivo. O tratamento preventivo consiste em inibir o fluido, físico ou

quimicamente, evitando-se a dispersão dos sólidos perfurados. No método corretivo pode-se fazer uso de equipamentos extratores de sólidos, tais como tanques de decantação, peneiras, hidrociclones e centrifugadores, ou diluir o fluido (THOMAS, 2001).

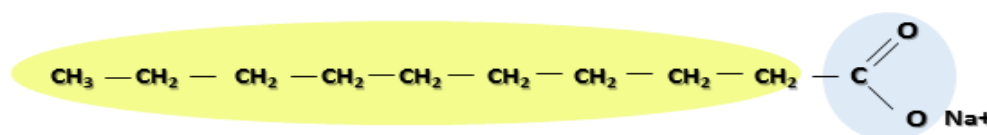
O monitoramento da quantidade e do tipo de sólidos é a primeira forma de controlar as propriedades reológicas e de filtração em um fluido. Por isso faz-se necessário estimar quantitativamente e qualitativamente os sólidos através de análises realizadas no sistema. Para isso é necessário ter conhecimento dos volumes percentuais de sólidos, de água e de óleo, suas respectivas densidades, e a densidade do fluido (ANNIS e SMITH, 1996).

2.2. Tensoativos e sua adsorção nas interfaces

2.2.1. Definições

Tensoativos são moléculas que possuem em sua estrutura um grupo apolar (hidrofóbico), com afinidade por óleo, e um grupo polar (hidrofílico), que possui afinidade pela água, como mostra a Figura 2.2. Essa característica dos tensoativos é responsável pela sua adsorção nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema.

Figura 2.2: Representação da estrutura de uma molécula de tensoativo



Fonte: Adaptado de Curbelo (2006)

Os tensoativos podem ser usados na indústria de petróleo na recuperação terciária de petróleo e em outros processos, como, por exemplo, na preparação de fluidos de perfuração e na separação de emulsões água-óleo. Os processos que envolvem a desestabilização de emulsões são muito importantes, já que a formação dessas emulsões ocorre devido à presença de óleo, água e sistemas de gás durante a produção de petróleo (CURBELO, 2006).

Cada uma das partes da estrutura do tensoativo tem diferente solubilidade e tende a se orientar na interface entre as duas fases, o grupo hidrofílico (cabeça) fica voltado para a parte polar (aquosa) e o grupo hidrofóbico (cauda) para a parte apolar (oleosa),

formando um filme interfacial cujas propriedades mecânicas estão ligadas às propriedades tensoativas. A estabilidade deste filme depende da natureza dos grupos hidrofílicos que formam o tensoativo (SILVA, 2011).

Segundo Rosen (2004), os tensoativos têm a capacidade de alterar significativamente a energia livre existente na superfície (fronteiras entre uma fase líquida ou sólida e um gás) ou na interface (fronteira entre duas fases imiscíveis) do sistema, quando presentes em baixas concentrações no meio. Essa energia interfacial (ou superficial) livre por unidade de área indica a quantidade mínima de trabalho gerado para criar uma unidade de área entre as fronteiras das fases e pode ser descrita como trabalho necessário para gerar a interface entre as fases, onde quanto menor for a semelhança entre as fases maior será a quantidade de trabalho requerida para gerá-la.

Essa energia é a chamada tensão superficial/interfacial, que é a tendência que um líquido apresenta de reduzir ao mínimo a sua área superficial, sendo consequência da existência de forças intermoleculares (BORSATO, 2004). É a energia livre por unidade de área da fronteira (superficial/interfacial).

Em soluções aquosas, a interface formada entre a fase líquida e a de vapor envolve interações entre as moléculas polares da água em grande quantidade, e moléculas apolares de ar em menor número. Isso resulta em um desequilíbrio de forças atuantes nas moléculas da superfície da água e a tensão superficial observada (72,8 mN/m) é alta (MYERS, 2006). Assim, a tensão superficial da água equivale à energia livre por unidade de área da fronteira entre a água e o ar. Quando o tensoativo está presente em solução, o limite entre as fases é coberto por moléculas de tensoativos que reduzem a tensão superficial entre a água e o ar (HOLMBERG et al., 2003).

Não existe um tensoativo ótimo para todas as situações, mas sim, um tensoativo que melhor se aplique a cada tipo de situação, pois embora exista a tendência de se acumular na interface, que é uma das principais características dos tensoativos, o grau de concentração entre as fases dependerá tanto da estrutura do tensoativo, como da natureza das fases envolvidas na interface (HOLMBERG et al, 2003).

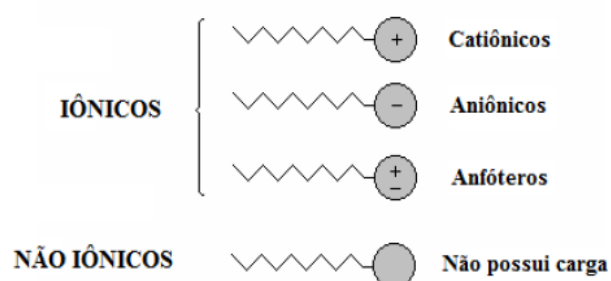
Uma das propriedades fundamentais dos tensoativos é a de se adsorver nas interfaces (limite entre duas fases imiscíveis) ou superfícies de um dado sistema. As propriedades físico-químicas de tensoativos, na sua grande maioria, não variam

significativamente, mesmo em baixas concentrações. No entanto, para uma dada concentração específica de tensoativo, conhecida como Concentração Micelar Crítica (c.m.c), ocorre uma mudança brusca nestas propriedades. Abaixo da c.m.c, as moléculas de tensoativo estão presentes na forma de monômeros dispersos e acima, estão presentes na forma de agregados (micelas). Este processo de formação é conhecido como micelização (SWARUP e SCHOFF, 1993).

2.2.2. Classificação dos tensoativos

Segundo Silva (2011), os tensoativos podem ser divididos em dois grupos de acordo com a natureza da parte hidrofílica, Figura 2.3.

Figura 2.3: Representação esquemática dos tipos de tensoativos



Fonte: Silva (2011).

Em função da parte polar da molécula, os tensoativos são classificados em dois tipos: iônicos e não iônicos. Os primeiros possuem carga no grupo hidrofílico ligado a cadeia graxa ao se dissociarem em água, e são subdivididos de acordo com a natureza do seu grupo polar em catiônicos, aniônicos, anfóteros e zwitteriônicos. Já os tensoativos não iônicos não possuem carga no seu grupo polar.

2.2.2.1. Tensoativos iônicos

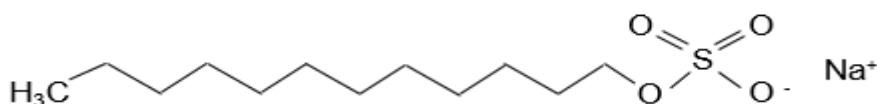
- **Tensoativos aniônicos**

Os tensoativos aniônicos apresentam cargas elétricas na sua parte hidrofílica, e ao se dissociarem em água, formam íons carregados negativamente. Os grupos polares mais comuns dessa classe de tensoativos são os fosfatos, carboxilatos, sulfatos e sulfonatos, que podem estar associados a cadeias polioxietilênicas, por exemplo, o alquil éter sulfato (DALTIM, 2011).

O tensoativo aniônico utilizado neste trabalho foi o dodecil sulfato de sódio (SDS), que, dada a sua estrutura apresenta propriedade anfifílicas, é um sólido de

cor branca com densidade muito próxima (1.01 g/mL) da água. É produzido pela esterificação de ácido sulfúrico com dodecanol (álcool láurico, C₁₂H₂₅OH) seguido pela neutralização com carbonato de sódio ou hidróxido de sódio. Uma peculiaridade do SDS é a sua solubilidade – ele dissolve-se mais depressa em água quando a sua granulometria é maior (BESSA, 2013). A Figura 2.4 apresenta a estrutura do tensoativo dodecil sulfato de sódio.

Figura 2.4: Dodecil Sulfato de Sódio estrutura



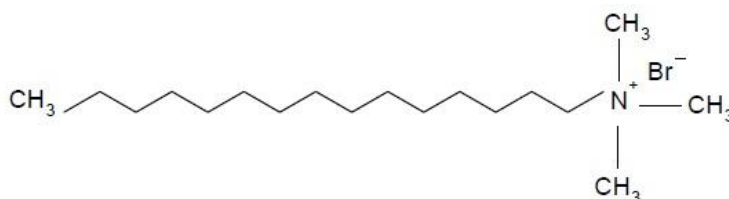
Fonte: Autor

- **Tensoativos catiônicos**

Os tensoativos catiônicos são caracterizados por possuírem um grupo polar carregado positivamente ligado à cadeia graxa, originando íons de carga positiva na superfície ativa quando dissociados em água. A presença de eletrólitos em solução influencia fortemente as características físico-químicas dessa classe de tensoativos e sua carga positiva permite que esses tensoativos se adsorvam facilmente às superfícies sólidas negativamente carregadas (DALTIM, 2011). Os tensoativos mais comuns dessa classe são os sais quaternários de amônio.

O tensoativo catiônico utilizado neste trabalho foi o sal de amônio quaternário CTAB, cuja estrutura está apresentada na Figura 2.5.

Figura 2.5: Estrutura do cetiltrimetilamônio (CTAB).



Fonte: (Soares, 2012)

Neste tensoativo, uma cadeia saturada e linear de 16 átomos de carbono está ligada um grupo amino que por sua vez está ligado a três grupos metila, conferindo uma carga positiva ao nitrogênio. O brometo liga-se ionicamente ao nitrogênio, como ânion da molécula.

- **Tensoativos anfóteros e zwitteriônicos**

Tensoativos zwitteriônicos contêm dois grupos carregados de cargas opostas, apresentando assim, sob condições normais, tanto carga positiva como carga negativa. Em alguns casos a literatura classifica, erroneamente, os tensoativos zwitteriônicos como anfóteros, porém essa afirmação não é sempre verdadeira tendo em vista que tensoativos anfóteros dependem da alcalinidade do meio e podem ser catiônicos, zwitteriônicos ou aniônicos (HOLMBERG et al., 2003). Dependendo do pH do meio, os tensoativos anfóteros podem se comportar tanto como aniônicos quanto como catiônicos. Em meio alcalino as cargas positivas são neutralizadas pela presença das hidroxilas (OH⁻) fazendo com que as cargas negativas predominem e a molécula se comporte como um tensoativo aniônico, de forma análoga, quando estão em meio ácido se comportam como tensoativos catiônicos (DALTIM, 2011).

2.2.2.2. Tensoativos não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos não possuem carga em suas moléculas, mas apresentam uma parte lipofílica e outra hidrofílica que se solubiliza em água, ligando-se a esta através de pontes de hidrogênio (BORSATO, 2004).

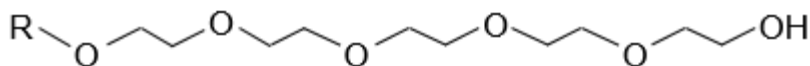
Os tensoativos não-iônicos são responsáveis por cerca de 40% do uso mundial de tensoativos. Esses tensoativos apresentam uma maior tolerância aos íons Ca⁺² e Mg⁺² quando dissolvidos em água do que os aniônicos. A maioria dos não iônicos é qualificada como produtos de baixa formação de espuma, têm boa solubilidade em água fria e uma baixa c.m.c., tornando-os eficazes em baixas concentrações (SCHMITT, 2001).

Apesar da vasta variedade de tensoativos não-iônicos, o mercado é dominado pelos derivados etoxilados, nos quais uma cadeia de moléculas de óxido de eteno polimerizada configura o grupo hidrofílico.

O álcool laurílico etoxilado (UNT) é um tensoativo não-iônico, composto de diferentes graus de etoxilação, obtidos através da reação do álcool laurílico, derivado de fontes naturais e renováveis, com óxido de eteno (EO). Apresentam molécula com caráter lipofílico, proveniente da cadeia carbônica do álcool de partida, e hidrofílico, resultante da cadeia de óxido de eteno. Aumentando-se o grau de etoxilação, aumenta-se o caráter hidrofílico da molécula (maior HLB) aumenta, como consequência, a

solubilidade em água (OXITENO, 2011). A Figura 2.6 apresenta a estrutura do tensoativo álcool laurílico etoxilado.

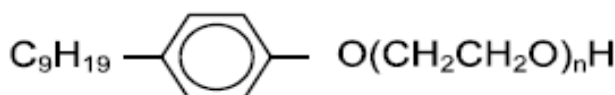
Figura 2.6: Estrutura química do álcool laurílico etoxilado (UNT)



Fonte: Adaptado de Oxiteno, 2011

Já o nonilfenol etoxilato (RNX) é um tensoativo não-iônico resultante da reação de nonilfenol com óxido de eteno, cuja parte hidrofóbica da molécula provém do nonilfenol, e a parte hidrofílica, da cadeia de óxido de eteno. Em função do número de unidades de óxido de eteno (grau de etoxilação), obtêm-se produtos com diferentes valores de BHL (balanço hidrofílico-lipofílico), o que permite escolher um ou mais produtos para diversas aplicações (OXITENO, 2011). A Figura 2.7 apresenta a estrutura do tensoativo nonilfenol etoxilato.

Figura 2.7: Estrutura química do nonilfenol etoxilado (RNX)



Fonte: Oxiteno, 2011

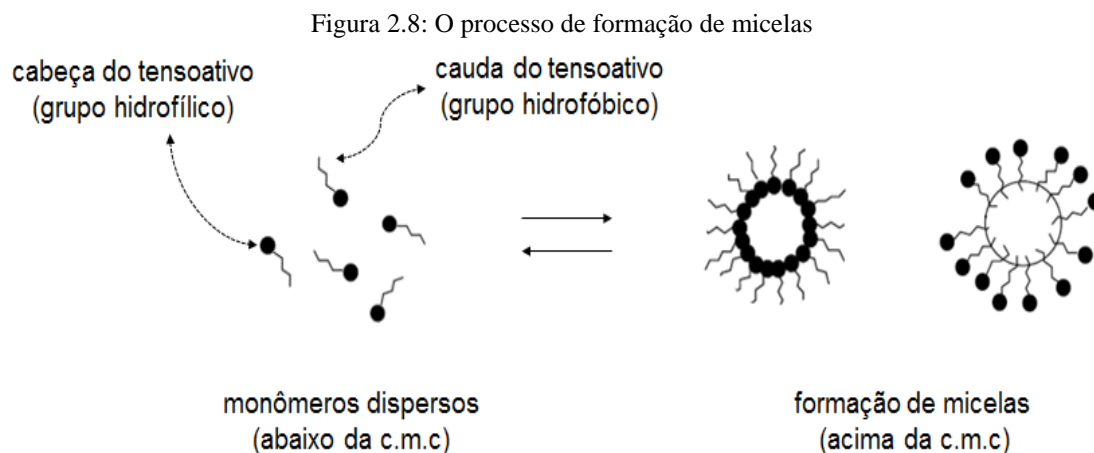
2.2.3. Micelização

As micelas são agregados moleculares que possuem as duas regiões estruturais, uma hidrofílica e outra hidrofóbica, que dinamicamente e espontaneamente se associam em solução aquosa (acima da c.m.c), formando agregados moleculares de dimensões coloidais. As micelas são responsáveis pela catálise micelar e pela solubilização de gorduras (MELO, 2013).

Quando em pequenas quantidades, uma parte do tensoativo é dissolvida na solução e a outra parte forma uma monocamada na interface ar-água, atuando como eletrólitos típicos e orientando-se preferencialmente nas interfaces, de forma a reduzir a tensão interfacial, A água atrai os grupos polares, por forças eletrostáticas, enquanto a parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa.

As moléculas da monocamada permanecem em equilíbrio com os monômeros que se formam na solução, e a cada concentração de monômeros corresponde uma tensão superficial característica. Quando a concentração de monômeros atinge um valor crítico

que determina a saturação na interface desencadeia-se o processo de formação espontânea de agregados moleculares (micelas) (ROCHA, 2006). A Figura 2.8 apresenta o processo de formação de micela.

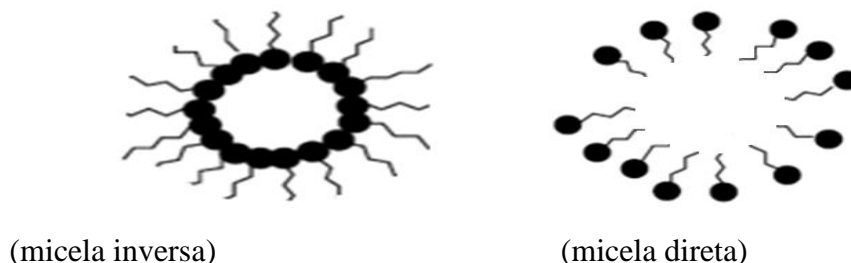


Fonte: Autor

A formação de micelas ocorre em função da redução da energia livre na interface, devido à redução do contato entre a cadeia orgânica e a água, a partir de determinadas concentrações. Na micela cuja fase predominante é a água, chamada de micela direta (Figura 2.9), o grupo hidrofóbico do tensoativo é direcionado para o seu interior e a parte hidrofílica é direcionada para fora do agregado, em direção à água (TADROS, 2005).

O processo de formação de micelas inversas, cuja forma é oposta às mencionadas no caso anterior ocorre em soluções oleosas. Nessas soluções, as micelas se formam com a parte hidrofílica voltada para o interior da micela e a parte lipofílica voltada para o óleo (TADROS, 2005). A Figura 2.9 apresenta as estruturas das micelas diretas e inversas.

Figura 2.9: Micelas direta e inversa



Fonte: autor

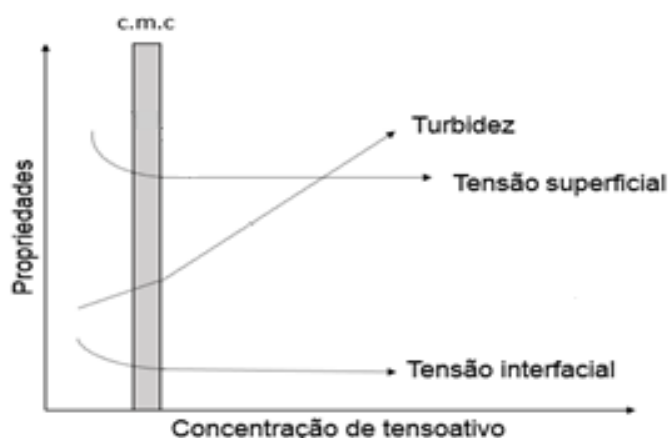
As micelas do tensoativo são mais estáveis que os monômeros livres do tensoativo em solução, porém menos estáveis que aqueles adsorvidos na interface. Portanto, se o

espaço superficial for aumentado, a preferência será dada a organização do tensoativo na superfície da solução e as micelas serão desfeitas (DALTIM, 2011).

Cada tensoativo tem uma determinada concentração onde se inicia a formação de micelas, e a sua atuação na tensão superficial limita-se à sua c.m.c. A tensão superficial irá variar até que o tensoativo atinja a c.m.c., a partir desse valor, a tensão superficial permanecerá constante, e o processo de formação de micelas se inicia (devido a saturação do tensoativo na interface), diminuindo assim, sua atividade na mesma.

Experimentalmente, a c.m.c é determinada através de algumas propriedades físicas em solução, tais como: tensão superficial, turbidez, índice de refração, dentre outras (SWARUP e SCHOFF, 1993;), como mostra a Figura 2.10.

Figura 2.10: Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoativo em função da concentração.



Fonte: Adaptado de Myers (2006)

2.2.4. Adsorção de tensoativos nas interfaces

Os tensoativos, devido à sua natureza anfifílica, se adsorvem nas interfaces ou superfícies, que podem ser fluidas ou sólidas na forma de monômeros de moléculas orientadas, reduzindo a tensão interfacial. Este fenômeno é responsável pela maioria das propriedades dos tensoativos (ATWOOD e FLORENCE, 1985).

Tensoativos se adsorvem em superfícies hidrofóbicas (apolares) com sua parte apolar (cauda) em contato com a superfície e a sua porção hidrofílica ou polar (cabeça) em contato com a solução polar. Em superfícies muito polares, a adsorção acontece com a unidade polar do tensoativo em contato com a superfície polar, devido à interação entre o grupo da cabeça do tensoativo e a superfície.

2.2.5. Fatores que influenciam na adsorção de tensoativos nas interfaces

A adsorção de tensoativos na interface sólido/líquido é um fenômeno importante nos campos científico e tecnológico. Além da quantidade de material adsorvido, outros fatores são importantes no processo de adsorção.

Alguns fatores que têm sido objeto de estudos no que se refere a adsorção de tensoativos em interfaces são citados por Rosen (2004): A concentração do tensoativo na interface ou seja, a quantidade de área na interface que o tensoativo ocupou, visto que a sua concentração na interface está diretamente relacionada ao desempenho do tensoativo na maioria dos processos interfaciais; a forma como o tensoativo se orienta e seu empacotamento na interface, para determinar como a superfície adsorvida será afetada, ou seja, se ela se tornará hidrofóbica ou hidrofílica; a cinética do processo de adsorção e o efeito dos tensoativos adsorvidos na energia de equilíbrio interfacial do sistema.

De acordo com Myers (2006), a facilidade e a intensidade da adsorção são controladas praticamente por três fatores: (i) a natureza química do tensoativo, incluindo a natureza dos grupos hidrofílico e hidrofóbico, mais precisamente, se a cabeça do tensoativo é aniônica, catiônica ou não iônica e do tamanho, natureza e grau de ramificação da sua cauda, (ii) a natureza da superfície sólida na qual o tensoativo está sendo adsorvido, se ela é carregada ou apolar e (iii) a natureza do “ambiente” líquido, se este está diluído em água, o pH da solução, teor de eletrólitos, a temperatura, aditivos presentes no meio, entre outros. Qualquer alteração em um destes três fatores pode afetar significativamente o processo de adsorção, sendo que a sensibilidade do processo resulta dos diferentes tipos e magnitude dos mecanismos de adsorção operantes.

Quando a adsorção na interface ocorre, sua energia é alterada. Para entender e prever o papel dos tensoativos no processo de adsorção é necessário conhecer a quantidade de material adsorvido na interface de interesse, o efeito das espécies adsorvidas no equilíbrio energético da interface e a cinética de adsorção (MYERS, 2006).

Tem-se verificado que a adsorção de fato aumenta com o aumento do peso molecular da porção hidrofóbica da molécula do tensoativo. Quanto mais longa é a cadeia do tensoativo, em uma dada série homóloga, maior é a quantidade de tensoativo

adsorvido e menor a concentração total na qual a saturação ocorre. Verifica-se também que a c.m.c da mesma série diminui de uma maneira similar. Uma vez que a saturação da adsorção frequentemente coincide com o início da formação de micelas, é induzido que os dois fenômenos estão relacionados (ROSEN, 1989).

A característica principal que controla a adsorção do tensoativo em superfícies fortemente carregadas é a natureza do grupo hidrofílico do tensoativo. Obviamente, para tensoativos com cargas opostas às da superfície, a atração eletrostática é o fator dominante na solução aquosa, enquanto para sistemas de mesma carga, qualquer adsorção que ocorra é devido às interações dispersivas ou outras interações não eletrostáticas. Embora o grupo hidrofílico pareça desempenhar um papel menos importante na adsorção (dentro de um grupo de determinada carga), verifica-se que o aumento do tamanho do grupo hidrofílico na forma hidratada leva à um aumento na eficiência de adsorção pelos mecanismos de troca e pareamento iônico. Uma vez que a carga do tensoativo é fixada, a natureza do grupo hidrófobo se torna o maior fator operante no processo de adsorção. Verifica-se que em uma série homóloga de tensoativos um acréscimo no comprimento da cadeia hidrofóbica resulta em um aumento na adsorção. A explicação usual para tal observação é que à medida que o comprimento de cadeia aumenta o ganho de energia livre associado à remoção do grupo hidrófobo do ambiente aquoso e as interações cadeia-cadeia entre moléculas vizinhas que se tornam mais favoráveis (ROSEN, 1989).

Estão explicitados a seguir, alguns fatores que podem afetar a extensão da adsorção dos tensoativos em interfaces sólidas:

- i. A estrutura do tensoativo: para tensoativos iônicos, o aumento da cadeia hidrocarbônica causa um aumento da quantidade de tensoativo adsorvida no ponto de saturação da interface. No caso de tensoativos não iônicos, observa-se o comportamento inverso, onde a extensão da adsorção decresce com o aumento de cadeias polioxietilênicas, e cresce com o aumento de cadeias alquílicas (PARIA e KHILAR, 2004).
- ii. A natureza do adsorvente: Em geral, a adsorção diminui com a presença de impurezas na composição do adsorvente. Algumas propriedades dos adsorventes têm importante influência na adsorção, tais como a porosidade e a natureza dos grupos na superfície. (PARIA e KHILAR, 2004; ATWOOD e FLORENCE, 1985).

- iii. Temperatura: o aumento da temperatura diminui a eficiência de adsorção de tensoativos iônicos. Para tensoativos não iônicos o efeito é mais notável, nos polioxietilênicos, a adsorção cresce com a temperatura, devido ao decréscimo da hidratação das cadeias polioxietilênicas (PARIA e KHILAR, 2004).
- iv. Efeito do pH: alteração do pH do meio aumenta o grau de ionização do tensoativo e modifica as características de adsorção da superfície do adsorvente. Para tensoativos não iônicos, a adsorção aumenta a baixos valores de pH, quando a superfície está negativamente carregada (PARIA e KHILAR, 2004).
- v. Adição de eletrólito: Para tensoativos iônicos com carga igual à da superfície, a adição de eletrólitos provoca um aumento na adsorção, devido à blindagem do tensoativo da interação eletrostática repulsiva, ocasionada pela presença do sal, e no caso de superfícies de cargas opostas, um decréscimo na adsorção é observado. No caso de tensoativos não iônicos, a adsorção diminui devido à competição pelos sítios ativos, entre moléculas de água e de tensoativos, favorecida pela presença de íons no meio (PARIA e KHILAR, 2004).

2.2.6. Mecanismos de adsorção

Os mecanismos de adsorção, geralmente, fazem um paralelo aos mecanismos operantes em todas as interações intermoleculares, eletrostáticas, dipolares, de Van der Waals, etc., além do efeito hidrofóbico, mais específico à área de atividade superficial (MYERS, 1988).

Os mecanismos de adsorção de tensoativos na interface sólido-líquido classificam-se em:

- a) Pareamento iônico: Substituição de íons que já estão adsorvidos. Os contra íons do substrato são substituídos por íons do tensoativo de carga similar, formando ligações entre as moléculas do adsorvente e do adsorbato (tensoativos) e interações de emparelhamento de íons, nas quais os íons do tensoativo são adsorvidos por sítios ativos opostamente carregados, não ocupados por contra íons (FARN, 2008).
- b) Atração eletrostática: Normalmente envolve tensoativos catiônicos atraídos por cargas negativas da superfície. Essa atração ocorre devido a atração existente entre os grupos iônicos da cabeça do tensoativo e a superfície sólida de cargas opostas. (FARN, 2008).

- c) Adsorção por polarização de elétrons π : Ocorre devido a atração produzida entre um núcleo nucleofílico forte. Por exemplo, quando o adsorbato contém um núcleo aromático rico em elétrons, e um grupo com cargas positivas, como um sólido com sítios fortemente positivos (DALVIN, 2011)
- d) Ligação hidrofóbica: Relacionado com a estrutura do tensoativo e, conseqüentemente, com suas características de solubilidade na água. Ocorre quando a tendência do tensoativo de escapar de um ambiente aquoso se torna grande o suficiente para fazer com que ele se adsorva no adsorvente sólido através da agregação de suas cadeias e/ou quando ocorre a combinação da atração mútua entre os grupos hidrofóbicos das moléculas de tensoativos (DALVIN, 2011; ROSEN, 2004)

No caso particular de tensoativos não iônicos, devido às interações entre tensoativo e superfície, bem como entre tensoativo e solvente, pequenas variações na concentração, estrutura molecular ou temperatura são fatores que podem alterar significativamente a adsorção, e conseqüentemente, o tensoativo se agrega no seio da solução, o que provoca mudanças no arranjo e orientação do mesmo na superfície (PARIA e KHILAR, 2004).

2.3. Sistemas coloidais

2.3.1. Definições

Coloides ou sistemas coloidais são misturas heterogêneas de no mínimo duas fases distintas, onde pelo menos um de seus componentes apresenta sua dimensão no intervalo entre 1 a 1000 nanômetros ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$), ou seja, são sistemas que contém tanto partículas grandes como pequenas (SHAW, 1975). Nesse sistema, a fase dispersa (sólido, líquido ou gás) está finamente dividida e misturada com a fase contínua, que também pode ser sólida, líquida ou gasosa.

Nos sistemas coloidais, as partículas dispersas são maiores do que as moléculas, mas não o suficientemente grandes para serem vistas a olho nu ou se depositar pela ação da gravidade.

Os coloides possuem propriedades que são comuns a todos como: massa elevada e elevada relação área/volume de partícula; apresentam fenômenos de superfície característicos nas suas interfaces (superfícies de separação), como efeitos de adsorção e

dupla camada elétrica, fenômenos esses que são de grande importância na determinação de propriedades físico-químicas do sistema como um todo; suas partículas dispersas estão em movimento constante e errático (movimento browniano) devido às moléculas do fluido estarem constantemente a colidir contra elas; estabilidade, dependendo do tipo da fase dispersa (GRISWOLD, 1972; KOTZ; TREICHEL, 1998).

2.3.2. Tipos de coloides

Os coloides são classificados de acordo com a fase dispersa e de dispersão, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Classificação dos coloides de acordo com as fases dispersa e de dispersão

Tipo de Coloide	Fase dispersa	Fase de dispersão	Exemplo
Aerossol líquido	Líquido	Gás	Neblina, desodorante
Aerossol sólido	Sólido	Gás	Fumaça, poeira
Espuma	Gás	Líquido	Espuma de sabão e de combate a incêndio
Espuma sólida	Gás	Sólido	Isopor®, poliuretana
Emulsão	Líquido	Líquido	Leite, maionese, manteiga
Emulsão sólida	Líquido	Sólido	Margarina, opala, pérola
Sol	Sólido	Líquido	Tinta, pasta de dente
Sol sólido	Sólido	Sólido	Vidro e plástico pigmentado

Fonte: Junior e Varanda, 1999

As propriedades da interface entre as fases dispersa e de dispersão são o que determinam o comportamento de cada sistema coloidal. Isso se deve a elevada área de superfície da fase dispersa devido ao pequeno tamanho das suas partículas.

No coloide tipo Sol, partículas sólidas se encontram finamente divididas em um meio de dispersão líquido e a mistura tem aparência de líquido. De acordo com o meio de dispersão - água, solvente orgânico ou ar – as partículas são denominadas hidrossol, organossol ou aerossol, respectivamente. De acordo com a interação entre as fases, os sois são classificados em liofílicos, que possuem partículas dispersas com maior afinidade com o solvente e são mais estáveis, e liofóbicos, cujas partículas não atraem fortemente as moléculas de solvente e coagulam ou precipitam facilmente (JUNIOR e VARANDA, 1999). Fluidos de perfuração base água podem ser considerados sistemas coloidais do tipo hidrossol.

O sistema coloidal que envolve a dispersão de um líquido em outro se chama emulsão, e se origina da mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente imiscíveis, formando uma dispersão termodinamicamente instável, sendo necessário fornecer energia para formá-las através da atuação de alguma força mecânica ou auxílio de um terceiro componente denominado agente emulsificante, que são geralmente substâncias de natureza tensoativa. Quando formadas, apresentam-se em uma única fase, porém, com o tempo, as emulsões tendem a retornar para o estado estável de óleo separado da água (AUFLEM, 2002).

As emulsões de água em óleo (A/O) são formadas quando a água é dispersa na forma de gotículas em uma fase óleo contínua. Nas emulsões óleo em água (O/A) ocorre o inverso, o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua. Nos campos petrolíferos as emulsões água/óleo são mais comuns, sendo as emulsões óleo/água chamadas de emulsões inversas (THOMAS, 2001).

Em algumas operações de perfuração, utilizam-se lamas de perfuração onde se observa a presença de emulsões, cuja utilização é extremamente vantajosa fazendo com que a lama se torne bem mais eficiente. Este é um sistema heterogêneo e, apesar de ser líquido/líquido, é de difícil separação em substâncias puras (água e óleo).

Com o objetivo de escolher o melhor agente emulsificante para o preparo de uma emulsão, Griffin desenvolveu um sistema que relaciona quantitativamente a contribuição dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos presentes na estrutura do tensoativo, de maneira que é possível calcular o grau de hidrofilia dos tensoativos não iônicos. Esse sistema, chamado de Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL), classifica os tensoativos tendo como base os parâmetros de solubilidade desses compostos em solventes polares e apolares (HOLMBERG et al, 2003).

A proporção desses grupos determina o comportamento do tensoativo no processo de emulsificação, e auxilia na proporção correta da mistura dos tensoativos, através de fórmulas matemáticas que determinam o valor BHL da mistura. O sistema BHL traduz as propriedades hidrofílicas e lipofílicas de um composto anfifílico, atribuindo valores numéricos que aumentam proporcionalmente com o seu grau de hidrofilia. Os emulsificantes solúveis em água (alto BHL) tendem a formar emulsões O/A, e àqueles solúveis em óleo (baixo BHL) tendem a formar emulsões A/O (SILVA e SOARES, 1996). A Tabela 2.2, mostra a aplicação do tensoativo em função do seu BHL.

Tabela 2.2: Seleção do agente emulsificante em função do seu BHL

Número HLB	Dispersibilidade em água	Aplicação
1-3	nenhuma	-----
3-6	pobre	emulsificante água/óleo
6-8	dispersão leitosa	agente de molhamento
8-10	dispersão estável	agente de molhamento emulsificante óleo/água
10-13	dispersão translúcida	emulsificante óleo/água
13	dispersão clara	emulsificante óleo/água agente solubilizante

Fonte: Adaptado de Holmberg et al., (2003).

2.3.3. Interações entre as partículas coloidais

Existem dois fenômenos que podem ocorrer entre moléculas, átomos ou íons que se aproximam um dos outros: eles podem reagir ou interagir. Uma reação ocorre quando há quebra e/ou formações de ligações químicas enquanto numa interação física ocorre atração ou repulsão entre as partículas, sem quebra e/ou formação de ligações. As interações entre as partículas também são chamadas de intermoleculares.

Sendo os sistemas coloidais caracterizados pelas forças intermoleculares entre as macro partículas em solução, as interações entre suas fases (partículas dispersas e fase contínua), regidas pelas propriedades físico-químicas de ambas, constituem um dos pontos críticos do comportamento e estabilidade dos coloides e dependem da distância de separação, da quantidade de partículas coloidais dispersas, assim como, de forças externas devidas ao campo da gravidade ou ao cisalhamento (JUNIOR e VARANDA, 1999).

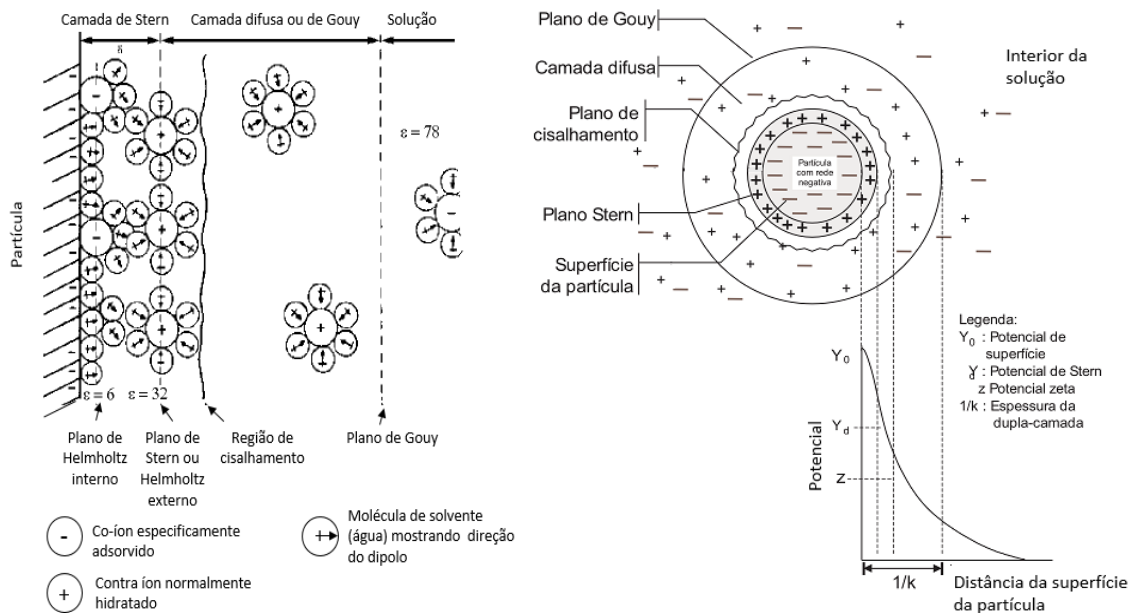
As forças de interação entre as superfícies das partículas coloidais advêm da natureza eletromagnética das interações entre a matéria. Nos coloides aquosos, tais interações incluem a interação entre duplas camadas elétricas, atração de van der Waals, repulsão estérica de cadeias de polímeros adsorvidos nas partículas, floculação por polímero, solvatação e interações hidrofóbicas. Forças hidrodinâmicas (difusão) também atuam no sistema de multipartículas dispersas, simultaneamente às interações de superfície (WILLIAMS, 1992).

As partículas coloidais, quando em contato com solvente polar adquirem cargas elétricas na superfície através de mecanismos como dissociação de grupos da superfície e adsorção ou dissolução de íons da superfície, sendo o equilíbrio químico entre os prótons e a superfície de óxidos relevante para compreender o comportamento de dispersões aquosas.

A carga da superfície da partícula influencia a distribuição dos íons da solução, atraindo e repelindo contra íons e co íons, respectivamente. Isso gera uma diferença de potencial desde a superfície da partícula até o interior da solução. Próximo à superfície das partículas existe uma “atmosfera iônica”, chamada de dupla camada elétrica, que é constituída por duas camadas, uma mais próxima da superfície, chamada de camada compacta (ou camada de Stern), e a outra chamada de camada difusa (ou camada de Gouy-Chapman), que se distribui em torno da primeira e onde ocorre uma grande troca de íons com a fase contínua. Essa dupla camada de cargas que se forma ao redor da partícula é comprimida em direção à superfície da mesma pela concentração de íons da solução. A concentração desses íons é grande próximo à superfície da partícula e decresce com o aumento da distância, devido ao potencial entre a superfície da partícula e o interior da solução diminuir rapidamente à medida que aumenta a força iônica. Portanto, as propriedades elétricas dos coloides são governadas pelas interações repulsivas coulombianas (TEIXEIRA, 2003).

A existência dessa dupla camada promove a repulsão entre as partículas, o que impede a proximidade entre elas e estabiliza o coloide, caso não existisse dupla camada, as partículas poderiam se aproximar e se juntar através da força de van der Waals. A Figura 2.11 mostra a distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido.

Figura 2.11: Esquema da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido.



Fonte: Adaptado de Junior e Varanda, 1999

Porém, essa energia de repulsão entre as partículas não garante a estabilidade das mesmas na dispersão. Para o padrão do sistema coloidal, admite-se que existam muitos equilíbrios químicos nas fases, ocorrendo processos dependentes do tempo e que podem resultar, caso as unidades cinéticas não permaneçam estáveis com o tempo, devido às interações entre elas, na agregação de partículas de uma dispersão sólido-líquido, formando unidades maiores que se sedimentam sob a ação do campo gravitacional ou na coalescência de gotas de uma emulsão, separando assim a fase dispersa da contínua. As interações atrativas de curto alcance de van der Waals induzem à agregação do sistema à medida que as superfícies das partículas se aproximam umas das outras. Essas forças de curto alcance são as mesmas provenientes da polarização de átomos e moléculas (dipolos) dispersos no meio polar que separa as partículas. As partículas coloidais podem agregar-se de forma irreversível na presença de eletrólitos, resultando em agregados grandes e compactos (coágulos) por um processo denominado coagulação, e na presença de polieletrólitos (polímeros carregados de alta massa molecular) formando agregados menos densos (flóculos), os quais podem ser facilmente rompidos e redispersos por cisalhamento (JUNIOR e VARANDA, 1999).

2.4. Tratamento de resíduos industriais

Processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, onde uma grande parcela desse processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das indústrias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papeleiras (FREIRE et al., 2000).

Ao longo das décadas, a indústria petrolífera tem produzido durante suas operações rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente e a saúde pública.

A atividade de perfuração de um poço de petróleo gera grandes impactos ambientais que podem ser resumidos em: destruição da vegetação provocando erosão, assim como danos à fauna e flora no local onde será perfurado o poço; agressões ao meio ambiente causadas pelos resíduos dos fluidos de perfuração, como também contaminação dos lençóis freáticos e aquíferos subterrâneos, causada por perdas dos fluidos de perfuração para as formações geológicas durante a perfuração; fragmentos das rochas (cascalhos) perfuradas dispostos em diques de perfuração e/ou percolação de contaminantes para lençóis freáticos (SOUZA e LIMA, 2002).

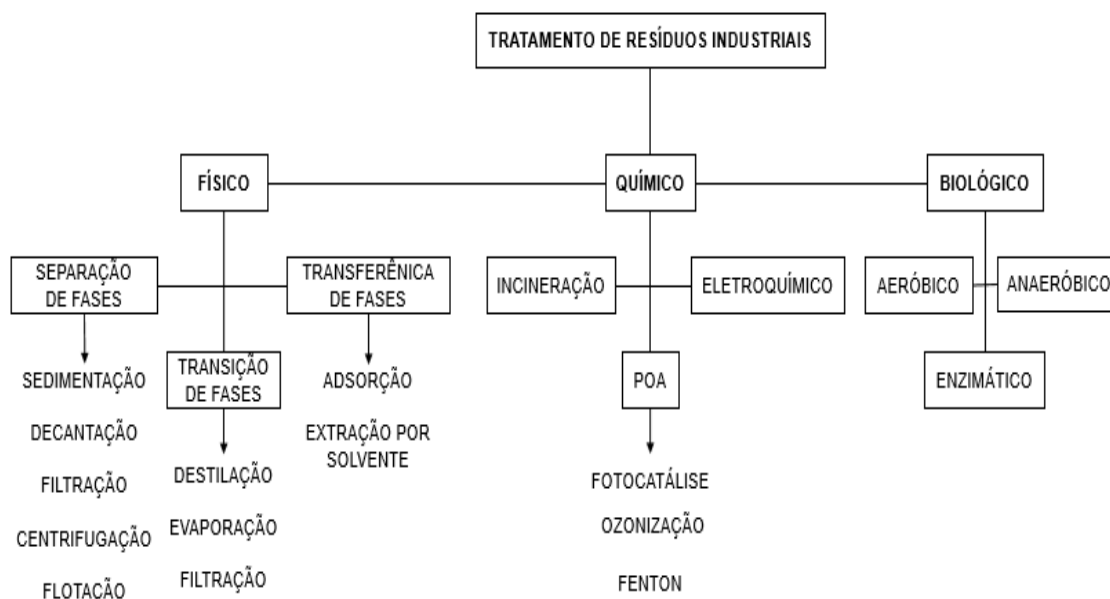
O manuseio e disposição final dos resíduos de forma efetiva e responsável são essenciais para a perfuração de poços de petróleo no que se diz respeito ao Sistema de Gerenciamento de Risco Ambiental. O eficiente gerenciamento dos resíduos pode reduzir ainda os custos operacionais e potenciais responsabilidades futuras (SOUZA e LIMA, 2002).

Para o tratamento de resíduos industriais existe um conjunto de métodos e operações aplicáveis desde a sua produção até o destino final, de acordo com as legislações aplicáveis aos resíduos, com o intuito de diminuir o impacto negativo na saúde humana e no ambiente. Os métodos aplicáveis variam de uma deposição final, ou um tratamento intermediário, que diminua a periculosidade dos mesmos, possibilitando a sua reutilização ou reciclagem (PIO, 2000).

Os processos de tratamento são classificados em físicos, químicos e biológicos, conforme a natureza dos poluentes a serem removidos e/ou das operações unitárias utilizadas para o tratamento.

A Figura 2.12 esquematiza, de uma maneira geral, os principais métodos de tratamento de resíduos industriais.

Figura 2.12: Principais métodos de tratamento de resíduos industriais



Fonte: Adaptado de Freire, 2000

Os processos físicos são os processos que removem os sólidos em suspensão sedimentáveis e flutuantes através de separações físicas. Também removem a matéria orgânica e inorgânica em suspensão coloidal e reduzem ou eliminam a presença de microrganismos por meio de processos de filtração em areia ou em membranas (microfiltração e ultra filtração). Os processos físicos também são utilizados com a finalidade de desinfecção, tais como a radiação ultravioleta.

Os processos químicos removem os poluentes por meio de reações químicas utilizando produtos químicos em seu processo, tais como: agentes de coagulação, floculação, neutralização de pH, oxidação, redução e desinfecção em diferentes etapas dos sistemas de tratamento.

O tratamento biológico de efluentes industriais tem o objetivo de remover a matéria orgânica dissolvida e em suspensão, convertendo-a em sólidos sedimentáveis (flocos biológicos) e gases.

Como visto, existem diversas alternativas de processos através dos quais é possível realizar o tratamento dos resíduos industriais (físicos, físico-químicos e biológicos).

Neste sentido, a primeira etapa usualmente utilizada no tratamento de resíduos líquidos são tecnologias baseadas na separação de sólidos por processos físicos. Este tipo de separação se caracteriza pelo uso de simples sedimentação ou por peneiramento (KUNZ et al., 2009; STEINMETZ et al., 2009). A aplicação deste tipo de separação possui baixo custo em relação aos outros processos (BURTON, 2007).

Para melhor eficiência na remoção de material em suspensão, pode-se empregar processos de coagulação e floculação através de substâncias químicas. Esta prática diminui a concentração de nutrientes (matéria orgânica, fósforo, nitrogênio) da fração líquida, além de aumentar a praticidade do tratamento da fração sólida devido à redução de seu volume (SÁNCHEZ- MARTIN et al., 2010).

Assim, foi escolhido como método de separação de fases para esse estudo o processo de transferência de fases por adsorção, juntamente com os processos físicos de decantação e centrifugação.

Decantação é a separação de uma suspensão por sedimentação gravitacional, até se ter um fluido límpido e uma lama com maior teor de sólidos. O mecanismo de sedimentação pode ser descrito através da observação dos efeitos que ocorrem num ensaio de sedimentação dos sólidos numa suspensão colocada numa proveta (FOUST, 1982).

Assim como os separadores gravimétricos, as centrífugas exploram diferenças de densidade. As separações são obtidas movendo-se o efluente em uma trajetória circular e impondo uma força centrífuga, assim, as fases mais densas se movem para o exterior enquanto que as fases menos densas permanecem próximas ao eixo de rotação. Em centrífugas a força centrífuga aplicada é muitas vezes maior do que a força da gravidade, até 6000 G, e em consequência elas são mais efetivas do que os separadores gravimétricos (RANGEL, 2008).

No processo de adsorção, uma substância adere na superfície de um sólido em uma interface sólido/líquido ou sólido/gás (DALVIN, 2011). Compostos que reduzem a tensão interfacial entre dois líquidos o fazem se adsorvendo e se acumulando na interface. A força motriz para a adsorção é a minimização da energia-livre superficial. Isso ocorre quando a concentração de uma espécie com baixa energia de interação é maior na interface do que no seio da solução (RANGEL, 2008). Uma das principais

particularidades apresentada por moléculas de tensoativos é sua aptidão para se adsorver nas interfaces de forma orientada (ROSEN, 2004). Os efeitos dessas interações são úteis, na prática, para conseguir emulsificar sistemas, alcançar estabilidade coloidal, aumentar a viscosidade, e em processos de solubilização e separação de fases (SOVILJ e PETROVIC, 2006).

2.5. Estado da arte

A seguir, serão apresentados trabalhos desenvolvidos anteriormente, relacionados com o tema em estudo por ordem cronológica.

Fluidos de perfuração: separação de fases e interação com tensoativos

Em 2006, Hayet e Dalmazzone estudaram fluidos de base aquosa em diferentes formulações, com a adição de tensoativo, a fim de maximizar a produtividade do poço. Foi utilizado o tensoativo parcialmente natural éster de poliglicerol, também chamado de PG. Foi constatada uma redução da tensão superficial e interfacial quando o agente tensoativo PG foi adicionado a fluidos de perfuração base de água. Também foi visto que a adição do tensoativo em fluidos de perfuração base água pode prevenir a formação *in situ* de emulsões água/óleo, além de reduzir o risco de bloqueio de água. O que se concluiu desse estudo foi que, embora o efeito do tensoativo na formulação de polímero de adsorção seja complexo, foi possível perceber que de alguma forma os tensoativos alteram o tipo de ligação entre o polímero e a superfície.

Em 2010, Hu et. al, a fim de desenvolver uma tecnologia eficaz para a eliminação de resíduos de lama de perfuração, realizaram um estudo composto por separação sólido-líquido, tratamento do filtrado, e reutilização da lama sólida, com base em uma análise comparativa dos métodos existentes. A separação sólido-líquido foi realizada por ruptura de emulsão utilizando uma solução com 80 % de H₂SO₄. A oxidação de Fenton acoplada, com neutralização e tratamento biológico foi aplicada ao filtrado para remoção de COD (demanda química de oxigênio). Para reutilização da lama sólida, foram propostas diferentes fórmulas para tijolos sem cozimento. Os resultados mostraram que 80% de H₂SO₄ foi eficiente para quebra de emulsão. O efeito da remoção de COD no filtrado por oxidação Fenton foi significativo. A neutralização seguida do tratamento biológico aumentou a degradação de contaminantes no filtrado, e do COD efluente foi de cerca de 90-100 mg / L. O reaproveitamento da lama sólida para

formulação de tijolos sem cozimento se mostrou eficaz de uma forma ambientalmente segura.

Em 2010, Fanghui Wang et al desenvolveram um copolímero cátion flocculante à base de amido para separação sólido-líquido de resíduos de lama de perfuração de alta densidade. Os autores obtiveram um teor de água na torta de filtro de 27,6 %, após a lama de perfuração ser tratada com o flocculante otimizado.

Em 2011, Fanghui Wang et al, ao estudar a separação sólido-líquido em fluidos de perfuração com alto teor de sólidos, testaram um flocculante nano-modificado, a poliácridamida (PAM). Os métodos de preparação utilizados foram o método de dispersão *in-situ*, o método de dispersão direta e método de formação simultânea. Os autores concluíram que o efeito flocculante nano-modificado de poliácridamida preparado pelo método de formação simultânea era o melhor. O teor de água obtido no resíduo da lama de perfuração após tratamento com o flocculante otimizado foi de 24,32%.

Zhu et al. (2011) desenvolveram um flocculante de elevado desempenho a base de quitosana (CS), cloreto de trimetil etacrilóiloxietil amônio (DMC), e acrilamida (AM), para utilização na separação de fases de um fluido de perfuração de alto teor de sólidos. Os resultados mostraram uma redução de teor de sólidos de 57,63% a 25,23% com a utilização do flocculante.

Zou et al (2011) desenvolveram também um agente polimérico com características tensoativas, preparado por uma combinação de SiO₂ com amido, enxertando acrilamida e DMC, nomeado CSSAD. A conclusão foi que quando a dosagem do flocculante foi de 0,3 g (por 100 g de resíduos de fluido de perfuração) com uma velocidade de agitação de 60 rpm/min e um tempo de agitação de 2 min, o conteúdo de água do precipitado flocculado mais baixo foi 21,34%. Além de que o agente polimérico mostrou melhor capacidade de flocculação que outros flocculantes na mesma dose (0,3% em peso).

Em 2012, Amirianshoja et al. realizaram um estudo comparativo entre tensoativos não iônicos e um aniônico, investigando o efeito da composição mineralógica dos adsorventes na adsorção com a finalidade de aplicar os resultados obtidos em recuperação avançada de petróleo. Os resultados mostraram que a quantidade de tensoativo adsorvido aumentou quando a percentagem de minerais argilosos no

adsorvente foi aumentada, de 5% para 20 %. Os resultados mostraram que o agente tensoativo aniônico possui menor poder de adsorção do que o tensoativo não iônico. A quantidade de tensoativo aniônico adsorvida foi insignificante. O poder de adsorção de minerais argilosos para o tensoativo não iônico seguiu a ordem de classificação da montmorillonita > illita > caulinita.

Melo, em 2013, estudou a separação da fase líquida de resíduos de fluidos de perfuração base água, de forma a habilitar seu uso para formulação de um novo fluido. Foram adicionados ao fluido tensoativos não iônicos a fim de selecionar o que obtivesse melhor desempenho. Os resultados obtidos mostraram que, dentre os tensoativos estudados, o álcool laurílico etoxilado, com 3 unidades de etoxilação, foi o que atuou de forma mais eficiente no processo de separação de fases dos fluidos de perfuração estudados. Concluiu que a fase líquida separada pode ser reutilizada na formulação de um novo fluido de perfuração, com propriedades semelhantes às de um fluido novo, garantindo a eficácia do mesmo. Com a análise dos resultados sugeriu-se, ainda, que a adsorção é o mecanismo que governa a separação de fases, com o tensoativo adsorvendo-se nos sólidos ativos.

Zou et al. (2013) estudaram o desempenho de um floculante de poliacrilamida catiônica modificada por β -ciclodextrina, chamado de P(AM/A-b-CD/DMDAAC), comparando seu desempenho com o agente floculante polímero de poliacrilamida P(AM) e o poli (cloreto de dialil dimetil amônio) P(DMDAAC). Experiências de floculação foram efetuadas utilizando caulino (um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita e a haloisita), tensoativo, águas residuais oleosas, e resíduos de fluidos de perfuração. O caulino de tensoativo (preparadas com dodecilsulfonato de sódio) forma preparadas a uma concentração de 2 g / L. As soluções aquosas de P (AM), P (DMDAAC) e P (AM / Ab-CD / DMDAAC) foram respectivamente preparadas com água deionizada. Os resultados mostraram que o mecanismo de floculação tipo ponte desempenhou um papel dominante. Foi observado que a taxa de floculação do P (AM / Ab-CD / DMDAAC) em caulino, tensoativo, águas residuais oleosas, e resíduos de fluidos de perfuração foi de 93,4%, 89,7%, 85,1%, e 96,7%, respectivamente. A partir dos dados experimentais, concluíram que o desempenho do floculante P (AM / Ab-CD / DMDAAC) é superior ao da poliacrilamida e poli (cloreto de dialil dimetil amônio).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E METODOLOGIA

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Tensoativos

Visando estudar a influência do caráter iônico de tensoativos na separação de fases, foram utilizados dois tensoativos não-iônicos de diferentes graus de etoxilação, um aniônico e um catiônico, cujas características estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Tensoativos estudados e suas características

Tensoativo	Classificação	Grau de etoxilação (EO)	Aparência (25°C)	pH	BHL
UNT	Não-iônico	2	Líquido límpido	6 a 8	3,6
UNT		3	Líquido límpido	6 a 8	6,2
UNT		6	Líquido límpido	6 a 8	11,5
UNT		7	Líquido turvo	6 a 8	12,3
UNT		8	Líquido turvo	6 a 8	12,9
UNT		12	Pasta	6 a 8	16,5
RNX	Não-iônico	18	Líquido límpido	5 a 7,5	5,3
RNX		4	Líquido límpido	5 a 7,5	8,9
RNX		6	Líquido límpido	5 a 7,5	10,9
RNX		8	Líquido límpido	5 a 7,5	12,3
RNX		12	Líquido límpido	5 a 7,5	14,1
SDS	Aniônico	-	Sólido branco	9 a 10 (1% Aq.Sol)	40
CTAB	Catiônico	-	Sólido branco	5 a 7 (1% Aq.Sol)	10

Fonte: Oxiteno, 2011

3.1.2. Fluidos de perfuração

Foram utilizados neste trabalho, dois fluidos de perfuração base água provenientes de campos de perfuração de petróleo localizados no interior do estado do Rio Grande do Norte. As informações sobre o tipo de rocha perfurada, a composição desses fluidos, assim como os processos pelos quais passaram na sonda não foram fornecidas.

3.2. Metodologia

3.2.1. Determinação das propriedades dos fluidos de perfuração

A caracterização dos fluidos estudados foi realizada através das análises físico-químicas padronizadas pelo *American Petroleum Institute*(API), segundo os procedimentos utilizados para o monitoramento das propriedades dos fluidos de perfuração nos campos de perfuração, que estão descritos a seguir.

3.2.1.1. Reologia e géis

O equipamento utilizado para medição dos parâmetros reológicos foi o Viscosímetro Fann modelo 35-A (Figura 3.1). São instrumentos rotacionais com fluidos colocados no espaço anular entre um bulbo e um rotor cilíndrico. O rotor é girado a uma velocidade conhecida, e o torque transmitido ao bulbo pelo fluido é medido pelo tensionamento de uma mola conectada a um dial (relógio indicador). Estes instrumentos são projetados para uso no campo, apresentando uma estrutura robusta, mas que ainda assim exigem cuidados operacionais. Eles fornecem valores de leituras em graus de deflexão da mola, que são convertidos em viscosidade plástica (em cP) e limite de escoamento (em lbf/100 ft²), computados a partir das leituras a 600 e 300 rpm.

Figura 3.1: Viscosímetro Fann 35-A



Fonte: Autor

A conversão dos valores em viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE) foram calculados pelas Equações 1, 2 e 3, onde $L600$ e $L300$ são as leituras obtidas nas velocidades 600 e 300 do viscosímetro.

$$VA = \frac{L600}{2} (cP) \quad (1)$$

$$VP = \frac{L600}{L300} (cP) \quad (2)$$

$$VP = L600 - L300 (cP) \quad (3)$$

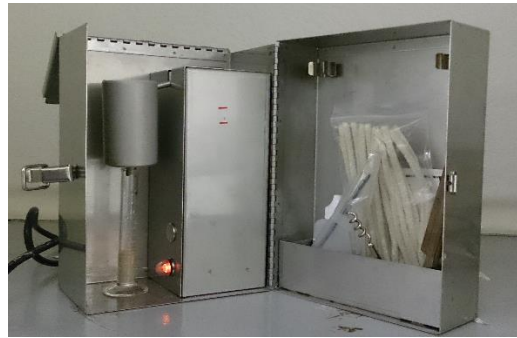
$$LE = L300 - VP \left(\frac{lbf}{100} ft^2 \right) \quad (4)$$

As forças géis são medidas observando-se a deflexão máxima de marcação do viscosímetro, a 3 rpm (em $lbf/100 ft^2$), e indica o grau de tixotropia que o fluido apresenta quando o cisalhamento do fluido é suspenso. O cisalhamento é suspenso durante 10 segundos, e em seguida o motor é ligado e é efetuada a leitura da máxima deflexão no mostrador, indicando o valor do gel inicial. Quando o tempo de parada do cisalhamento é de 10 minutos, a deflexão de marcação máxima é lida como o gel final de 10 min. A diferença, entre essas duas leituras, é definida como força gel (FG).

3.2.1.2. Teor de sólidos, água e óleo (teste de retorta)

O teor de sólidos, água e óleo das fases líquidas separadas é obtido pelo teste de retorta, onde o fluido é colocado em um recipiente e aquecido até que ocorra a destilação dos componentes líquidos. O destilado é coletado em uma proveta graduada, e o teor de sólidos existentes no fluido é determinado pela diferença do volume que ficou no recipiente e o coletado na proveta. A fim de manter o controle sobre um sistema de fluido, é essencial que este teste seja executado frequentemente para determinar se o fluido requer algum tratamento. O resultado do teste de retorta indica se o tratamento será químico ou se o problema está sendo causado por excesso de sólidos, definindo se diluição ou remoção de sólidos está sendo demandada. O equipamento utilizado para o teste de retorta está apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2: Equipamento para teste de retorta.



Fonte: Autor

As porcentagens volumétricas das fases água (%FA), sintética (%FS) e sólida (%SOL) foram calculadas pelas Equações abaixo:

$$\%FA = 100 \times \frac{VA}{VF} \left(\% \frac{v}{v} \right) \quad (4)$$

$$\%FS = 100 \times \frac{VS}{VF} \left(\% \frac{v}{v} \right) \quad (5)$$

$$\%SOL = 100 - [\%FA + \%FS] \left(\% \frac{v}{v} \right) \quad (6)$$

Onde VA é o volume de água; VF é o volume de amostra de fluido; e VS é o volume de base sintética ou lubrificantes não-aquosos em uso.

3.2.1.3. Teor de sólidos ativos (MBT)

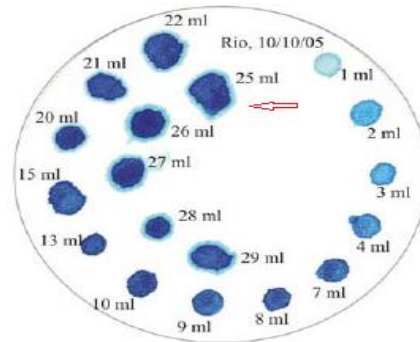
O teor de sólidos ativos das fases líquidas separadas foi obtido pelo teste do azul de metileno ou MBT, que é uma análise volumétrica por adsorção que serve como indicador da quantidade de sólidos ativos ou bentoníticos no fluido de perfuração, medindo a capacidade de troca de cátion (CTC) das argilas e sólidos ativos presentes.

Nesse teste (Figura 3.3), adiciona-se a 2 mL de fluido peróxido de hidrogênio 3% e H_2SO_4 5mol/L, sob aquecimento, afim de eliminar, através de oxidação, a interferência de substâncias orgânicas que possam vir a reagir com o azul de metileno. A concentração da solução de azul de metileno é de 0,01N.

A medida foi realizada através da adsorção do corante azul de metileno nos sólidos ativos do fluido. A cor característica é obtida pela troca dos íons móveis (sódio e cálcio) presentes na argila reativa, pelo cátion orgânico do indicador. O azul de metileno

é adsorvido nas camadas das argilas durante a titulação, e quando uma gota (de coloração azul) da solução é pingada em papel filme, forma-se uma auréola incolor ao redor da gota. Quando as argilas chegam no ponto de saturação, o excesso de corante que não foi adsorvido fica em solução, tornando a aureola ao redor da gota azul claro.

Figura 3.3: Teste do azul de metileno (MBT)



Fonte: Santos et al., 2006

O cálculo do MBT é feito pela Equação (7):

$$MBT = \frac{V_{am,ml}}{V_{f,ml}} \quad (7)$$

Onde V_{am} é o valor da solução de azul de metileno (em mL) utilizado e V_f é o volume da amostra de fluido de perfuração, em mL.

Para o cálculo do CTC, utilizam-se as Equações (8) e (9).

$$CTC = 5 \times MBT, \text{ em } \frac{lb}{bbl} \text{ equivalentes de argila} \quad (8)$$

$$CTC = 14,25 \times MBT, \text{ em } Kg/m^3 \text{ equivalentes de argila} \quad (9)$$

3.2.1.4. Teste de peso específico

A pressão hidrostática que é imposta à formação por uma coluna de fluido a qualquer profundidade depende do valor do peso específico do fluido. O API (*American Petroleum Institute*) não estipula o tipo de instrumento requerido para este teste, entretanto reconhece a balança dessimétrica (balança de lama) (Figura 3.4) como o equipamento mais comumente usado, onde o peso de um copo de lama é equilibrado à outra extremidade por um contrapeso fixo e um cursor livre para se mover ao longo de uma haste graduada que liga as duas extremidades, indicando a leitura direta de acordo

com o seu posicionamento. A densidade do fluido é expressa em libras por galão (lb/gal), libras por pé cúbico (lb/ft³), ou em gradiente de pressão (psi/ft).

Figura 3.4: Balança dessimétrica Fann modelo 140



Fonte: Eurosul, 2011

3.2.2. Escolha do tensoativo

Visando estudar a influência das cargas e do grau de etoxilação dos tensoativos na separação de fases, foram selecionados tensoativos de diferentes cargas e diferentes graus de etoxilação para o desenvolvimento deste trabalho. Sendo assim, foram testados dois tensoativos não iônicos de diferentes graus de etoxilação, um aniônico e um catiônico, como apresentado na Tabela 3.1.

A metodologia utilizada consiste em adicionar ao fluido 1% de tensoativo sob agitação magnética durante 20 minutos, e em seguida submetê-lo ao processo de centrifugação, utilizando a rotação de 3500 rpm, durante 10 minutos. O critério de escolha foi o percentual de água separada e propriedades físico-químicas (MBT, teor de óleo e sólidos) das águas separadas. A água livre foi separada do óleo (quando presente) utilizando um funil de decantação.

3.2.3. Metodologia utilizada para a separação de fases dos fluidos estudados

A metodologia utilizada para separação de fases consiste em tratar o fluido com o tensoativo de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.2 e em seguida submetê-lo a um processo de centrifugação.

3.2.3.1. Planejamento experimental 2²

Visando a melhora do processo de separação de fases para os sistemas estudados, que consiste em fluidos de perfuração base água já circulados em poços de petróleo, foi

elaborado um planejamento experimental do tipo 2^2 em duplicata com ponto central, tendo como variáveis a rotação da centrífuga e do tempo de centrifugação.

Foram realizados 12 experimentos (incluindo as réplicas) ao todo para cada fluido utilizando o tensoativo selecionado, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.2. Foi utilizado o software STATISTICA versão 7.0. para o tratamento dos dados e o maior percentual de água separada foi obtido após análises dos resultados obtidos.

3.2.4. Caracterização das fases líquidas separadas

3.2.4.1. O teor de sólidos ativos

O teor de sólidos ativos das águas separadas foi obtido pelo teste do azul de metileno ou MBT, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.1. O teste foi realizado com as águas separadas dos dois fluidos estudados para todos os pontos da matriz do planejamento experimental 2^2 .

3.2.4.2. Teor de água, óleo e sólidos inertes

Os teores de água, óleo e sólidos inertes foram obtidos pelo teste de retorta para todos os pontos da matriz do planejamento experimental 2^2 de ambos os fluidos, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.1.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. Resultados e discussões

Este capítulo mostra os resultados obtidos com os experimentos realizados, assim como suas discussões em função da importância e contribuição necessárias para a conclusão deste estudo.

4.1. Caracterização dos fluidos de perfuração

A caracterização dos fluidos de perfuração estudados foi realizada através das análises físico-químicas padronizadas pelo *American Petroleum Institute* (API), segundo os procedimentos utilizados para o monitoramento das propriedades dos fluidos de perfuração nos campos de perfuração.

A Tabela 4.1 apresenta as características físico-químicas dos fluidos utilizados.

Tabela 4.1: Propriedades dos fluidos utilizados

Propriedade	Unidade	Fluido não circulado	Fluido I	Fluido II
VA (cP)	cP	30,5	57	52,5
VP (cP)	cP	20	37	37
LE	lb/100 ft ²	30,5	40	31
Gi	lb/100 ft ²	5	9	9
Gf	lb/100 ft ²	6	15	34
pH	-	9	4	10
Densidade	lb/gal	9	9,4	9,6
Teor de água	%	94	90	80
Teor de óleo	%	0	2	12
Teor de sólidos	%	6	8	8
MBT	lb/bbl	0,5	21	20

Analisando a Tabela 4.1, observa-se que os fluidos I e II apresentam condições reológicas elevadas, se comparados a um fluido que ainda não foi circulado no poço, de acordo com os valores de VA (viscosidade aparente), VP (viscosidade plástica), LE (limite de escoamento), Gi (gel inicial) e Gf (gel final). Analisando esses valores, pressupõe-se que não ocorreu a separação de fases utilizando decantação como forma de separação, provavelmente devido à força da gravidade não ser suficiente para vencer as forças intermoleculares formadas entre os polímeros presentes no fluido. Porém, também deve-se levar em consideração os tipos de aditivos contidos nos fluidos, o tratamento que os fluidos receberam ao longo da operação, assim como as condições do poço e o tipo de formação a que esses fluidos foram expostos durante o processo de perfuração. O fluido II apresenta uma maior contaminação por óleo e,

consequentemente, um menor percentual de água livre em relação ao fluido I. Uma hipótese é de que o fluido possa ter sido usado para auxiliar na perfuração da zona produtora de óleo, o que justificaria seu alto percentual de óleo se comparado ao fluido I. Em termos de potencial hidrogeniônico (pH), o fluido I apresenta pH ácido, indicando que ele está contaminado com algum tipo de ácido, possivelmente H₂S proveniente da formação, tendo em vista que a faixa de pH para um fluido de perfuração normalmente situa-se entre 9,0 e 10. O teor de sólidos presentes é o mesmo para os dois fluidos, porém o fluido I apresenta um maior teor de sólidos ativos, de acordo com o ensaio realizado para determinar o volume de azul de metileno gasto na análise de MBT desse fluido.

4.2. Escolha do tensoativo

Neste item, são apresentados inicialmente os resultados obtidos utilizando dois tensoativos não iônicos, de estruturas diferentes, com variação no grau de etoxilação, com o objetivo de estudar a variação do grau de etoxilação na separação de fases. Em seguida, são apresentados os resultados referentes ao tensoativo aniônico e catiônico utilizados no estudo da influência da carga do tensoativo na separação de fases. A metodologia utilizada está descrita no item 3.2.2.

4.2.1. Álcool laurílico etoxilado

4.2.1.1. Testes realizados no fluido I

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos com os testes realizados para o fluido I, utilizando o tensoativo não-iônico álcool laurílico etoxilado (UNT) variando seu grau de etoxilação, em função do percentual de água separada e do valor de teor de sólidos ativos (MBT).

Tabela 4.2: Resultados da centrifugação do fluido I aditivado com 1% de álcool laurílico etoxilado (UNT) variando seu grau de etoxilação.

Tensoativo	Grau de etoxilação	Água separada Fluido I (%)	MBT (lb/bbl)
UNT	2	12	≤ 0,5
	3	8	≤ 0,5
	6	15	≤ 0,5
	7	8	≤ 0,5
	8	9	≤ 0,5
	12	9	≤ 0,5

Observando os resultados da Tabela 4.2, verifica-se que houve separação de fases para todos os graus de etoxilação estudados, com maior percentual de água recuperada obtido (15%) utilizando o UNT(EO=6). Em relação ao valor de MBT, que é o principal fator contribuinte para a alteração das propriedades dos fluidos de perfuração, as águas separadas apresentaram uma redução significativa de 21 (lb/bbl) para $\leq 0,5$ (lb/bbl), valor mínimo medido pelo teste do azul de metileno, indicando que houve uma interação entre os sólidos ativos e o tensoativo independentemente do grau de etoxilação do mesmo, eliminando totalmente a presença desses sólidos na fase líquida obtida após a centrifugação.

Observou-se ainda que, para todos os graus de etoxilação testados, as amostras separadas após centrifugação apresentaram uma fase sobrenadante em pequena quantidade, na forma de uma emulsão identificada como água/óleo/tensoativo, o que, no caso de reutilização para formulação de um novo fluido, precisa ser separada. Verificou-se também que a espessura da fase sobrenadante diminuiu com o aumento do grau de etoxilação, o que é explicado pelo fato de que tensoativos de cadeias curtas terem menor solubilidade em água, o que, aliado à presença de óleo disperso na amostra favorece o surgimento de uma fase sobrenadante, com espessura inversamente proporcional ao grau de etoxilação utilizado e densidade menor que a da água.

4.2.1.2. Testes realizados no fluido II

A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos com os testes realizados para o fluido II, utilizando o tensoativo não-iônico álcool laurílico etoxilado (UNT) variando seu grau de etoxilação.

Tabela 4.3: Resultados da centrifugação do fluido II, aditivado com 1% de álcool laurílico etoxilado (UNT) variando seu grau de etoxilação.

Tensoativo	Grau de etoxilação	Água separada Fluido II (%)	% óleo separado
UNT	2	6	10
	3	5	10
	6	8	10
	7	4	10
	8	5	10
	12	5	10

Percebe-se analisando a Tabela 4.3, que houve separação do óleo disperso no fluido II equivalente a 10% (verificado pela medida presente no tubo de ensaio utilizado) para todos os pontos testados, enquanto que o máximo percentual de água separada obtido foi de 8% utilizando o UNT (EO=6), caracterizando uma separação trifásica, onde as fases foram identificadas como uma emulsão água/óleo para a fase sobrenadante, água livre para a fase intermediária, e água + sólidos para a fase inferior da amostra. Devido ao baixo percentual de água separada, as análises de MBT não foram realizadas para a água separada referente ao fluido II utilizando o tensoativo álcool laurílico etoxilado. Sugere-se que o grande percentual de óleo presente nesse fluido, aliado à presença do tensoativo, pode ter favorecido o deslocamento de cerca de 80% do óleo presente e disperso no fluido, por afinidade, para a fase superior da amostra por diferença de densidade após a centrifugação. Sugere-se ainda que ocorre uma repulsão hidrofóbica da água pela cadeia lipofílica do tensoativo, o que gera a saída do tensoativo do seio da solução para às superfícies líquido/ar e sólido/líquido, carregando consigo o óleo por afinidade (MELO, 2013).

Com os resultados obtidos, observa-se que o tensoativo da família UNT com grau de etoxilação 6, nas concentrações estudadas, promove um máximo de 15% e 8% de separação de fase líquida para os fluidos I e II respectivamente.

4.2.2. Nonilfenol etoxilado

4.2.2.1. Testes realizados no fluido I

Estão apresentados na Tabela 4.4 os resultados referentes aos testes realizados com o fluido I, utilizando o tensoativo não-iônico nonilfenol etoxilado (RNX) variando seu grau de etoxilação, em função do percentual de água separada e do seu teor de sólidos ativos (MBT).

Tabela 4.4: Resultados da centrifugação do fluido I aditivado com 1% de nonilfenol etoxilado (RNX) variando seu grau de etoxilação.

Tensoativo	Grau de etoxilação	Água separada Fluido I (%)	MBT (lb/bbl)
RNX	1,8	5	≤ 0,5
	4	25	≤ 0,5
	6	40	≤ 0,5
	8	20	≤ 0,5
	12	10	≤ 0,5

Verifica-se, analisando os resultados apresentados na Tabela 4.4, que houve separação de fases para todos os graus de etoxilação testados, onde o maior percentual de água recuperada (40%) foi obtido utilizando o RNX (EO=6), mostrando a eficiência da separação. Houve uma redução na presença de sólidos ativos de 20 (lb/bbl) do fluido I para 0,5 (lb/bbl) da água separada após o tratamento com tensoativo, valor mínimo apresentado pelo teste de azul de metileno, de forma semelhante ao observado na separação do fluido utilizando álcool laurílico etoxilado.

Foi observada a presença de uma fase sobrenadante de baixa densidade e baixa solubilidade em água em pequena quantidade para o RNX (EO=1,8) e o RNX (EO=4), porém, a água separada utilizando o RNX (EO=6), que obteve maior percentual de recuperação, não apresentou fase sobrenadante, tornando-se apta para ser reutilizada.

4.2.2.2. Testes realizados no fluido II

Estão apresentados na Tabela 4.5 os resultados referentes aos testes realizados com o fluido II, utilizando o tensoativo não-iônico nonifenol etoxilado (RNX) variando seu grau de etoxilação, em função do percentual de água separada e do valor de teor de sólidos ativos (MBT), teor de óleo e teor de sólidos inertes das águas separadas.

Tabela 4.5: Resultados da centrifugação do fluido II aditivado com 1% de nonifenol etoxilado (RNX) variando seu grau de etoxilação-

Tensoativo	Grau de etoxilação	Água separada Fluido II (%)	MBT (lb/bbl)
RNX	1,8	5	≤ 0,5
	4	20	≤ 0,5
	6	45	≤ 0,5
	8	18	≤ 0,5
	12	10	≤ 0,5

Percebe-se que houve separação de fases para todos os graus de etoxilação testados, com maior percentual de água recuperada (45%) utilizando o RNX (EO=6). Os resultados de MBT apresentaram valores mínimos como os observados anteriormente.

Para este fluido, também foi observada uma separação trifásica utilizando o RNX. A fase sobrenadante apresentou percentual de 10% (verificado pela medida presente no tubo de ensaio utilizado) para todos os graus de etoxilação testados.

O fluido II apresentou um alto percentual de óleo disperso (12%) que, aliado à presença do tensoativo, pode ter favorecido o deslocamento do óleo presente e disperso no fluido, além da repulsão da água pela cadeia lipofílica do tensoativo por repulsão hidrofóbica, fazendo com que o tensoativo se desloque para as superfícies líquido/ar e sólido/líquido, carregando consigo o óleo por afinidade.

Esses resultados mostram que o RNX com grau de etoxilação6 foi o que apresentou melhor separação de fases para os fluidos estudados, dentre os tensoativos não-iônicos testados, portanto, será utilizado nos estudos posteriores.

4.2.3. Dodecil sulfato de sódio e brometo de cetiltrimetilamônio

Os tensoativos iônicos dodecil sulfato de sódio (SDS) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foram utilizados com o objetivo de estudar a influência da carga do tensoativo na separação de fases de resíduos de fluidos de perfuração base água que apresentam contaminação por óleo. Para isso, foi utilizada a mesma metodologia empregada para os tensoativos UNT e RNX, descrita no item 3.2.2.

4.2.3.1. Testes realizados no fluido I

Para ambos os tensoativos estudados, não foi observada separação de fases no fluido I com a metodologia utilizada.

Considera-se, de acordo com a Tabela 4.1, que o fluido I possui caráter ácido (pH 4), agindo assim como meio estabilizante no caso de tensoativos catiônicos. Porém, analisando em termos de cargas, sugere-se que, quando tratado com o tensoativo catiônico CTAB, esse fluido sofreu repulsão eletrostática entre suas cargas positivas e a parte polar do tensoativo, o que impossibilitou a interação. Porém, também não foi observada separação de fases entre o fluido I e o tensoativo aniônico SDS (que em meio ácido perde um pouco de sua ação como tensoativo), o que levanta a possibilidade de que o fluido, sendo um sistema complexo, possua partículas tanto de cargas positivas quanto negativas dispersas no meio, que se atraem formando aglomerados, ou partículas com ambas as cargas, o que leva a interação atrativa entre o tensoativo aniônico e a parte positiva da superfície, e a interação repulsiva entre o tensoativo catiônico e a parte positiva da superfície e, embora esse fluido tenha predominância de cargas positivas, as forças atrativas entre o tensoativo e a superfície não são suficientes para vencer as

forças de repulsão, impedindo a adsorção do tensoativo e, conseqüentemente, a separação de fases.

4.2.3.2. Testes realizados no fluido II

Para ambos os tensoativos estudados, não foi observada separação de fases no fluido II com a metodologia utilizada.

Em termos de cargas, sugere-se que, embora o fluido II possua caráter básico (pH 10), como mostra a Tabela 4.1, agindo assim como meio estabilizante para tensoativos aniônicos, quando tratado com o tensoativo aniônico SDS, sofreu repulsão eletrostática entre suas cargas negativas e a parte polar do tensoativo, o que impossibilitou a interação. Entretanto, também não foi detectada separação de fases para o fluido II utilizando o tensoativo catiônico CTAB, o que reforça a possibilidade de que os sistemas estudados possuam cargas positivas e negativas dispersas no meio, que se atraem formando aglomerados, ou que possuam partículas com ambas as cargas em sua superfície, gerando interação atrativa entre o tensoativo catiônico e a parte negativa da superfície, e interação repulsiva entre o tensoativo aniônico e a parte positiva da superfície, impedindo a adsorção do tensoativo, e conseqüentemente a separação de fases. Os argilominerais presentes no fluido possuem tal característica, cargas negativas na superfície do sólido e positivas na aresta.

Porém, informações como os tipos de aditivos contidos nos fluidos estudados, o tratamento que receberam ao longo da operação, assim como as condições do poço e o tipo de formação a que esses fluidos foram expostos durante o processo de perfuração devem ser levadas em consideração. Sendo assim, é necessário um estudo mais aprofundado sobre que partículas estão dispersas no meio, assim como as interações que acontecem entre elas.

4.3. Separação de fases

Inicialmente, a metodologia escolhida para o processo de separação de fases fundamentou-se em tratar os fluidos com tensoativo de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.2 e em seguida submetê-los a um processo de decantação por um período de 48 horas, onde a separação de fases foi observada pela altura da interface em provetas de 100 mL. Porém, com essa metodologia não foi observada separação de fases em nenhum dos experimentos realizados.

Considerando-se que fluidos estudados apresentam propriedades reológicas bastante elevadas, se comparadas a um fluido novo, ou seja, um fluido antes de ter circulado no poço, principalmente os valores de gel inicial (G_i) e gel final (G_f), supõe-se que o processo de decantação não se mostrou eficiente para esses fluidos, pois quando em repouso eles tendem a ficar em um alto estado de gel, o que indica que a força da gravidade junto com as forças atrativas entre os sólidos não é suficiente para quebrar a rede polimérica tridimensional formada no interior do fluido.

Sendo assim, foi elaborada uma nova metodologia para separação de fases dos fluidos estudados, onde foi utilizada centrifugação após o tratamento com tensoativo.

4.3.1. Otimização do processo de separação de fases utilizando planejamento estatístico pelo método fatorial completo 2^2

Para o método de separação de fases por centrifugação, os fluidos de perfuração estudados foram aditivados com 1% de RNX (EO=6), por agitação magnética durante 20 minutos, e em seguidas submetidos ao processo de centrifugação. Para isso, foi elaborado o planejamento estatístico pelo método fatorial completo 2^2 em função da rotação da centrífuga e do tempo de centrifugação.

Os limites máximos e mínimos das variáveis independentes estão apresentados na Tabela 4.6

Tabela 4.6: Limites máximos e mínimos das variáveis independentes do planejamento experimental 2^2 com ponto central.

Níveis	Fatores	
	Rotação da cetrífuga (rpm)	Tempo de centrifugação (min)
-1	1500	10
0	2500	20
1	3500	30

A matriz do planejamento experimental está apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Matriz do planejamento experimental 2^2 com duplicata no ponto central

Ordem	Rotação da centrífuga Nor*	Tempo Nor*	Rotação da centrífuga (rpm)	Tempo (min)
1	-1	-1	1500	10
2	1	-1	3500	10
3	-1	1	1500	30
4	1	1	3500	30
5	0	0	2500	20
6	0	0	2500	20

4.3.2. Análise estatística do planejamento experimental do fluido I

Seguindo-se a ordem aleatória dos experimentos, obteve-se as respostas analíticas (percentual de água separada, medido através das marcações do tubo de ensaio) para cada tempo e rotação da centrífuga, de acordo com a matriz experimental, como pode ser observado na Tabela 4.8.

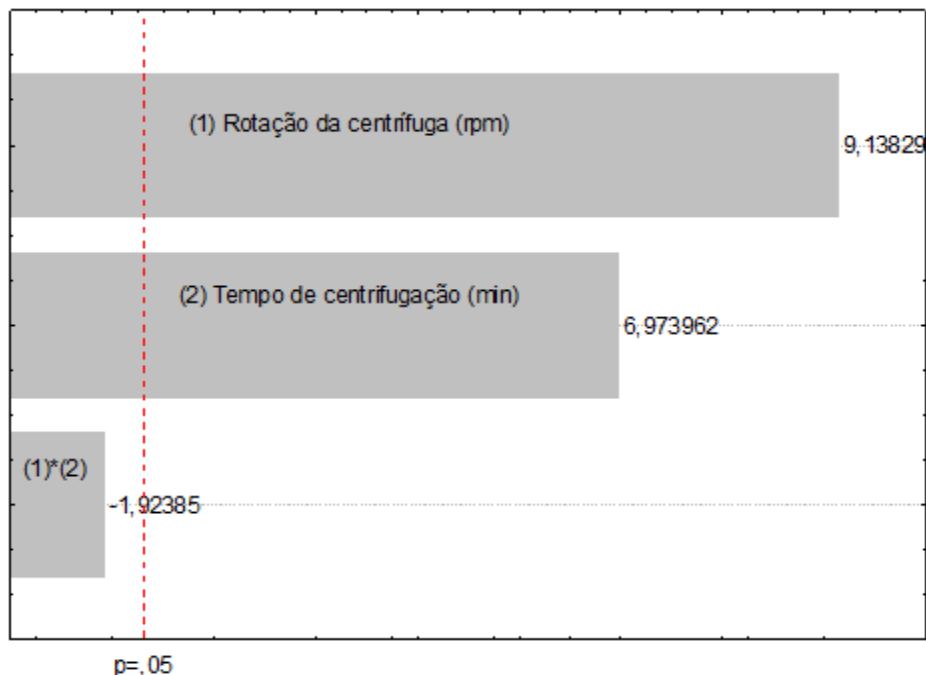
Tabela 4.8: Resultados dos experimentos da matriz do planejamento fatorial 2^2 para o fluido I utilizando RNX (EO=6)

Ordem	Rotação da centrífuga (rpm)	Tempo (min)	Percentual de água separada (%)	
			Ensaio 1	Ensaio 2
1	1500	10	10	13
2	3500	10	33	36
3	1500	30	30	30
4	3500	30	45	45
5	2500	20	35	35
6	2500	20	35	35

Analisando os resultados do planejamento experimental apresentado na Tabela 4.8, percebe-se que houve separação de fases em todos os pontos estudados, o que mostra que o RNX (EO=6), na concentração de 1%, atua como agente indutor da separação de fases para o fluido I, utilizando centrifugação como método de separação de fases, onde o maior percentual de água separada, 45%, foi obtido quando utilizado os níveis máximos das variáveis estudadas.

A análise de variância aplicada aos resultados da matriz de planejamento (Tabela 4.8) é mostrada no diagrama de Pareto na Figura 4.1. Observa-se nesse gráfico que foi possível obter os efeitos, estimados para 95% de confiança, a partir da interação das duas variáveis estudadas.

Figura 4.1: Diagrama de Pareto, a 95% de confiança, na centrifugação do fluido I



De acordo com o diagrama de Pareto, observa-se que tanto a variável Tempo de agitação (min) como a Rotação (rpm) foram estatisticamente significativas, ambas apresentando efeito positivo no modelo linear. Observa-se também que a interação entre tempo (min) e rotação (rpm) no modelo linear não foi significativa ($p < 0,05$), além de apresentar efeito negativo na resposta.

O ajuste do modelo estatístico foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), cujo valor foi 0,944, de acordo com a Tabela 4.9, que apresenta a análise de variância (ANOVA) para a variável resposta do processo de separação do fluido I.

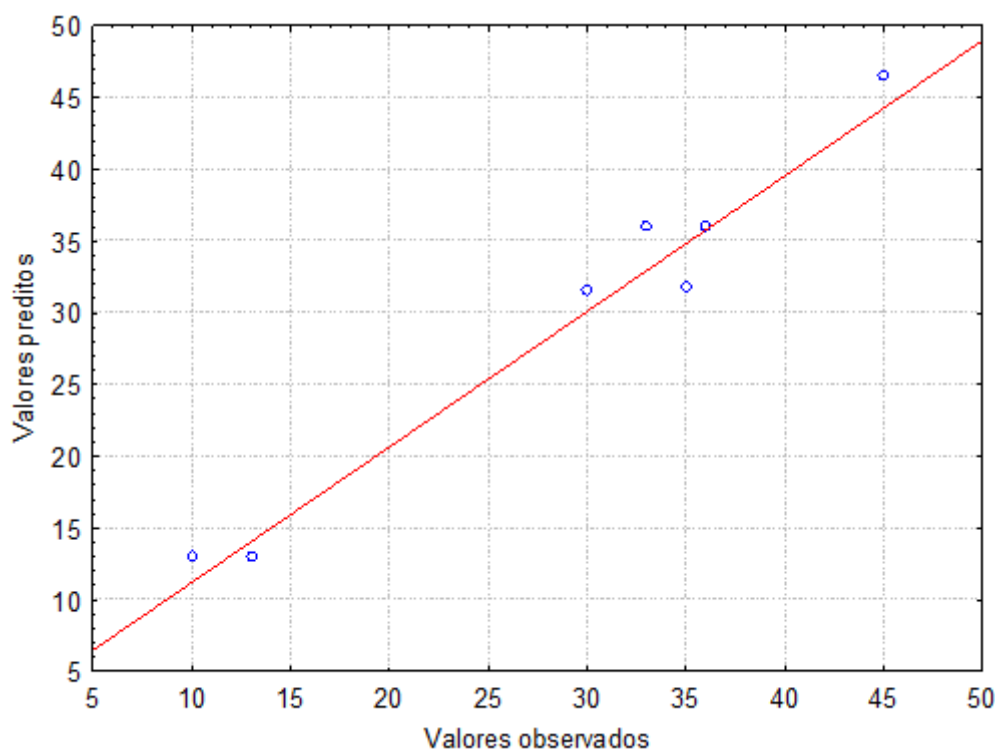
Tabela 4.9: Quadro ANOVA para percentual de água obtida do fluido I

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado	F tabelado	R2
Regressão	11,745	3,000	3,915	45,282	4,070	0,944
Erro	0,69167	8,000	0,086	-	-	-
Total	12,43667	11,000	-	-	-	-

A análise de variância foi realizada, através do teste F, para provar que o modelo estatístico prediz de forma significativa os dados obtidos, onde para que o modelo seja considerado significativo o valor do F calculado por regressão deve ser maior do que o F Tabela. Pela Tabela 4.9, observa-se que o F calculado (45,282) foi cerca de 10 vezes maior do que o F Tabela (4,070) para os graus de liberdade apresentados, indicando que os fatores podem ser considerados significativos e preditivos.

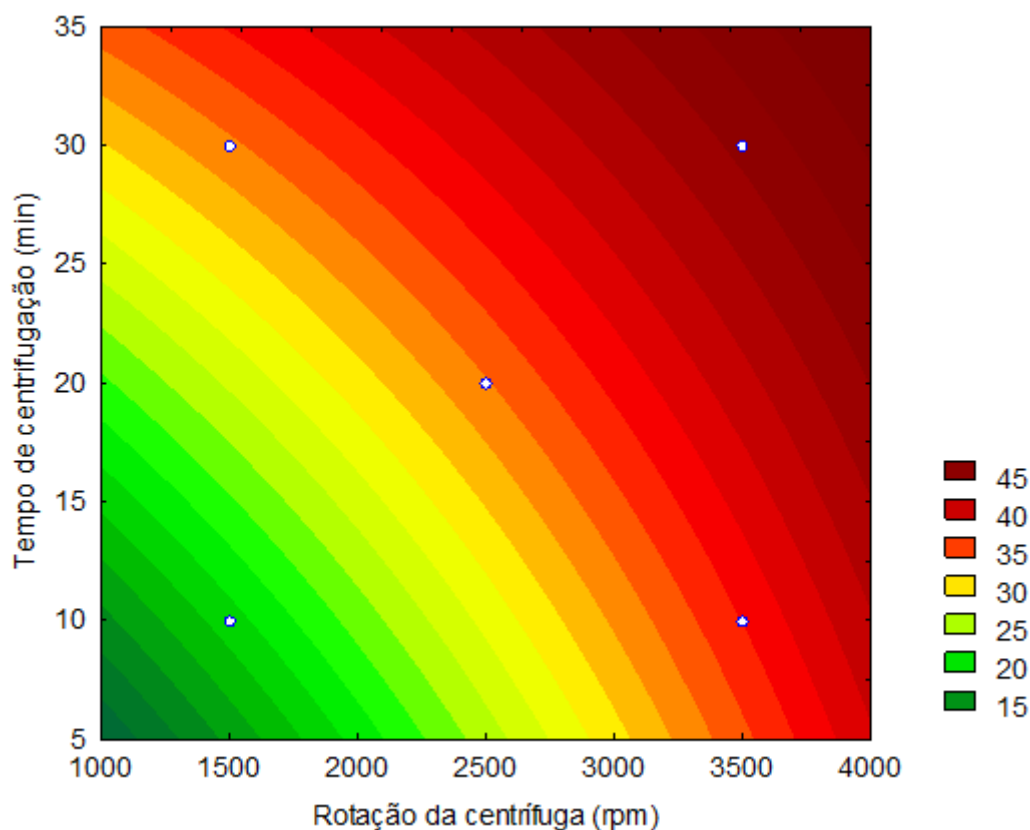
No gráfico da Figura 4.2, a relação entre os valores observados experimentalmente versus os valores calculados pelo modelo ajustado mostrou um bom ajuste do modelo, em função da pequena distância dos valores experimentais em relação a reta representativa, juntamente com o valor de R^2 próximo da unidade, o que confirma a análise do teste F.

Figura 4.2: Valores observados versus valores calculados para o percentual de água separada do fluido I



Utilizando o “software” estatística 7,0 um modelo ajustado foi obtido para a superfície de resposta da variável dependente, que é a fração volumétrica de água separada (%) em função do tempo de centrifugação (min) e rotação da centrífuga (rpm), como mostra a Figura 4.3.

Figura 4.3: Gráfico de contorno para o percentual de água separada obtida pelo processo de separação do fluido I com RNX (EO=6)



Os resultados do gráfico de contorno (Figura 4.3) mostram que os fatores utilizados no planejamento são potencialmente capazes de aumentar a resposta quando utilizados em seus níveis máximos, ou seja, o maior percentual de água separada, 45%, foi obtido no ponto máximo das variáveis estudadas no planejamento experimental, na rotação de 3500rpm e durante 30 min de centrifugação. Isso significa que trabalhar nos limites máximos definidos nesse estudo permite a obtenção do máximo percentual de água separada.

Assim, conclui-se que a maior fração volumétrica de água separada obtida por centrifugação do fluido I, aditivado com RNX (EO=6), foi alcançada quando combinados os níveis máximos das variáveis estudadas, onde a rotação e o tempo se mostraram diretamente proporcionais ao percentual (%) de água separada para todo o intervalo estudado.

Estes resultados mostram que, para o fluido I, cujo percentual de água é 90%, a adição de tensoativo ao sistema promove uma separação de fase aquosa em torno de 45% de água, o que corresponde à uma recuperação de 50% de água. Esse fato implica

em uma redução significativa do impacto ambiental gerado pelos fluidos já circulados quando descartados no meio ambiente.

Esse comportamento pode ser atribuído à elevada condição reológica apresentada pelo fluido I, onde quanto maior a força aplicada, mais fácil será vencer as forças intermoleculares presentes no interior do fluido (que, provavelmente, são provenientes da interação entre os polímeros presentes, formando uma rede polimérica tridimensional) e, assim, promovendo a separação de fases. Porém, os tipos de aditivos contidos nos fluidos, o tratamento que os fluidos receberam durante a perfuração, assim como as condições do poço e o tipo de formação a que esses fluidos foram expostos durante o processo de perfuração são fatores que devem ser levados em consideração.

4.3.3. Análise estatística do planejamento experimental do fluido II

O resultado obtido com a centrifugação do fluido II previamente tratado com o tensoativo RNX (EO=6) na concentração de 1%, está apresentado na Tabela 4.4, que mostra a matriz do planejamento experimental 2^2 com ponto central realizado em duplicata, com o objetivo de otimizar o processo de separação de fases do fluido II.

Tabela 4.10: Resultados dos experimentos da matriz do planejamento fatorial 2^2 para o fluido II utilizando RNX (EO=6)

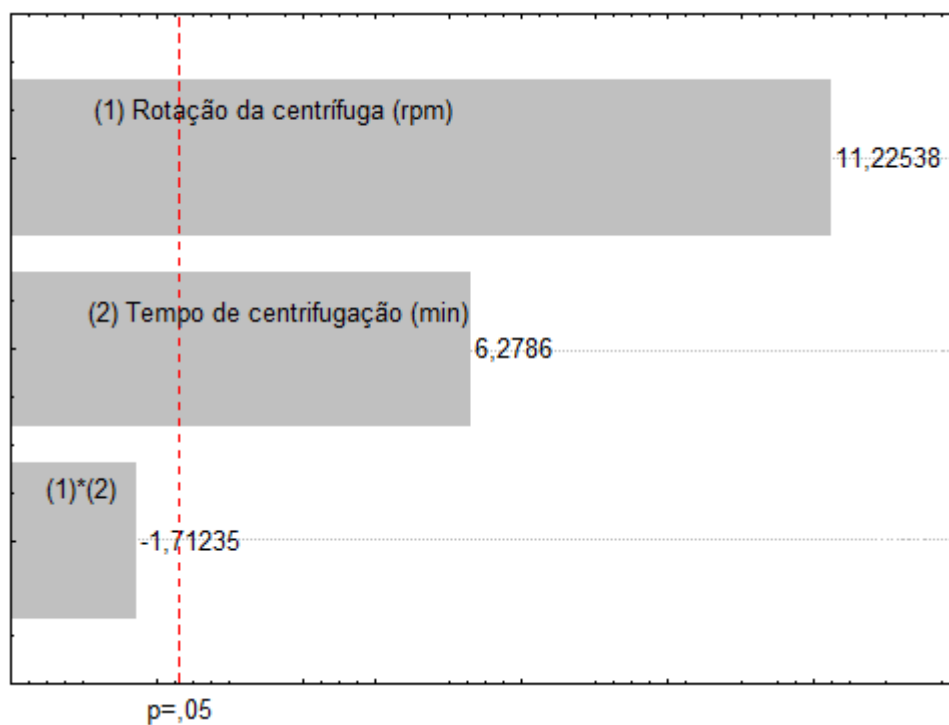
Ordem	Rotação da centrífuga (rpm)	Tempo (min)	Percentual de água separada (%)	
			Ensaio 1	Ensaio 2
1	1500	10	23	23
2	3500	10	40	40
3	1500	30	34	33
4	3500	30	45	47
5	2500	20	36	39
6	2500	20	39	39

De acordo com a Tabela 4.3, observa-se que o RNX (EO=6), na concentração de 1%, também atua como agente indutor da separação de fases para o fluido II em todos os pontos estudados. Também se verifica que, assim como no fluido I, o maior percentual de água separada desse fluido, utilizando centrifugação como método de separação de fases, foi obtido no ponto máximo do planejamento experimental, na rotação de 3500rpm durante 30 min, reforçando a hipótese de que por esses fluidos

apresentarem propriedades reológicas bastante elevadas, principalmente os valores de gel inicial (Gi) e gel final (Gf). Logo, a eficiência da separação de fases é diretamente proporcional à força aplicada, de forma que ocorra a quebra da rede polimérica tridimensional formada no interior do fluido, quando a força aplicada é superior às forças intermoleculares presentes no interior do fluido.

O diagrama de Pareto, apresentado na Figura 4.4, mostra a análise estatística dos resultados da matriz do planejamento experimental do fluido II, com efeitos significativos a 95% de confiança.

Figura 4.4: Diagrama de Pareto, a 95% de confiança, na centrifugação do fluido II



Observa-se nesse diagrama que ambas as variáveis Rotação (rpm) e Tempo de centrifugação (min) apresentam efeito significativo e positivo no modelo linear, ou seja, os melhores valores de percentual de água separada são obtidos no nível maior estabelecido no planejamento. Observa-se também que a interação entre as variáveis estudadas (tempo de centrifugação (min) e rotação da centrífuga (rpm) no modelo linear é significativa ($p < 0,05$) e apresenta efeito negativo na resposta.

O ajuste do modelo estatístico foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), cujo valor foi 0,955, como mostra a Tabela 4.11, que apresenta a análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta do processo de separação do fluido II.

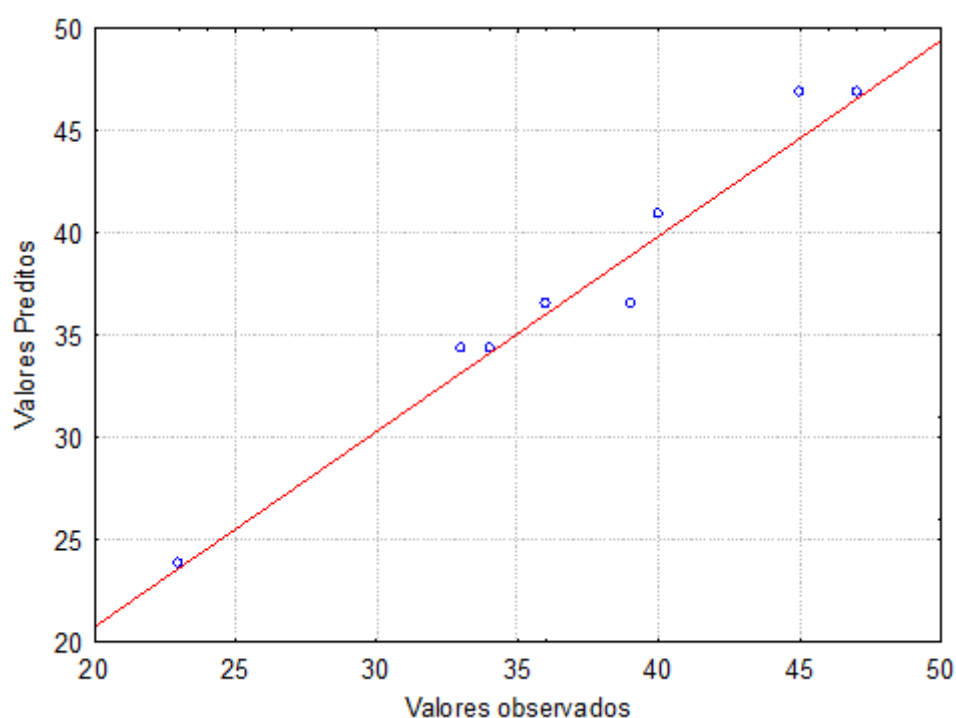
Tabela 4.11: Quadro ANOVA para o para percentual de água obtida do fluido II

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado	F tabelado	R2
Regressão	581,375	3,000	193,792	56,121	4,070	0,955
Erro	27,625000	8,000	3,453	-	-	-
Total	609,000000	11,000	-	-	-	-

A análise de variância, realizada através do teste F, mostra que o modelo estatístico prediz de forma significativa os dados obtidos, pois, pela Tabela 4.11, observa-se que o F calculado (56,121) foi cerca de 10 vezes maior do que o F Tabelado (4,070) para os graus de liberdade apresentados, indicando que os fatores podem ser considerados significativos e preditivos.

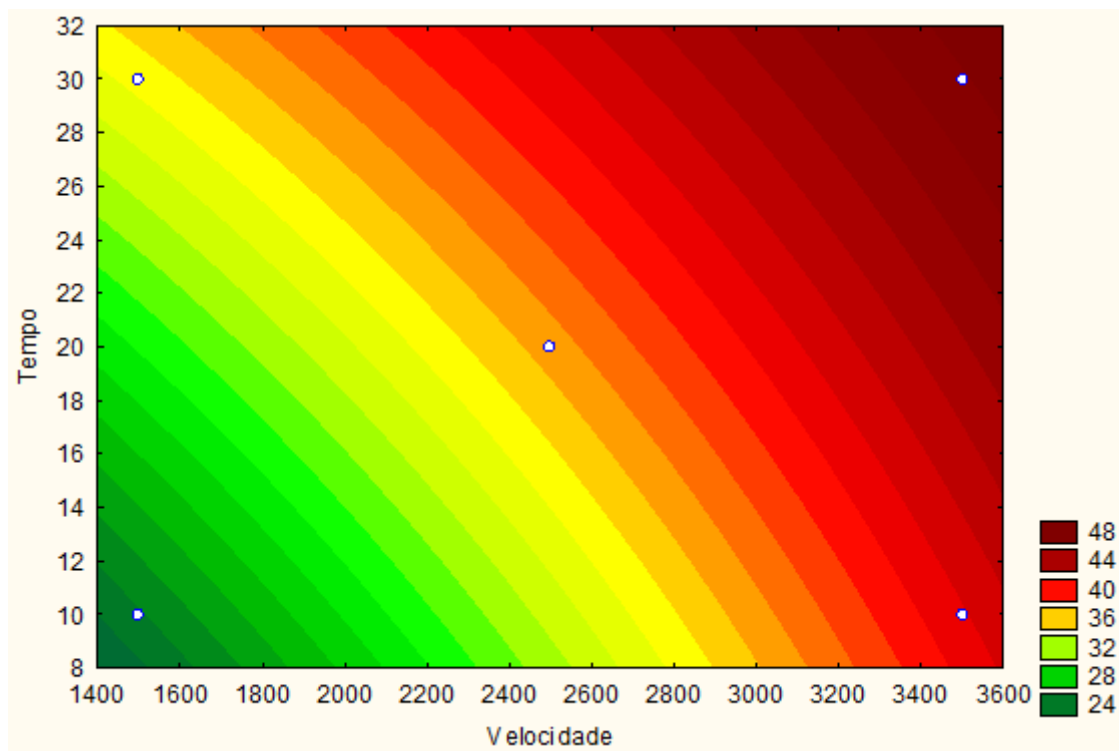
A relação entre os valores observados experimentalmente versus os valores calculados pelo modelo (Figura 4.5) ajustado mostrou um bom ajuste do modelo, em função da pequena distância dos valores experimentais em relação a reta representativa, juntamente com o valor de R^2 próximo da unidade, o que confirma a análise do teste F.

Figura 4.5: Valores observados versus valores calculados para o percentual de água separada do fluido II



A Figura 4.6 mostra o gráfico de contorno para o percentual de água separada em função da rotação da centrífuga (rpm) e do tempo (min).

Figura 4.6: Gráfico de contorno para o percentual de água separada obtida pelo processo de separação do fluido II com RNX (EO=6)



Os resultados da superfície de resposta (Figura 4.7) e gráfico de contorno (Figura 4.8) mostram que o maior percentual de água separada, 47%, foi obtido no ponto máximo do planejamento experimental, na rotação de 3500rpm durante 30 min de centrifugação. Isso significa que os fatores utilizados no planejamento são potencialmente capazes de aumentar a resposta quando utilizados em seus níveis máximos.

Sendo assim, conclui-se que a maior fração volumétrica de água separada obtida por centrifugação do fluido II, aditivado com RNX (EO=6), foi alcançada quando combinados os níveis máximos das variáveis estudadas, onde a rotação e o tempo se mostraram diretamente proporcionais ao percentual de água separada para todo o intervalo estudado.

Estes resultados mostram que, para o fluido II, cujo percentual de água é 80%, a adição de tensoativo ao sistema promoveu uma separação de fase aquosa em torno de 47% de água, o que corresponde à uma recuperação de 58,75% de água. Porém, esse fluido possui um teor de óleo consideravelmente maior que o fluido estudado anteriormente e, após a centrifugação, apresentou uma separação trifásica para todos os

pontos estudados, com a fase sobrenadante identificada como uma emulsão (água/óleo/tensoativo), correspondente a 10% do total para cada amostra.

Para a obtenção da água livre isolada, as fases sobrenadante (água/óleo/tensoativo) e intermediária (água livre) foram separadas utilizando balão de decantação.

Esse comportamento também foi observado por Melo (2013), concluindo que a presença do tensoativo no fluido promove a quebra da emulsão água/óleo no seio do líquido, fazendo assim o deslocamento de todo óleo presente e disperso no fluido para a fase superior da amostra por diferença de densidade após a centrifugação, já que a maior parte do óleo presente na amostra se encontra com o tensoativo remanescente na interface ar/líquido.

4.4. Caracterização das fases líquidas separadas

A caracterização da água obtida dos referidos fluidos foi realizada através das análises de teor de sólidos ativos (MBT), teor de óleo e sólidos inertes presentes e dos valores de pH, apresentados pelas água separadas dos fluidos estudados.

4.4.1 Teor de sólidos ativos (MBT)

O teor de sólidos ativos presentes na água separada foi obtido através do teste de azul de metileno, cuja metodologia está descrita no item 3.2.1. O teste foi feito para cada ponto do planejamento experimental 2² e os resultados estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Teor de sólidos ativos das águas separadas de acordo com o planejamento experimental 2²

Ordem	Rotação da centrifuga (rpm)	Tempo (min)	MBT			
			Inicial Fluido I (lb/bbl)	Água separada Fluido I (lb/bbl)	Inicial Fluido II (lb/bbl)	Água separada Fluido II (lb/bbl)
			1	1500	10	21
2	3500	10	21	≤ 0,5	20	≤ 0,5
3	1500	30	21	≤ 0,5	20	≤ 0,5
4	3500	30	21	≤ 0,5	20	≤ 0,5
5	2500	20	21	≤ 0,5	20	≤ 0,5
6	2500	20	21	≤ 0,5	20	≤ 0,5

Os fluidos de perfuração estudados, durante a circulação no poço, incorporaram sólidos ativos advindos da formação, aumentando consideravelmente os seus valores de MBT se comparados a um fluido antes de ser circulado, que deve estar livre de sólidos ativos. Antes do tratamento com o tensoativo, o fluido I apresentou MBT igual a 21 lb/bbl e o fluido II apresentou um valor de 20 lb/bbl. Analisando os resultados da Tabela 4.12, verifica-se que, após o tratamento com tensoativo RNX (EO=6), o valor foi reduzido para o mínimo determinado pela análise ($\leq 0,5$ lb/bbl), para todas as águas separadas, obtidas com o planejamento experimental realizado em ambos os fluidos.

Com isso, conclui-se que independente dos níveis de variação dentro dos limites estudados para o tempo de centrifugação e rotação de centrífuga, e conseqüentemente do volume de água obtido para ambos os fluidos, a água separada utilizando tensoativo apresenta-se apta para ser reutilizada, inclusive em novas formulações de fluidos, devido à baixa presença de sólidos ativos na mesma.

4.4.2. Teor de óleo e teor de sólidos inertes

O teor de óleo e sólidos para a água separada dos fluidos estudados foi obtido pelo teste de retorta, cuja metodologia está descrita no item 3.2.1.2. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.13 e Tabela 4.14.

Tabela 4.13: Teor de sólidos inertes das águas separadas de acordo com o planejamento experimental.

Ordem	Rotação da centrífuga (rpm)	Tempo (min)	Teor de sólidos			
			Inicial Fluido I (%)	Água separada Fluido I (%)	Inicial Fluido II (%)	Água separada Fluido II (%)
1	1500	10	8	1,7	8	1,6
2	3500	10	8	1,5	8	1,5
3	1500	30	8	1,5	8	1,5
4	3500	30	8	1,2	8	1,5
5	2500	20	8	1,5	8	1,5
6	2500	20	8	1,5	8	1,5

Analisando a Tabela 4.13, verifica-se que o teor de sólidos presentes no fluido I apresentou um valor inicial de 8% e, após o tratamento com tensoativo, foi possível obter um teor de sólidos nas águas separadas menor que 2%, para todos os pontos do planejamento experimental, onde o menor valor observado foi de 1,2% para os níveis

máximos das variáveis estudadas, e o maior valor observado foi de 1,7%, quando se utilizaram os níveis mínimos dessas variáveis. Para o fluido II, que também apresentou um teor de sólidos inicial de 8%, foi obtido um valor de 1,5% nas águas separadas para todos os experimentos realizados, com exceção do realizado utilizando os níveis mínimos das variáveis estudadas, que apresentou o valor de 1,6%.

Segundo Melo (2013), esse valor não representa problema para formulação de um novo fluido, tendo em vista que será necessário adicionar sólidos inertes, como calcita ou barita, para adensar o fluido novamente e garantir condições de pressão do poço para a formação.

Tabela 4.14: Teor de óleo das águas separadas de acordo com o planejamento experimental.

Ordem	Rotação da centrífuga (rpm)	Tempo (min)	Teor de óleo			
			Inicial Fluido I (%)	Água separada Fluido I (%)	Inicial Fluido II (%)	Água separada Fluido II (%)
1	1500	10	2	0	12	0,5
2	3500	10	2	0	12	0,5
3	1500	30	2	0	12	0,5
4	3500	30	2	0	12	0,5
5	2500	20	2	0	12	0,5
6	2500	20	2	0	12	0,5

Na Tabela 4.14, verifica-se que não foi observada a presença de óleo em nenhum dos experimentos realizados para o fluido I. Isso pode ser justificado pelo baixo teor de óleo inicial (2%) contido na amostra coletada no poço, como apresentado na Tabela 4.13. Para o fluido II, as águas separadas apresentaram presença de óleo com teor de 0,5% para todos os pontos do planejamento experimental. Isso pode ser justificado pelo alto teor de óleo (12%) contido no fluido coletado, e pela sua dificuldade de separação da fase aquosa devido à presença do tensoativo no meio.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

5. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos no processo de separação das fases dos fluidos de perfuração estudados, foi possível as seguintes conclusões:

- Os tensoativos iônicos não foram capazes de separar as fases dos fluidos de perfuração estudados.
- A adição de tensoativo não iônico favoreceu a separação de fases dos fluidos de perfuração estudados.
- O tensoativo nonifenol etoxilado (RNX) com grau de etoxilação (EO) igual a 6 forneceu o maior percentual de água separada.
- O método de decantação, após o tratamento com o tensoativo, não foi suficiente para promover a separação de fases dos fluidos estudados, devido às suas elevadas condições reológicas.
- O método de centrifugação, após o tratamento com RNX (EO= 6), pode ser empregado para promover a separação de fases de fluidos de perfuração já circulados em poços de petróleo.
- A água separada do fluido de perfuração II, utilizando centrifugação após tratamento com tensoativo, apresentou separação trifásica, onde a fase sobrenadante foi identificada como uma emulsão água/óleo/tensoativo.
- As águas separadas obtidas apresentaram o valor mínimo de sólidos ativos obtido no teste de MBT ($\leq 0,5$ lb/bbl).
- As águas separadas dos fluidos estudados estão aptas a serem reutilizadas na formulação de novos fluidos ou em outra etapa do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

AMIRIANSHOJA, T.; JUNIN, R.; IDRIS, A. K. e RAHMANI, O.A **comparative study of surfactant adsorption by clay minerals**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 101, p. 21–27, 2012.

AMOCO.**Drilling Fluids Manual**. Amoco Production Company - [S.l.]. 1994.

AMORIM, L. V. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**. Campina Grande: UFCG - [S.l.]. 2003.

ANNIS, M. R. e SMITH, M. V. **Drilling fluid technology**. Revised ed. USA: EXXON COMPANY, 1996.

ARAÚJO C. F. **Processamento de lamas de perfuração**. Universidade federal de Itajubá, IEPG, 2003.

ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactants systems: their chemistry, pharmacy and biology**. Chapman and hall, London. 1985.

BESSA, R. **SDS – Molécula da semana**. Disponível em: <<http://www.fciencias.com/2013/03/21/molecula-da-semana-sds/>>. Acesso em: 28 mar. 2015a.

BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Detergentes naturais e sintéticos: um guia técnico**. 2ª ed. rev. – Londrina: Eduel, v. 1, 182 p, 2004.

BURKE, C. J.; VEIL, J. A. **Synthetic-based drilling fluids have many environmental pluses**. Oil and Gas Journal, v. 93, n. 48, 1995.

CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2007.

CHILINGARIAN, G.V.; VORABUTR, P. **Drilling and drilling Fluids, Developments in petroleum Science 11**, Elsevier science Publishing Company, p. 729, 1981.

COSTA, J. M. R. et al. **Obtenção de argilas organofílicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo.** *Cerâmica*, v. 58, p. 419-435, 2012.

CURBELO, F. D. S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN - [S.l.]. 2006.

DALTIN, D. **Tensoativos: química propriedades e aplicações.** São Paulo-SP: Blucher, 2011. p. 327

DARLEY, H.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids.** Gulf Professional Publishing, 1988.

Drilling fluids engineering manual. M – I Drilling Fluids, Houston. 1998

FARIAS, K. V. **Influencia de umectante aniônico na reologia e espessura do reboco de fluidos hidroargilosos.** Universidade Federal da Paraíba. Campina Grande – UFCG - [S.l.].2005.

FARN, R. **Chemistry and technology of surfactants.** [S.l: s.n.], 2008.

FANGHUI, W. et al. **Preparation of nano-modified polyacrylamide and its application on solid-liquid separation in waste drilling mud.** *Advances in Chemical Engineering and Science*, v. 1, n. 02, p. 33, 2011. doi:10.4236/aces.2011.12006.

FANGHUI, W. et al. **Preparation of high effective flocculant for high density waste drilling mud.** *Journal of Environmental Protection*, v. 1, n. 02, p. 179, 2010. doi:10.4236/jep.2010.12022.

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

FREIRE, R. S. et al. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química nova*, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GHIACI, M.; KALBASI, R. e ABBASPOUR, A. **Adsorption isotherms of non-ionic surfactants on Na-bentonite (Iran) and evaluation of thermodynamic parameters.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 297, 105–113,2007.

GOMES, D. A. A. **Aplicação de microemulsões na solubilização de frações pesadas de petróleo**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 80 p., 2009 a.

GRISWOLD, R. M. **Estudo experimental dos alimentos**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, p.24-28.,1972.

HAYET A.; DALMAZZONE, C. **Surfactant system for water-based well fluids**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 288, n. 1, p. 113-120, 2006. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.04.050.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B. e LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solution**. West Sussex, England: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

HONG Z. et al. **Preparation of chitosan-based flocculant for high density waste drilling mud solid–liquid separation**.Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com), 2011. doi 10.1002/app.36418.

HU, Kun et al. **Novel Sequential Treatment Methodology for Disposal of Water-Based Waste Drilling Mud**. Environmental Engineering Science, v. 29, n. 7, p. 669-676, 2012. doi: 10.1089/ees.2010.0257.

JUNIOR, M. J.; VARANDA, L. C. **O mundo dos coloides**. Química Nova na Escola. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, n. 09, p. 09-13, 1999.

KOTZ, J. C., TREICHEL, P.J., **Química e reações químicas**. Rio de Janeiro, LTC editor, 1998.

KUN H. et al. **Novel sequential treatment methodology for disposal of water-based waste drilling mud**.Environmental Engineering Science. Volume 29, n. 7, 2012.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. **Drilling fluids optimization: a practical field approach**. 1986.

MAGALHÃES, A. S. G. et al. **Superabsorbent hydrogel composite with minerals aimed at water sustainability**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 24, n. 2, p. 304-313, 2013. doi:10.5935/0103-5053.20130039

MACHADO, J. C. V. **Fluido de Perfuração**. [S.l.]: Programa Trainer Petrobras-UMBA/ST/EP, 2002.

MELO, K. C. **Aplicação e modelagem reologica de fluidos de perfuração poliméricos**. Natal: UFRN – [S.l.], 2008

MELO, K. C. **Aplicação de tensoativos não iônicos na recuperação de fluidos de perfuração poliméricos**. Natal: UFRN – [S.l.], 2013.

MELO T. **Utilização dos tensoativos na indústria de petróleo**. Angicos: UFERSA, 2013.

MYERS, D. **Surfactant science and technology**. 3rd. ed. New Jersey: WILEYINTERSCIENCE, 2006.

OILFIELD. **Petroleum Glossary**. Disponível em:

<<http://www.glossary.Oilfield.sdl.com/default.com>>. Acesso em: 15 de janeiro de 2014.

OXITENO. **RENEX - Nonilfenol Etoxilado**. . [S.l.]: OXITENO, 2000.

OXITENO. **ALKONAT ® L Álcool Laurílico Etoxilado**. . [S.l.]: OXITENO, 2011.

ÖZCAN et al. **Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19**. Journal of hazardous materials, v. 140, n. 1, p. 173-179, 2007.

PAIVA L. B.; MORALES A. R.; DÍAZ F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**. Cerâmica 54, 213-226. 2008.

PARIA, S.; KHILAR, K. C. **A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface**. Advances in colloid and interface science, v. 110, n. 3, p. 75–95, doi:10.1016/j.cis.2004.03.001, 2004.

PEREIRA M. S.. **Caracterização de cascalho e lama de perfuração ao longo do processo de controle de sólidos em sondas de petróleo e gás**. Uberlândia: Universidade federal de Uberlândia, 2010.

PIO, C. A.; BARROS, J. H.; CAVALHEIRO, J. R. **Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos**. Principia, 2000.

RANGEL, R. M. **Modelamento da eletrocoagulação aplicada ao tratamento de águas oleosas provenientes das indústrias extrativas**. Departamento (Tese de Doutorado) de Engenharia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

ROCHA, J. M. S. **Agentes tensoactivos**. Boletim de biotecnologia, Coimbra, Faculdade de Ciências e Tecnologia. Acessado em: 25 de janeiro de 2014.

RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S.; SANCHEZ-MARTIN, M. J. e SANCHEZ-CAMAZANO, M.A **comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils**.Chemosphere, v. 61, n. 1, p. 56–64, 2005.doi:10.1016/j.chemosphere.2005.03.016.

ROSEN, M. **Surfactants and interfacial phenomena**. Third ed. New Jersey: WILEYINTERSCIENCE, 2004.

ROSSI S.; LUCKHAM P. F.; TADROS Th. F.;**Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na⁺-montmorillonite clay suspensions—I Nonylphenol–polypropylene oxide–polyethylene oxide copolymers**. Colloids and SurfacesA: Physicochemical and Engineering Aspects. 201 85–100, 2002.

SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J. et al.**Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays**.Journal of Hazardous Materials 150,115–123, 2008.

SANCHES, F, R.et al. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Química nova, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

SANTOS, L. V.; SILVA, V. H. G. **Adsorção de cloreto e potássio em solos tropicais**. Anuário do Instituto de Geociências, v. 29, n. 2, p. 101-121, 2006.

SANTOS M. B. **Perfuração de poços de petróleo: fluidos de perfuração**. Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense v. 2, n. 1, p. 121-127, 2012.

SCHMITT, T. **Analysis of surfactants**. Secund Rev ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 2001. p. 637

SCHONS, E. M. **Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

SERRA, A.C.S., **A influência de aditivos de lama de perfuração sobre as propriedades geoquímicas de óleos.** Rio de Janeiro: Tese de doutorado-UFRJ. 163p, 2003.

SHAW, D. J., **Introdução à química dos coloides e de superfícies.** tradução Juergen Hunrech Maar, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo - 1975.

SHEN, Y. **Sorption of non-ionic surfactants to soil: the role of soil mineral composition.** Chemosphere, v. 41, n. 5, p. 711-716, 2000. doi:10.1016/S0045-6535(99)00436-1

SHEN, Yun-Hwei. **Preparations of organobentonite using nonionic surfactants.** Chemosphere, v. 44, n. 5, p. 989-995, 2001. doi: 10.1016/S0045-6535(00)00564-6

SILVA, A., R., V.; FERREIRA, H., C.. **Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3, n. 3, 2008.

SILVA, I. A. et al. **Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo.** Cerâmica, v. 58, n. 317-327, p. 59, 2012.

SILVA NETO, M. A. **Contribuição técnica de um sistema de emulsão inversa a base de óleos vegetais para fluidos de perfuração.** 2002. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2002.

SILVA, G. C. da. **Sistema microemulsionado: caracterização e aplicação na indústria de petróleo.** 2011. 155 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte - PPGQ, Natal/RN, 2011.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e tecnologia de argilas,** Editora Edgard Blücher, vol. 1, São Paulo, 1992.

SOUZA, P., J., B.; LIMA, V., L.. **Avaliação das técnicas de disposição de rejeitos da perfuração terrestre de poços de petróleo.** 2002.

SWARUP, S.; SCHOFF, C. K. **Survey of surfactants in coatings technology.** Progress in Organic Coatings, 23, p. 1- 22. 1993.

TADROS, T. **Applied surfactants.** [S.l: s.n.], 2006.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â., A. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado** Química Nova, 32, 809-817, 2009.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** 2o. ed. Rio de Janeiro-RJ: INTERFERÊNCIA, p. 271, 2001.

VALENZUELA-DIAZ, F. R. ; SOUZA-SANTOS, H. ; SANTOS, P . **A importância das argilas industriais brasileiras. parte I.** Química Industrial(São Paulo), SÃO PAULO, SP, v. 5, n. 42, p. 33-37, 1992.

WILLIAMS, R. A. **Colloid and surface engineering: applications in the process industries.** Butterworth-Heinemann, 1992.

ZHU, H. et al. **Preparation of chitosan-based flocculant for high density waste drilling mud solid–liquid separation.** Journal of Applied Polymer Science, v. 125, n. 4, p. 2646-2651, 2012. doi: 10.1002/app.36418

ZOU, J. et al. **Preparation of a new inorganic–organic composite flocculant used in solid–liquid separation for waste drilling fluid.** Chemical Engineering Journal, v. 171, n. 1, p. 350–356, 2011. doi:10.1016/j.cej.2011.03.100.

ZOU, C. et al. **β Cyclodextrin modified cationic acrylamide polymers for flocculating waste drilling fluids.** Journal of Applied Polymer Science, v. 131, n. 9, 2014. doi: 10.1002/app.40197.