

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

**INFLUÊNCIA DA CADEIA OXIETILÊNICA E OXIPROPILÊNICA DE
COPOLÍMEROS TENSOATIVOS SOBRE AS PROPRIEDADES DE FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO ESPUMADOS AQUOSOS**

LAÍS DE QUEIROZ GOMES

Rio de Janeiro
2017

LAÍS DE QUEIROZ GOMES

**INFLUÊNCIA DA CADEIA OXIETILÊNICA E OXIPROPILÊNICA DE
COPOLÍMEROS TENSOATIVOS SOBRE AS PROPRIEDADES DE FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO ESPUMADOS AQUOSOS**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas
Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte do grau de Doutor em
Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Orientadora: Prof^a Luciana Spinelli

Coorientadora: Dra. Rita de Cássia Pessanha

Rio de Janeiro

2017

CIP - Catalogação na Publicação

G633i Gomes, Laís de Queiroz
INFLUÊNCIA DA CADEIA OXIETILÊNICA E
OXIPROPILÊNICA DE COPOLÍMEROS TENSOATIVOS SOBRE AS
PROPRIEDADES DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO ESPUMADOS
AQUOSOS / Laís de Queiroz Gomes. -- Rio de Janeiro,
2017.
163 f.

Orientadora: Luciana Spinelli.
Coorientadora: Rita de Cássia Pessanha.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Aphrons. 2. Estrutura de tensoativos. 3. Óxido
de etileno. 4. Óxido de propileno. 5. Fluidos de
perfuração espumados. I. Spinelli, Luciana, orient.
II. Pessanha, Rita de Cássia, coorient. III. Título.

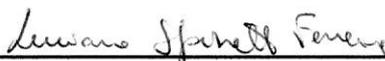
LAÍS DE QUEIROZ GOMES

**INFLUÊNCIA DA CADEIA OXIETILÊNICA E OXIPROPILÊNICA DE
COPOLÍMEROS TENSOATIVOS SOBRE AS PROPRIEDADES DE FLUIDOS
DE PERFURAÇÃO ESPUMADOS AQUOSOS**

Tese submetida ao Instituto de
Macromoléculas Professora Eloisa Mano
da Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte para obtenção do grau de
Doutor em Ciências, em Ciência e
Tecnologia de Polímeros

Aprovada em: 22 de fevereiro de 2017

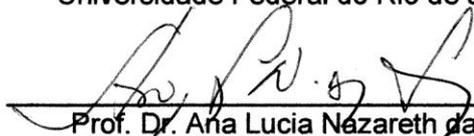
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Luciana Spinelli Ferreira
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Dr^a. Rita de Cássia Pessanha Nunes
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Ana Lucia Nazareth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Fernando Gomes de Sousa Junior
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Flavia Duta Pimenta
Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil



Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dedico este trabalho aos meus pais,
minha família, ao meu marido Emmanoel e
às queridas amigas que me ajudaram
em todos os momentos!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus simplesmente por tudo.

Agradeço à professora Eloisa Mano que me incentivou a entrar nesta caminhada acadêmica, acreditando no meu potencial desde quando eu fui aluna de iniciação científica.

Agradeço aos meus pais, irmãos e toda família, pelo amor e suporte sem medição de esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

De forma especial agradeço ao meu marido Emmanoel, pela paciência, pelo incentivo, pela força, por suportar minhas ausências e principalmente pelo carinho ao longo dessa caminhada.

As minhas queridas orientadoras Professora Luciana e Doutora Rita, que além de profissionais dedicadas, foram incentivadoras, companheiras e amigas em todos os momentos.

Aos professores da banca por aceitarem o convite e pelas contribuições.

Halliburton e à Oxiteno pela doação dos materiais

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Macromoléculas e do LAMAR pela ajuda com as análises, em super especial ao Eduardo, dedicando horas do seu tempo a me ajudar. A Raquel e Flavia, companheiras, madrinhas e super amigas, para todas as horas, um presente na minha vida! À querida Bruna que foi peça chave na conclusão dos experimentos, muito obrigada! À querida Camilla, que esteve presente sempre desde uma simples discussão de resultados, passando por uma diluição até uma conversa com boas gargalhadas! Aos colegas do laboratório J-126 e J-128, Leidiane, Ygor, Larissa, Aline, Mariana, Raquel, Luis Fernando, Luis Palermo, Priscila, Christine e tantos outros que sempre foram prestativos. À querida Rose, pelo seu bom dia de todo dia, simples e amoroso! Às minhas queridas amigas Kellen e Amanda, pelas orações e horas de papo construtivo e todo carinho a mim dedicado!

Agradeço ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano e à Universidade Federal do Rio de Janeiro pela oportunidade de realização do Doutorado

E a muitos outros que simplesmente passaram ou permaneceram comigo durante esses 6 anos de estudo... Muito Obrigada!

*“Ela acreditava em anjos e,
porque acreditava,
eles existiam.”*

(Clarice Lispector)

RESUMO

Um *colloidal gas aphron* (CGA) consiste de uma dispersão de microbolhas formadas por um núcleo gasoso termodinamicamente estabilizado por uma camada de tensoativos que o separa da fase aquosa viscosa. Essa camada viscosa é separada do meio por uma multicamada de tensoativos. Toda essa estrutura mantém as moléculas de gás aprisionadas no núcleo. O CGA pode ser usado como fluido de perfuração para atravessar zonas depletadas ou de baixa pressão devido às suas características reológicas e de densidade. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da estrutura de tensoativos não-iônicos a base de poli(óxido de etileno) (EO) e poli(óxido de propileno) (PO) sobre as propriedades de fluidos de perfuração espumados (*aphrons*) aquosos e avaliar o seu desempenho sobre a redução de filtrado. Os *aphrons* foram preparados usando quatro tipos de tensoativos e goma xantana como viscosificante, pela aplicação de um diferencial de pressão em uma célula de filtração à alta pressão e alta temperatura. As microbolhas foram caracterizadas quanto à viscosidade, densidade e estabilidade. Os parâmetros viscosimétricos dos fluidos ficaram dentro das especificações, segundo o procedimento Petrobras, para que o fluido atinja melhor limpeza do poço (viscosidade plástica $\geq 4 \text{ 100lb/ft}^2$ e limite de escoamento no máximo 15 vezes o valor da viscosidade plástica). A densidade dos fluidos foi menor que a da água pura, 8,345ppg, em todas as condições. O tamanho e distribuição de tamanho de bolhas foram determinados a partir da análise das microscopias ópticas utilizando a ferramenta *Analyzing particles* do programa FIJI. A faixa de diâmetro médio dos *aphrons* ficou compreendida entre 54 e 84 μm e os *aphrons* que produziram maior quantidade de bolhas foram os que possuíam 7 e 10 unidades EO. Os testes de redução de filtrado foram baseados nos padrões Petrobras para fluidos de perfuração base água, sendo que os melhores resultados foram aqueles produzidos com o tensoativo que possui seis unidades de EO e tres unidades de PO.

Palavras-chave: *Aphrons*. Estrutura de tensoativos. Óxido de etileno. Óxido de propileno. Bolhas. Redução de filtrado. Fluidos de perfuração espumados.

ABSTRACT

A Colloidal gas *aphron* (CGA) consists in a dispersion of microbubbles formed by a gaseous nucleus thermodynamically stabilized by a layer of surfactants that separates it from the viscous phase. This viscous phase is separated from the bulk by a surfactants multilayer. All these structures keep the gas molecules trapped within the nucleus. CGA may be used as drilling fluid to pass through depleted or low pressure zones due to its density and rheological characteristics. The aim of this work was to evaluate the influence of poly(ethylene oxide) (EO) and poly(propylene oxide) (PO) based nonionic surfactant structures in the properties of aqueous foamed perforation fluids and to evaluate the their performance in API fluid loss. *Aphrons* were prepared using four different surfactants and xanthan gum as viscosifier by applying a differential pressure into a high pressure high temperature filtration cell. Formed microbubbles were characterized by viscosity, density and stability. The viscosimetric parameters of the obtained fluids were all in accordance with the Petrobras proceedings recommendations, so the fluid would reach highest well cleaning (plastic viscosity ≥ 4 100lb/ft² and yield point 15 times maximum the plastic viscosity value). The density of all fluids were lower than that of pure water, 8.345 ppg, in all conditions. Bubbles size and it distribution were measured by analyzing the optical micrographs using the "Analyzing Particles" tool from FIJI software. The obtained mean diameter range was between 54 and 84 μm and the *aphrons* that produced the highest amount of bubbles were the ones produced with surfactants containing 7 or 10 EO units in their structure. Reducing filtrate loss tests were based in Petrobras standards for water based perforation fluids and best results were achieved with *aphrons* produced with surfactants containing 6 EO and 3 PO units in their structures.

Keywords: *Aphrons*. Surfactant structure. Ethylene oxide. Propylene oxide. Bubbles. API fluid loss. Foamed drilling fluids.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema da estrutura de um tensoativo, do <i>aphron</i> e micrografia de um CGA.	23
Figura 2: Gráfico Tensão Superficial versus concentração do tensoativo: 1 - Água pura; 2 - Tensoativo ocupando preferencialmente a superfície da água; 3 - CMC, interface liquido ar totalmente ocupada por tensoativos com início da formação de micelas e 4 - solução estabilizada.	29
Figura 3: Sistema de circulação de fluidos em uma sonda de perfuração.	34
Figura 4: Esquema da perfuração utilizando fluido base <i>aphron</i> e um detalhe do contato do <i>aphrons</i> com a formação. No detalhe, região 1 representa o anular entre a broca e a formação com a presença dos <i>aphrons</i> ; a região 2 representa o selamento da formação pelas microbolhas e a região 3 representa o interior da formação contendo óleo.	40
Figura 5: Fluxograma dos métodos utilizados nesta Tese.	48
Figura 6: Agitador Hamilton Beach.	52
Figura 7: Esquema do sistema de filtração utilizado na pesquisa.	53
Figura 8: Esquema do conjunto de experimentos realizados com base no planejamento de experimento.	54
Figura 9: Viscosímetro Fann 35-A	56
Figura 10: (A) Interface completa do GIMP, (B) Detalhe do cabeçalho, (C) Detalhe das ferramentas.	59
Figura 11: Passo a passo das edições do GIMP: (A) Imagem original; (B) Imagem convertida para tons de cinza e com o tratamento dos discos para reposicionamento das bolhas das bordas e das bolhas adjacentes muito próximas; (C) Imagem (B) após aplicação da ferramenta Limiar e (D) Tratamento dos discos aplicados as bolhas de contorno irregular, imagem final binária.	60
Figura 12: Interface do FIJI.	60
Figura 13: Configuração da função <i>Analyze Particles</i>	61
Figura 14: Ajuste da escala no programa FIJI.	61
Figura 15: (A) Imagem editada obtida pelo GIMP após aplicação da ferramenta Threshold; (B) Desenho da imagem analisada com a identificação de cada partícula/bolha; (C) Tabela de resultados apresentados; (D) Planilha de resultados.	63
Figura 16: Aparato experimental para teste de redução de filtrado.	64

Figura 17: Espectro de ^1H para o tensoativo EO10.....	67
Figura 18: Espectro de ^1H para o tensoativo EO3PO6.	68
Figura 19: Espectro de ^{13}C para o tensoativo EO3PO6.	70
Figura 20: Gráficos de tensão superficial em função do log da concentração: (A) EO7; (B) EO10; (C) EO3PO6 e (D) EO6PO3.....	73
Figura 21: Termogramas de (A) goma xantana e (B) tensoativos.....	75
Figura 22: Gráficos de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para os <i>aphrons</i> em todas as condições.....	82
Figura 23: Configuração desenhada proposta nesta Tese para os tensoativos não iônicos EO/PO na borda das microbolhas em contato com a fase contínua nos fluidos <i>aphrons</i>	82
Figura 24: Micrografias representativas de todos os sistemas no aumento de 10x. .	84
Figura 25: Relação entre a quantidade de bolhas e a condição de produção dos <i>aphrons</i>	87
Figura 26: Gráfico de Pareto para o EO7 para a variável saída Volume de Filtrado.	97
Figura 27: Gráfico de Pareto para o EO10 para a variável saída Volume de Filtrado.	100
Figura 28: Gráfico de Pareto para o EO3PO6 para a variável saída Volume de Filtrado.	101
Figura 29: Gráfico de Pareto para o EO6PO3 para a variável saída Volume de Filtrado.	101
Figura 30: Gráfico dos valores observados <i>versus</i> preditos para o volume de filtrado do EO6PO3.....	104
Figura 31: Superfície resposta para o modelo linear da variável Volume de filtrado para o tensoativo EO6PO3.....	104
Figura 32: Microscopia óptica dos <i>aphrons</i> produzidos após análise do planejamento experimental.....	106
Figura 33: Microscopia do fluido base <i>aphron</i>	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas técnicas de geração de CGA.....	26
Tabela 2: Exemplos de tensoativos, viscosificantes e fluidos base empregados na fabricação de <i>aphrons</i> . (SDS - Dodecil sulfato de sódio; CTAB - brometo de cetil trimetil amônio; Copolímero em bloco de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno); DDBS – Dodecilbenzeno sulfonato de sódio.).....	31
Tabela 3: Aditivos utilizados em fluidos de perfuração base água e suas funções. ...	35
Tabela 4: Aditivos usados em fluidos base não aquosa.....	36
Tabela 5: Propriedades dos fluidos e possíveis problemas em seu desequilíbrio.....	37
Tabela 6: Características dos tensoativos utilizados nesta pesquisa, segundo informações do fabricante. (EO - Unidades óxido de etileno; PO – Unidades óxido de propileno; HLB – Balanço hidrofílico lipofílico)	46
Tabela 7: Níveis dos fatores e seus valores. (TA – Tensoativo, GX – goma xantana)	51
Tabela 8: Condições utilizadas na produção dos <i>aphrons</i> . (CGX – Concentração de goma xantana, CTA – Concentração de Tensoativo).....	53
Tabela 9: Composição do fluido de perfuração base aphron.	65
Tabela 10: Densidade dos Tensoativos	71
Tabela 11: Resultados obtidos com os fluidos base.	77
Tabela 12: Malha experimental e resultados do planejamento fatorial 2 ² para todas as condições propostas nesta Tese.	79
Tabela 13: Valores de gel para a goma xantana e para os <i>aphrons</i> produzidos em todas as condições.....	79
Tabela 14: Meia vida dos <i>aphrons</i> (tempo em horas).	87
Tabela 15: Eficiência na redução de filtrado em percentual.....	89
Tabela 16: Respostas dos sistemas para a variável densidade.....	91
Tabela 17: Respostas dos sistemas para a variável viscosidade plástica.	93
Tabela 18: Respostas dos sistemas para a variável limite de escoamento.	94
Tabela 19: Respostas dos sistemas para a variável tamanho de bolhas.	95
Tabela 20: Respostas dos sistemas para a variável quantidade de bolhas.	96
Tabela 21: Respostas dos sistemas para a variável volume de filtrado.	97
Tabela 22: Coeficientes de regressão linear e R-quadrado ajustado para as variáveis saída de cada tensoativo.....	103

Tabela 23: Caracterizações e eficiência do fluido base e do <i>aphron</i> produzido a partir do planejamento de experimentos.	106
Tabela 24: Características e eficiência do fluido de perfuração base <i>aphron</i> e seu fluido sem a presença de tensoativo.	107
Tabela 25: Características de um fluido de perfuração base <i>aphron</i> (GENG, X.; HU, X., JIA, X, 2003) comparado ao fluido de perfuração base <i>aphron</i> desenvolvido nesta Tese.	108

LISTA DE SIGLAS

°C – Graus Celsius
µm – micrômetros
API – *American Petroleum Institute*
BBL – Barril
CGA – Colloidal gas *aphron*
CLA – Colloidal liquid *aphron*
cm – centímetros
CMC – Concentração micelar crítica
cP – Centipoise
DDBS – Dodecil benzeno sulfonato de sódio
ECD – Equivalent circulation density
EO – Óxido de etileno
Gal – Galão
h – horas
HLB - balanço hidrófilo-lipófilo
HPHT – *High pressure high temperature*
lb – libra
m – metro
min - minuto
mL – mililitros
mL/min – mililitros por minuto
mm – milímetros
Ø - diâmetro
p/p – peso por peso
p/v – peso por volume
PO – Óxido de propileno
pol – Polegada
ppb – Libras por barril
ppg – Libras por galão
T – Temperatura
t – Tempo
V – Volume

ft – Pé

M – metro

rpm – Rotações por minuto

HTAB – hexadeciltrimetil brometo de amônio

LE – Limite de escoamento

VP – Viscosidade plástica

YP – Yield Point

PV – Plastic viscosity

GX – Goma xantana

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	18
2.	OBJETIVO.....	21
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1.	<i>APHRONS</i>	22
3.1.1.	Tensoativos.....	28
3.1.2.	Viscosificantes.....	32
3.2.	FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	33
3.3.	<i>APHRONS</i> COMO FLUIDO DE PERFURAÇÃO.....	39
3.4.	APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NA PRODUÇÃO DE <i>APHRONS</i>	44
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1.	MATERIAIS.....	46
4.2.	MÉTODOS.....	47
4.2.1.	Caracterização dos tensoativos.....	48
4.2.1.1.	Ressonância magnética nuclear (RMN).....	48
4.2.1.2.	Determinação da densidade.....	49
4.2.1.3.	Avaliação da tensão superficial.....	49
4.2.1.4.	Análise termogravimétrica (TGA) de polímero e tensoativos.....	50
4.2.2	Aplicação do planejamento experimental na produção de <i>aphrons</i>.....	50
4.2.3	Produção dos fluidos-base.....	52
4.2.4.	Produção dos <i>aphrons</i>.....	52
4.2.5.	Caracterização dos <i>aphrons</i>.....	54
4.2.5.1.	Determinação da densidade.....	54
4.2.5.2.	Caracterização viscosimétrica.....	55
4.2.5.3.	Caracterização óptica - Determinação do tamanho e distribuição de tamanho das bolhas.....	56
4.2.6.	Desempenho dos <i>aphrons</i> na redução de filtrado.....	63
4.2.7.	Produção de fluido de perfuração base- <i>aphrons</i>	64
4.2.8.	Caracterização e desempenho dos fluidos de perfuração base <i>aphron</i>	65
4.2.8.1.	Estabilidade da proveta.....	65
4.2.8.2.	Reologia.....	65

5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS.....	67
5.1.1.	Ressonância Magnética Nuclear (NMR).....	67
5.1.2.	Densidade dos Tensoativos.....	71
5.1.3.	Avaliação da tensão superficial dos Tensoativos.....	71
5.2.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DE POLÍMERO E TENSOATIVOS.....	74
5.3.	PRODUÇÃO DE <i>APHRONS</i>	76
5.4.	ENSAIO DE DESEMPENHO DOS <i>APHRONS</i>	77
5.5.	ENSAIO DO DESEMPENHO DOS <i>APHRONS</i> NA REDUÇÃO DE FILTRADO.....	88
5.6.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	91
5.7.	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO <i>APHRON</i> PRODUZIDO COM BASE NOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	105
5.8.	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDO BASE <i>APHRON</i>	107
6.	CONCLUSÕES.....	110
7.	SUGESTÕES.....	111
	REFERÊNCIAS.....	112
	APÊNDICE A – APRESENTAÇÃO EM SEMINÁRIOS E CONGRESSOS.....	135
	ANEXO A – HISTOGRAMAS COM A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE DIÂMETROS DE BOLHA.....	136
	ANEXO B – GRÁFICO DE PARETO.....	140
	ANEXO C – RELAÇÃO ENTRE O MODELO PROPOSTO E OS DADOS EXPERIMENTAIS.....	150
	ANEXO D – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA.....	152
	ANEXO E – RMN DE ¹H e ¹³C DOS TENSOATIVOS USADOS NESTA TESE.....	157
	ANEXO F – CONVERSÕES MÉTRICAS PARA O SISTEMA SI.....	162

1. INTRODUÇÃO

A palavra “*aphron*” deriva do grego “*aphros*” que significa espuma. A clássica definição proposta por Sebba diz que *aphrons* são microbolhas especiais que diferem das convencionais quanto à estrutura. As bolhas convencionais são formadas por um núcleo e uma monocamada externa de tensoativo. *Aphrons* são mais estáveis que as espumas convencionais pois suas bolhas são compostas por um filme aquoso formado por múltiplas camadas de tensoativos que funcionam como barreira contra a coalescência (SEBBA, 1972, 1979, 1987).

A estrutura clássica do *aphron* é formada pelo núcleo encapsulado por uma camada de tensoativo orientada de maneira que a parte hidrofóbica da molécula fique em contato com o núcleo e a parte hidrofílica em contato com a próxima camada, geralmente formada por água e um agente viscosificante. Esta camada viscosa é isolada da fase contínua por uma camada dupla de tensoativo (MOLAEI; WATERS, 2015; SEBBA, 1972, 1979, 1987).

A espessura e a viscosidade da camada viscosa são controladas pela natureza do viscosificante (geralmente polímeros) e do tensoativo (que na maioria dos casos são iônicos ou não iônicos). Ambos os agentes devem estar em concentrações suficientes para sustentar a estrutura do *aphron*.

As principais propriedades dos CGA's são a elevada superfície de contato, relativa estabilidade frente a espumas comuns, fluxo similar ao da água pura e a fácil separação da fase contínua. Essas propriedades possibilitam as mais variadas aplicações, como por exemplo a remoção de metal e corantes de soluções aquosas (MOLAEI; WATERS, 2015).

O CGA também pode ser usado como fluido de perfuração, completção e *workover*¹ devido a características como (BROOKEY, 1998; ARABLOO; SHAHRI, 2014, MOLAEI; WATERS, 2015; GENG; HU; JIA, 2013):

- i. Viscosidade: responsável principalmente por manter os cascalhos da formação em suspensão no fluido permitindo seu transporte até a superfície;
- ii. Densidade: mais baixa que a dos fluidos convencionais. A presença das microbolhas reduz a densidade dos fluidos base *aphron* a valores menores que o dos fluidos convencionais contribuindo para o equilíbrio hidrostático do poço permitindo a continuidade da operação através de zonas depletadas;

¹ A reparação ou estimulação de um poço já em produção com o objetivo de restaurar, prolongar ou aumentar a produção de hidrocarbonetos (OILFIELD GLOSSARY SCHLUMBERGER, 2017).

- iii. Resistência a variação de pressão: permite a compressão da bolha para penetração na estrutura da formação e em seguida sua expansão para bloqueio dos poros;
- iv. Tempo elevado para coalescência das microbolhas: resistindo ao ciclo de circulação do fluido.
- v. Não exigência de instalação de novos equipamentos para a operação com *aphrons*.

Baseando-se nestas características, pode-se utilizar os fluidos base *aphrons* na perfuração de reservatórios horizontais ou direcionais de alto ângulo sujeitos a atravessar zonas depletadas ou altamente permeáveis que podem sofrer perda excessiva de fluido para a formação. Em fluidos convencionais, o combate a perda é feito adicionando-se materiais específicos que podem comprometer as funções de ferramentas utilizadas na perfuração direcional.

Quanto à produção de fluidos de perfuração base *aphrons*, diversos autores relatam o uso de tensoativos iônicos (ZOZULYAA; PLETNEVA, 2015; CARDOSO *et al.*, 2010; NAREH`EI; SHAHRI; ZAMAMI, 2012; ARABLOO; SHAHRI, 2014; ARABLOO; SHAHRI, 2016; BJORNDALEN; JOSSY; ALVAREZ, 2010; BJORNDALEN *et al.*, 2011; BJORDALEN; KURU, 2008; BJORNDALEN *et al.*, 2014; BREDWELL; WORDEN, 1998). Por outro lado o uso de tensoativos não iônicos, principalmente do tipo copolímeros em bloco poli(óxido) de etileno/poli(óxido) de propileno (EO e PO, respectivamente), ainda não foi estudado.

As características desses tensoativos derivam da razão entre os blocos poli(óxido) de etileno (hidrofílico) e poli(óxido) de propileno (hidrofóbico) e da conformação estrutural deles que juntos induzem ordenado arranjo molecular em solução e agregação durante a formação de bolhas (NAGARAJAN, 2016; RIACHY *et al.*, 2017).

Aphrons retêm a mesma carga que o tensoativo que o gerou (MOLAEI; WATERS, 2015; HASHIM *et al.*, 2012), então quando tensoativos iônicos são utilizados na produção de fluidos de perfuração base *aphrons* eles podem induzir interações de natureza elétrica entre componentes do fluido ou entre o fluido e a formação causando dificuldades operacionais ou afetando a estabilidade das bolhas (AMIRI; WOODBURN, 1990; BREDWELL; WORDEN, 1998). O uso de tensoativos não iônicos é favorável a formulação do fluido uma vez que eles não contribuem

com carga e conseqüentemente não influenciam as funções de outros componentes presentes.

Sendo assim, é evidente a importância de pesquisas sobre *aphrons* produzidos a partir de tensoativos não iônicos, capazes de selar a rede porosa da formação, equilibrar a pressão hidrostática do poço e carrear os cascalhos com eficiência até a superfície, permitindo a continuidade das operações sem causar dificuldades adicionais nem afetar a estabilidade das bolhas, reduzindo custos associados a estimulação (BJORNDALLEN; KURU 2008; TABZAR; ARABLOO; GHAZANFARI 2015, MOLAEI; WATERS, 2015; ALIZADEH; KHAMEHCHI, 2015).

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da estrutura de tensoativos não-iônicos à base de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) sobre as propriedades das espumas (*aphrons*) para uso como fluido de perfuração espumado aquoso.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinação das características das espumas (tamanho e quantidade de bolhas) através da técnica de microscopia óptica em condições ambiente de laboratório;
- Correlação das propriedades dos *aphrons* (viscosidade, densidade, estabilidade das bolhas e capacidade de redução de filtrado) com as características das bolhas e estrutura do tensoativo;
- Avaliação dos *aphrons* como redutores de filtrado;
- Utilização do planejamento de experimentos para correlação das variáveis independentes (concentração de tensoativo e massa de goma xantana, utilizados na formulação dos *aphrons*) com as variáveis resposta (densidade, volume de filtrado, tamanho médio e quantidade de bolhas, viscosidade plástica e limite de escoamento, propriedades dos *aphrons*);
- Determinação da viscosidade, densidade, estabilidade das bolhas e redução de filtrado do *aphron* que apresentou melhor resultado na redução de filtrado em condições de laboratório.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. APHRONS

Aphrons são microbolhas com propriedades especiais, e serão descritas neste capítulo. As misturas bifásicas, formada pelas bolhas com núcleos gasosos ou líquidos são chamadas *Colloidal Gas Aphron* (CGA) ou *Colloidal Liquid Aphron* (CLA), respectivamente. Dentro da classe dos CLA's, os núcleos ainda podem ser aquosos ou oleosos. A ênfase deste capítulo, no entanto, é dada aos CGA's.

Um *aphron*, assim como uma bolha de sabão, é uma fase circundada por um filme tensoativo. A diferença, porém, está na composição deste filme: monocamada para uma bolha de ar convencional e multicamadas para os *aphrons* (CAEN; DARLEY; GRAY, 2014).

A estrutura dos *aphrons* que foi inicialmente proposta por Sebba (1987) é descrita como um núcleo, geralmente esférico, podendo ser líquido ou gasoso encapsulado por uma camada aquosa fina que contem moléculas posicionadas de tensoativo formando uma barreira contra a coalescência das microbolhas adjacentes.

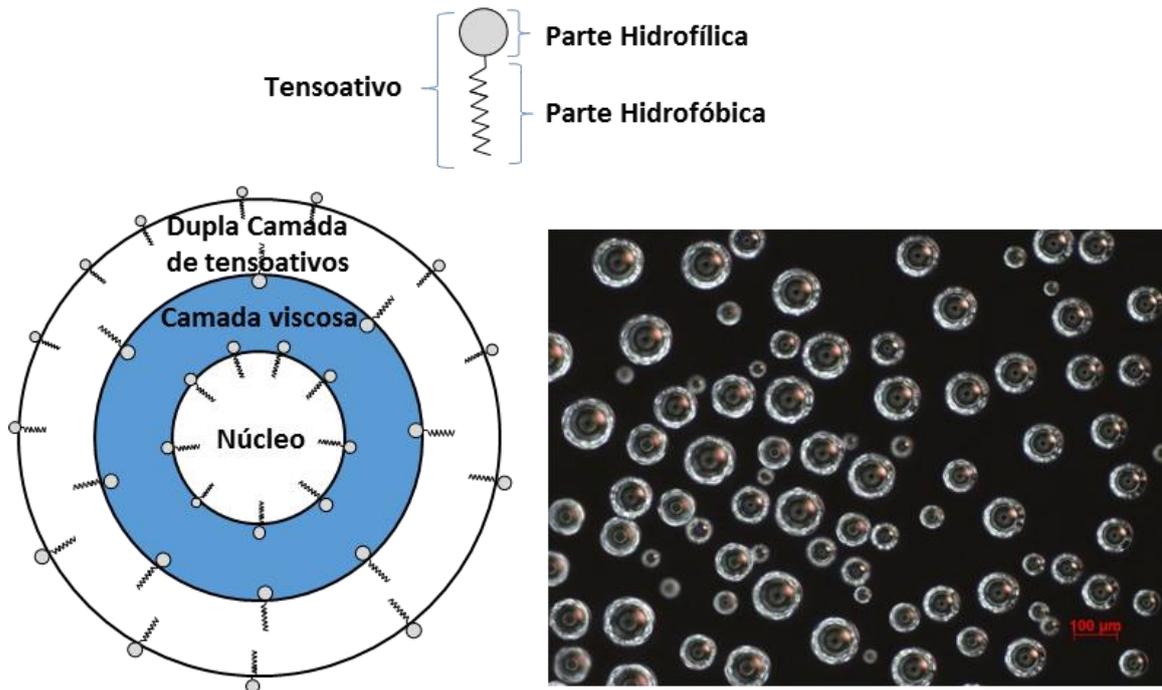
A Figura 1 ilustra uma molécula de tensoativo, um esquema da estrutura da *aphron* e uma micrografia dessas microbolhas. O núcleo dos *aphrons* pode ser gasoso ou líquido podendo-se chamar respectivamente *Colloidal Gas Aphron* – CGA – ou *Colloidal Liquid Aphron* – CLA. Deng e seus colaboradores em 2005 propuseram uma nova classe de *aphrons* denominada *Colloidal Emulsion Aphron* – CEA – que possui o núcleo formado por uma emulsão água-óleo (MOLAEI; WATERS, 2015; DENG; DAI; WANG, 2005, SEBBA, 1972, 1979, 1987).

As microbolhas dos *aphrons* atraem-se formando agregados, que não coalescem, e mantêm-se separadas por uma fina camada da fase contínua externa, aquosa ou oleosa, chamada lamela (SEBBA, 1987).

Agregados de *aphrons* onde o núcleo é gasoso constituem uma espuma e no caso de núcleo líquido são denominadas espumas bilíquidas que são de dois tipos dependendo se o núcleo é oleoso ou aquoso (SEBBA, 1987).

A estrutura *aphrônica* foi amplamente aceita pelos pesquisadores sem nenhuma comprovação da presença de multicamadas de tensoativos na constituição das microbolhas do CGA (MOLAEI; WATERS, 2015).

Figura 1: Esquema da estrutura de um tensoativo, do *aphron* e micrografia de um CGA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Alguns estudos foram conduzidos com a intenção de comprovar a presença das multicamadas. Amiri e Woodburn, 1990, estudaram a taxa de drenagem de líquido em uma dispersão de CGA e calcularam a taxa de ascensão do apheron em uma interface livre. A partir dos resultados eles concluíram que o CGA é composto por um filme finito de 750 nm de espessura, equivalente a 350 moléculas de tensoativo organizados em camadas consecutivas, assumindo que o comprimento da uma molécula de brometo de cetiltrimetil amônio, CTAB, é de 2 qnm (AMIRI; WOODBURN, 1990).

Assumindo que a transferência de massa através da camada de tensoativo é limitada pela taxa de difusão, Bredwell e Worden estimaram a espessura da camada de tensoativo Tween 20 a partir do cálculo do coeficiente de transferência de massa em um fermentador usando CGA no lugar de bolhas. A faixa de tamanho estimada neste estudo foi de 200 a 300nm (BREDWELL; WORDEN, 1998; JAUREGI, 2000).

Jauregi and Mitchell, 2000, estudaram as características dispersivas e estruturais do CGA com base em estudos anteriores e realizando experimentos de microscopia eletrônica de transmissão e difração de Raios-X. Os resultados indicaram que as diferenças estruturais entre as espumas convencionais e CGA podem ser causadas pela estrutura multicamadas orientadas em volta do núcleo

gasoso, conforme Sebba propôs (AMIRI; WOODBURN, 1990; JAUREGI, 2000; MANSUR *et al.*, 2006; MOLAEI; WATERS, 2015).

Embora as diferenças entre as espumas comuns e os *aphrons* sejam comprovadas, principalmente devido ao tempo para coalescência dos *aphrons* ser superior aos das bolhas das espumas comuns, não há nenhuma evidência direta e amplamente aceita de que a estrutura proposta por Sebba seja a responsável por tal estabilidade (JAUREGI; VARLEY, 1999; MOLAEI; WATERS, 2015).

Além da estabilidade, os *aphrons* possuem outras propriedades que os tornam únicos (JAUREGI; VARLEY, 1999):

i. Elevada superfície de contato por volume, essa propriedade é importante para adsorção de moléculas e ocorre devido ao pequeno tamanho das bolhas e alto volume de gás em seu núcleo. Foi calculado que em 1L de CGA contém 60% de ar; se as bolhas tiverem 24 μ m de diâmetro elas geram uma área de contato de 150m² e um total de bolhas da ordem de 10¹¹ (HASHIM *et al.*, 2012):

ii. Fluxo similar ao da água, com isso CGA podem ser bombeados facilmente, sem colapso das microbolhas, de um ponto a outro;

iii. Flutuabilidade, a separação do *aphron* do seio da fase contínua acontece facilmente e isso é importante para processos de separação, tipicamente o processo inicia em menos de um minuto;

iv. Faixa ampla de diâmetro (a predominância é de 10-100 μ m), isso permite que o *aphron* atue como obturante em sistemas porosos com diferentes tamanhos e essa propriedade é a que permite ao *aphron* ser utilizado como fluido perfuração.

A técnica de determinação de tamanho dos *aphrons* mais recorrente é microscopia óptica com a posterior análise de imagens, reportada por diversos autores (Ahmadi *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2015; MOLAEI; WATERS, 2015). Outras técnicas foram propostas como por exemplo, o anemômetro de fase Doppler (PDA) (HOSOKAWA *et al.*, 2009).

A estabilidade é a propriedade mais importante dos CGA. Muitos estudos reportam sua medida em termos de meia vida, isto é, o tempo necessário para que metade do volume da espuma seja convertida em líquido (GENG *et al.*, 2013; JARUDILOKKUL *et al.*, 2004; MOLAEI; WATERS, 2015).

A quantidade de ar incorporado ao fluido quando ele se torna *aphron* também é uma das principais propriedades dos CGA's. O volume de ar incorporado é medido

comparando-se o volume inicial da solução, antes de ser submetida a técnica de aphonização, e o volume final após este processo (MOLAEI; WATERS, 2015).

Diversos autores utilizaram como base para a geração de *aphrons* a maneira clássica proposta por Sebba: a agitação de uma solução de tensoativo (5000 a 12000 rpm) por um disco impelidor em um recipiente que possui obstáculos internos (*baffles*) para gerar uma região de alta taxa de cisalhamento (MOLAEI; WATERS, 2015).

Bjorndalen e Kuru (2008, 2011) modificaram *baffles* de quatro sistemas de uma maneira que ficassem anexados à hélice do gerador para auxiliar na entrada de ar. Amiri e seus colaboradores (2015) propuseram também algumas modificações geométricas no aparato gerador de *aphrons* proposto por Sebba (1972, 1979, 1989), assim como Huang e outros pesquisadores (2002) e Mansur (2006).

Bredwell (1995, 1998) propuseram a geração das microbolhas em um aparato onde o disco impelidor foi modificado geometricamente, assim como os *baffles* estacionários, para gerar uma zona de alto cisalhamento.

Baseados no princípio da agitação da solução com tensoativos, Arabloo e Shahri, 2014, utilizaram método similar ao de Sebba (1987), ao agitar a solução de tensoativos e viscosificantes em um agitador Hamilton Beach, porém o recipiente não continha os *baffles*. O mesmo método foi seguido em outros trabalhos deste grupo (TABZAR, 2015; ARABLOO *et al.*, 2012A).

Diversos outros métodos de geração de *aphrons* foram descritos por Hashim e seus colaboradores (2012) e alguns são apresentados na Tabela 1 (HASHIM *et al.*, 2012).

Tabela 1: Algumas técnicas de geração de CGA.

Método	Breve descrição	Referência
Sonicação	Ondas sonoras de alta frequência produzem CGA em uma solução de tensoativo	XU <i>et al.</i> ; 2008
Agitação mecânica	CGA's são formados a partir da turbulência causada por um rotor de alta velocidade em uma solução de tensoativo	XU <i>et al.</i> , 2008
Placa rotacional de poros	Ar comprimido ejetado para água através de pequenos buracos em uma placa porosa rotativa	FUJIKAWA <i>et al.</i> , 2013
Eletroflotação	Bolhas muito pequenas de hidrogênio e oxigênio são formadas no anodo e no catodo, respectivamente, de um sistema convencional de eletrodos	KETKAR; MALLIKARJUNAN; VENKATACHALAM, 1991 BURNS; YIACOUMI; TSOURIS, 1997.
Gerador de cerâmica Lotus	Um tubo de cerâmica é imerso em água e Nitrogênio gasoso é introduzido nele através de a uma pressão mínima de 20kPa	NAKAMURA <i>et al.</i> , 2005 OKADA <i>et al.</i> , 2009 OKADA <i>et al.</i> , 2010 KETKAR; MALLIKARJUNAN; VENKATACHALAM, 1991
Pulverização eletrostática de ar	O gás flui através de um capilar carregado que atua como eletrodo para um campo elétrico induzido por alta tensão que rompe as bolhas de gás que fluem para a solução	BURNS; YIACOUMI; TSOURIS, 1997. PTASINSKI <i>et al.</i> , 1995. SHIN; YIACOUMI; TSOURIS, 1997 TSOURIS <i>et al.</i> , 1995

Método	Breve descrição	Referência
Flotação de ar dissolvido	O ar é pressurizado em solução a aproximadamente 483 kPa (70 psi). A solução aerada é então libertada através de válvulas agulha à pressão atmosférica, formando bolhas que se elevam até à superfície do líquido.	BURNS; YIACOUMI; TSOURIS, 1997 MALLEY; EDZWALD, 1991

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além da influência da técnica de geração, os *aphrons* também têm suas características afetadas por fatores como a presença de determinados agentes (como sais, enzimas, polímeros e solventes), o pH da fase contínua e a temperatura. Esses fatores influenciam diretamente os viscosificantes e tensoativos em solução o que acarreta variações do seu comportamento quando a estrutura *aphrônica* está sendo formada. Por exemplo, Xu e seus colaboradores (2009) estudaram a presença de cloreto de sódio no meio em que os *aphrons* seriam preparados com dodecilsulfato de sódio (SDS). A presença do sal reduziu o potencial zeta, o que implicou na redução da carga superficial da micela formada pelo SDS porque a carga positiva do sódio se liga a cabeça aniônica do tensoativo e diminui a repulsão entre as moléculas formadoras da micela favorecendo seu empacotamento. Com isso, os resultados sugerem que a presença do sal pode melhorar a geração e a estabilidade das bolhas reforçando as estruturas da monocamada do filme interfacial (XU *et al.*, 2009).

A maneira como o *aphron* é gerado influencia diretamente suas principais características (tamanho e quantidade de microbolhas) e suas propriedades (viscosidade, densidade, estabilidade e capacidade de redução de filtrado) e conseqüentemente sua aplicação.

O campo de atuação dos CGA's pode ser dividido em categorias: recuperação de proteína e separação biológica; separação de partículas em processamento de minerais; purificação de água; tratamento de efluentes; remediação de solos; síntese de materiais; fluidos de perfuração e processos de recuperação de óleo. Já as principais aplicações dos CLA's são a extração de

solvente, imobilização de enzimas, remediação de solo e água e transferência de massa (MOLAEI; WATERS, 2015; SHI *et al.*, 2015).

As propriedades físico-químicas tanto dos tensoativos quanto dos viscosificantes controlam a espessura e a viscosidade da camada viscosa. O balanço entre as concentrações dos dois agentes é crucial para a manutenção da estrutura e atividade dos *aphrons* (GROWCOCK *et al.*, 2007)

3.1.1. Tensoativos

O tensoativo é usado para produzir a tensão superficial necessária para conter os *aphrons*, a medida que ele é formado, e construir suas multicamadas (BROOKEY, 1998). Tensoativos são moléculas anfifílicas compostas de uma cabeça hidrofílica ou polar e uma cauda hidrofóbica ou apolar. A cabeça do tensoativo pode ser carregada, dipolar ou não carregada. Dodecilsulfato de sódio (SDS), brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) e monolaurato de poli-oxietilenosorbitino (Tween 20) são exemplos de tensoativos aniônicos, catiônicos e não iônicos, respectivamente (SANTOS-EBINUMA *et al.*, 2016).

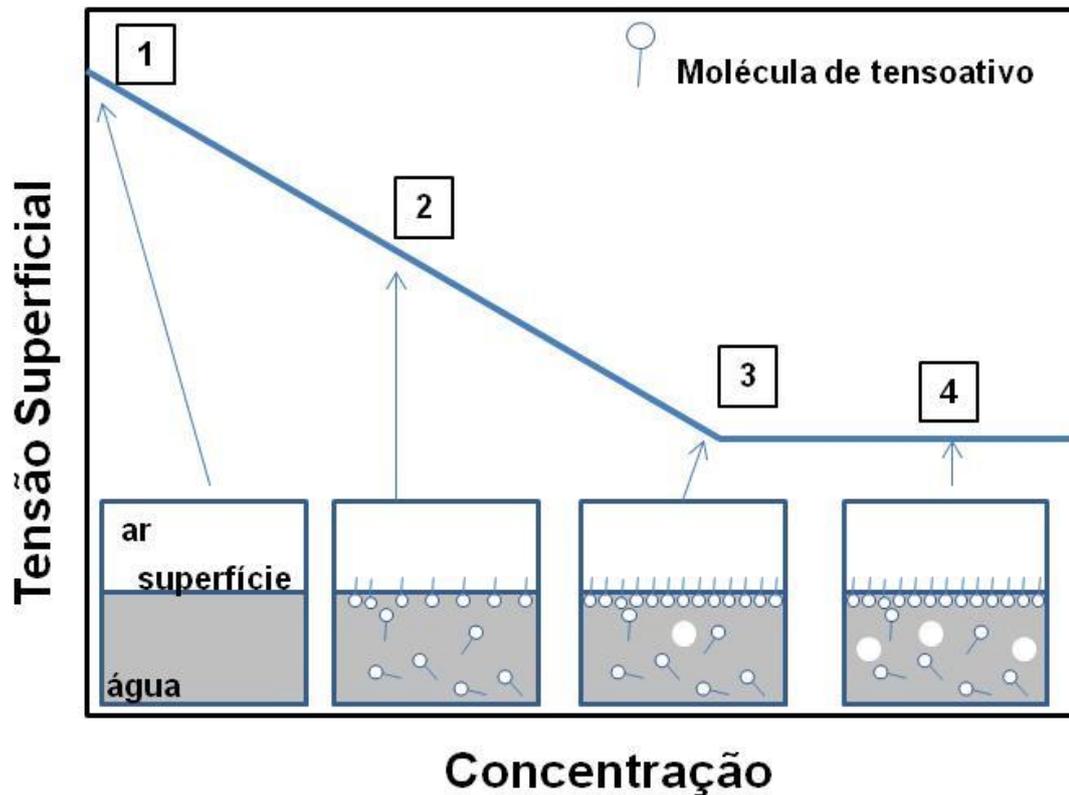
A estabilidade das dispersões CGA dependem do tipo de tensoativo que as gerou. No caso dos tensoativos iônicos, a estabilidade é devida principalmente às forças eletrostáticas e às forças de superfície. O efeito de repulsão entre as cargas da superfície das bolhas retarda a coalescência entre elas. Quando os *aphrons* são produzidos por tensoativos não iônicos, as forças estéricas contribuirão para a retardar a coalescência entre as bolhas (MOLAEI; WATERS, 2015).

Dentre os tipos de tensoativos disponíveis para a produção de *aphrons*, os iônicos são os mais utilizados (MOLAEI; WATERS, 2015). Os *aphrons* retêm a mesma carga do tensoativo que os produziu porque, ao formar a bolha, o tensoativo formador da camada mais externa estará em contato com a solução pela sua cabeça carregada (HASHIM, 2012).

Quando em solução, a incompatibilidade termodinâmica entre os diferentes blocos (hidrofílicos e hidrofóbicos) do tensoativo causa um rearranjo das suas moléculas para minimizar a energia livre / tensão interfacial; elas migram para a interface ou formam agregados micelares no seio do fluido, quando o tensoativo está em concentrações acima da concentração micelar crítica (CMC). A Figura 2 apresenta o comportamento de uma curva de tensão superficial versus a concentração do tensoativo. Observa-se que há um comportamento inicial de redução de tensão, até uma determinada concentração e a partir dela não há mais

redução significativa na redução da tensão no meio. Essa concentração onde é observada a mudança de comportamento da curva é a concentração micelar crítica (CORIN; O'CONNOR, 2014; LOMBARDO *et al.*, 2015; MOROI, 1992).

Figura 2: Gráfico Tensão Superficial versus concentração do tensoativo: 1 - Água pura; 2 - Tensoativo ocupando preferencialmente a superfície da água; 3 - CMC, interface líquido ar totalmente ocupada por tensoativos com início da formação de micelas e 4 - solução estabilizada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Spinelli e outros pesquisadores (2006), os tensoativos devem estar em concentrações acima da CMC para que os *aphrons* sejam formados e Xu (2009) confirmaram que a CMC tem um papel crítico na formação e estabilização das bolhas.

Alguns autores relacionaram as concentrações dos tensoativos baseadas nas suas CMC's a algumas propriedades dos *aphrons* como estabilidade e tamanho de bolhas. Segundo Chapalkar (1993) a máxima estabilidade dos CGA é observada em concentrações acima da concentração micelar crítica (CHAPALKAR; 1993). Yan e seus colaboradores (2005) concluíram que para o tensoativo catiônico e o não iônico utilizados (HTAB e Tween 80, respectivamente) não foram observados CGA's estáveis em concentrações muito abaixo da CMC. O mesmo grupo concluiu que para o SDS, concentrações acima e abaixo da CMC não formam CGA's estáveis.

A explicação foi que abaixo da CMC não há tensoativo suficiente para estabilizar a grande área interfacial e acima dela as moléculas de tensoativo estão em suspensão no fluido em torno da microbolhas (YAN *et al.*, 2005).

Os resultados de Arabloo (2014) corroboram os resultados do grupo de Yan (2015) para a influência da CMC do SDS nas características das bolhas. No entanto, Arabloo *et al.* concluíram que acima da CMC a adição de tensoativos não influencia significativamente no tamanho das bolhas porém abaixo dela, o aumento da concentração do tensoativo aumenta o tamanho das bolhas.

Além da CMC, para a fabricação dos CLA, um importante parâmetro do tensoativo é o HLB, o equilíbrio hidrófilo - lipófilo de um tensoativo. HLB (balanço hidrófilo-lipófilo) é a medida das características físico-químicas do tensoativo. É uma escala arbitrária que varia de 0 a 20, sendo 10 a fronteira entre sistemas hidrofílicos e lipofílicos (MANAARGADOO-CATIN *et al.*, 2016). Tensoativos de HLB menor que 10 são menos hidrófilos, portanto são mais indicados para emulsões do tipo água em óleo, enquanto que aqueles que apresentam valor acima de 10 são mais hidrófilos, os quais favorecem a formação de emulsões do tipo óleo em água (KAURU, 1998; HASSAS *et al.*, 2014; MERCADO; FUENTES, 2016).

A Tabela 2 apresenta exemplos de tensoativos, viscosificantes e fluidos base utilizados na fabricação de *aphrons*:

Tabela 2: Exemplos de tensoativos, viscosificantes e fluidos base empregados na fabricação de *aphrons*. (SDS - Dodecil sulfato de sódio; CTAB - brometo de cetil trimetil amônio; Copolímero em bloco de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno); DDBS – Dodecilbenzeno sulfonato de sódio.)

Tensoativo (Tipo)	Viscosificante	Fluido base	Referência
Éster sorbitano de ácido graxo - Não iônico	Copolímero de estireno e etileno linear	Óleo mineral	KURU, 2014
SDS - Aniônico	Alguns biopolímeros, polissacarídeos: alginato de potássio, guar e goma xantana	Água com estearato de sódio	ZOZULYA, 2015
SDS - <i>Blue Streak</i> - Aniônicos CTAB - catiônico Copolímero EO/PO - não-iônico	goma xantana e poliacrilamida parcialmente hidrolisada	Água	CARDOSO, 2008
SDS - Aniônico	goma xantana	Água	ARABLOO, 2011 ARABLOO, 2014
Bio-tensoativo extraído do Alcaçuz (<i>Olea Europaea</i>) – solúvel em água e álcool	Amido	Água	ARABLOO, 2015
DDBS – Aniônico	goma xantana	Água	BJORNDALLEN, 2011

Tensoativo (Tipo)	Viscosificante	Fluido base	Referência
Bio-tensoativo extraído da Oliveira (<i>Olea Europaea</i>) - solúvel em água e álcool	goma xantana	Água	TABZAR, 2016

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.2. Viscosificantes

A elasticidade e a permeabilidade da camada viscosa dos *aphrons* são as grandezas mais importantes para a sua estabilidade, ou seja, o tempo de vida das bolhas até elas desaparecerem. A elasticidade é definida aqui como a resistência a pressurização/despressurização e a permeabilidade representa a facilidade com que a água da camada viscosa e o ar do núcleo escapam da bolha. A elasticidade e a permeabilidade são controladas pela espessura e viscosidade da camada viscosa. *Aphrons* não deverão ser estáveis se a espessura da camada viscosa estiver fora do intervalo de 4 a 10 μm (IVAN, 2001). Uma camada espessa e viscosa vai conter a tendência da água de difundir para a fase contínua (Efeito Marangoni) e também vai evitar que a casca se torne excessivamente fina, por exemplo, durante a expansão dos *aphrons* em uma zona de baixa pressão. Então, para que os *aphrons* sejam estáveis, viscosificantes são adicionados a sua formulação (GROWCOOK, 2004; SCHRAMM, 2005).

Um exemplo da importância do viscosificante sobre a estabilidade dos *aphrons* pode ser observado no trabalho de Ivan e colaboradores (2001) que produziram *aphrons* a partir de três diferentes concentrações de goma xantana. Foi observado que o tempo de meia vida do *aphron* foi maior com o aumento da concentração de goma, assim como a taxa de conversão de bolhas em líquido tornou-se menor. Além de contribuir para a sustentação estrutural do *aphron* aumentando a espessura da camada viscosa e reduzindo o efeito Marangoni, a viscosidade do meio retarda o fluxo hidrodinâmico de saída das bolhas governadas pelas forças de flutuabilidade (IVAN *et al.*, 2001).

Devido à importância do viscosificante para os *aphrons*, diferentes tipos já foram estudados, a Tabela 2, já apresentada, exemplifica alguns viscosificantes empregados na fabricação de *aphrons*.

Dentre todos os viscosificantes utilizados na fabricação dos *aphrons*, a goma xantana é o mais empregado (MOLAEI; WATERS, 2014). A goma xantana é um polissacarídeo de origem microbiana produzido pelas bactérias *Xanthomonas campestris*. É um polímero de alta massa molar e solubilidade em água capaz de produzir géis e soluções altamente viscosas em baixas concentrações. Quando em solução aquosa, a goma xantana é um polímero aniônico tolerante à salinidade e a uma grande faixa de íons de dureza (LOPES *et al.*, 2015).

A goma xantana é um dos principais viscosificantes utilizados em fluidos de perfuração aquosos (GONZÁLEZ-PÉREZ *et al.*, 2006) por manter-se estável em condições de fundo de poço (temperatura e pressão). Por outro lado, ambientes de pH extremos e alta dureza alteram as propriedades da goma, que também é susceptível à degradação bacteriana.

Em fluidos aquosos, a goma xantana fornece uma reologia não Newtoniana, característica altamente desejável no perfil de velocidade laminar produzido no fluxo anular. Este perfil proporciona a suspensão dos cascalhos no fluido de perfuração durante a perfuração de poços, transportando-os até a superfície para a limpeza do poço (SCHLUMBERGER, 2017).

3.2. FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

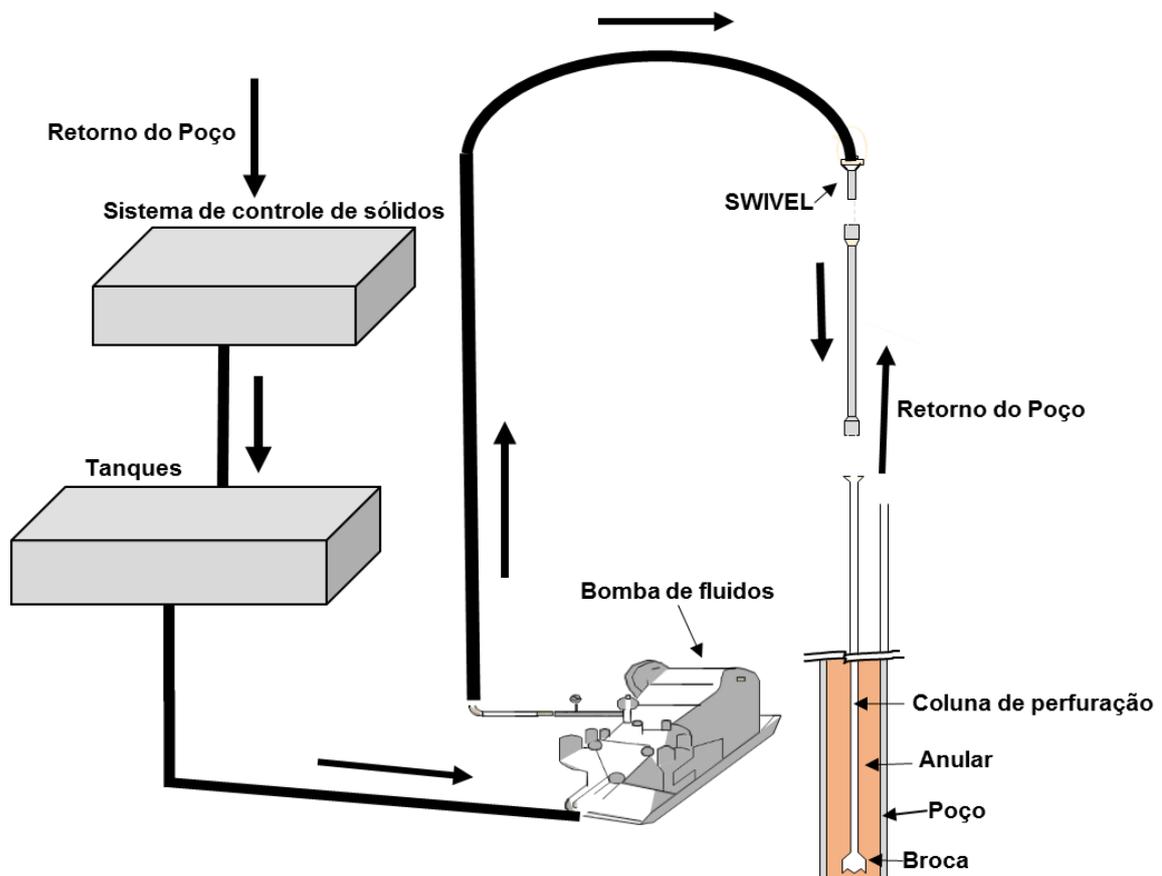
De uma maneira geral, a perfuração de um poço é feita pela aplicação de peso e rotação sobre uma coluna de perfuração que possui uma broca posicionada na sua extremidade, a qual atravessa diversos tipos de formação até chegar na zona de interesse. Para que a perfuração avance, os cascalhos precisam ser removidos e o agente responsável por trazê-los a superfície é o fluido de perfuração.

Além de carrear os cascalhos até a superfície, os fluidos de perfuração possuem outras principais funções: limpar, lubrificar e resfriar a coluna de perfuração e a broca, controlar as pressões de subsuperfície, transmitir potência hidráulica à broca e aos motores de fundo. Uma das funções que pode ser destacada é a de prover molhabilidade suficiente para facilitar o corte da formação pela broca e, ao mesmo tempo, não desestabilizar fisicamente as paredes do poço (PHILIPS, 2012).

Os fluidos são armazenados em tanques nas unidades de perfuração e são bombeados por linhas até a cabeça de injeção ou *SWIVEL*, seguindo pelo interior da

coluna e atravessando a broca por furos conhecidos como *Jets*. O fluido retorna pelo espaço anular entre a coluna e a parede do poço trazendo os cascalhos produzidos no processo. Chegando à superfície, o fluido passa por um sistema de controle de sólidos e retorna aos tanques reiniciando o ciclo do processo. A Figura 3.3 mostra um esquema geral de um sistema de circulação de fluidos líquidos presente em sondas de perfuração (BOURGOYNE Jr *et al.*, 1991; THOMAS *et al.*, 2001).

Figura 3: Sistema de circulação de fluidos em uma sonda de perfuração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A classificação dos fluidos de perfuração leva em consideração a fase contínua do sistema, onde os produtos adicionados estão solubilizados ou em dispersão. Dentro deste contexto, três tipos de fluidos são descritos: Fluidos Base Água, Fluidos Base Não Aquosa e os Fluidos Base Ar (THOMAS *et al.*, 2001)

Fluidos base água são dispersões coloidais onde a fase dispersa é composta de aditivos que podem ou não interagir com a água. A Tabela 3 apresenta aditivos tipicamente utilizados em fluidos base água e suas funções (THOMAS, 2001; CAENN *et al.*, 2014).

Tabela 3: Aditivos utilizados em fluidos de perfuração base água e suas funções.

Aditivo	Função
Polímeros Catiônicos	Inibidor de argila
Cloretos de Sódio, Potássio ou Cálcio	Inibidores de argila
Óxido de Magnésio	Controlador de pH
Amido, amido modificado ou hidroxipropilamido	Redutor de filtrado
Bissulfito de sódio	Sequestrante de oxigênio
Bicarbonato de sódio	Precipitador de cálcio
Carbonato de Cálcio	Adensante/Obturante
goma xantana	Viscosificante
Glutaraldeído	Bactericida
Bentonita – argilominerais do grupo da esmectita	Viscosificante
Carboximetilcelulose	Redutor de filtrado
Sulfato de Bário	Adensante
Tensoativos	Emulsificantes; Inibidor de inchamento de argila; Lubrificantes; Dispersante de argila; Gerador de espumas; Anti espumantes.

Fonte: AMORIM *et al.*, 2005; QUINTERO, 2002.

Fluidos base não aquosa são emulsões água em óleo onde os aditivos, oleofílicos, estão dispersos na uma fase não aquosa. Originalmente os FBNA eram 'Fluidos Base Óleo' formulados com óleo cru ou diesel e mais tarde foram introduzidos óleos minerais como fluido base. Atualmente, devido às regulamentações ambientais impostas por cada país, podem ser usados olefinas isomerizadas, poli-alfa olefinas, parafinas ou ésteres como fluido base e então a denominação 'Fluidos base não aquosa' tornou-se mais adequada. Aditivos tipicamente utilizados na composição dos FBNA são apresentados na Tabela 4 (THOMAS, 2001, p.4-10, 256; CAENN, DARLEY, GRAY, 2014; QUINTERO, 2002).

Tabela 4: Aditivos usados em fluidos base não aquosa.

Aditivo	Função
Argilas organofílicas tratadas com aminas ou com polímeros	Viscosificantes e agentes de suspensão
Ácidos graxos de cálcio ou poliaminados	Emulsificante
Óxido de cálcio	Ativador de emulsão
Óleos sulfonados	Dispersantes
Ácidos graxos polimerizados	Modificadores reológicos
Polímeros, lignitos amínicos, ou derivados de ácidos graxos	Controlador de filtrado
Sulfato de bário	Adensante

Fonte: BAROID *INDUSTRIAL DRILLING PRODUCTS*, 2016.

Fluidos a base de ar ou pneumáticos possuem alta razão ar/água, mas o tipo de dispersão pode ser gás em líquido (fluido aerado ou espuma) ou líquido em gás (névoa). Para gerar espumas, são adicionados agentes espumantes à água e para gerar espumas mais estáveis são adicionados viscosificantes e agentes estabilizantes das bolhas (THOMAS, 2001; CAENN, DARLEY, GRAY, 2014).

Durante a perfuração é imprescindível o acompanhamento das propriedades físico-químicas do fluido a fim de prevenir problemas que podem comprometer a operação em diversos níveis. A Tabela 5 associa a propriedade a ser controlada a um possível problema causado pela não correção da propriedade; a terceira coluna da tabela apresenta comentários do evento indesejado.

Tabela 5: Propriedades dos fluidos e possíveis problemas em seu desequilíbrio.

Propriedade do Fluido de Perfuração	Exemplos de Problemas operacionais	Comentários
Densidade do fluido	Desequilíbrio hidrostático do poço	-Se a densidade estiver acima do recomendado pode fraturar a formação por causar uma pressão maior do que a suportada -Se a densidade estiver abaixo da recomendada e a formação possuir permeabilidade suficiente, poderá haver fluxo do fluido da formação para o interior do poço
Comportamento reológico	Limpeza ineficiente do poço	-Os cascalhos acumulados no poço podem acarretar prisão de coluna -Diminuem a taxa de penetração da broca e seu tempo de vida útil
pH	Degradação de polímeros	-A degradação de polímeros como a goma xantana, por exemplo, faz com que ela perca sua propriedade viscosificante e comprometa a limpeza do poço e a dispersão dos sólidos no fluido. Além disso, proliferam-se microrganismos que se alimentam da goma degradada que produzem gás sulfídrico
Estabilidade elétrica	Desestabilização e separação em duas fases da emulsão	-Pode acarretar problemas com a limpeza do poço aumentando a pressão de bombeio, causando danos às bombas -Necessidade de troca de fluido de todo o sistema em circulação, acarretando perda de tempo e dinheiro
Razão óleo/água e teor de sólidos		
Filtrado	Inchamento de argilas	-A penetração incontrolada de fluido na formação (filtrado) pode hidratar as argilas e causar prisão de coluna
Teor de areia	Erosão	-Desgaste dos equipamentos, colunas e revestimentos causado pela circulação do fluido contendo areia

Fonte: Magalhães *et al.*, 2016; Philips, 2012; PETROBRAS, 1991; Darley e Gray, 1988; Caenn *et al.*; 2014; Hossain *et al.*, 2016.

Para a escolha do tipo de fluido deve-se considerar diversos fatores como o design do poço, pressão da formação e mecânica das rochas, química da formação, o grau de dano que o fluido confere à formação, temperatura, fatores ambientais e regulamentos, logística e custo (HOSSAIN *et al.*, 2016). Fluidos base água (FBA) podem ser usados em diversos cenários. Nas fases iniciais da perfuração quando basicamente o fluido é composto de água doce e viscosificante ele é classificado como não inibidor. Nesta fase a formação é praticamente inerte ao contato com o

fluido. Conforme a perfuração avança, são utilizados aditivos para controle da interação química do fluido com a formação, que pode causar deformações, expansões, dispersões ou a solubilização. Nesta condição o FBA é classificado como fluido inibidor. Em situações onde é necessário aumentar a taxa de penetração da broca são utilizados FBA com baixo teor de sólidos. FBA emulsionados com óleo possuem menor densidade e por isso são utilizados para evitar perdas de circulação em zonas de baixa pressão de poros ou baixa pressão de fratura (THOMAS, 2001; BAROID FLUIDS HANDBOOK, 1997).

Fluidos base não aquosa (FBNA) são utilizados principalmente pela sua estabilidade quando submetidos à alta pressão ou temperatura e por ter baixíssima reatividade com a formação. Além disso, são aplicados em perfuração de poços com alto grau de desvio (direcionais) devido a sua lubrificidade e capacidade de inibição de inchamento de argila (DARLEY; GRAY, 1988; THOMAS, 2001; CAENN *et al.*, 2014).

Fluidos a base de ar ou Pneumáticos englobam sistemas de ar ou de gás. Devido a sua baixa densidade, esses fluidos são indicados para zonas com perdas severas de circulação e formações produtoras com pressão baixa ou com uma grande susceptibilidade a danos. Além disso, esse tipo de fluido pode ser utilizado em formações muito duras, formadas por basalto ou diabásio, e em regiões com escassez de água ou com camadas espessas de gelo. São utilizadas em perfuração a base de ar puro utiliza nitrogênio ou ar comprimido para perfurar formações duras com o objetivo de aumentar a taxa de penetração. São aplicadas em poços que não produzam elevada quantidade de água e nem contenham hidrocarbonetos. Em poços que produzam uma quantidade maior de água, utiliza-se névoa (água dispersa no ar) como fluido. É possível injetar ar, nitrogênio ou gás no fluido líquido com a intenção de reduzir sua densidade. Essa operação é indicada para zonas de perda severa de circulação (DARLEY; GRAY, 1988; THOMAS, 2001).

Fluidos espumados são utilizados quando a formação tem baixa pressão e por apresentar alta viscosidade são eficientes no carreamento dos cascalhos. A espuma é constituída de bolhas de ar dispersas em uma fase contínua aquosa viscosa e o núcleo de ar é cercado por um tensoativo (THOMAS, 2001, CAENN *et al.*, 2014; QUINTERO, 2002).

Aphrons são espumas especiais utilizadas como fluidos de perfuração e sua composição, preparação, avaliação e possíveis aplicações são apresentadas na seção 3.5.

3.3. APHRONS COMO FLUIDO DE PERFURAÇÃO

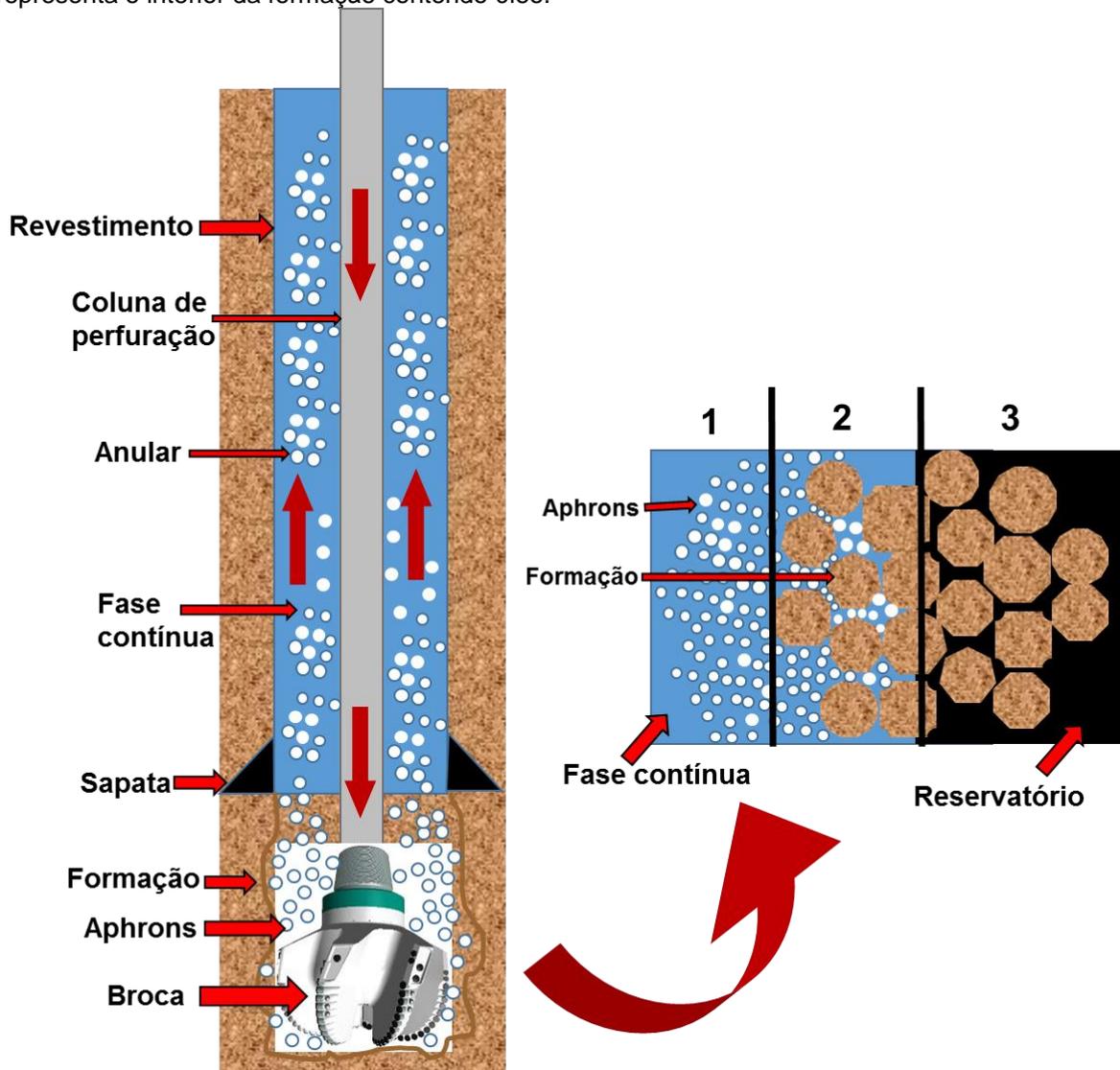
Os *aphrons* diferem dos fluidos base ar de duas maneiras. Primeiro, resistem à coalescência em bolhas maiores, eles são atraídos para as regiões de baixa pressão na formação mas permanecem discretos uns dos outros formando uma forte rede de microbolhas individuais. E segundo, *aphrons* são resistentes e estáveis, devido à sua estrutura de multicamadas (CATALIN *et al.*, 2002).

Como já foi dito, a estrutura das bolhas dos fluidos *aphrons* é estabilizada por surfactantes. Suas microbolhas quando comparadas a bolhas convencionais apresentam maior estabilidade nas condições de fundo de poço. São utilizados na perfuração de zonas depletadas, permeáveis ou fraturadas, pois suas microbolhas selam os possíveis caminhos de invasão da formação pelo fluido de perfuração. O mecanismo de selagem destas zonas é permitido principalmente devido à estrutura dos *aphrons* que lhes confere resistência ao colapso em ciclos de compressão e descompressão (GAURINA-MEDIMUREC, 2009).

O processo de selagem da formação ocorre quando o fluido sai da broca, em um ambiente de pressão maior que a da formação, de forma que as bolhas estão sob compressão. Conseqüentemente, o CGA migra para a zona de baixa pressão penetrando nos poros da rocha, aumentando o seu volume (devido à descompressão) e criando um ambiente de microbolhas que selam a formação. Com isso, o fluxo de fluido de perfuração para dentro da formação é reduzido. A Figura 3.4 ilustra a perfuração com fluidos base *aphron* e em detalhe o selamento da formação pelas microbolhas (NAREH *et al.*, 2012; CARDOSO, 2008; REA *et al.*, 2003; BROOKEY, 1998).

Segundo Brookey, 1998, os *aphrons* são produzidos sem a necessidade de novos equipamentos. As microbolhas são geradas sob condições de queda de pressão e cavitação hidrodinâmica produzida à medida que o fluido de perfuração sai pelos *jets* da broca. Esta turbulência e queda de pressão cria "microvazios" que ficam disponíveis para serem encapsulados pelo surfactante e aproveitados como microesferas energizadas capazes de conter a pressão sob a qual são criadas (BROOKEY, 1998).

Figura 4: Esquema da perfuração utilizando fluido base aphon e um detalhe do contato do *aphrons* com a formação. No detalhe, região 1 representa o anular entre a broca e a formação com a presença dos *aphrons*; a região 2 representa o selamento da formação pelas microbolhas e a região 3 representa o interior da formação contendo óleo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além de não coalescerem e devido à baixa atração que possuem por minerais, os *aphrons* mantêm sua estrutura intacta quando selam os poros ou fraturas, não estourando quando em contato com a parede da formação. E por outro lado, quando a produção é iniciada e o fluxo predominante está no sentido do poço, o comportamento esperado do *aphron* é a sua rápida remoção, justamente pela baixa aderência aos minerais (GREGOIRE, 2005).

Gregoire (2005) reportou que bolhas de 100 μ m reduzirão seu diâmetro para 38 μ m a uma pressão de 250psi e para 19 μ m a uma pressão de 2500psi. De acordo com a equação da pressão hidrostática (Equação 1) (CAENN *et al.*, 2014), supondo um fluido de densidade 4ppg (aproximadamente a metade da densidade da água

pura cujo valor é 8,345ppg) a profundidade seria de aproximadamente 360 e 3600m, respectivamente para as pressões reportadas. Estes valores de profundidade e diâmetro são condizentes com profundidades reais e o tamanho das bolhas compatíveis com tamanho de poros da formação alcançados em trabalhos como o de Ramirez (2002) que reportou o uso de *aphrons*, com sucesso, de 463m a 2103m, aproximadamente, e onde o tamanho de poros da formação estava compreendido entre 0,8 e 34µm.

$$Ph = 0,1706 \cdot \rho \cdot h \quad \text{Equação 1}$$

Onde Ph é a pressão hidrostática em Psi, ρ é a densidade em ppg e h é a altura da coluna de fluido.

Segundo a lei de Henry e a regra de Lewis-Randall, com o aumento da pressão sobre um sistema a solubilidade do gás aumenta na solução. Em bolhas comuns, esse efeito reflete na solubilização do gás do ambiente externo para dentro da solução. Nos *aphrons*, esse efeito contribui para a manutenção da estrutura apherônica. Existem dois motivos para isso: a pressão externa sobre microbolhas e a viscosidade da camada viscosa externa ao núcleo. Quando a pressão sobre o sistema aumenta e comprime as microbolhas, o ar é impedido de difundir para fora da camada devido a pressão externa do sistema, que impede a saída de ar da microbolha. Além disso, a difusividade através da camada viscosa, que circula o núcleo, é muito menor que em sistemas com bolhas comuns (GREGOIRE, 2005; GROWCOOK, 2005; REA *et al.*, 2002).

O efeito de bloqueio que o *aphron* causa na formação foi estudado por diversos autores. Growcock, Simon e Rea, 2004, resumiram algumas técnicas utilizadas para determinar como os fluidos de perfuração base *aphrons* selam a rocha fraturada e permeável do poço com o mínimo risco de dano à formação. São elas: (1) Espectrometria acústica de bolhas, uma técnica que permite analisar bolhas em fluidos opacos; (2) Acompanhamento do fluxo pressurizado que permite a visualização dos *aphrons* enquanto a pressão é variada; (3) Microscopia eletrônica de varredura ambiental, para visualizar o fluxo de *aphrons* em um meio poroso; (4) transmissibilidade de pressão que permite a medida da queda de pressão e a velocidade de transmissão de pressão através de um micro-ambiente de *aphron*; (5) avaliação da tensão interfacial e do ângulo de contato para quantificar a natureza hidrofóbica da camada do *aphron* que é revelada quando os *aphrons* agregam em uma fratura ou meio poroso; (6) Difusividade do ar que permite a determinação da

taxa de perda de ar dos *aphrons* sob elevadas pressões; (7) *Triaxial Loading Core Leak-Off*, para testar a capacidade de selamento dos fluidos de perfuração base *aphrons* sob elevadas temperaturas e pressões através de vários tipos e comprimentos de núcleo rochoso e o potencial de dano rochoso destes fluidos (GROWCOCK *et al.*, 2004).

Algumas vantagens do uso dos *aphrons* para operações de perfuração são sua alta capacidade de carrear os cascalhos, pouca alteração nas suas propriedades reológicas (mesmo em altas pressões) mantendo a limpeza adequada do poço, perda reduzida da circulação, redução no tempo de perfuração, redução da quantidade de fluido que invade a formação, aumento da produtividade do poço (recuperação do petróleo) e facilitação da operação de cimentação. Além dessas vantagens, o oxigênio do fluido não contribui para a corrosão de tubos e ferramentas uma vez que ele não está disponível em solução para provocar tal efeito e sim aprisionado na estrutura das bolhas. O oxigênio do sistema *aphrônico* é consumido em reações químicas com vários componentes do fluido e resulta em *aphrons* preenchidos com nitrogênio. Por último, *aphrons* são facilmente removidos quando o poço é colocado em produção, diminuindo a necessidade de tratamentos para a retirada de reboco, normalmente presente em operações de perfuração com fluidos convencionais (BROOKEY, 1998; IVAN, 2002; REA, 2003, 2004; RAMIREZ, 2002; GROWCOCK 2005, 2006; JIA, 2013).

O primeiro relato do uso de *aphrons* em aplicações práticas foi feito por Brookey em 1998. O cenário era de um poço horizontal com histórico de perda total de circulação de fluido. A utilização do CGA possibilitou o selamento da formação e da zona fraturada e a conclusão do projeto com sucesso. O autor não relata o tensoativo utilizado, porém descreve o sistema como sendo viscosificado por goma xantana (BROOKEY, 1998).

Desde então diversos autores publicaram trabalhos que relatam a efetividade do uso dos *aphrons* em campo no bloqueio dos poros em poços maduros (REA, 2003; RAMIREZ *et al.*, 2002), depletados (KINCHEN, 2001) ou fraturados (IVAN, 2001).

Em relação ao custo dos fluidos base *aphron*, embora ele seja mais caro, esse fato é compensado pela redução da necessidade de operações posteriores a perfuração, como a necessidade de estimulação ácida do poço e diminuição significativa até a inexistência de retrabalhos relacionados a cimentação. Além disso,

há redução no gasto no transporte de água doce e respostas mais rápidas no tempo de produção do poço para produção do fluido (KINCHEN, 2001).

Muitos autores comparam as características e o desempenho dos fluidos base *aphrons* com o tipo e concentração de seus produtos além de seus processos e condições de produção. Shivhare e Kuru (2014) produziram um fluido de perfuração base *aphron* usando óleo mineral como fluido base e um éster de ácido graxo como surfactante. O óleo mineral é uma parafina leve formada principalmente por alcanos e parafinas cíclicas. O surfactante é não iônico com um HLB (balanço hidrofílico-hidrofóbico) baixo. Foi usado um copolímero de estireno-etileno linear com boa solubilidade em óleos minerais que estabiliza os *aphrons* e atua como viscosificante. Para gerar o fluido *aphron* foi utilizado um homogeneizador em rotação de 7000 rpm por 45s. O estudo confirmou a capacidade de bloqueio de poros pelo CGA produzido e um dano a formação variável, de acordo com as condições do experimento.

Aphrons foram produzidos a partir de diferentes concentrações de goma xantana (1,5; 1,75 e 2 g em 350 mL de água) e do tensoativo dodecil sulfato de sódio – SDS – (0,5; 0,75; 0,85; 0,90; 1 e 1,25 g por 350 mL de água). A geração do *aphron* foi feita em duas etapas. A primeira foi a formação do fluido base: agitação mecânica de água e goma xantana por 20 minutos a 10000 rpm. A segunda etapa foi a adição de tensoativo ao fluido base que ficou sob agitação por 120 s em 8000rpm. O agitador foi um disco de 3 cm de diâmetro montado na extremidade de uma haste ligada a um motor elétrico. O CGA produzido foi visualizado no microscópio óptico, caracterizado quanto a reologia em viscosímetro Fann 35 e testado quanto a sua capacidade de redução de filtrado. Os autores afirmaram que a estrutura proposta por Sebba pode ser observada nas imagens do MO. Os resultados de reologia mostram que o aumento da quantidade de tensoativo contribuiu para o aumento dos parâmetros reológicos (viscosidade aparente, força gel e a taxa de cisalhamento dinâmico) já os resultados mostraram uma redução de cerca de 26-32% no volume de filtrado em relação ao fluido base (NAREH'EI, SHAHRI, ZAMANI, 2012).

Em outro estudo, foram preparados *aphrons* onde a fase contínua foi um éster ou a mistura de éster e água. Utilizou-se tensoativos não iônicos poliméricos fluoroquímicos comerciais, copolímeros em bloco EO/PO e tensoativos produzidos pelo próprio grupo através de uma reação de saponificação usando um éster

comercial como reagente. Todos os tensoativos foram utilizados em concentrações acima da CMC. Como viscosificante foi utilizada uma argila organofílica. A mistura foi preparada em agitador Hamilton Beach seguida da passagem da mistura em filtro prensa HPHT, sem unidade de filtração, a pressão de 1380kPa. As microbolhas foram observadas em microscópio óptico seguida da análise das imagens obtidas no programa ImageJ em intervalos de 1, 2 e 24 horas para análise da estabilidade. Os ensaios de redução de filtrado foram realizados de acordo com o procedimento Petrobras, adaptado para estes ensaios. Uma redução de 60% foi observada utilizando como tensoativo um copolímero em bloco EO/PO (SPINELLI *et al.*, 2010).

Nesta Tese, a formação dos *aphrons* e suas características (tamanho e quantidade de microbolhas) serão avaliadas em função de quatro diferentes tipos de tensoativos não iônicos, copolímeros em bloco EO/PO, e goma xantana, além da avaliação do desempenho dos *aphrons* produzidos na redução de filtrado. Um planejamento experimental foi usado para indicar concentrações que definam as características e otimizem o desempenho dos *aphrons*.

3.4. APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NA PRODUÇÃO DE APHRONS

O planejamento experimental baseado em princípios estatísticos pode ajudar o pesquisador a extrair do sistema o máximo de informação útil, utilizando uma quantidade menor de experimentos, otimizando métodos analíticos, produtos, processos, formulações, entre outros (NETO *et al.*, 2010; LUNDSTEDT *et al.*, 1998).

Em um planejamento experimental, dados multivariados podem ser agrupados como uma função empírica, geralmente linear ou quadrática com interação entre os termos, onde informações sobre o sistema podem ser extraídas como por exemplo o máximo e o mínimo ou tendências como mudanças de parâmetros (DEJAEGHER, HEYDEN, 2011).

Os principais termos técnicos utilizados na área do planejamento experimental são (HIBBERT, 2012):

- i. Resposta: Medida ou quantidade observada que é o assunto de estudo ou otimização. Exemplo: viscosidade ou densidade do produto da reação química;
- ii. Fatores: Podem ser chamados de parâmetros ou variáveis. São as condições que podem ser estabelecidas e reajustadas em determinados níveis e afetam a resposta ou o resultado do método ou procedimento. Exemplo: temperatura, tempo, concentração ou pH.

iii. Nível de um fator: número de valores do fator que é descrito em um planejamento experimental. Exemplo: no fator concentração seus valores podem ser 2M, 3M ou 4M. Existem 3 níveis, ou seja, 3 valores de concentração que são analisadas no experimento;

iv. Superfície de Resposta (SR): A SR é um gráfico em duas ou três dimensões que mostra a relação entre os valores da resposta e os fatores, e a função matemática descrita pela SR é formada pelos dados experimentais.

v. Modelo: equação que relaciona a resposta com os fatores. O modelo pode ser empírico, no qual é selecionado pela forma matemática, ou é baseado na percepção teórica do processo que dá a resposta.

vi. Efeito: a grandeza dos coeficientes do modelo mostra a interação a relevância das variáveis no sistema analisado e também sua interação. No planejamento de modelagem, como por exemplo o planejamento de composição central, os efeitos são calculados por regressão linear.

Antes de começar a realizar os experimentos, a escolha dos fatores, níveis e variáveis resposta deve estar baseada em critérios claros e objetivos (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Os fatores e a faixa de seus níveis formam o domínio experimental dentro do qual encontra-se um ótimo global para as condições experimentais. Um planejamento é um conjunto de experimentos para avaliar vários fatores em determinados números de níveis num número predefinido de experimentos (LUNDSTEDT *et al.*, 1998). É uma técnica estatística que indica quais fatores e seus valores afetam significativamente a resposta de um experimento e que podem otimizar a resposta (DEJAEGHER; HEYDEN, 2011).

Dentre os diversos tipos de planejamento experimental, o planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é um método do tipo simultâneo, onde as variáveis (fatores) de interesse que apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo (MOURA, 2008).

Para realizar um estudo deste tipo, deve-se escolher as variáveis e efetuar experimentos em diferentes níveis. De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por b^α , onde α é o número de fatores e b é o número de níveis escolhidos. Em um estudo que tenha 2 fatores e 2 níveis (2^2), o número total de experimentos é 8 (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os seguintes produtos químicos foram utilizados nesta Tese:

- Água destilada;
- Ar medicinal comprimido (mistura de 21% O₂ e 79% N₂) – procedência: White Martins S.A; grau de pureza: 99,5 %; usado como recebido;
- Tensoativos não iônicos comerciais a base de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno), denominados EO7, EO10, EO3PO6 e EO6PO3, fornecidos pela Oxiteno, São Paulo, Brasil, usado como recebido. A estrutura das moléculas, quantidade de unidades de óxido de etileno e óxido de propileno e HLB, fornecida pelo fabricante, assim como a denominação de cada tensoativo que será apresentada no decorrer desta Tese encontra-se na Tabela 6.
- goma xantana – grau de pureza comercial, usado como recebido, fornecida pela Halliburton (Rio de Janeiro, Brazil)
- Glutaraldeído – grau de pureza comercial, usado como recebido, fornecida pela Newpark;
- Óxido de magnésio – grau de pureza comercial, usado como recebido, fornecida pela Newpark;
- Amido parcialmente hidrolisado – grau de pureza comercial, usado como recebido, fornecida pela Newpark;
- Cloreto de potássio – grau de pureza comercial, usado como recebido, fornecida pela Newpark.

Tabela 6: Características dos tensoativos utilizados nesta pesquisa, segundo informações do fabricante. (EO - Unidades óxido de etileno; PO – Unidades óxido de propileno; HLB – Balanço hidrofílico lipofílico)

IDENTIFICAÇÃO DO TENSOATIVO	ESTRUTURA MOLECULAR	EO	PO	HLB
EO7	$C_{12}H_{26}-(O-CH_2-CH_2)_7-OH$	7	0	12,1
EO10	$C_{12}H_{26}-(O-CH_2-CH_2)_{10}-OH$	10	0	13,9
EO3PO6	$C_{12}H_{26}-(O-CH_2-CH_2)_3-(O-CH_2-CH(CH_3))_6-OH$	3	6	5,5
EO6PO3	$C_{12}H_{26}-(O-CH_2-CH_2)_6-(O-CH_2-CH(CH_3))_3-OH$	6	3	9,3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além dos materiais comuns utilizados em laboratórios, os seguintes materiais e equipamentos foram usados:

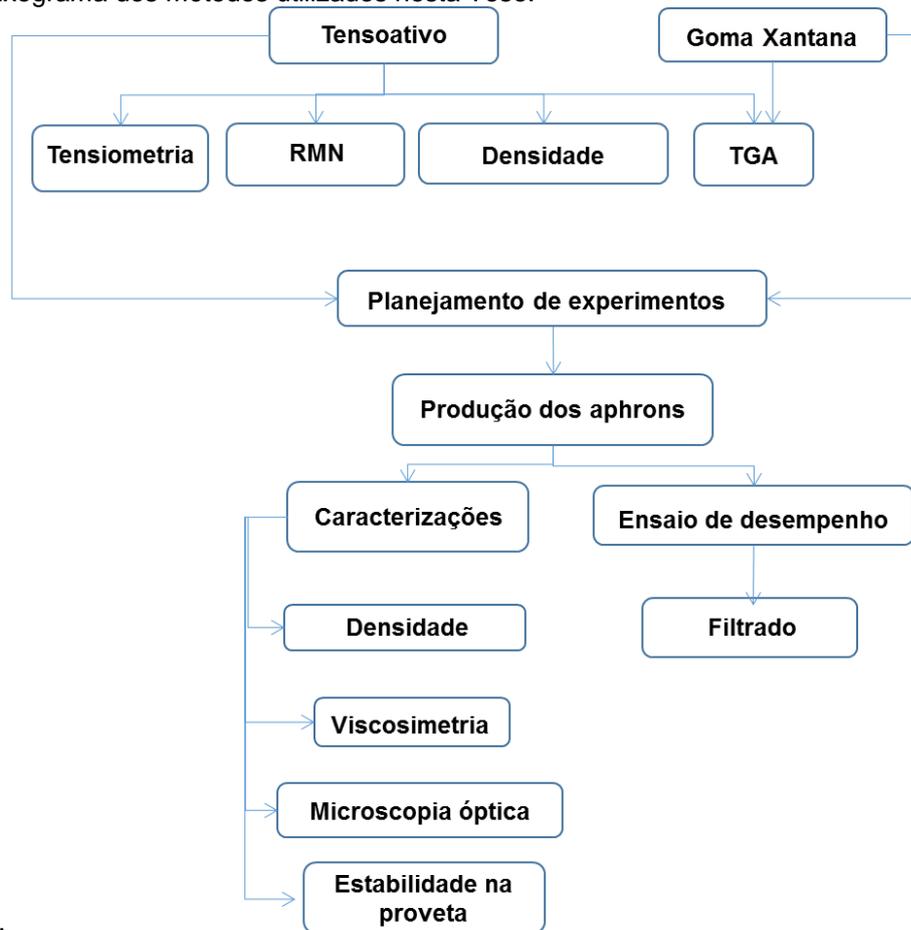
- Agitador Hamilton Beach Fann 936;

- Analisador termogravimétrico, modelo Q1000 - TA Instruments;
- Balança Analítica, precisão 0,0001 g - Micronal;
- Cilindro de ar comprimido, capacidade de 6,3 cm³, com válvulas reguladoras de pressão - White Martins;
- Cronômetro digital, SW2018 - Cronobio;
- Destilador e deionizador, 180 M12 - Quimis;
- Densímetro Anton Paar, modelo DMA 4500 M;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear modelo VNMRSYS 500 - Varian;
- Filtro prensa capacidade 500mL modelo 303 ss – Fann;
- Filtro prensa API pressurizado capacidade 500mL modelo 300 – Fann;
- Manômetro, pressão máxima de 300psi - Norgren IMI;
- Microscópio Óptico Axio Vert.A1 – Carl Zeiss;
- Papel de filtro Watmann nº 50;
- Reômetro Haake, modelo Mars III com acessório de célula de pressão, acoplado a um banho termostático modelo C 50P;
- Tensiômetro digital modelo TD 3 – Lauda.

4.2. MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os métodos utilizados para caracterização dos 4 tipos de tensoativos, da goma xantana e para a produção e caracterização dos *aphrons*. A Figura 5 apresenta um fluxograma que mostra os métodos utilizados no decorrer desta Tese.

Figura 5: Fluxograma dos métodos utilizados nesta Tese.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O *aphron* é obtido a partir da mistura de tensoativos com goma xantana em água. Cada um desses sistemas foi caracterizado. Para que se tivesse uma otimização de experimentos buscando formulações de *aphrons* que apresentassem bom desempenho foi usada a técnica de planejamento de experimentos fatorial 2^2 com ponto central, produzindo sistemas que serão caracterizados e avaliados quanto ao seu desempenho sobre a redução de filtrado. Com o sistema que apresentou melhor desempenho na redução de filtrado foi formulado um fluido de perfuração base *aphron* e este fluido foi avaliado quanto a reologia e estabilidade na proveta.

4.2.1. Caracterização dos tensoativos

4.2.1.1. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os tensoativos foram caracterizados por espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{H-NMR}$) e de carbono ($^{13}\text{C-NMR}$) em espectrômetro Varian, modelo MR 500, a 400MHz no laboratório de Análises Multiusuário IPPN – UFRJ. As amostras foram solubilizadas em clorofórmio

deuterado utilizando 0,6 mL do solvente para 50 mg de amostra em tubo de 5 mm. A fim de confirmar as informações recebidas pelo fabricante, com a análise dos espectros de ($^1\text{H-NMR}$) foi possível identificar a estrutura do tensoativo e, com base nos espectros de ($^{13}\text{C-NMR}$), calcular a porcentagem em massa de cada unidade de EO/PO no tensoativo.

4.2.1.2. Determinação da densidade

As análises de densidade foram realizadas em densímetro modelo DMA 4500M da Anton Paar, utilizando-se aproximadamente 2 mL dos tensoativos sem nenhum tratamento prévio. Os resultados de densidade são processados a uma temperatura de 25°C.

4.2.1.3. Avaliação da tensão superficial

A concentração micelar crítica (CMC) dos tensoativos pode ser determinada através de mudanças bruscas no comportamento de algumas de suas propriedades físicas em solução, tais como, espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos (Santos *et al.*, 2007).

A concentração micelar crítica de cada tensoativo foi obtida pela variação de tensão interfacial com a variação da concentração do tensoativo. Foram preparadas soluções dos tensoativos em diferentes concentrações a partir de soluções-mãe.

As soluções-mãe de cada um dos tensoativos, nas concentrações 1 e 3 %p/v, foram preparadas pesando respectivamente 1 e 3 g de tensoativo em balões volumétricos de 100 mL. Os balões volumétricos não-avolumados foram deixados em repouso, por 24 horas, em temperatura ambiente para total solubilização e então foram avolumados a 100 mL.

A partir das soluções mãe e admitindo-se soluções homogêneas, foram feitas diluições sucessivas para obtenção das soluções nas concentrações desejadas (0,1; 0,3; 0,01; 0,03; 0,001; 0,003; 0,0001 e 0,0003 % p/v).

As análises foram realizadas em Tensiômetro digital Lauda, modelo TD3, usando o método do anel de du Noüy, na interface água/ar em temperatura ambiente de 25°C. A cada medida realizada é necessária a leitura da tensão superficial da água, que deve estar em torno de 71,8 mN/m, para confirmar a limpeza da cubeta e do anel. Ao final desse processo, a cubeta e o anel são rinsados com bastante água destilada. As medidas foram feitas ao menos em quintuplicata, considerando válidos os valores com variação menor que 1 mN/m.

Para cada tensoativo, foi construído um gráfico de tensão superficial (mN/m) *versus* logaritmo da concentração (% p/v). As curvas possuem comportamento similar para todos os tensoativos: um estágio inicial onde a tensão superficial reduz com o aumento da concentração de tensoativo, e um estágio final onde a tensão é praticamente constante. A interseção da regressão linear das retas do comportamento inicial e final do gráfico determina a concentração micelar crítica (CMC).

4.2.1.4. Análise termogravimétrica (TGA) de polímero e tensoativos

A análise termogravimétrica (TGA) é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo a uma temperatura constante. Deste modo, quando os materiais são submetidos a elevadas temperaturas eles podem apresentar mudanças estruturais características das rupturas das ligações químicas. Essas mudanças correspondem a diminuição da massa e também pela evaporação de produtos voláteis (LUCAS *et al.*, 2001).

O conhecimento do comportamento térmico dos tensoativos e da goma xantana são úteis para possíveis aplicações em condições de fundo de poço. A partir deste resultado é possível estabelecer limites térmicos de operação para os *aphrons*, uma vez que a degradação tanto do polímero quanto dos tensoativos pode comprometer a estrutura básica das microbolhas e conseqüentemente dos fluidos base *aphron*.

Para verificação da estabilidade térmica da goma xantana e dos tensoativos utilizados no preparo dos fluidos, foi realizada a análise termogravimétrica sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 20°C/min, com temperatura inicial de análise a 25°C e temperatura final de 600°C.

4.2.2. Aplicação do planejamento experimental na produção de *aphrons*

O planejamento experimental proposto para esta Tese foi o Planejamento Fatorial com Ponto Central, a um nível de 95% de confiança. Foi utilizado o programa STATISTIC da STATSOFT Versão 7.0 para processamento dos dados e geração do gráfico de Pareto e da superfície resposta.

As variáveis independentes estudadas foram as concentrações de tensoativos e de goma xantana com o objetivo de observar o comportamento dos sistemas (*aphrons*) com um menor número de experimentos interdependentes do que se fossem realizadas todas as combinações. As variáveis resposta analisadas foram a

densidade (ρ), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE), volume de filtrado (V_f), tamanho de bolhas (TB) e quantidade de bolhas (QB).

A Tabela 7 apresenta os níveis dos fatores e seus valores utilizados para a formulação dos *aphrons*.

As concentrações da goma xantana e do tensoativo são fundamentais para a formação dos *aphrons*, pois são os componentes da estrutura das microbolhas. E como consequência, a estrutura das microbolhas afeta diretamente suas propriedades e desempenho como fluido de perfuração, por isso a escolhas das variáveis resposta.

Tabela 7: Níveis dos fatores e seus valores. (TA – Tensoativo, GX – goma xantana)

Fatores Níveis	Concentração de TA (*CMC – em g/mL)	Concentração de GX (ppb)
-	1*CMC	1
0	2,5*CMC	1,5
+	4*CMC	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

A escolha dos níveis para a goma xantana está baseada em valores utilizados por outros pesquisadores da mesma área e no padrão Petrobras para fabricação de fluidos base água. Já a escolha dos níveis para os tensoativos está baseada em múltiplos da CMC pois os tensoativos devem estar em concentrações acima da CMC para que os *aphrons* sejam formados. Além disso, outros trabalhos estudaram a influência de concentrações acima da CMC nas propriedades dos *aphrons* (PETROBRAS, 2016; SPINELLI *et al.*, 2006; XU *et al.*, 2009).

Desta forma, foi realizado um planejamento fatorial 2^K com ponto central (0), onde K é o número de fatores e 2 o número de níveis. Esses níveis são chamados de superiores quando são representados pelo sinal positivo (+) e de inferiores quando são representados pelo sinal negativo (-), resultando numa condição de $2^2 = 4$ e 1 ponto central (feito em triplicata), totalizando 7 condições de formulação (feito em duplicata) do fluido para cada tensoativo (MONTGOMERY; CALADO, 2003).

A inclusão do ponto central teve como intuito viabilizar o cálculo do erro experimental e, conseqüentemente, a verificação de falta de ajuste para o modelo escolhido, com o menor número de ensaios. Segundo Neto, Scarmínio e Bruns (2001), duas repetições para o ponto central seriam suficientes para o cálculo do erro experimental e a escolha de três repetições teve como intuito obter uma estimativa mais precisa do erro.

Os métodos de produção dos *aphrons* ocorrem em etapas. A primeira corresponde a produção do fluido base e a segunda à adição de tensoativos ao fluido base e à passagem do fluido em filtro prensa sobre pressão de 100 psi (*aphron* propriamente dito). Estas etapas estão descritas a seguir.

4.2.3. Produção dos fluidos-base

Os fluidos base foram preparados misturando goma xantana, em diferentes concentrações, a 350 mL de água destilada (1 barril de laboratório), sendo mantidos sob agitação de 15000 rpm, por dez minutos em agitador Hamilton Beach (Figura 6).

As concentrações utilizadas da goma xantana foram 1 ppb (0,0028 g/mL), 1,5 ppb (0,0042 g/mL) e 2 ppb (0,0057 g/mL).

Figura 6: Agitador Hamilton Beach.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4. Produção dos *aphrons*

Para a produção dos *aphrons*, os tensoativos foram adicionados ao fluido base, ainda sob agitação de 15000rpm, no agitador Hamilton Beach por mais dez minutos. Foram utilizados volumes baseados nos valores de concentração micelar crítica obtidos para cada tensoativo: 1 vez a CMC, 2,5 vezes a CMC e 4 vezes a CMC, conforme a Tabela 7.

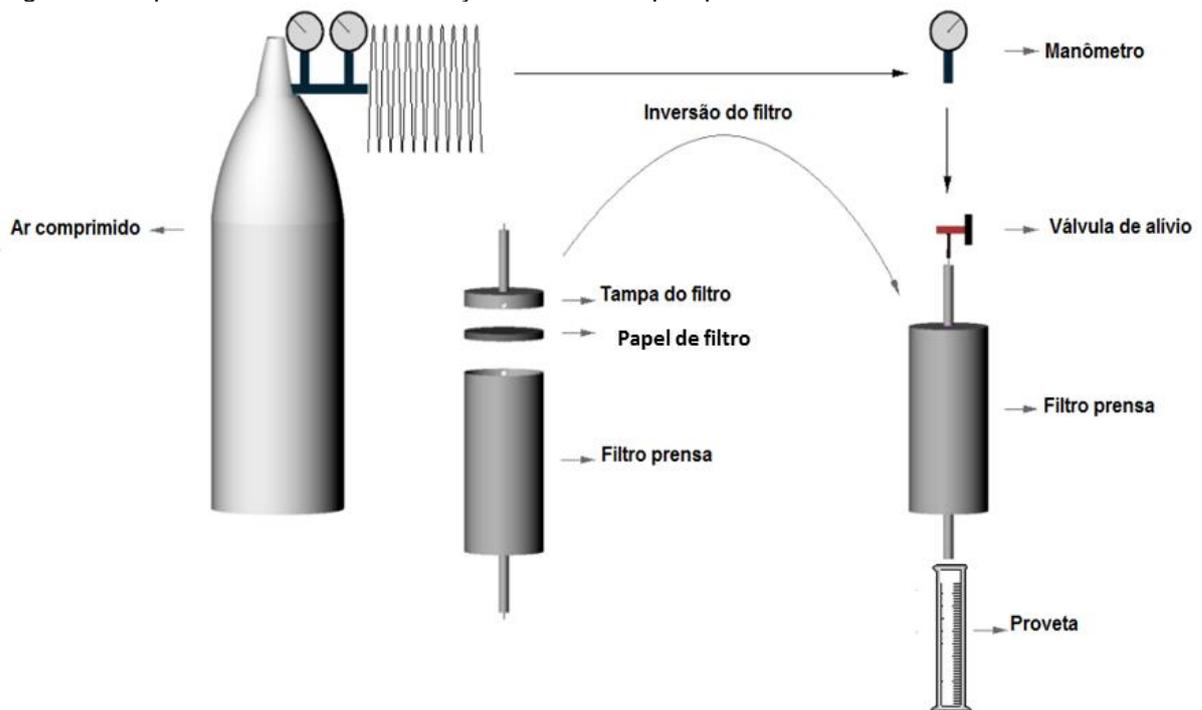
Os fluidos foram então transferidos para um sistema composto por filtro prensa HPHT de 500 mL, linhas e cilindro de ar comprimido e submetidos a uma pressão de 100 psi.

A montagem do sistema foi definida levando-se em consideração a operacionalidade e a segurança de pessoal. O sistema completo consiste do filtro prensa-HPHT montado dentro da capela do laboratório (onde se localiza a saída da

linha do ar comprimido utilizada como fonte de pressão), de linhas e cilindro de ar comprimido, localizado em paiol fora do laboratório (Figura 7).

Para converter os fluidos recém preparados em *aphrons*, abre-se a válvula inferior do filtro prensa em um ângulo de 90° para permitir a passagem do fluido e produção do *aphron*.

Figura 7: Esquema do sistema de filtração utilizado na pesquisa.



Fonte: NUNES *et al.*, 2014.

A Tabela 8 mostra as combinações entre as concentrações de tensoativos e as concentrações de goma xantana e o número da condição relacionado a cada uma dessas combinações, gerando-se uma matriz de experimentos com condições numeradas de 1 a 9.

Tabela 8: Condições utilizadas na produção dos *aphrons*. (CGX – Concentração de goma xantana, CTA – Concentração de Tensoativo)

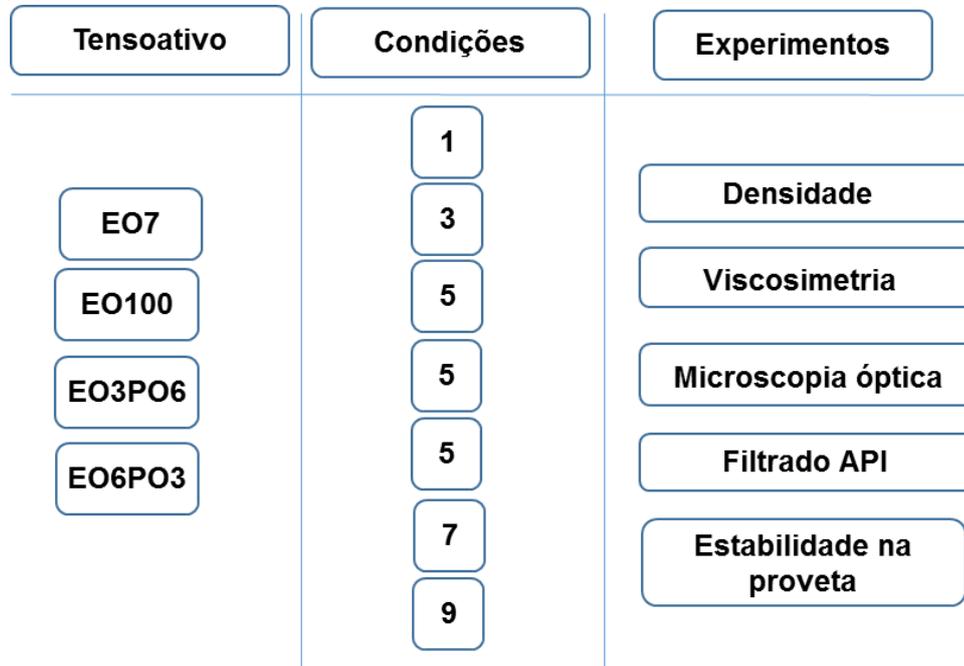
CGX (g) CTA (*CMC)	1	1,5	2
1	1	2	3
2,5	4	5	6
4	7	8	9

Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo planejamento de experimentos, os *aphrons* produzidos foram os das condições 1, 3, 5, 7 e 9, sendo a condição 5, o ponto central, feita em triplicata.

Para cada tensoativo foi feito esse conjunto de experimentos em duplicata, chegando-se a um total de 280 experimentos. A Figura 8 ilustra o conjunto de experimentos.

Figura 8: Esquema do conjunto de experimentos realizados com base no planejamento de experimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados do planejamento experimental indicaram novas condições para melhoria das variáveis resposta analisadas. O tensoativo que gerou o *aphron* de melhor desempenho na redução de filtrado foi utilizado para produzir *aphrons*, nas novas condições e também para formular um fluido base *aphron*. O *aphron* e o fluido base *aphron* foram caracterizados (quanto a densidade, viscosimetria e microscopia óptica) e submetidos aos ensaios de eficiência (filtrado e estabilidade na proveta). Os ensaios de reologia foram feitos apenas no *aphron* de melhor resultado.

4.2.5. Caracterização dos *aphrons*

Os *aphrons* foram caracterizados quanto a densidade, viscosimetria e microscopia óptica, conforme é descrito neste capítulo.

4.2.5.1. Determinação da densidade

A densidade dos *aphrons*, logo após sua obtenção, foi obtida pela pesagem de um volume conhecido. A metodologia consistiu em pesar uma proveta graduada vazia, preencher esta mesma proveta com *aphron* até um volume onde a leitura do menisco fosse facilitada e pesar novamente essa proveta contendo fluido. A diferença entre a massa da proveta vazia e a massa da proveta contendo *aphron*

forneceu a massa do *aphron*. A densidade foi obtida pela simples divisão da massa pelo volume.

4.2.5.2. Caracterização viscosimétrica

A reologia dos *aphrons* foi determinada pelo Viscosímetro Fann modelo 35-A (Figura 9), ele possui seis velocidades de rotação (600 rpm, 300 rpm, 200 rpm, 100 rpm, 6 rpm e 3 rpm) e é usado tanto em pesquisas em laboratório como em campos de petróleo, nas sondas de exploração. É recomendado para avaliar as propriedades reológicas de fluidos Newtonianos e não Newtonianos, seguindo procedimento Petrobras PE-3EM-00211 com recomendações do *American Petroleum Institute* (API RP 13B-1/ISO 10414-1) para testes em fluidos de perfuração base água.

O procedimento consiste em:

1. Agitar o fluido a ser testado por meio de um misturador de alta velocidade, do tipo Hamilton Beach durante 5 minutos.
2. Colocar a amostra, recém agitada, no copo do viscosímetro, até o traço de referência; assentar o copo sobre o elevador e suspendê-lo até que o traço de referência do cilindro rotativo coincida com o nível do fluido.
3. Ligar o motor a 600 rpm e fazer a leitura após um minuto. Anotar essa leitura como L_{600} .
4. Ligar o motor a 300 rpm e fazer a leitura correspondente após um minuto. Anotar essa leitura como L_{300} .
5. Ligar o motor a 200 rpm e fazer a leitura correspondente após um minuto. Anotar essa leitura como L_{200} .
6. Ligar o motor a 100 rpm e fazer a leitura correspondente após um minuto. Anotar essa leitura como L_{100} .
7. Ligar o motor a 6 rpm e fazer a leitura correspondente após um minuto. Anotar essa leitura como L_6 .
8. Ligar o motor a 3 rpm e fazer a leitura correspondente após um minuto. Anotar essa leitura como L_3 .

Figura 9: Viscosímetro Fann 35-A .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Também foram obtidas as leituras da força gel em 10 segundos e 10 minutos. A geração de uma estrutura tridimensional, denominada GEL, suportada por interações fracas entre as moléculas, é responsável pela elevação da viscosidade do fluido em repouso ou em baixas taxas de cisalhamento. O procedimento para a leitura da força gel foi realizado pela seguinte metodologia:

1. Logo após efetuar todas as leituras no ensaio da determinação das propriedades reológicas, ligar o viscosímetro a 600 rpm e agitar a amostra durante 1 minuto e depois desligar o equipamento.
2. Aguardar durante 10 segundos, ligar o motor a 3 rpm e ler a maior deflexão do indicador, anotando o valor como sendo o gel 10 segundos.
3. Ligar o motor a 600 rpm e agitar a amostra durante 1 minuto e desligar o motor.
4. Deixar a amostra em repouso por 10 minutos, ligar o motor a 3 rpm e ler a maior deflexão do indicador, anotando o valor como sendo o gel 10 minutos.

4.2.5.3. Caracterização por microscopia óptica - Determinação do tamanho e distribuição de tamanho das bolhas

Com a caracterização óptica obtém-se a imagem das microbolhas produzidas e a partir delas são obtidos o tamanho e a distribuição de tamanho de bolhas através do processamento das imagens. Para a obtenção de imagens dos *aphrons*, diferentes amostras do mesmo fluido foram observadas em microscópio óptico (Carl Zeiss Microscopy, Axio Vert.A1) no aumento de 10 vezes, utilizando campo escuro.

Para garantir que o volume observável fosse reproduzível, foi delimitada uma área na lâmina (aproximadamente 1,5 cm²) com fita adesiva colorida onde as amostras foram colocadas, analisando uma camada fina do *aphron*. Dentre todas as imagens obtidas, foram analisadas oito imagens que apresentavam características representativas de cada sistema. Foi necessário editar as imagens originais, no editor de imagens GIMP 2.8 (GIMP team, 2016), para em seguida realizar a contagem das bolhas no programa FIJI-ImageJ2 (SCHINDELIN *et al.*, 2012; SCHNEIDER *et al.*, 2012).

As imagens foram convertidas em tons de cinza utilizando o editor de imagens GIMP 2.8 e em seguida aplicada a ferramenta “Limiar”, que transforma a imagem em preto e branco, uma imagem binária.

Em muitos casos, algumas dificuldades foram encontradas:

- i. A projeção 2D de duas ou mais bolhas superpostas ou muito próximas a ponto de modificar o seu formato;
- ii. O corte de bolhas presentes nas bordas das imagens;
- iii. Bolhas cujo contorno, quando convertidas em tons de cinza, não era bem definido. Esse fato acontece devido a posição da lâmpada no microscópio e da disposição das bolhas na lâmina que resulta na iluminação irregular da imagem, resultado do reflexo das bolhas vizinhas na lateral de cada bolha. O contorno irregular prejudica a contagem das bolhas pelo programa FIJI-ImageJ2.

Para que a análise das bolhas não ficasse comprometida, foram utilizadas as ferramentas de imagens contidas no editor GIMP 2.8. O procedimento consistiu em desenhar discos em cima de cada bolha da imagem, mover os discos para outra posição dentro da mesma imagem e então criar uma nova imagem, chamada de “Imagem Equivalente”. O conjunto de discos desenhados possuem o mesmo tamanho e distribuição de tamanho da imagem original, a imagem da projeção das bolhas.

As bolhas presentes nas bordas das imagens só foram consideradas se ao menos a metade dela estivesse na imagem original, caso contrário elas foram deletadas. Para resolver o caso das bordas irregulares das bolhas utilizou-se a ferramenta de desenho de discos para a delimitação de seus contornos. Bolhas próximas que não tiveram seu formato comprometido, foram separadas desenhando-se um traço entre elas de largura 2 pixels da cor do fundo da tela, essa

etapa é necessária para que o programa FIJI-ImageJ2 não interprete bolhas muito próximas como uma imagem única.

Após as correções, as imagens equivalentes seguiram os mesmos passos descritos para as imagens originais.

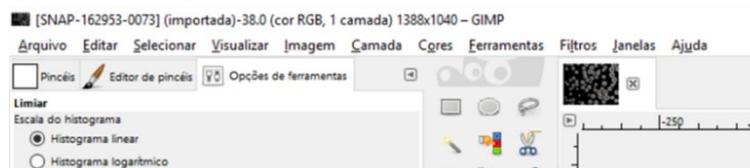
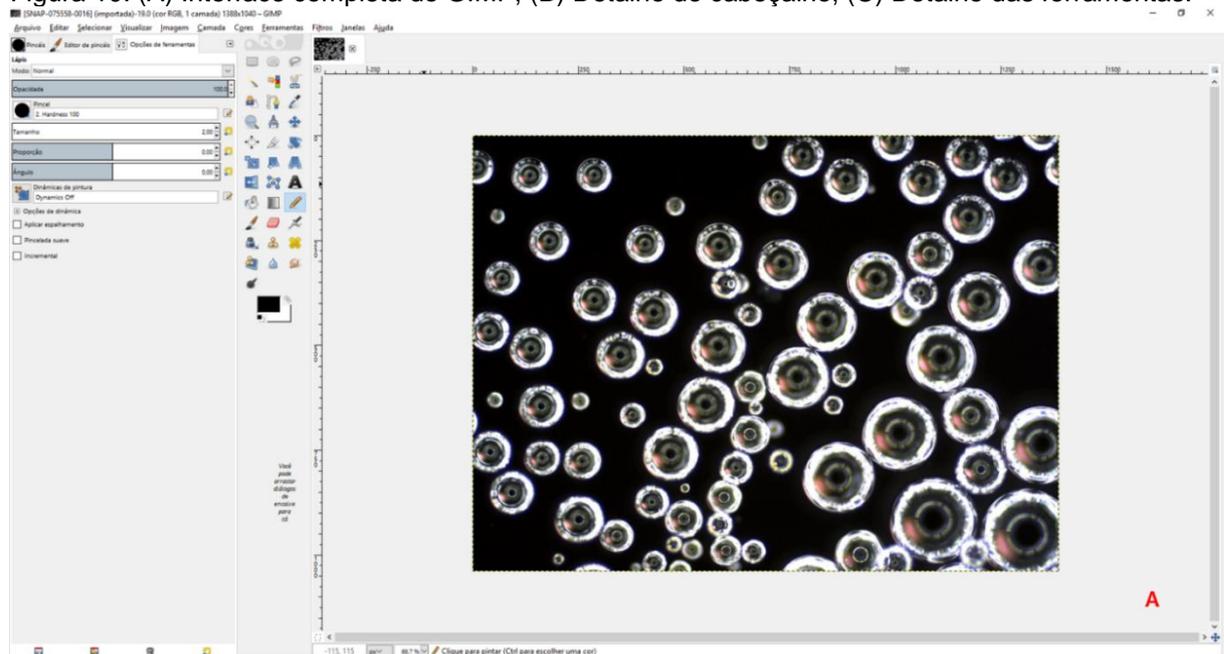
As imagens foram exportadas em formato “JPEG”. A Figura 10 apresenta a interface do GIMP 2.8 com detalhes e a Figura 11 uma microscopia original e suas edições (feitas no Gimp) até a apresentação final da imagem equivalente e binária.

A partir da imagem binária gerada pelo GIMP, o número de bolhas e suas áreas foram determinados utilizando a função *Analyze Particles* presente no programa FIJI-ImageJ2 1.50g software. A Figura 12 apresenta a interface deste programa. Algumas configurações prévias, no entanto, são necessárias antes da contagem de bolhas através da aplicação das seguintes ferramentas (FERREIRA; RASBAND, 2012; HANNICKEL *et al.*, 2012, DIAS, 2008; SCHINDELIN *et al.*, 2012; SCHNEIDER *et al.*, 2012):

i. *Set Scale*: ajusta o tamanho da imagem de acordo com a sua escala. Nesta Tese foi atribuído 1 μ m a 1 pixel porque foi medido em imagens de 1 mm e 1cm orientadas em x e y onde a razão de aspecto foi – Figura 13;

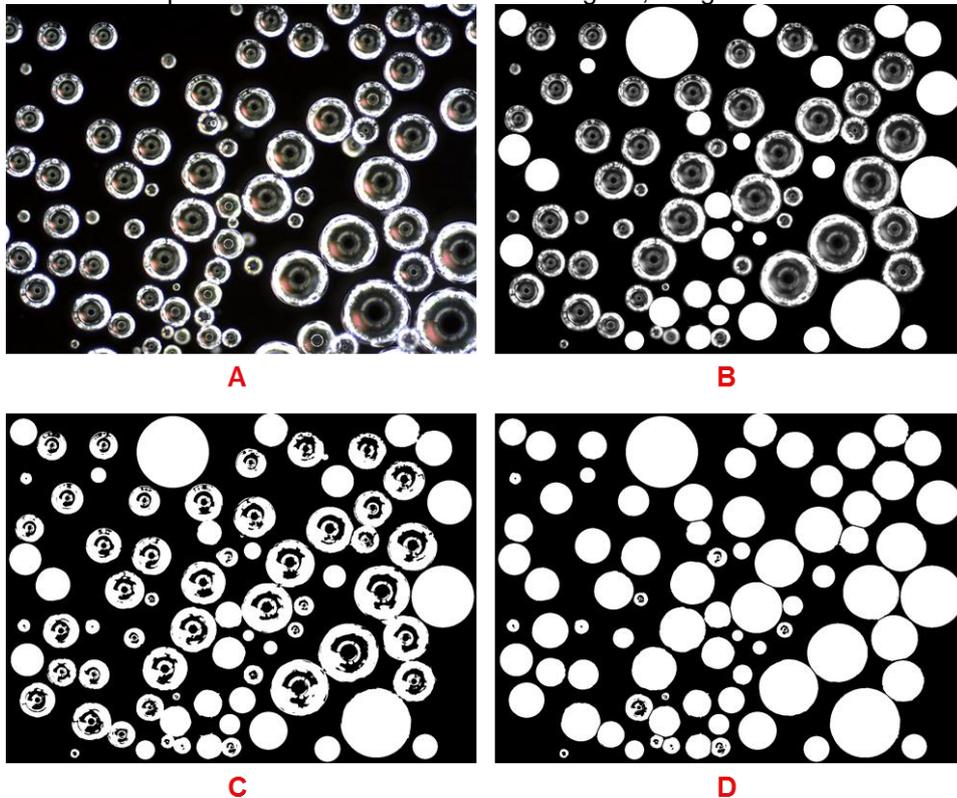
ii. *Threshold*: configura a imagem binária para a contagem de partículas na função *Analyze Particles*.

Figura 10: (A) Interface completa do GIMP, (B) Detalhe do cabeçalho, (C) Detalhe das ferramentas.



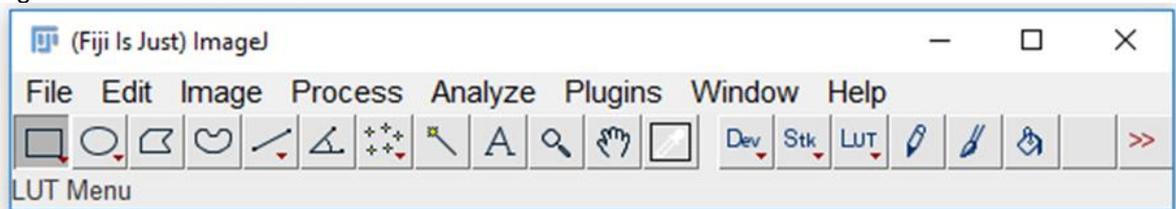
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11: Passo a passo das edições do GIMP: (A) Imagem original; (B) Imagem convertida para tons de cinza e com o tratamento dos discos para reposicionamento das bolhas das bordas e das bolhas adjacentes muito próximas; (C) Imagem (B) após aplicação da ferramenta Limiar e (D) Tratamento dos discos aplicados as bolhas de contorno irregular, imagem final binária.



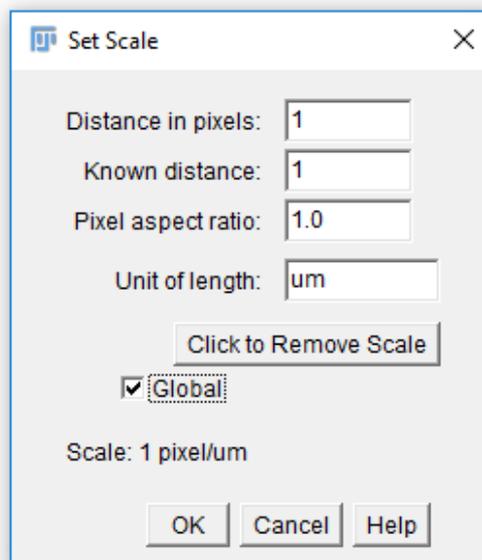
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12: Interface do FIJI.



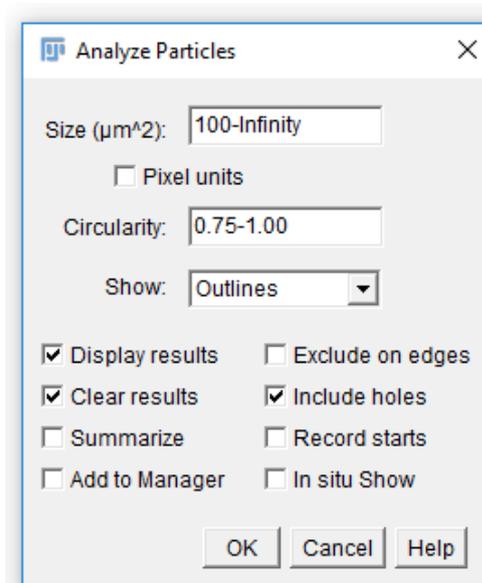
Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a configuração da escala e da aplicação da ferramenta threshold na imagem editada pelo GIMP, a próxima etapa foi aplicar a função *Analyze Particles* – Figura 14 – que funciona escaneando a imagem até encontrar a borda do objeto, no caso aqui a borda das bolhas, e calculando sua área.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13: Configuração da função *Analyze Particles*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As opções de comandos desta ferramenta foram preenchidas conforme mostra a Figura 13. A descrição de cada um deles é apresentada a seguir (FERREIRA; RASBAND, 2012; HANNICKEL *et al.*, 2012, DIAS 2008; SCHINDELIN *et al.*, 2012; SCHNEIDER *et al.*, 2012):

i. **Size:** é a faixa de tamanho que será considerada na análise. Neste caso, bolhas de tamanhos menores que 100 μm^2 foram excluídas porque, de acordo com a observação das imagens, não haviam bolhas com áreas inferiores a este tamanho e caso aparecessem na imagem poderia ser impurezas e alterar o resultado da análise;

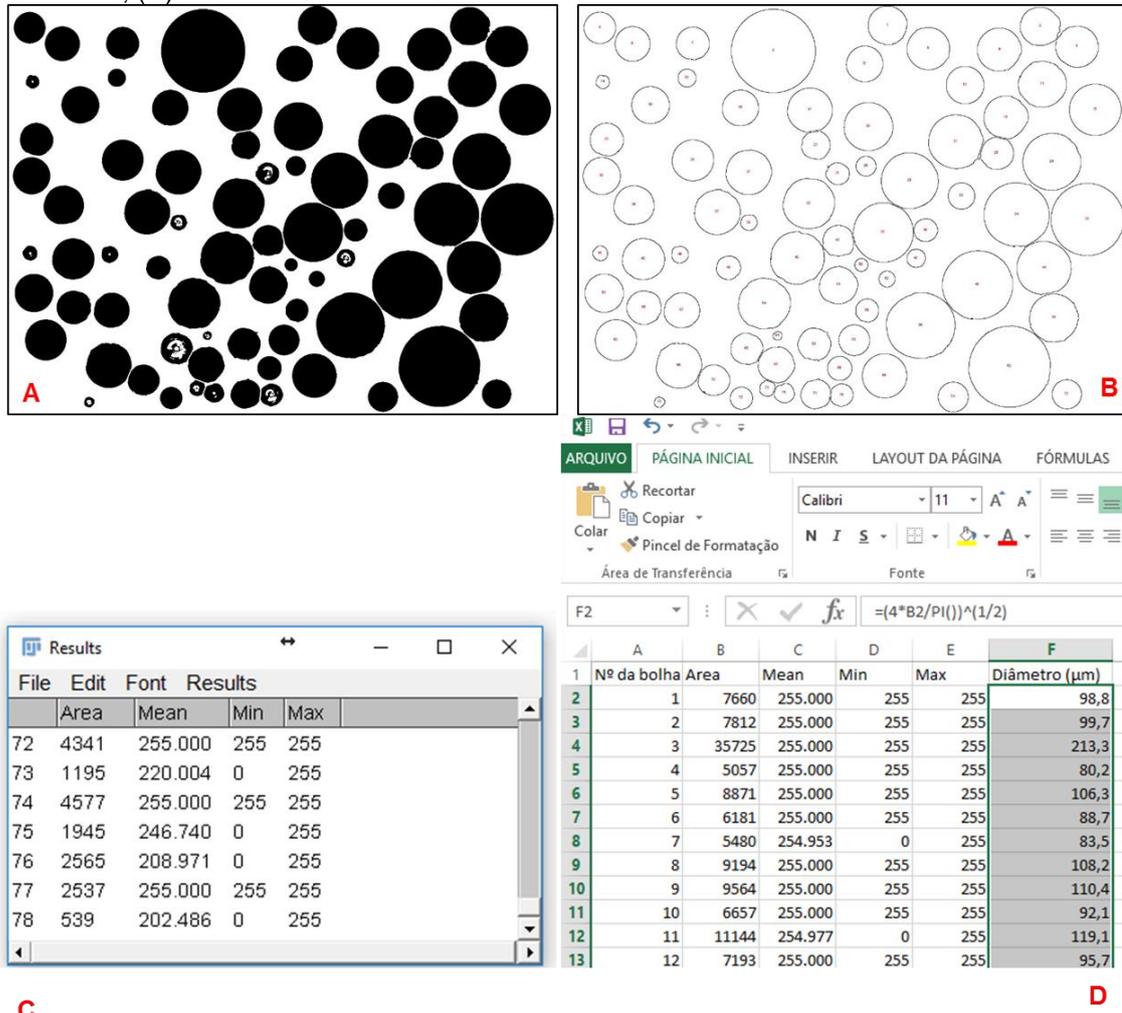
- ii. *Circularity*: representa o quão circular pode ser a partícula/bolha que será considerada na contagem.
- iii. *Show*: esse menu suspenso especifica qual imagem deve ser exibida após a análise, a opção *outlines* mostra imagem de 8 bits contendo contornos numerados das partículas medidas;
- iv. *Display results*: a medida de cada partícula/bolha será mostrada na tabela de resultados;
- v. *Clear results*: apaga as medidas realizadas previamente;
- vi. *Include holes*: inclui o interior das partículas.

Após a configuração da janela, clicando em “ok” os resultados são calculados. O resultado é um desenho onde as regiões identificadas como partículas/bolhas são numeradas e aquelas que não estiverem correspondendo à configuração imposta podem ser descartadas do resultado final (DIAS, 2008).

Além do desenho da imagem analisada, os resultados também são apresentados em tabelas e mostram o número da bolha, sua área, a cor cinza média e os valores mínimo e máximo da escala RGB (255 para branco e 0 para preto). Os resultados foram salvos como planilha para facilitar os cálculos. Foi inserida nela uma coluna com o cálculo dos diâmetros das bolhas a partir das áreas dos discos (projeções das bolhas no plano).

A Figura 15 exibe as imagens das análises feitas pelo FIJI, em sequência, a tabela de resultados gerada pelo programa e a planilha de resultados. Os histogramas com a distribuição de tamanho de diâmetro de bolhas foram gerados pelo programa Origin Pro b9.3.226 a partir das planilhas das análises no FIJI.

Figura 15: (A) Imagem editada obtida pelo GIMP após aplicação da ferramenta Threshold; (B) Desenho da imagem analisada com a identificação de cada partícula/bolha; (C) Tabela de resultados apresentados; (D) Planilha de resultados.



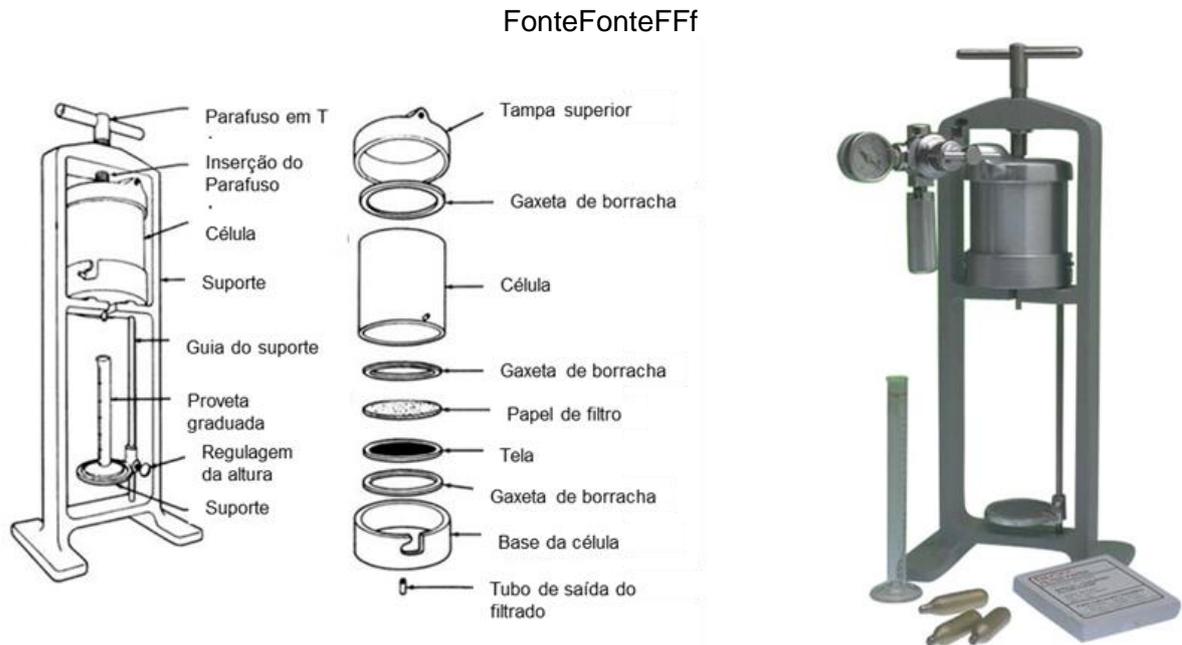
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.6. Desempenho dos *aphrons* na redução de filtrado

Os testes de redução de filtrado seguiram o procedimento Petrobras EP-1E1-00066-B adaptado para fluidos de perfuração base água. O aparato experimental consiste de uma célula de filtração API-LPLT (*Low Pressure Low Temperature*) e seus componentes conforme descrição na Figura 16.

O procedimento consiste em preencher a célula com o fluido até faltar de 1 cm a 1,5 cm para preenchimento total, aproximadamente 165 mL, aplicar 50 psi, e forçar a passagem do *aphron* pelo meio filtrante (papel de filtro Watmann nº 50, diâmetro de poros \varnothing de 2 a 5 µm). O filtrado é então coletado na proveta graduada. O teste é realizado por trinta minutos em temperatura ambiente e o volume de filtrado é acompanhado a cada minuto.

Figura 16: Aparato experimental para teste de redução de filtrado.



Fonte: Adaptado de EUROSUL, 2016.

4.2.7. Produção de fluido de perfuração base-*aphrons*

A partir da composição do *aphron* que apresentou melhor resultado no teste de redução de filtrado e após os resultados do planejamento experimental, foi formulado um fluido de perfuração base *aphron*. A composição do fluido está apresentada na Tabela 9.

Para a preparação do fluido foi feita a adição dos materiais, em 350 mL de água destilada (um barril de laboratório), adicionar os seguintes produtos na ordem da Tabela 9. A adição de cada produto foi feita em agitador Hamilton Beach a 15000 rpm. Após a adição da goma xantana e do tensoativo, o sistema ficou em agitação por 10 minutos. Após a adição dos demais produtos, o sistema ficou em agitação por 5 minutos até que o próximo produto fosse adicionado.

Tabela 9: Composição do fluido de perfuração base *aphron*.

PRODUTO	FUNÇÃO	CONCENTRAÇÃO
Goma xantana	Viscosificante	De acordo com o resultado do planejamento de experimentos
Amido parcialmente hidrolisado - HPA	Redutor de filtrado	4 ppb
Cloreto de potássio	Inibidor de inchamento de argila	15,7 ppb
Óxido de Magnésio	Tampão básico	1 ppb
Glutaraldeído	Bactericida	0,12 ppb
Tensoativo	Gerador do <i>aphron</i>	De acordo com o resultado do planejamento de experimentos

Fonte: PETROBRAS, 1991.

4.2.8. Caracterização e desempenho dos fluidos de perfuração base *aphron*

O melhor *aphron* (aquele que gerou menor volume de filtrado), produzido por um tipo específico de tensoativo, e o fluido de perfuração base *aphron* produzido na mesma condição, foram submetidos às mesmas caracterizações já descritas anteriormente (densidade, viscosimetria e caracterização óptica). Quanto ao desempenho, além do ensaio de filtrado API, foi medida a estabilidade da proveta.

4.2.8.1 Estabilidade da proveta

A estabilidade dos *aphrons* foi medida pelo método da proveta, que consiste em preencher uma proveta graduada com *aphron*, anotar o volume inicial e medir o tempo necessário para que o volume do *aphron* reduzisse à metade (tempo de meia vida).

4.2.8.2 Reologia

O melhor *aphron* foi submetido a avaliação reológica sob pressão e temperatura, utilizando reômetro da HAAKE modelo MARS III, conectado a um banho termostático. O teste foi realizado em uma célula de pressão variando a temperatura da análise em função com uma pressão e taxa de cisalhamento fixa. A finalidade dos testes é verificar a estabilidade viscosimétrica das amostras realizando uma varredura de temperatura a uma pressão fixa. A importância destes testes é verificar o comportamento viscosimétrico do fluido quando em condições de fundo de poço.

Inicialmente foi realizada uma varredura de taxa de cisalhamento na faixa de 0- 200s⁻¹ para determinação dos parâmetros de análise. A taxa de cisalhamento de trabalho foi selecionada na região em que o sistema apresentou viscosidade constante. As pressões utilizadas foram de 0, 100, 200 e 300 psi com base nas pressões reais de fundo de poço (referência). A análise é feita submetendo a amostra do *aphron* à pressão setada e medindo a variação da viscosidade com a temperatura na faixa de 20 a 60°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS

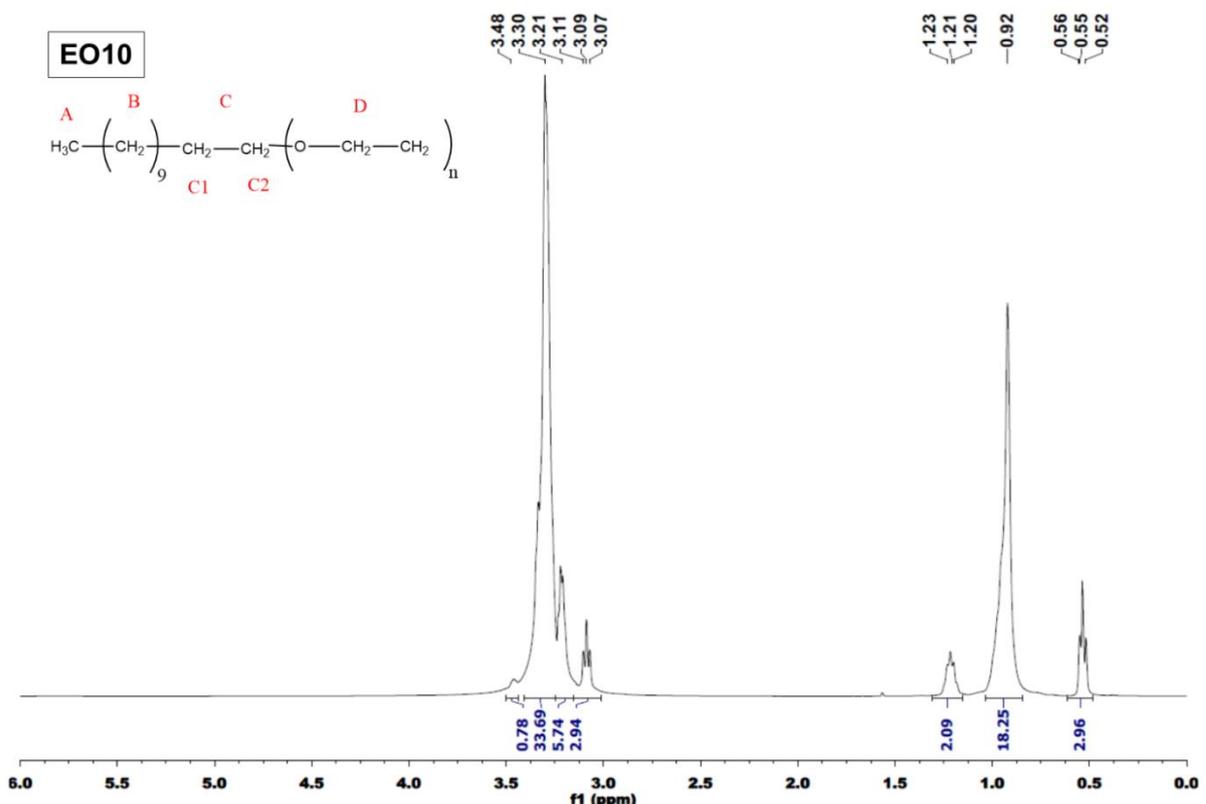
Todos os tensoativos foram caracterizados quanto a sua estrutura, atividade interfacial e densidade. São eles: EO7 e EO10, tensoativos a base de álcool laurílico etoxilado, que apresenta como variação o número de unidades de EO; e o EO3PO6 e EO6PO3, copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, que apresenta como variação a relação de unidades EO/PO.

5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

A espectroscopia de ressonância magnética foi aplicada para identificação e quantificação dos grupamentos EO e PO dos tensoativos. Foram utilizados os espectros de ^{13}C e ^1H .

A Figura 17 apresenta o espectro de ^1H para tensoativo EO10 com a identificação dos sinais relativos aos grupamentos presentes na estrutura.

Figura 17: Espectro de ^1H para o tensoativo EO10.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de hidrogênio a 500 MHz permitiu identificar os sinais correspondentes aos grupamentos da molécula apresentada na Figura 17 referentes aos hidrogênio: metílicos (CH_3 - A), em 0,6 ppm, do final da cadeia alifática; metilênicos (CH_2) correspondentes a cadeia alifática (B) coalescidos em um único

sinal de base larga a 0,99 ppm; os sinais referentes ao CH₂-CH₂ (C) estão posicionados em 1,28 ppm, onde podemos observar um quarteto distorcido referentes ao acoplamento dos hidrogênios de C1 com os hidrogênios dos carbonos vizinhos (esta distorção no sinal é devido aos hidrogênios do C2 não serem magneticamente equivalentes). O sinal dos hidrogênios da parte D (-O-CH₂-CH₂) do óxido de etileno (EO) estão entre 3 e 3,5 ppm (MANSUR *et al.*, 2001).

A área do pico é diretamente proporcional ao número de átomos de H naquela região, sendo assim o somatório da área dos picos posicionados entre 3,1 e 3,5 ppm dividido pelo número de átomos de hidrogênio do grupamento D, fornece a quantidade de grupamentos EO do tensoativo. A equação aplicada está descrita a seguir na Equação 2.

$$EO = \frac{\Sigma \text{área entre } 3,1 \text{ e } 3,5 \text{ ppm}}{\text{N}^\circ \text{ Hidrogênios em D}} \text{ Equação 2}$$

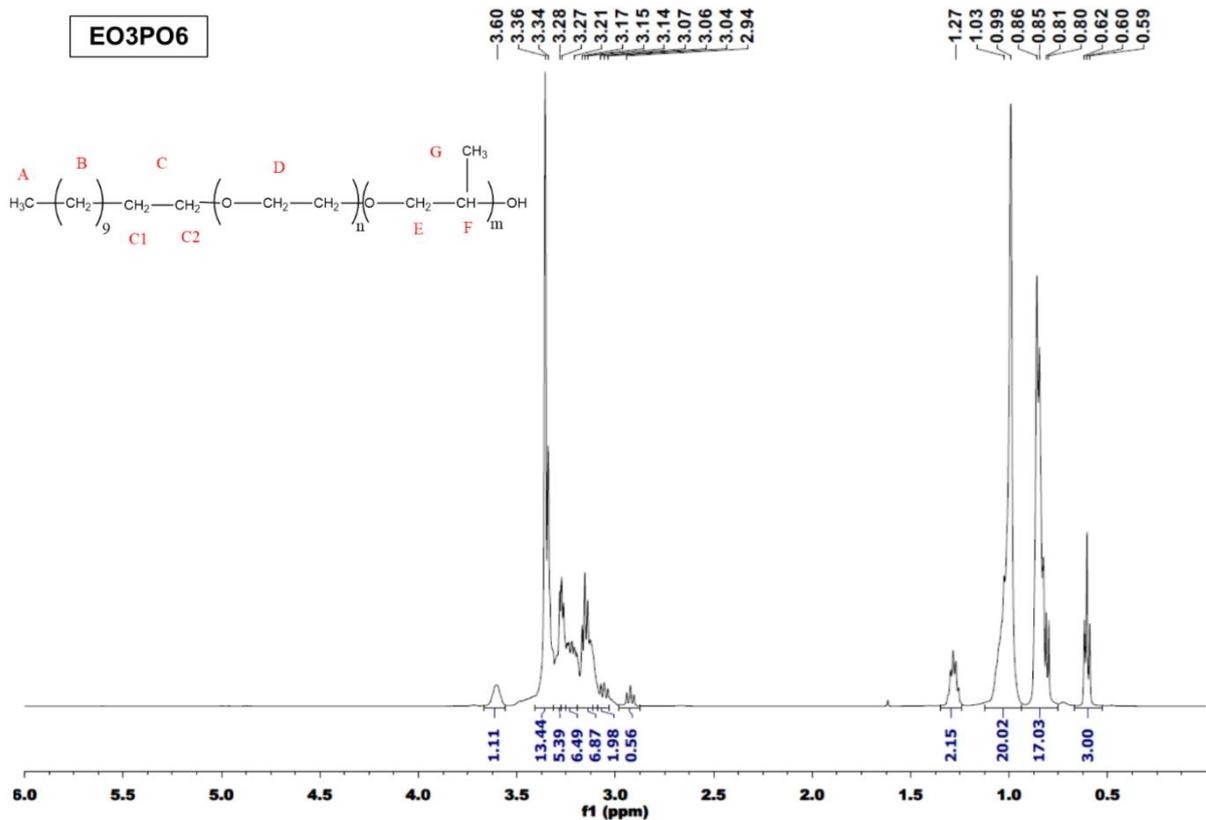
$$EO = \frac{43,15}{4}$$

$$EO = 10,79 \text{ unidades}$$

A mesma análise descrita para o EO10 foi realizada para o EO7, que apresentou o valor de 28,92 para o somatório das áreas entre 3,1 e 3,5 ppm e 7,23 unidades de EO. O espectro de EO7 está apresentado no Anexo E.

Os grupamentos das moléculas dos copolímeros EO3PO6 e EO6PO3 foram identificados com o mesmo procedimento utilizado para as moléculas de EO7 e EO10. A Figura 18 apresenta o espectro de ¹H para o tensoativo EO3PO6.

Figura 18: Espectro de ^1H para o tensoativo EO3PO6.



Fonte: elaborado pelo autor.

Foram observados os mesmos sinais correspondentes aos grupamentos: metílicos (CH_3 - A), em 0,6 ppm, do final da cadeia alifática; metilênicos CH_2 , correspondentes a cadeia alifática (B) coalescidos em um único sinal de base larga a 0,99ppm; os sinais referentes ao $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (C) estão posicionados em 1,28ppm, onde podemos observar um quarteto distorcido referentes ao acoplamento dos hidrogênios de C1 com os hidrogênios dos carbonos vizinhos (esta distorção no sinal é devido aos hidrogênios do C2 não serem magneticamente equivalentes). O sinal relativo ao CH_3 do óxido de propileno na posição G possui o deslocamento em 0,79 ppm.

O sinal dos hidrogênios da parte D ($-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$) do óxido de etileno (EO) estão entre 3,1 e 3,5 ppm. Do mesmo modo os sinais referentes ao óxido de propileno (PO) do grupamento E (O-CH_2) e da posição F (CH) estão na mesma área, entre 3,1 e 3,5 ppm (MANSUR *et al.*, 2001)

Após a identificação dos sinais, o cálculo do número de unidades EO e PO do tensoativo EO3PO6 foi realizado pela relação expressa nas Equações 3 e 4 (MANSUR *et al.*, 2001).

$$4x + 3y \propto \text{área A Equação 3}$$

$$3y + 3 \propto \text{área B Equação 4}$$

$$3y + 3 = 13,31$$

$$y = 3,43 \text{ unidades de PO}$$

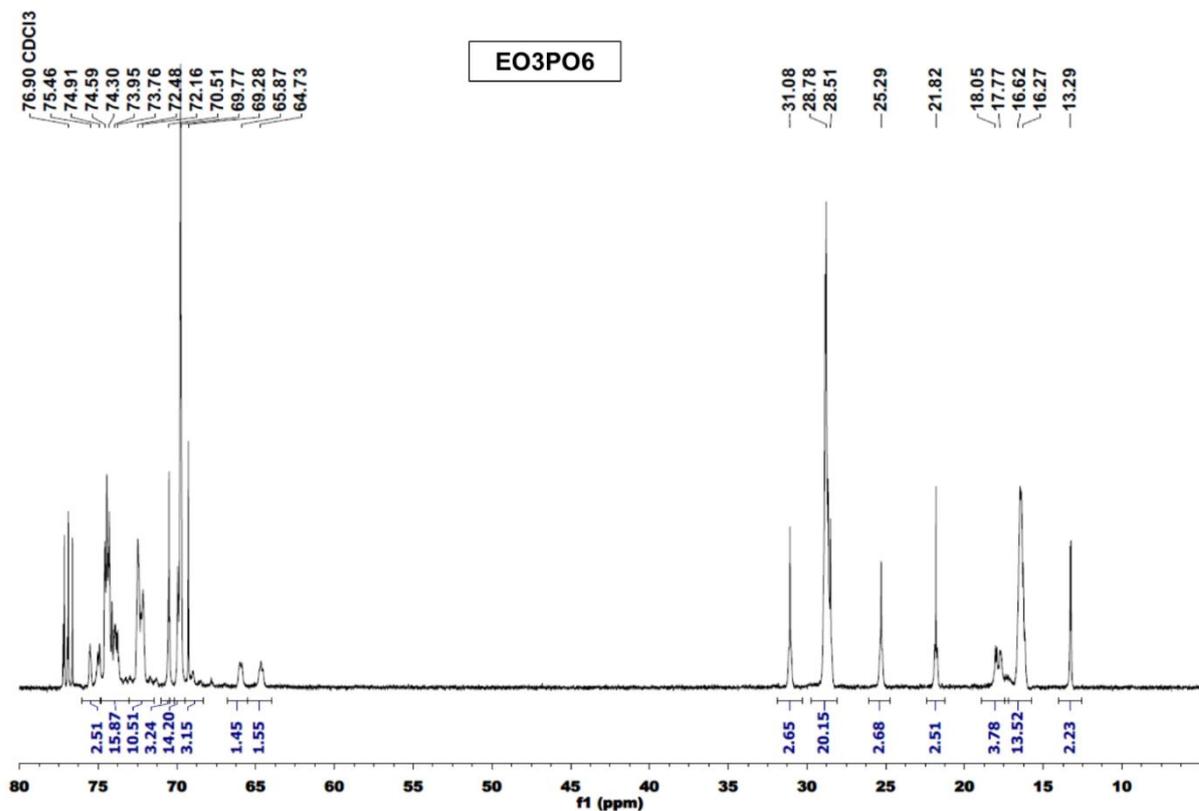
$$4x + 3y = 32,42$$

$$x = 5,52 \text{ unidades de EO}$$

Os sinais observados nas faixas de 2,9 - 3 ppm e 3,6 ppm podem estar relacionados a produtos secundários, ou seja, estruturas químicas similares à proposta, porém com teores diferentes de EO/PO.

Essas afirmações podem ser corroboradas pelo espectro de ^{13}C . A metila terminal (A) está em 13,29 ppm. A metila G referente ao grupamento óxido de propileno – PO - está em 16,48 ppm. A cadeia alifática correspondente ao grupamento B está em 28,85 ppm. Os grupamentos relativos ao CH_2 dos grupamentos EO e PO estão correspondidos basicamente entre 64,6 e 75,5 ppm, esses assinalamentos foram confirmados pelo espectro de APT. O espectro do ^{13}C está apresentado na Figura 19. Os demais espectros de ^{13}C e APT (*attached proton test*) dos tensoativos estão no Anexo E.

Figura 19: Espectro de ^{13}C para o tensoativo EO3PO6.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2. Densidade dos tensoativos

A densidade dos tensoativos obtida em densímetro está apresentada na Tabela 10.

Tabela 10: Densidade dos Tensoativos

Tensoativo	Densidade (g/ml)
EO7	0,9906
EO10	1,0110
EO3PO6	0,9633
EO6PO3	0,9813

A densidade é usada junto com a CMC (g/mL) no cálculo da quantidade do tensoativo a ser adicionado nas formulações dos *aphrons*. Tendo o valor da CMC (g/mL) do tensoativo e a sua densidade d_t (g/mL), para fabricar um barril de laboratório (350 mL) na CMC a quantidade em volume de tensoativo a ser adicionada (v_t em mL) está apresentada nas equações 5 e 6.

$$CMC \left(\frac{g}{mL}\right) * 350mL = d_t \left(\frac{g}{mL}\right) \text{ Equação 5}$$

A conversão da massa m_t de tensoativo em volume, v_t , é feita com a densidade segundo a equação 5.

$$v_t(mL) = \frac{m_t(g)}{d_t\left(\frac{g}{mL}\right)} \text{ Equação 6}$$

Sendo assim, para fabricar um barril de laboratório com tensoativo na concentração micelar crítica é preciso adicionar o volume v_t (mL) deste tensoativo ao sistema.

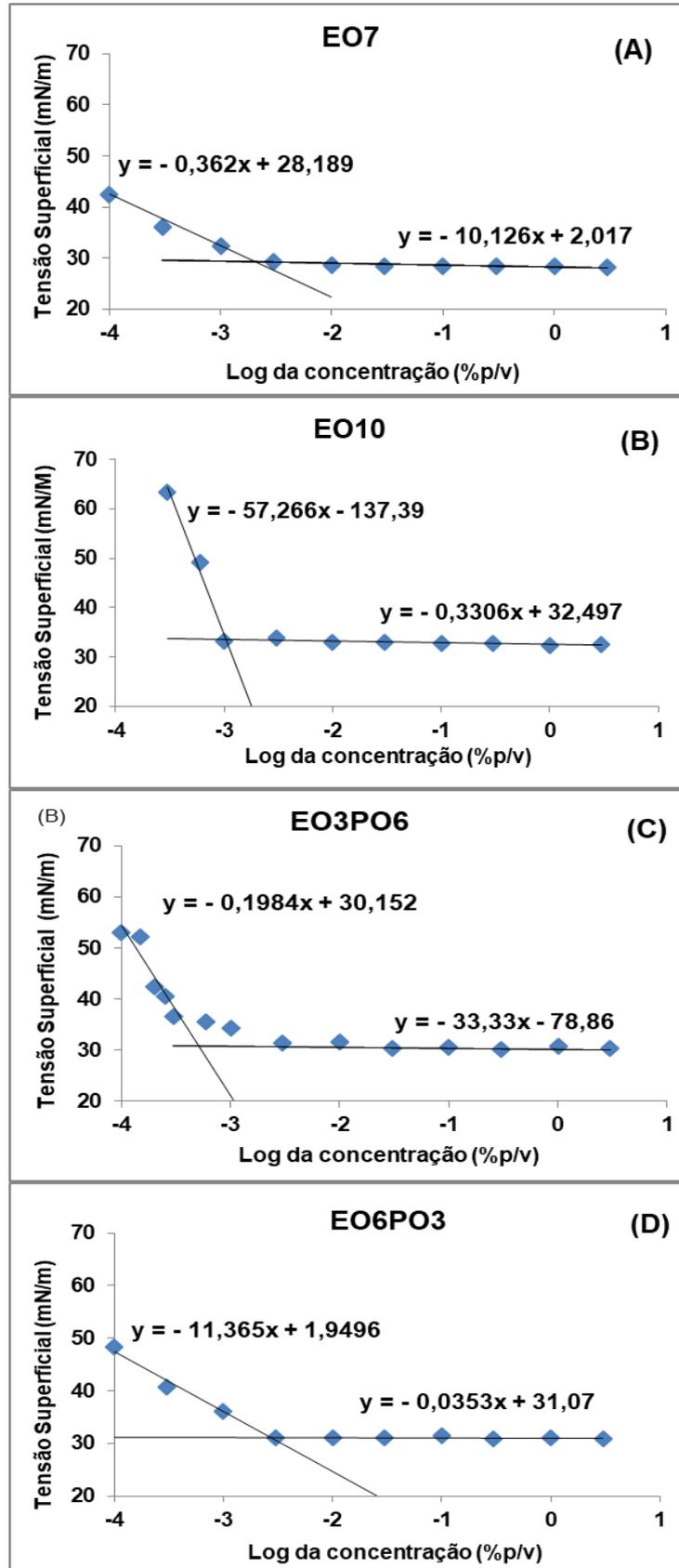
5.1.3. Avaliação da tensão superficial dos tensoativos

Para a determinação da CMC, os resultados de tensiometria foram traçados em um gráfico tensão superficial *versus* log da concentração do tensoativo. A Figura 20 mostra que todos os tensoativos possuem comportamento similar, conforme descrito na revisão bibliográfica desta Tese: um comportamento inicial decrescente representando a redução da tensão interfacial com o aumento da concentração do tensoativo, e um segundo estágio onde a tensão interfacial é praticamente constante com o aumento da concentração do tensoativo.

Para a determinação da CMC, foram traçadas as linhas de tendência lineares para cada estágio, inicial e final. A interseção entre essas duas linhas representa a concentração micelar crítica, ou seja, quando é iniciada a formação de micelas. Os valores obtidos para os tensoativos, EO7, EO10, EO3PO6 e EO6PO3 foram respectivamente 2,08 Kg/m³, 1,03 Kg/m³, 0,522 Kg/m³ e 2,68 Kg/m³. Esses valores

foram utilizados para o cálculo da quantidade de tensoativo usado na formulação dos *aphrons*.

Figura 20: Gráficos de tensão superficial em função do log da concentração: (A) EO7; (B) EO10; (C) EO3PO6 e (D) EO6PO3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DE POLÍMERO E TENSOATIVOS

Análises termogravimétricas foram realizadas para as amostras de goma xantana no estado sólido e para os tensoativos no estado líquido para verificação dos seus comportamentos térmicos. Estes resultados são importantes para determinar a resistência térmica dos principais componentes dos aphrons para futuras aplicações em condições de fundo de poço.

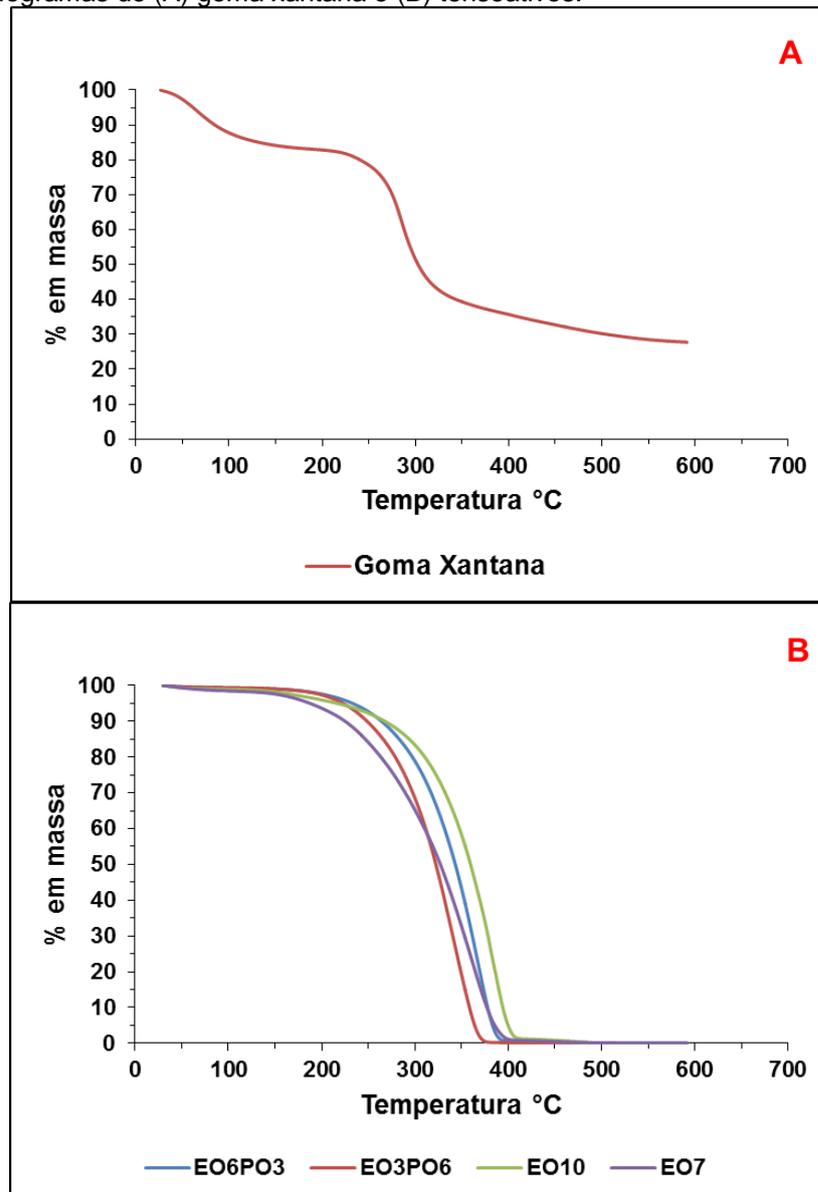
A energia fornecida aos polímeros sob a forma de calor, desde que em quantidades suficientes, é capaz de alterar sua estrutura química, quebrando suas ligações e degradando-os.

A análise termogravimétrica indica a temperatura de início da degradação da substância e a faixa de temperatura até a degradação final do material. Esta análise também permite avaliar o teor de água e a porcentagem de resíduos inorgânicos presentes no material.

A análise termogravimétrica permite avaliar as mudanças na estrutura da cadeia dos polímeros, devido à evaporação dos componentes voláteis gerados durante o processo de degradação. Essa mudança corresponde a diminuição da massa com o aumento da temperatura (Lucas *et al.*, 2001)

A Figura 21 apresenta as curvas de porcentagem de massa em função da temperatura para a goma xantana e os tensoativos.

Figura 21: Termogramas de (A) goma xantana e (B) tensoativos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A curva de degradação da goma xantana apresenta dois estágios de perda de massa: um na faixa aproximada de 25 a 175°C e outro de aproximadamente 225 a 475°C. O primeiro corresponde a perda de água estrutural e o segundo à degradação do polímero. O resíduo de cerca de 27% em massa corresponde à presença de íons sódio na estrutura da goma xantana e que pode formar subprodutos inorgânicos na reação de degradação (Villetti *et al.*, 2002; Soares *et al.*, 2005)

Para os quatro tipos de tensoativo, observa-se uma faixa de degradação que inicia entre 100 e 130°C, aproximadamente, e vai até a faixa de 350 a 400°C com pouco ou nenhum resíduo.

Segundo LUCAS e colaboradores (2001) o poli (óxido de etileno) e o poli (óxido de propileno) fazem parte de uma classe de polímeros que não despolimeriza na degradação térmica, eles produzem quantidade muito pequenas de seus respectivos monômeros. O PEO também produz formaldeído, etanol, dióxido de carbono e água. O PPO, além de seu monômero, produz outros compostos presentes em quantidades significativas: acetaldeído, propeno, acetona, éter dipropílico, éter etil-isopropílico, metiletilcetona, isopropanol entre outros.

Quanto à estabilidade entre o PEO e o PPO, o primeiro se mostra um pouco mais estável que o segundo porque a presença de átomos de carbono terciário e quaternários introduzem pontos fracos à cadeia de PPO (LUCAS *et al.*, 2001).

Baseado nisso, sugere-se que polímeros com a maior razão EO/PO serão mais estáveis termicamente, este comportamento pode ser observado comparando o EO3PO6 e o EO6PO3, onde o segundo inicia sua degradação em uma temperatura um pouco acima do primeiro e a velocidade de degradação é menor que a do primeiro.

Entre os polímeros EO7 e EO10, observa-se que o segundo é ligeiramente mais estável que o primeiro devido a ter mais unidades EO presentes na molécula e que consumirão maior quantidade de energia para degradar, pois totalizam maior número de ligações C-C.

Os gráficos indicam que no caso da aplicação desses tensoativos nos *aphrons*, sendo usados como fluido de perfuração, a temperatura indicada para a operação, sem influenciar a estabilidade da estrutura dos *aphrons*, seria até 100°C, pois praticamente nenhum dos componentes sofreu degradação, exceto pela goma que inicia a perda da sua água estrutural em 25°C, porém isso não afeta significativamente suas propriedades viscosimétricas.

5.3. PRODUÇÃO DOS APHRONS

Os *aphrons* foram produzidos com base nas concentrações propostas pelo planejamento experimental de acordo com a Tabela 7 (item 4.2.2). A aplicação do planejamento de experimentos nesta Tese visou obter, por meio de um número menor de experimentos, uma relação entre as concentrações de goma xantana e de tensoativo e as propriedades das microbolhas – densidade (ρ), tamanho de bolhas (TB) e quantidade de bolhas (QB), viscosidade (VP e LE) - e o desempenho do fluido na redução de filtrado – volume de filtrado (Vf). Também foi avaliada a sua estabilidade a temperatura e pressão ambiente.

Inicialmente foram produzidos fluidos base, contendo somente água e goma xantana nas concentrações de 1, 1,5 e 2 ppb. A Tabela 11 apresenta os resultados de densidade, viscosidade plástica, limite de escoamento e volume de filtrado obtidos.

Tabela 11: Resultados obtidos com os fluidos base.

Condições	Concentração de GX (ppb)	P (ppg)	VP	LE	Vf (mL)
1 e 7	1	9,83	4	11	20,85
5	1,5	9,83	7	16	16,1
3 e 9	2	10,2	9	23	14,85

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o aumento da concentração de goma xantana não foi observado aumento significativo na densidade do fluido uma vez que a goma xantana atua como viscosificante, não provocando efeitos adensantes do fluido, por esse motivo a viscosidade sofre um incremento. Já o volume de filtrado reduz com o aumento da concentração de goma xantana que se acumula no meio filtrante dificultando a passagem do fluido durante o teste.

Os fluidos base foram utilizados como branco para todas as caracterizações e testes de desempenho para que o efeito da presença das microbolhas pudesse ser isolado.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS *APHRONS*

Os *aphrons* produzidos pelos tensoativos EO7, EO10, EO3PO6 e EO6PO3 foram caracterizados quanto a densidade, viscosidade, tamanho e quantidade de bolhas e estabilidade.

A Tabela 12 apresenta a malha de resultados médios para as condições aplicadas para todos os tensoativos. Todos os ensaios foram feitos em duplicata, exceto o ponto central que foi feito em triplicata. A seguir, serão apresentadas as correlações feitas entre as diferentes formulações dos *aphrons* produzidas e as suas características.

Densidade

A densidade dos fluidos base água é igual ou superior a densidade da fase contínua aquosa (cerca de 8,345 ppg). Uma vez que os fluidos são usados em intervenções de zonas depletadas é necessário produzir *aphrons* com densidade menor que a densidade da água para alcançar o equilíbrio hidrostático, evitando perda de circulação de fluidos e danos a formação. Os *aphrons* produzidos nesta Tese apresentam densidade entre 2,2 a 7,8 ppg, abaixo da densidade da água.

O incremento das concentrações de tensoativo e goma xantana não produziram uma variação uniforme na densidade dos *aphrons*. Foi observado para uma concentração de tensoativo fixa que o aumento da concentração de goma xantana reflete, de maneira geral, no aumento da densidade (comparando as condições 1 e 3 e as condições 7 e 9). Uma relação direta ocorre entre a densidade e a quantidade de bolhas nos *aphrons*: quanto maior a quantidade de bolhas, menor a densidade. Por exemplo, os tensoativos EO7 e EO10 produziram *aphrons* com maior quantidade de bolhas do que os tensoativos EO3PO6 e EO6PO3 e, deste modo, eles apresentam menor faixa de valores de densidade. No caso específico dos *aphrons* produzidos com tensoativo EO3PO6, pode-se perceber uma quantidade de bolhas muito menor do que os outros, refletindo em uma maior densidade quando comparado aos *aphrons* dos outros tensoativos.

Tabela 12: Malha experimental e resultados do planejamento fatorial 2² para todas as condições propostas nesta Tese.

Tipo de tensoativo (TA)	Condições	GX (ppb)	TA (*CMC)	X ₁	X ₂	TB (µm)	QB	ρ (ppg)	VP	LE	Vf (mL)
EO7	1	1	1	-	-	71,0	643	3,6	8,0	16,5	14,75
	3	2	1	+	-	74,0	465	4,8	19,0	34,5	14,8
	5	1,5	2,5	0	0	83,3	315,7	3,4	14,5	27,3	15,0
	7	1	4	-	+	81,5	618	2,4	17,0	17,5	26,1
	9	2	4	+	+	61,0	485	3,5	33,0	31,0	10,2
EO10	1	1	1	-	-	76,0	560	3,2	10,0	17,5	16,4
	3	2	1	+	-	71,5	433	3,4	12,5	27,5	24,95
	5	1,5	2,5	0	0	65,2	539,5	3,9	16,3	21,2	19,0
	7	1	4	-	+	76,0	749	2,2	12,5	22,5	31,65
	9	2	4	+	+	83,5	341	4,2	19,0	28,5	12,55
EO3PO6	1	1	1	-	-	61,5	61	6,7	4,0	9,5	36,7
	3	2	1	+	-	69,5	43	7,8	7,5	23,0	16,8
	5	1,5	2,5	0	0	58,8	21,8	7,8	6,3	14,5	18,9
	7	1	4	-	+	59,5	56	7,9	5,0	10,0	36,4
	9	2	4	+	+	83,5	20	6,8	6,5	20,5	28,85
EO6PO3	1	1	1	-	-	54,5	493	4,1	8,5	10,0	15,75
	3	2	1	+	-	75,5	375	6,0	13,0	22,0	12,5
	5	1,5	2,5	0	0	74,2	277,5	4,5	12,0	17,7	13,6
	7	1	4	-	+	84,0	432	3,3	11,0	18,5	18,8
	9	2	4	+	+	71,0	363	5,1	12,0	24,5	10,25

Fonte: Elaborado pelo autor.

Viscosidade

A maior parte dos estudos relacionados ao comportamento reológico dos fluidos de perfuração consiste na sua avaliação para resolução de problemas de limpeza e erosão de poço, suspensão de cascalhos, cálculos hidráulicos e tratamento dos fluidos. Conforme mencionado anteriormente, alguns cenários típicos onde os *aphrons* apresentaram resultados satisfatórios, são poços direcionais de alto ângulo e horizontais e devido a sua complexidade e às limitações dos equipamentos de perfuração, as operações nestas configurações precisam ser

rápidas, tentando eliminar os problemas que possam ocorrer durante o processo de perfuração (NAREH'EI; SHARI; ZAMANI, 2012).

A partir das leituras a 600, 300, 200, 100, 6, 3 rpm e gel em 10 minutos feitas no viscosímetro Fann foi possível determinar os parâmetros viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE).

VP está associado com o fluxo causado pelas partículas sólidas presentes no fluido, este parâmetro é calculado subtraindo a leitura a 600rpm da leitura a 300rpm. LE é a medida de viscosidade relacionada à interação interpartículas e entre as partículas e a fase contínua, ela é calculada subtraindo VP da leitura a 300rpm. As leituras da força gel são feitas a 3rpm no fluido após um período de repouso de 10 segundos (gel inicial) e 10 minutos (gel a 10 minutos). O parâmetro GEL simula situações onde o bombeio de fluido precisa ser interrompido e o fluido dentro do poço fica parado, nesta situação ele precisa manter os cascalhos em suspensão e sustentar as paredes do poço. Situações de parada de bombeio são observadas durante o acoplamento de colunas de perfuração (MACHADO, 2002; CAENN; DARLEY; GRAY, 2014).

Embora os *aphrons* estudados sejam livres de sólidos, sugere-se que as microbolhas possam ser comparadas às partículas nos fluidos convencionais, uma vez que seu efeito como um todo é similar, o aumento das propriedades viscosimétricas.

Segundo Nareh'ei e colaboradores (2012), o aumento da quantidade de tensoativo no sistema aumenta a quantidade de bolhas que leva ao aumento das forças intermoleculares e, por consequência, uma elevação nos parâmetros reológicos (VP, LE e força gel inicial e 10 minutos). Embora não tenha sido observado, em todas as condições usadas nesta Tese, o aumento da quantidade das bolhas com o aumento da concentração de tensoativos, a presença do tensoativo é a responsável pela formação de microbolhas. À medida que mais moléculas de tensoativo estão presentes no meio, foi observado um aumento destes parâmetros reológicos em relação ao fluido base, devido ao aumento das interações intermoleculares, mesmo sem uma elevação da quantidade de bolhas.

As propriedades viscosimétricas dos *aphrons* produzidos nesta Tese foram comparadas com a dos fluidos convencionais segundo a Norma Petrobras N-2604 (1998), baseada na norma API Spec 13A (1993) determinada pelo *American Petroleum Institute*. A norma diz que um fluido de perfuração adequado deve possuir

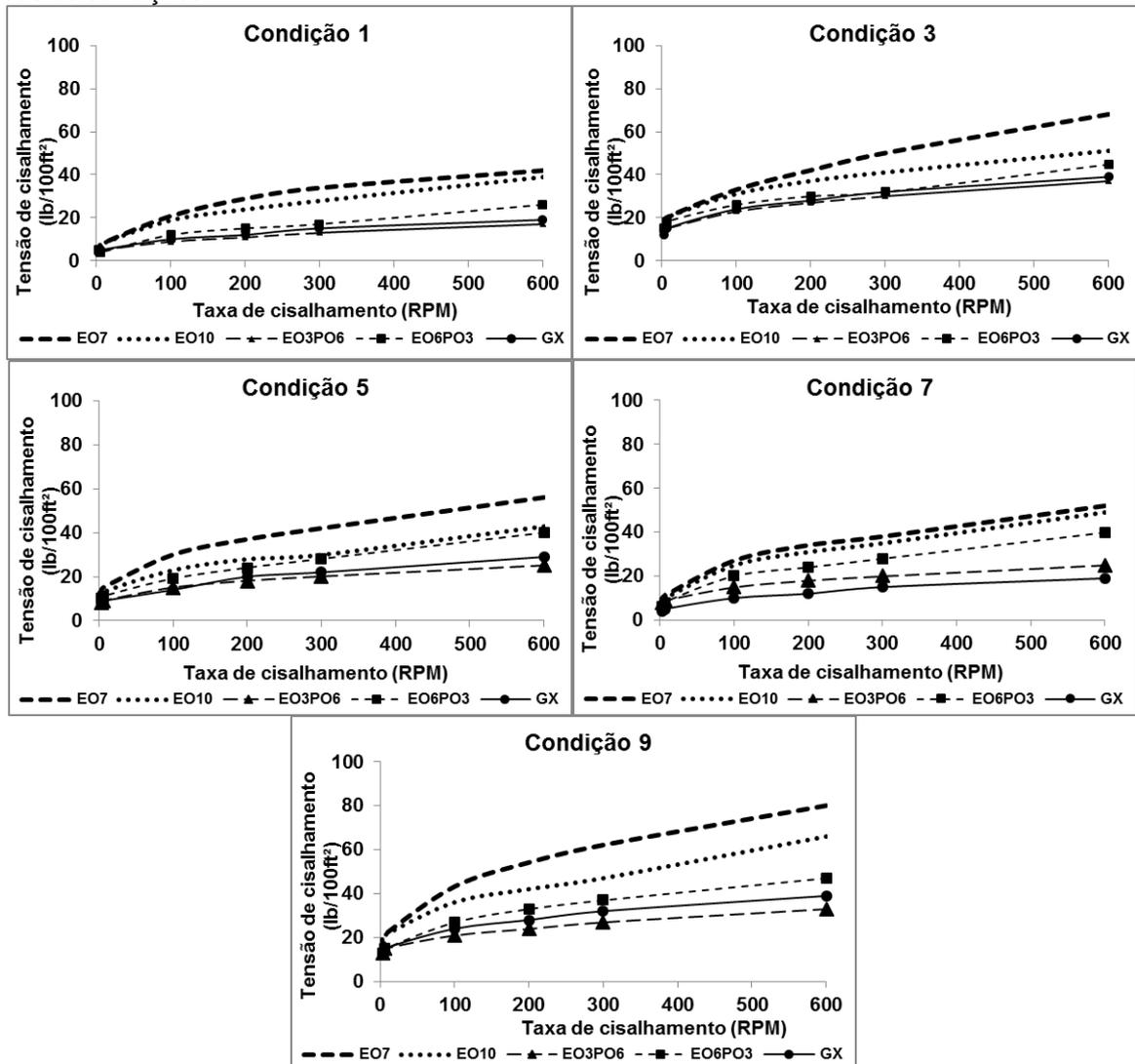
valores de viscosidade plástica mínima de 4,0 cP, Limite de Escoamento máximo de 15 vezes a viscosidade plástica, gel inicial entre 3 e 12 lbf/100 ft² e gel final entre 8 e 20 lbf/100 ft². A Figura 22 apresenta o gráfico tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento e a Tabela 13 apresenta os resultados de gel inicial e gel a 10 minutos dos *aphrons*. Pela análise dos gráficos na Figura 22 e das Tabelas 12 e 13 observa-se que a maioria dos *aphrons* estão dentro das especificações da norma e que a presença de microbolhas no sistema acarreta aumento nas propriedades viscosimétricas do fluido, indicando a resistência ao movimento causada pelas bolhas.

Tabela 13: Valores de gel para a goma xantana e para os *aphrons* produzidos em todas as condições.

Parâmetro \ Condição	Condição				
	1	3	5	7	9
Gel inicial (10s) / Gel 10 minutos (lbf/100 ft ²)					
Goma xantana	5/6	9/23	7/15	4/11	9/23
EO7	6/7	16/19	12/14	7/8	20/20
EO10	7/8	16/19	12/14	8/10	17/18
EO3PO6	4/4	14/18	9/12	5/6	14/14
EO6PO3	4/5	15/19	11/13	7/8	16/16

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22: Gráficos de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para os *aphrons* em todas as condições.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que nas máximas concentrações de goma xantana (2 ppb), nas condições 3 e 9, o gel inicial ultrapassa os valores das especificações. Nestas concentrações, além da presença da goma contribuindo para as interações do meio, as microbolhas parecem estar bem dispersas e interagindo bem com o meio, causando incremento neste parâmetro.

Conforme esperado, a viscosidade aumentou como consequência do aumento da concentração de goma xantana em todos os sistemas. Quanto maior a quantidade deste polímero no meio, maior o número de cadeias emaranhadas reforçando a resistência ao fluxo.

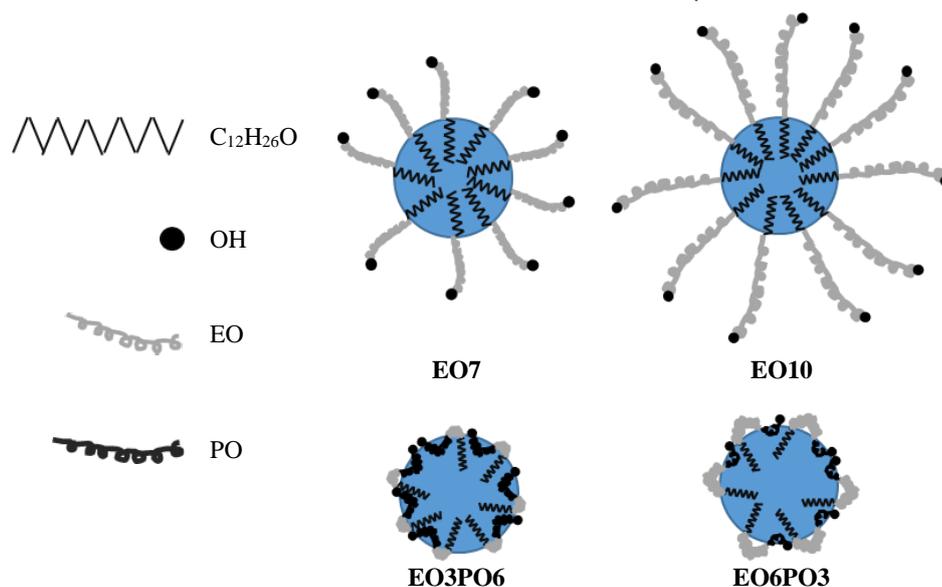
Em relação ao tipo de tensoativo, a viscosidade aumenta na seguinte ordem para todas as condições: EO3PO6 < EO6PO3 < EO10 < EO7, como pode ser visto na Figura 22 e na Tabela 13.

A estrutura multicamadas dos *aphrons* proposta por Sebba (SEBBA, 1984, 1987), responsável pela estabilidade dos *aphrons*, não pôde ser verificada diretamente apesar de existirem alguns estudos apresentados sobre esta estrutura (AMIRI; WOODBURN, 1990; BREDWELL; WORDEN, 1998; JAUREGI; MITCHELL, 2000). Além disso, não há estudos relacionando as camadas dos *aphrons* com os EO/PO estudados nesta Tese (MOLAEI; WATERS, 2015).

No entanto, considerando as estruturas/conformação dos tensoativos EO/PO sugeridas (MANSUR *et al.*, 1998; BJORNDALEN; ALVAREZ, 2010), nesta Tese são propostas possíveis configurações desenhadas para as moléculas que ocupam a camada mais externa das bolhas e que fica em contato com a fase contínua (Figura 23), para sustentar as discussões sobre as propriedades dos *aphrons*. Observando em termos de solubilidade, os grupamentos hidrofílicos dos tensoativos penetram mais na fase contínua quando a cadeia de EO aumenta de 7 para 10 unidades.

A presença de 3 grupamentos hidrofóbicos PO no EO6PO3, faz com que a conformação da molécula não permita que a parte hidrofílica avance para a fase contínua na formação das micelas, reduzindo sua mobilidade se comparada às moléculas que contém apenas unidades EO. Comparando as moléculas de EO6PO3 e EO3PO6, a inversão na quantidade de grupamentos polar e apolar reduz a interação das micelas com a fase contínua uma vez que o EO3PO6 possui uma cadeia hidrofílica mais curta interagindo com a fase contínua aquosa.

Figura 23: Configuração desenhada proposta nesta Tese para os tensoativos não iônicos EO/PO na borda das microbolhas em contato com a fase contínua nos fluidos *aphrons*.



De acordo com os desenhos da Figura 23, considerando que as moléculas de tensoativo EO7 e EO10 tem uma grande interação com a fase contínua, pode-se dizer que existe maior facilidade de interação das bolhas com o sistema, devido ao avanço da parte hidrofílica para fase contínua, o que contribui para o aumento do VP e LE quando comparadas às moléculas dos outros dois tensoativos.

Entre as micelas do EO3PO6 e do EO6PO3, a conformação das moléculas devido à inserção do grupamento apolar causa menor interação com o meio. Sendo assim, o EO3PO6 vai apresentar menores valores de VP e LE corroborados pelo menor valor de HLB (5,5).

O balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) é uma escala arbitrária que varia de 0 a 20, sendo 10 a fronteira entre os sistemas hidrofílicos e lipofílicos (MANAARGADOO-CATIN *et al.*, 2016). Tensoativos hidrofílicos apresentam valores acima da fronteira enquanto os lipofílicos apresentam valores abaixo dela (Hassas, Karakaş, Çelik, 2014; Mercado, Fuentes 2016). Baseado nas diferenças de HLB, EO10 é o tensoativo mais hidrofílico seguido do EO7, EO6PO3 e EO3PO6.

Quantidade, tamanho e distribuição tamanho de bolhas

O tamanho das microbolhas deve estar de acordo com a distribuição de tamanho de poros da formação porque esse é o fator que determina sua aplicação como redutor de filtrado (GENG *et al.*, 2013).

As imagens dos *aphrons* produzidos (aumento 10x) foram obtidas por microscopia óptica para determinação da quantidade e tamanho de bolhas. Esses parâmetros foram obtidos através das análises das micrografias realizadas utilizando os programas GIMP e ImageJ. Os valores médios de quantidade de bolhas e tamanho de bolhas foram apresentados anteriormente na Tabela 12. A Figura 24 mostra micrografias representativas de todos os sistemas no aumento de 10x.

Os histogramas para os diâmetros das bolhas estão apresentados no Anexo A. A distribuição de tamanho de bolhas mostrou que a maioria das bolhas estão compreendidas entre os diâmetros de 10-100 μm , e as micrografias indicaram que sua forma é perfeitamente esférica, conforme as definições de *aphrons* proposta por Sebba (SEBBA, 1984, 1987).

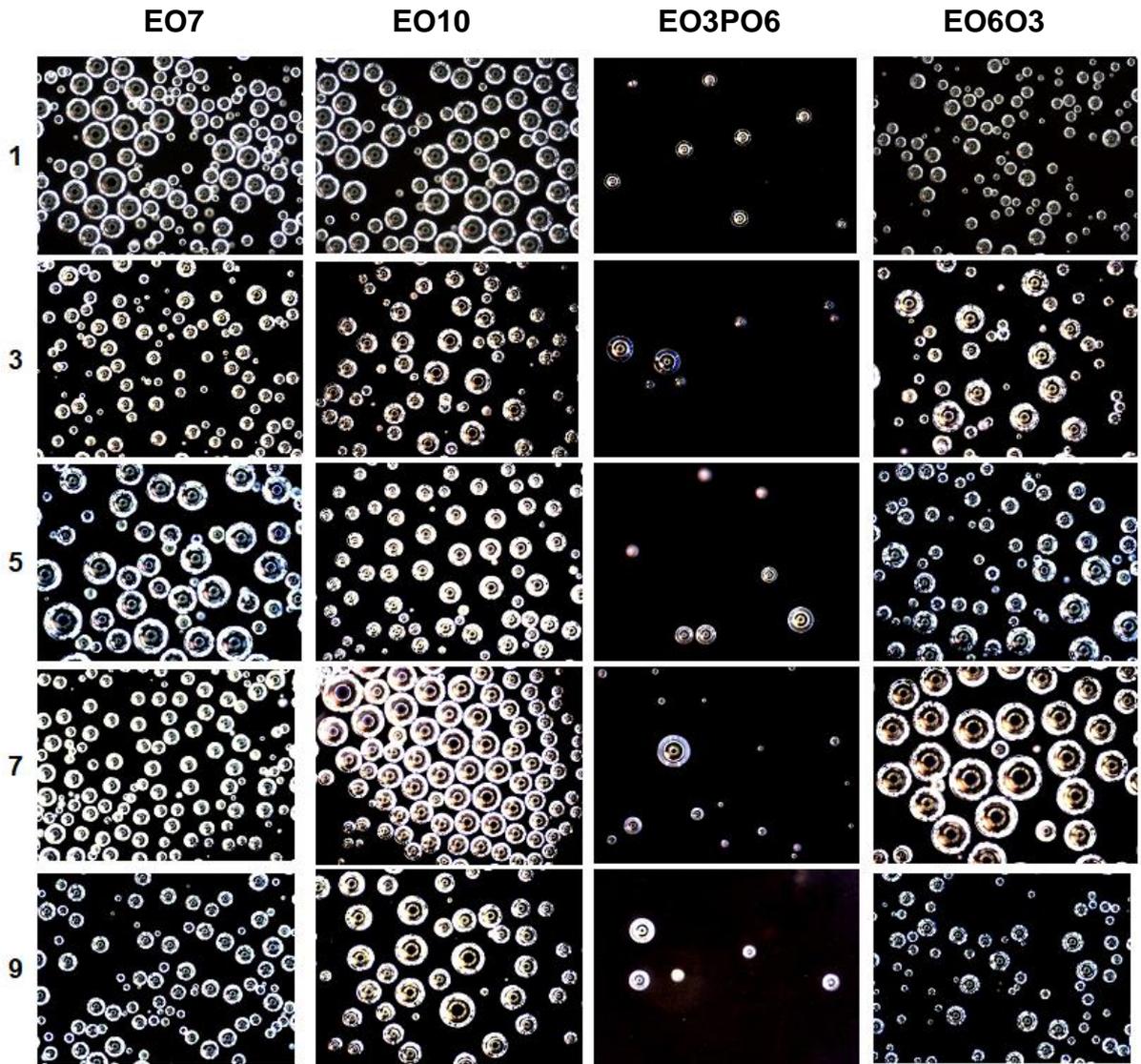
A Figura 25 apresenta o gráfico de quantidade de bolhas versus condição de produção do *aphron*. Observa-se, em um comportamento geral, que os *aphrons* produzidos pelos tensoativos EO7 e EO10 apresentaram maior número de bolhas que aqueles produzidos pelos outros tensoativos, conforme já mencionado

anteriormente. O EO3PO6 produz uma quantidade de bolhas muito reduzida e o EO6PO apresenta uma variação estreita no número de bolhas.

Alguns autores que estudaram a produção de *aphrons* com tensoativos diferentes dos estudados nesta Tese e observaram que o aumento deste tensoativo no meio provoca aumento da quantidade de bolhas (CARDOSO, 2008; NAREH'EI *et al.*, 2012). BJORNDALEN e KURU (2005) afirmaram que o tamanho das microbolhas não é influenciado pelas concentrações de tensoativo e viscosificante.

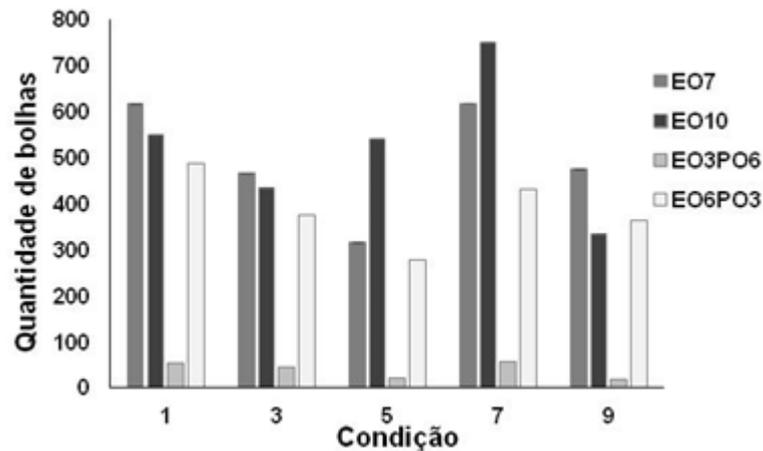
No entanto, analisando os resultados apresentados no gráfico da Figura 25, observa-se que o aumento na concentração de tensoativo mantendo a goma xantana constante (condições de 1 para 7 e de 3 para 9) não apresenta um comportamento bem definido. Mas, o aumento da concentração de goma xantana, mantendo a concentração de tensoativo constante (das condições 1 para a 3 e 7 para a 9), causa diminuição na quantidade de bolhas. E ainda, concentrações intermediárias (condição 5) não produzem tamanho intermediários de bolhas. Esses resultados indicam que diferentes composições dos *aphrons* mudam a natureza das microbolhas sem uma relação direta, mas que depende da viscosidade do meio (principalmente para permitir a organização do tensoativo em forma micelar e controlar o efeito Marangoni) e da quantidade de tensoativos no meio (que deve ser suficiente para a formação das múltiplas camadas das microbolhas, gerando certa estabilidade).

Figura 24: Micrografias representativas de todos os sistemas no aumento de 10x (100 μm = 0,3 cm).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25: Relação entre a quantidade de bolhas e a condição de produção dos *aphrons*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os diâmetros médios das microbolhas foram bem semelhantes, independente do tipo e concentração de tensoativo e da concentração de goma xantana, apresentando faixa de 55 até 84 μm , conforme pode ser visto na Tabela 12 e na Figura 26. Esse comportamento confirma Bjorndalen e Kuru (2005) que afirmaram que o tamanho das microbolhas não é influenciado pelas concentrações de tensoativo e viscosificante. Esses mesmos autores encontraram diâmetros médios de 87 μm e 60 μm para tensoativos catiônicos e aniônicos, respectivamente. Os *aphrons* produzidos por Geng e colaboradores (2013) apresentaram um diâmetro médio de aproximadamente 72 μm . Já em outro estudo, o diâmetro médio dos *aphrons* produzidos em fluido base não orgânico variou de 59 a 88 μm , aproximadamente (SPINELLI *et al.*, 2010). Em todos os estudos os valores de diâmetro são muito próximos. Isso corrobora a definição de Sebba para o diâmetro dos *aphrons*, variando de 10 a 100 μm (SEBBA, 1984, 1989), indicando o equilíbrio relativo entre camadas de tensoativo e espessura da camada viscosa que permitem a formação do *aphron* com a suas propriedades. E ainda, a organização micelar e de múltiplas camadas deve ser tal que equilibre os efeitos repulsivos da proximidade dos tensoativos, seja estérico (para TA não iônicos) ou eletrostático (para TA iônico).

Estabilidade dos *aphrons*

O teste de estabilidade dos *aphrons* foi realizado medindo o tempo necessário para que o volume dos *aphrons* fosse reduzido à metade, em uma proveta, em condições ambiente. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos:

Tabela 14: Meia vida dos *aphrons* (tempo em horas).

Condição TA	1	3	5	7	9
EO7	12	28,5	10	5,25	25,5
EO10	28	7	12	7,5	27
EO3PO6	Redução de 4% no volume e estabilização em 4 horas	Redução de 6% no volume e estabilização em 9 horas	Redução de 6% no volume e estabilização em 7,5 horas	Redução de 2% no volume e estabilização em 1 hora	Redução de 8% no volume e estabilização em 11 horas
EO6PO3	5	Redução de 36% no volume e estabilização em 48 horas	32	5	30

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando a estabilidade dos *aphrons* produzidos com EO7 e EO10, os tempos de meia vida dos *aphrons*, de uma forma geral, aumenta com o aumento da concentração de goma xantana em concentrações fixas de tensoativo. E o aumento da concentração de tensoativo tende a reduzir o tempo de meia vida, sendo essa redução mais pronunciada em concentrações mais baixas de viscosificante. Esse comportamento pode ser observado também para o tensoativo EO6PO3, sendo a condição de maior estabilidade a condição 3.

De acordo com a Tabela 14, os *aphrons* produzidos com EO3PO6 foram os mais estáveis. No entanto, isso ocorreu pois a quantidade de bolhas nesses sistemas é muito reduzido, o que significa que o teor de gás praticamente não varia durante o teste, devido a presença do viscosificante.

5.5. ENSAIOS DE DESEMPENHO DOS *APHRONS* NA REDUÇÃO DE FILTRADO

Os resultados dos testes de redução de filtrado, em termos de volume de filtrado, em mililitro, estão apresentados na Tabela 12. A Tabela 15 apresenta os valores em porcentagem da redução de filtrado para todos os *aphrons* obtidos. A eficiência foi calculada conforme a Equação 7 (NAREH *et al.*, 2012). Os valores negativos foram considerados como apresentando eficiência nula.

$$\% \text{ Eficiência} = \frac{\text{Volume do fluido base} - \text{Volume aphronizado}}{\text{Volume do fluido base}} \quad \text{Equação 7}$$

Tabela 15: Eficiência na redução de filtrado em percentual.

Tensoativo	Condição	1	3	5	7	9
	Eficiência na redução de filtrado em %					
EO7		29	0	12	0	31
EO10		21	0	0	0	15
EO3PO6		0	0	0	0	0
EO6PO3		24	16	20	10	31

Fonte: Elaborado pelo autor.

O tamanho de bolhas para todos os tensoativos (EO7, EO10, EO3PO6 e EO6PO3) em todas as condições ficou na faixa de 55 a 84 μm , deste modo não é possível relacionar o tamanho de bolhas com a eficiência de redução de filtrado. Por outro lado, a quantidade de bolhas apresenta uma relação direta com a eficiência de redução, essa informação pode ser ratificada devido à eficiência nula para o tensoativo EO3PO6 que apresenta quantidade de bolhas na faixa de 20 a 61 unidades somadas em 24 imagens de cada condição.

De acordo com a Tabela 5.6, a ordem do percentual de eficiência sobre a redução de filtrado foi de EO3PO6 < EO10 < EO7 < EO6PO3. A condição 9 foi a melhor condição de produção de *aphrons* com eficiências de redução mais elevadas (31%); nesta condição a quantidade de goma xantana foi de 2 g e o tensoativo foi de 4 vezes a CMC.

O tensoativo EO6PO3 que apresentou uma eficiência bastante significativa em todas as condições. Aumentando a concentração de goma xantana ocorre um visível aumento de eficiência, como esperado. Já aumentando a concentração do tensoativo é observada uma redução da eficiência. No entanto, na condição 9, esse comportamento é diferente, provavelmente devido ao efeito mútuo entre a concentração de goma xantana utilizada (2 ppb) e a concentração de tensoativo utilizada (4 vezes a CMC). Nessa condição observa-se uma quantidade de bolhas de 363 unidades e eficiência de redução de filtrado de 31%. O EO6PO3 apresenta uma faixa estreita de quantidade de bolhas (278 - 493) e deste modo consegue apresentar eficiência em todas as condições.

O mesmo comportamento pode ser observado para os *aphrons* produzidos com tensoativo EO7, mas em termos de volume de filtrado, ou seja, aumentando a concentração de goma xantana ocorre uma redução de volume de filtrado (o que indicaria um aumento de eficiência) e aumentando a concentração do tensoativo é

observado um aumento no volume de filtrado, o que indicaria uma piora na eficiência. No entanto, os volumes de filtrado dos *aphrons* produzidos com o tensoativo EO7 estão muito próximos dos volumes de filtrado dos fluidos base, o que em alguns casos, não promove efeito de redução de filtrado. Mas nas condições extremas (1 e 9) essas eficiências são as mais elevadas, 29 e 31%. Na condição 1 observa-se uma quantidade de bolhas de 643 unidades e eficiência de redução de filtrado de 29% e na condição 9, 485 bolhas, com eficiência de 31%. Nas condições 3 e 7, independente da quantidade de bolhas, o que pode ser sugerido é que a combinação do efeito da concentração da goma xantana e do tensoativo não promoveu a formação de uma estrutura de microbolhas resistente a compressão, mas sim a possível coalescência das microbolhas do *aphron*, quando sob pressão, passando direto pelo meio filtrante. Essas condições apresentam uma elevada concentração de goma, mas uma concentração baixa de tensoativo (condição 3), que pode não ser suficiente para formação de um elevado número de bolhas, tornando o sistema bastante estável mas muito próximo ao fluido base; e uma baixa concentração de goma, mas uma concentração elevada de tensoativo (condição 7), que não deve ser capaz de manter um número mais elevado de bolhas estável. A condição 5 é uma condição intermediária, portanto, apresentou uma eficiência intermediária.

O EO10 apresenta melhor eficiência na condição 1 (21%) com quantidade de bolhas de 560 unidades e na condição 9, com uma quantidade de bolhas de 341 e eficiência de 15%. Como discutido para os *aphrons* produzidos com o tensoativo EO7, pode-se observar o mesmo comportamento nas condições 3 e 7. Entretanto, quando se analisa a condição 5, o comportamento é distinto. O EO10 promove a formação de *aphrons* com eficiência nula. Neste caso, pode ser sugerido que a quantidade de bolhas maior (540) do que apresentado pelos *aphrons* obtidos a partir do EO7 (316) seja o motivo pelo qual a concentração intermediária de goma xantana não tenha sido capaz de manter estáveis as microbolhas.

Foi importante o estudo do efeito dos grupamentos EO e PO nos tensoativos utilizados nesta Tese, uma vez que foram observadas algumas diferenças nas características e no desempenho dos *aphrons*. Quando comparados *aphrons* produzidos com EO7 e EO10, que diferem em sua estrutura na quantidade de unidades de EO, foi percebido que um menor tamanho de cadeia oxietilênica,

comparando esses tensoativos, leva a *aphrons* com melhores características, de uma forma geral, e maior eficiência sobre a redução de filtrado.

Em relação ao efeito do grupamento PO sobre as características e a ação dos fluidos como redutores de filtrado, pode-se dizer que a presença do grupamento PO não contribuiu para uma piora de características e de desempenho dos *aphrons* produzidos. Pelo contrário, a inserção de três unidades de PO à uma estrutura muito próxima ao EO7 (EO6PO3) promoveu uma melhora de propriedades, visto que a inserção de um grupo hidrofóbico reduz a interação com o meio, promovendo uma maior estabilidade das microbolhas no meio. É importante ressaltar que é necessária uma razão EO/PO mínima para que esse efeito do grupamento hidrofóbico seja observado. Quando a razão EO/PO é muito baixa, como no caso do tensoativo EO3PO6, a tendência desse tensoativo de formar micelas em meio aquoso é maior, no entanto, com base no desenho sugerido nesta Tese, a conformação do tensoativo na borda do *aphron* é contraída, indicando um maior número de moléculas para a formação das microbolhas.

5.6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com o uso do programa *Statistica* versão 12.5, foi possível obter os valores dos efeitos principais de cada parâmetro (concentração de goma xantana X_1 e concentração de tensoativo X_2) e a interação entre esses dois fatores - $X_1 X_2$, sobre o comportamento das variáveis saída (densidade, viscosidade, tamanho e quantidade de bolhas e volume de filtrado). Em todos os casos, a análise apresentada considerou o nível de significância $(1 - p)$ de 95%, de forma que “p” possa ser interpretado como o “grau de desconfiança” do resultado. Portanto, quanto menor o valor de p, melhor o resultado. Convencionou-se então que, para que um resultado seja significativo, p deve ser menor que 0,05.

Para cada variável saída, ou seja, cada caracterização feita nos *aphrons*, foi construída uma tabela que apresenta os efeitos principais, os respectivos erros padrões e os graus de desconfiança (p) associados a cada valor. Os resultados que apresentam $p < 0,05$ (que são considerados válidos) estão destacados em azul. As Tabelas 16 a 21 mostram os resultados, para todos os sistemas produzidos com cada tipo de tensoativo, respectivamente para as variáveis densidade, viscosidade plástica, limite de escoamento, tamanho de bolhas, quantidade de bolhas e volume de filtrado sendo que o volume de filtrado está relacionado com o desempenho dos *aphrons* e as outras variáveis com a caracterização dos sistemas de microbolhas.

Tabela 16: Respostas dos sistemas para a variável densidade.

Densidade (ρ)							
EO7				EO10			
Fato- res	Efeito	Erro Padrão	P	Fato- res	Efeito	Erro Padrão	P
Média/ intera- ção	3,47857	0,027458	0,000000	Média/ intera- ção	3,500000	0,136374	0,000000
X ₁	1,15000	0,072648	0,000000	X ₁	1,100000	0,360812	0,013822
X ₂	- 1,25000	0,072648	0,000000	X ₂	- 0,050000	0,360812	0,892836
X ₁ X ₂	- 0,05000	0,072648	0,508646	X ₁ X ₂	0,900000	0,360812	0,034176

EO3PO6				EO6PO3			
Fato- res	Efeito	Erro Padrão	P	Fato- res	Efeito	Erro Padrão	P
Média/ intera- ção	7,52143	0,027936	0,000000	Média/ intera- ção	4,535714	0,083966	0,000000
X ₁	0,02500	0,073912	0,742938	X ₁	1,875000	0,222153	0,000014
X ₂	0,07500	0,073912	0,336739	X ₂	- 0,825000	0,222153	0,004818
X ₁ X ₂	- 1,07500	0,073912	0,000000	X ₁ X ₂	- 0,025000	0,222153	0,912869

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 17: Respostas dos sistemas para a variável viscosidade plástica.

Viscosidade plástica (VP)							
EO7				EO10			
Fatores	Efeito	Erro Padrão	P	Fatores	Efeito	Erro Padrão	P
Média / interação	17,2142 9	1,45160 0	0,00000 1	Média / interação	14,7142 9	0,55157 3	0,00000 0
X ₁	13,5000 0	3,84057 3	0,00656 6	X ₁	4,50000	1,45932 5	0,01306 3
X ₂	11,5000 0	3,84057 3	0,01509 4	X ₂	4,50000	1,45932 5	0,01306 3
X ₁ X ₂	2,50000	3,84057 3	0,53134 8	X ₁ X ₂	2,00000	1,45932 5	0,20374 0

EO3PO6				EO6PO3			
Fatores	Efeito	Erro Padrão	P	Fatores	Efeito	Erro Padrão	P
Média / interação	6,00000	0,22419 8	0,00000 0	Média / interação	11,5000 0	0,31497 0	0,00000 0
X ₁	2,50000	0,59317 1	0,00225 7	X ₁	2,75000	0,83333 3	0,00923 0
X ₂	0,00000	0,59317 1	1,00000 0	X ₂	0,75000	0,83333 3	0,39156 5
X ₁ X ₂	-1,00000	0,59317 1	0,12610 3	X ₁ X ₂	-1,75000	0,83333 3	0,06511 8

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 18: Respostas dos sistemas para a variável limite de escoamento.

Limite de escoamento (LE)							
EO7				EO10			
Fatores	Efeito	Erro Padrão	P	Fatores	Efeito	Erro Padrão	P
Média / interação	25,92857	1,449776	0,000000	Média / interação	22,78571	0,671609	0,000000
X ₁	15,75000	3,835748	0,002652	X ₁	8,00000	1,776910	0,001484
X ₂	-1,25000	3,835748	0,751963	X ₂	3,00000	1,776910	0,125618
X ₁ X ₂	-2,25000	3,835748	0,571898	X ₁ X ₂	-2,00000	1,776910	0,289475

EO3PO6				EO6PO3			
Fatores	Efeito	Erro Padrão	P	Fatores	Efeito	Erro Padrão	P
Média / interação	15,21429	0,188982	0,000000	Média / interação	18,28571	0,680414	0,000000
X ₁	12,00000	0,500000	0,000000	X ₁	9,00000	1,800206	0,000740
X ₂	-1,00000	0,500000	0,076553	X ₂	5,50000	1,800206	0,013677
X ₁ X ₂	-1,50000	0,500000	0,014956	X ₁ X ₂	-3,00000	1,800206	0,129969

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 19: Respostas dos sistemas para a variável tamanho de bolhas.

Tamanho de bolhas (TB)							
EO7				EO10			
Fatores	Efeito	Erro Padrão	P	Fatores	Efeito	Erro Padrão	P
Média / interação	76,7857	1,816663	0,000000	Média / interação	71,78571	2,246396	0,000000
X ₁	-8,7500	4,806439	0,102026	X ₁	1,50000	5,943406	0,806416
X ₂	-1,2500	4,806439	0,800663	X ₂	6,00000	5,943406	0,339094
X ₁ X ₂	-11,7500	4,806439	0,037081	X ₁ X ₂	6,00000	5,943406	0,339094

EO3PO6				EO6PO3			
Fatores	Efeito	Erro Padrão	P	Fatores	Efeito	Erro Padrão	P
Média / interação	64,35714	2,418240	0,000000	Média / interação	72,5000	1,666270	0,000000
X ₁	16,00000	6,398061	0,033820	X ₁	4,0000	4,408535	0,387880
X ₂	6,00000	6,398061	0,372838	X ₂	12,5000	4,408535	0,019549
X ₁ X ₂	8,00000	6,398061	0,242692	X ₁ X ₂	-17,0000	4,408535	0,003870

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 20: Respostas dos sistemas para a variável quantidade de bolhas.

Quantidade de bolhas (QB)							
EO7				EO10			
Fatores	Efeito	Erro Padrão	P	Fatores	Efeito	Erro Padrão	P
Média/interação	451,071	5,24467	0,000000	Média/interação	528,571	1,625687	0,000000
X ₁	-155,750	13,87611	0,000001	X ₁	-267,250	4,301163	0,000000
X ₂	-2,750	13,87611	0,847307	X ₂	48,750	4,301163	0,000001
X ₁ X ₂	22,250	13,87611	0,143293	X ₁ X ₂	-140,250	4,301163	0,000000

EO3PO6				EO6PO3			
Fatores	Efeito	Erro Padrão	P	Fatores	Efeito	Erro Padrão	P
Média/interação	34,7857	0,800958	0,000000	Média/interação	356,4286	1,374369	0,000000
X ₁	-27,0000	2,119137	0,000000	X ₁	-93,2500	3,636237	0,000000
X ₂	-14,0000	2,119137	0,000099	X ₂	-36,2500	3,636237	0,000004
X ₁ X ₂	-9,0000	2,119137	0,002152	X ₁ X ₂	24,2500	3,636237	0,000092

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 21: Respostas dos sistemas para a variável volume de filtrado.

Volume de filtrado (Vf)							
EO7				EO10			
Fatores	Efeito	Erro Padrão	P	Fatores	Efeito	Erro Padrão	P
Média / interação	15,8214 3	0,19392 2	0,00000 0	Média / interação	20,3429	0,09718 3	0,00000 0
X ₁	-7,92500	0,51307 0	0,00000 0	X ₁	-5,2750	0,25712 1	0,00000 0
X ₂	3,37500	0,51307 0	0,00010 2	X ₂	1,4250	0,25712 1	0,00036 0
X ₁ X ₂	-7,97500	0,51307 0	0,00000 0	X ₁ X ₂	-13,8250	0,25712 1	0,00000 0

EO3PO6				EO6PO3			
Fatores	Efeito	Erro Padrão	P	Fatores	Efeito	Erro Padrão	P
Média / interação	25,0643	0,14100 0	0,00000 0	Média / interação	14,0142 9	0,14043 6	0,00000 0
X ₁	-13,7250	0,37305 0	0,00000 0	X ₁	-5,90000	0,37155 8	0,00000 0
X ₂	5,8750	0,37305 0	0,00000 0	X ₂	0,40000	0,37155 8	0,30969 2
X ₁ X ₂	6,1750	0,37305 0	0,00000 0	X ₁ X ₂	-2,65000	0,37155 8	0,00005 5

Fonte: Elaborado pelo autor.

O programa *Statistica* fornece o valor Média/Interação que expressa o valor médio calculado com 95% de confiança para a variável saída analisada. O erro padrão é o erro associado à modelagem que já está computando a confiança de 95%. A melhor aderência ao modelo pode ser verificada quando à Média/Interação somada ao erro padrão está dentro do intervalo de confiança.

Os efeitos das variáveis X₁, X₂ e X₁X₂ representam a influência de cada uma das variáveis em relação ao valor Média/interação. O valor negativo observado para os efeitos indica que quanto menor for o teor do fator correspondente, maior será o valor da variável saída. Estes resultados, quando analisados em módulo, indicam o quanto estas condições também influenciam nos valores da variável saída: quanto maior for o valor de efeito obtido, maior é a influência deste fator.

Pode ser observado que os valores das variáveis saída dos sistemas são afetados pela variação das concentrações de tensoativo e de goma xantana sem um

padrão definido, ou seja, dentro dos resultados de uma variável saída, a influência dos fatores segue, de maneira geral, um comportamento diferente para cada formulação produzida a partir dos diferentes tipos de tensoativo.

Dois exemplos específicos podem ser apresentados para relacionar os resultados de caracterização obtidos aos efeitos principais observados na modelagem do planejamento experimental realizado.

Um exemplo é a avaliação dos resultados de densidade, a partir da Tabela 16. Observando os resultados para o tensoativo EO7, podemos perceber valores positivos para o efeito de X_1 (concentração da goma xantana) e valores negativos para o efeito de X_2 (concentração de tensoativo). Esses valores implicam em que o aumento de concentração da goma xantana induz o aumento da densidade em uma determinada concentração específica de tensoativo e que o aumento da concentração de EO7 induz a uma redução da densidade. O efeito que tem maior valor em módulo é a concentração de tensoativo, portanto, é o que influencia mais nesta combinação de fatores. Essas considerações podem ser visualizadas quando observamos os valores médios das densidades nesses sistemas pela Tabela 12.

A concentração de polímero (fator X_1) influencia de maneira direta os sistemas constituídos pelos tensoativos EO6PO3, EO7 e EO10, na sequência decrescente de influência, ou seja, o EO6PO3 influencia de modo mais intenso do que o EO7 e do que o EO10. O EO3PO6 não apresenta comportamento específico, que pode ser visto até mesmo pelos valores de densidade desses sistemas, que são elevados, variando de 6,8 a 7,8 ppg, próximo do valor da densidade da água (8,345 ppg).

A concentração de tensoativo (fator X_2) influencia de maneira inversa os sistemas constituídos pelos tensoativos EO7 e EO6PO3, novamente na sequência decrescente. Para o EO10 e o EO3PO6 esta variável teve um grau de desconfiança maior que 0,05, o que indica que não é possível de forma plena prever seus efeitos.

De uma forma geral, os resultados foram plausíveis visto que um aumento de concentração de polímero tenderia a aumentar a densidade dos sistemas e o aumento da concentração dos tensoativos tenderia a diminuir a densidade pelo fato da provável geração de bolhas e inserção de ar nas misturas.

Tomando o outro exemplo, a variável saída quantidade de bolhas, da Tabela 20, observa-se que a goma xantana influencia os quatro sistemas da mesma maneira: quanto maior a sua concentração, menor a QB formadas, sendo mais

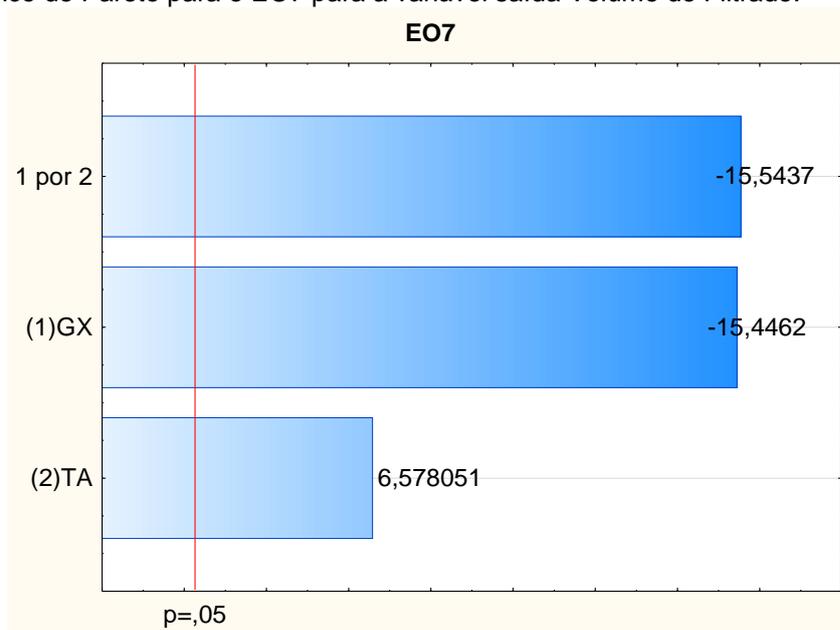
influyente para o sistema formado pelo tensoativo EO10 seguido do EO7, EO6PO3 e EO3PO6 nesta ordem. Além disso, a concentração de goma xantana é a variável de maior influência para os quatro sistemas em relação a variável saída quantidade de bolhas por possuir maior valor em módulo. A concentração de tensoativo não influencia de maneira significativa os sistemas formados pelo EO7, mas sim os demais sistemas, sendo diretamente proporcional para o EO10 e inversamente proporcional para os demais sistemas com a ordem de influência: EO10 > EO6PO3 > EO3PO6.

Uma outra forma de apresentar a influência estatística em nível de significância de 95% de cada variável nas variáveis saída (ρ , VP, LE, TB, QB e Vf) é o Gráfico de Pareto.

Na análise do gráfico de Pareto as barras horizontais que ultrapassaram a linha tracejada possuem efeito significativo sobre a resposta ($p < 0,05$). Os valores ao lado do retângulo representam os valores da estatística do Teste t obtido pela tabela dos efeitos principais. Os efeitos positivos indicam que os fatores devem ser usados no nível superior (+), enquanto os efeitos negativos indicam que os fatores devem ser usados no nível inferior (-), para o aumento da variável resposta.

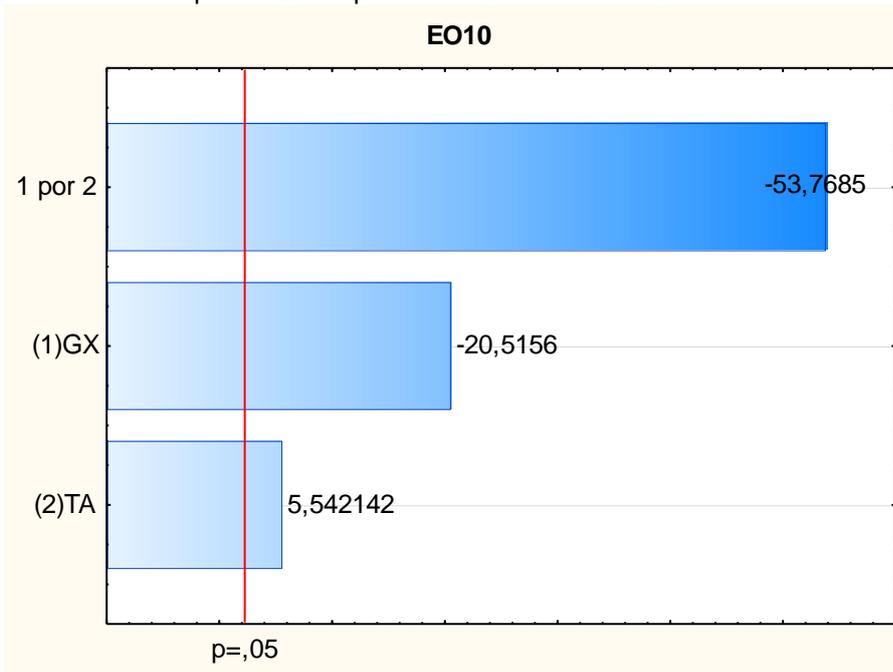
Os gráficos de pareto para a variável saída Volume de filtrado (Vf) de todos os tensoativos estão apresentados nas Figuras de 26 a 29. A variável Vf foi usada como exemplo aqui uma vez que foi a única variável saída relacionada ao desempenho dos *aphrons*. Os gráficos relativos as demais variáveis estão apresentados no Anexo B.

Figura 26: Gráfico de Pareto para o EO7 para a variável saída Volume de Filtrado.



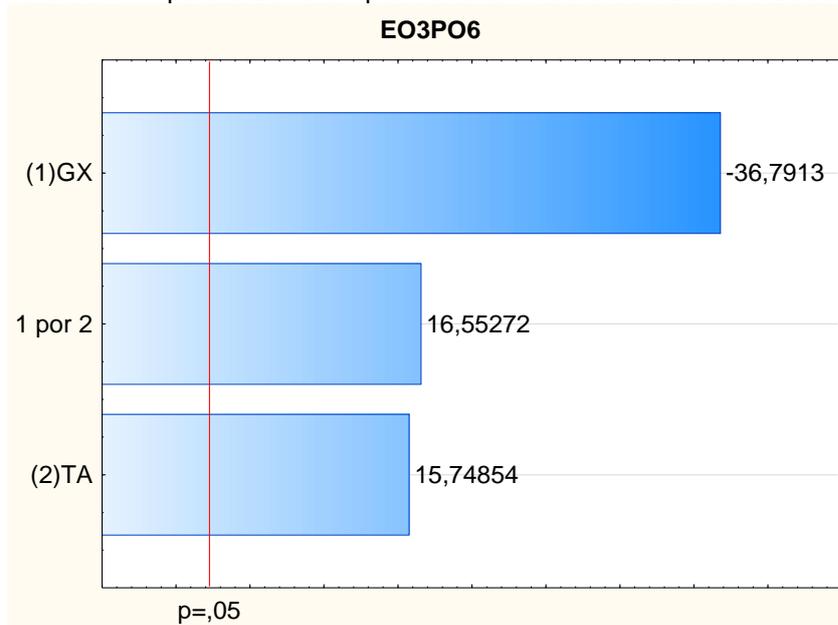
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27: Gráfico de Pareto para o EO10 para a variável saída Volume de Filtrado.



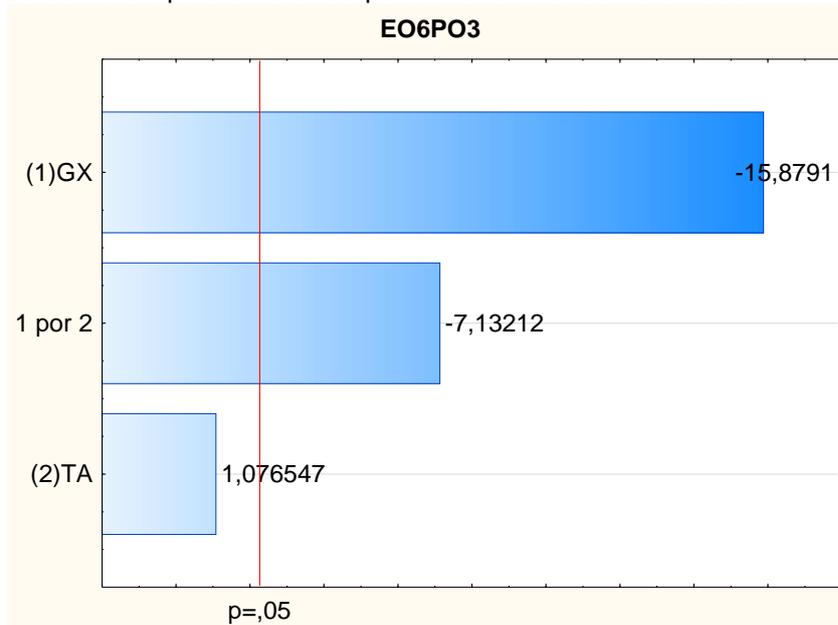
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28: Gráfico de Pareto para o EO3PO6 para a variável saída Volume de Filtrado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29: Gráfico de Pareto para o EO6PO3 para a variável saída Volume de Filtrado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base na análise dos resultados apresentados, observa-se que a concentração de goma xantana é a variável mais significativa para o *aphron* influenciando um maior número de sistemas, seja diretamente ou inversamente. Esse fato pode ocorrer pois como o tensoativo está sendo avaliado em concentrações acima da CMC, mesmo em menor concentração, formará micelas. Porém, a estrutura do *aphron* precisa ser composta pelo viscosificante, que fornece elasticidade e sustentação ao sistema e reduz o efeito Marangoni. Ou seja, as

bolhas serão formadas e a concentração da goma irá governar as propriedades do aphron (IVAN *et al.*, 2001; GROWCOOK, 2004; SCHRAMM 2005). Os resultados já discutidos em relação às variações das características dos *aphrons* produzidos nesta Tese com respeito à influência da concentração de goma xantana corrobora essa última afirmação.

Nas Figuras 26 a 29 pode-se confirmar que as variáveis concentração de goma xantana e de tensoativo do modelo linear e a interação entre elas mostraram-se estaticamente significativas para todos os tensoativos, exceto para o EO6PO3 onde a concentração de tensoativo não atingiu o grau de significância estatística adotado de 95%.

A Tabela 22 apresenta os valores dos coeficientes de regressão linear e o R-quadrado ajustado para todas as variáveis saída analisadas. As variáveis em negrito representam aquelas que se adequaram bem ao modelo proposto. Pode-se observar que apenas seis variáveis saída se adequaram ao modelo proposto por apresentar um coeficiente de correlação linear acima de 0,95. Esse critério foi adotado para a apresentação do gráfico dos valores preditos *versus* os observados.

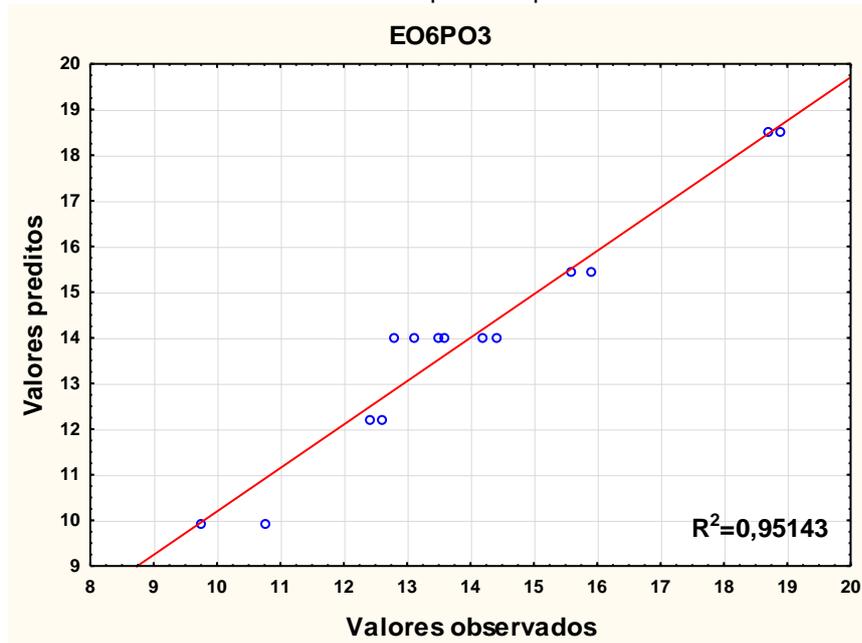
A Figura 30 mostra a relação entre o modelo proposto e os dados experimentais para o volume de filtrado do EO6PO3. Os demais gráficos onde o modelo se adequou bem à variável aplicada estão no Anexo C.

Tabela 22: Coeficientes de regressão linear e R-quadrado ajustado para as variáveis saída de cada tensoativo.

Tensoativo	Variável saída	R-quadrado	R-quadrado ajustado
EO7	ρ	0,95556	0,94223
	VP	0,65169	0,5472
	LE	0,64078	0,53302
	QB	0,20172	0
	TB	0,11934	0
	VF	0,95691	0,94398
EO10	ρ	0,51859	0,37417
	VP	0,57479	0,44714
	LE	0,64609	0,53992
	QB	0,99158	0,98906
	TB	0,11934	0
	VF	0,95349	0,93953
EO3PO6	ρ	0,67481	0,57725
	VP	0,65909	0,55682
	LE	0,96761	0,95790
	QB	0,52201	0,37861
	TB	0,40244	0,22317
	VF	0,56527	0,43485
EO6PO3	ρ	0,89945	0,86928
	VP	0,59667	0,47567
	LE	0,79410	0,73233
	QB	0,24406	0,01708
	TB	0,59667	0,47567
	VF	0,95143	0,93686

Fonte: Elaborado pelo autor.

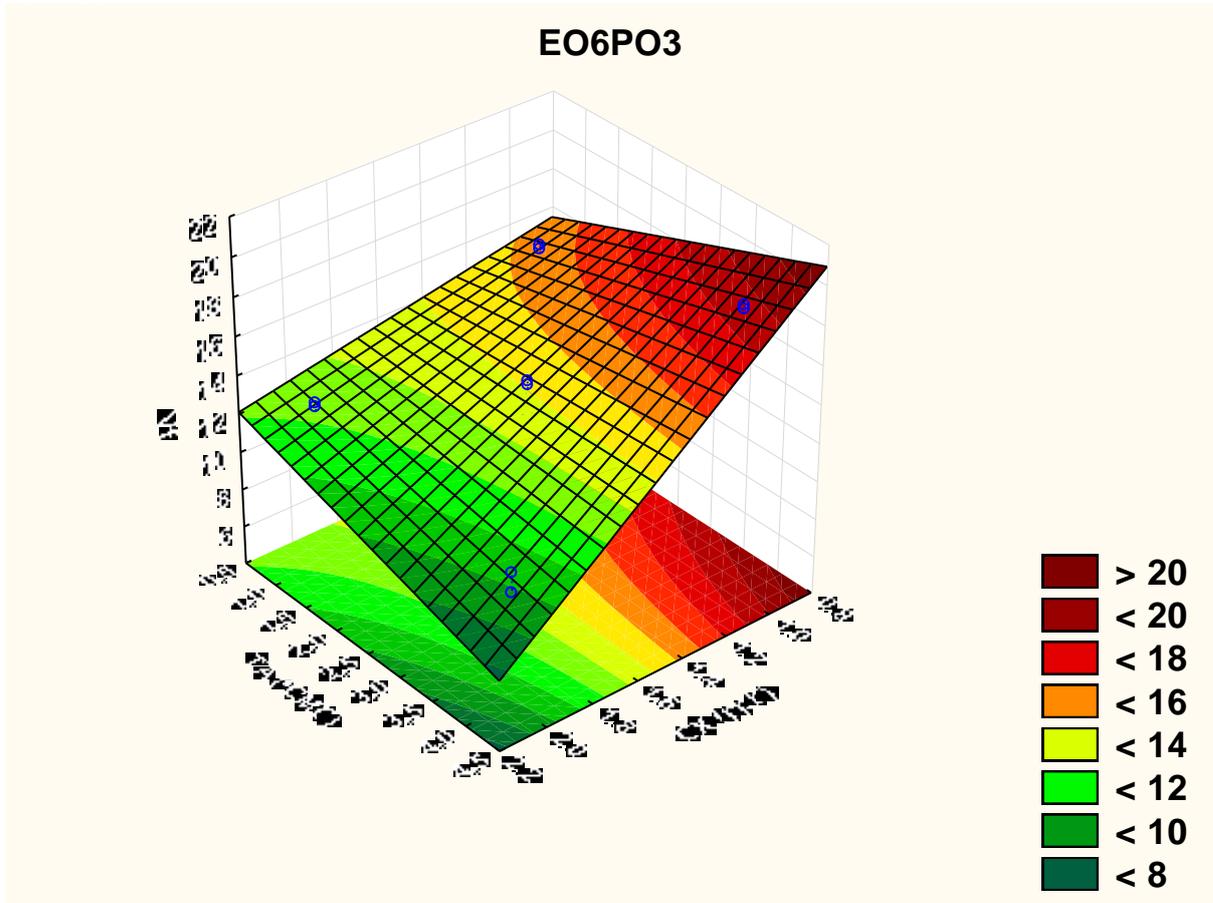
Figura 30: Gráfico dos valores observados versus preditos para o volume de filtrado do EO6PO3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 31 apresenta o gráfico da superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) para o modelo linear da variável volume de filtrado. A análise da superfície resposta sugere que com o aumento da concentração de goma e de TA, há uma diminuição do volume de filtrado, o que é desejado para os fluidos de perfuração. Comparando as condições 1 e 9, onde há um aumento das duas variáveis observa-se uma redução na quantidade de bolhas com aumento de tamanho. Essas características devem estar de acordo com o cenário onde pretende-se aplicar esse tipo *aphron*. Deve-se considerar a porosidade da formação (para saber se o diâmetro da bolha é compatível para selar a rocha) e a profundidade (para considerar que sob pressão a bolha suportará os ciclos de compressão e descompressão) (NAREH'EI *et al.*, 2012).

Figura 31: Superfície resposta para o modelo linear da variável Volume de filtrado para o tensoativo EO6PO3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.7. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO *APHRON* PRODUZIDO COM BASE NOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O EO6PO3 foi o tensoativo que apresentou constância na redução de filtrado, a variável saída de desempenho analisada, apresentando eficiência entre 10 e 31% em todas as condições em que foi submetido. Após os resultados indicados pelo planejamento de experimentos, foram propostas novas concentrações para *aphrons* produzidos pelo mesmo tensoativo (EO6PO3): goma xantana 2,5 ppb e tensoativo 5 CMC. O fluido base *aphron* produzido nestas condições foi submetido às mesmas caracterizações e ensaios de desempenho que os *aphrons* produzidos a partir do planejamento experimental. A Tabela 23 apresenta esses resultados.

Tabela 23: Caracterizações e eficiência do fluido base e do *aphron* produzido a partir do planejamento de experimentos.

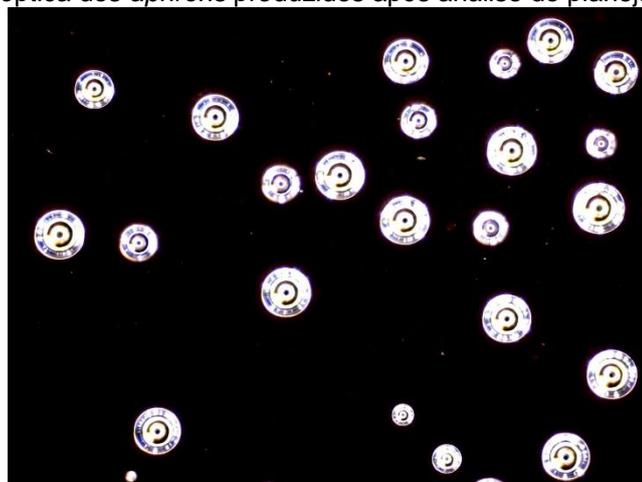
GX (ppb)	TA (*CMC)	TB (μm)	QB	ρ (ppg)	VP	LE	Vf (mL)	Estabilidade (h)
2,5	-	-	-	8,2	9	33	15,5	-
2,5	5	83,34	157	6,20	10	32	28,8	14

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando este sistema ao da condição 9 para o mesmo tensoativo, a menor quantidade de bolhas presentes (157 em relação a 363), o que induz a menores efeitos de interação com o meio, não modificou significativamente a viscosidade plástica, por não ter tido superfície de contato suficiente para influenciar o meio. Foi observado aumento no limite do escoamento (de 24 passou a 32 lb/100 ft²), provavelmente devido ao aumento da concentração de goma xantana, uma vez que não foram produzidas tantas bolhas quanto na condição 9. O tamanho médio das microbolhas permaneceu na faixa de tamanho observada nos *aphrons*, porém ligeiramente maior que na condição 9. O efeito na redução da quantidade das microbolhas também pode ser observado pela maior densidade. Além disso, a estabilidade sofreu uma redução (de 30 para 14 h), que pode indicar que a interação entre as variáveis entrada não foi satisfatória para esse novo sistema, pois talvez tenha havido um desequilíbrio entre elas.

O aspecto microscópico das microbolhas indica a formação de *aphron*, conforme a definição clássica, e pode ser observada na Figura 32.

Figura 32: Microscopia óptica dos *aphrons* produzidos após análise do planejamento experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como a função de redutor de filtrado é uma das principais atribuídas aos *aphrons* como fluido de perfuração, esta formulação preparada após a análise do

planejamento experimental não foi utilizada na etapa seguinte, produção de um fluido de perfuração base *aphron*.

5.8. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDO DE PERFURAÇÃO BASE APHRON

O *aphron* do tensoativo EO6PO3 com as concentrações indicadas pelo planejamento experimental para otimização da redução de filtrado (5 vezes a CMC e 2,5 ppg de goma xantana) não apresentou resultados satisfatórios. Então, a partir da formulação do *aphron* gerado pelo EO6PO3 na condição 9 (maior eficiência como redutor de filtrado dentre todos) foi formulado um fluido de perfuração base *aphron* contendo os produtos descritos na Metodologia, incluindo o tensoativo e a goma xantana nas concentrações de 4 vezes a CMC e 2 ppb, respectivamente. A Tabela 24 apresenta os resultados da sua caracterização e da sua eficiência como redutor de filtrado.

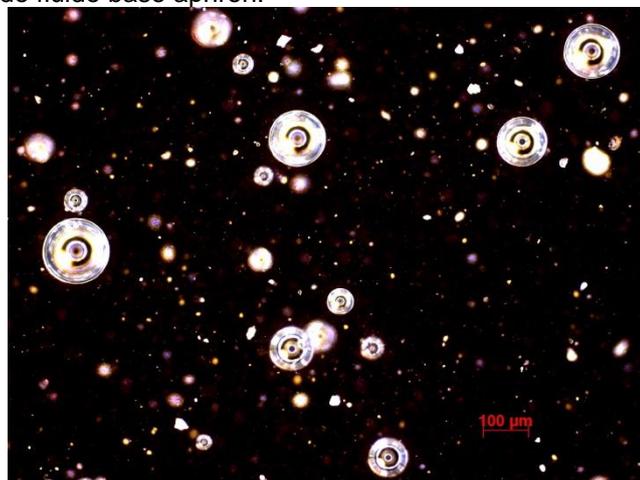
Tabela 24: Características e eficiência do fluido de perfuração base *aphron* e seu fluido sem a presença de tensoativo.

GX (ppb)	TA (*CMC)	TB (μm)	QB	ρ (ppg)	VP	LE	Vf (mL)	Estabilidade (h)
2,5	-	-		8,3	12	35	9,1	-
2,5	4	74,4	37	7,3	12	37	7,5	14

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 33 apresenta a microscopia óptica do fluido de perfuração base *aphron*. Observa-se a presença de partículas, devido aos componentes sólidos adicionados ao sistema, porém é nítida a presença das microbolhas com aparência similar às bolhas dos *aphrons*.

Figura 33: Microscopia do fluido base *aphron*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A presença das poucas bolhas no sistema não produziu influência sobre os parâmetros reológicos em comparação com o mesmo fluido sem o tensoativo (Tabela 24).

O fluido base *aphron* apresentou eficiência de redução de filtrado superior ao branco, indicando que a presença das microbolhas nos sistemas contribui para preenchimento dos poros do meio filtrante e redução do volume de filtrado. A eficiência de 18% ainda está abaixo da eficiência de 31% do *aphron* apesar da presença do componente hidroxipropilamido (HPA) que também tem a função de redução de filtrado mas foi utilizado em baixa concentração em relação à recomendada pelo procedimento Petrobras (PETROBRAS, 2013). A eficiência pode ter sido reduzida devido a presença de particulados que podem alterar o equilíbrio estrutural das microbolhas.

O fluido apresentou densidade superior à do *aphron*, como esperado, devido à presença de sal na composição (item 5.2.4), mesmo assim, a presença das poucas bolhas contrabalanceou o aumento e ainda manteve a densidade do sistema inferior à densidade da água pura (8,345 ppg).

Geng e colaboradores (2003) formularam um fluido base *aphron* para estudar a sua compatibilidade com quatro tipos diferentes de óleos brutos, provenientes de diferentes reservatórios. A fim de comparar o fluido de perfuração base *aphron* produzido nesta Tese com as características e o desempenho do fluido preparado pelos autores foi construída a Tabela 25.

Tabela 25: Características de um fluido de perfuração base *aphron* (GENG, X.; HU, X., JIA, X, 2003) comparado ao fluido de perfuração base *aphron* desenvolvido nesta Tese.

*3,8 ppb corresponde a 4*CMC de EO6PO3

Fluido	Viscosificante (ppb)	TA (ppb)	TB (µm)	QB	ρ (ppg)	VP	LE	Estabilidade (h)
GENG at al., 2003	1,4	0,7	71,87	-	6,67	27	14,5	> 48
EO6PO3	2,5	3,8*	74,4	37	7,3	12	37	14

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Tabela 25, pode-se perceber algumas características próximas entre os fluidos, apesar do uso de concentrações de viscosificante e tensoativo bem distantes das que foram utilizadas nesta Tese. Junto a isso soma-se o fato do desconhecimento de que tipo de polímero e tensoativo foi utilizado pelos autores.

Uma semelhança está no tamanho de bolhas e também em relação a densidade dos fluidos.

Geng e colaboradores (2003) produziu um fluido mais estável, muito provavelmente pela presença de bentonita além do viscosificante no sistema, incrementando a viscosidade por causa da presença destes sólidos no fluido. As bolhas têm menor mobilidade e maior dificuldade para coalescer e não se tem informação da quantidade de bolhas deste fluido. O fluido de perfuração preparado nesta Tese não utilizou bentonita.

Outros autores também formularam fluidos de perfuração base *aphron* utilizando formulações e caracterizações similares às propostas nesta Tese e obtiveram resultados satisfatórios, como Growcock e colaboradores (2004).

Com isso, conclui-se que é possível produzir um fluido base *aphrons* a partir do tensoativo não iônico EO6PO3 com desempenho sobre a redução de filtrado e características similares aos fluidos preparados segundo a literatura.

6. CONCLUSÕES

- Considerando as definições propostas por Sebba (1984, 1987), esta Tese preparou *aphrons* com bolhas esféricas de diâmetro predominante compreendido entre 10- 100 μm preparadas a partir de tensoativos utilizados foram não iônicos a base de óxido de etileno e óxido de propileno. Foram avaliadas as propriedades das bolhas e observada a aplicabilidade do *aphron* como fluido de perfuração.

- Os grupamentos oxietilênicos e oxipropilênicos nos tensoativos utilizados nesta Tese influenciaram sobremaneira as propriedades dos *aphrons* produzidos. Para estruturas contendo somente unidades oxietilênicas, quanto menor a quantidade dessas unidades, melhores foram as suas características e seu desempenho. Para estruturas contendo unidades oxietilênicas e oxipropilênicas, quanto maior a razão EO/PO melhores as propriedades das microbolhas como fluido de perfuração.

- Os *aphrons* produzidos pelo tensoativo EO6PO3 apresentaram destacaram-se em relação aos outros tensoativos utilizados no seu desempenho como redutor de filtrado, alcançando eficiência de 31%.

- O planejamento experimental utilizado, fatorial 2^2 , com triplicata do ponto central identificou 6 modelos que conseguiram representar a relação variável entrada *versus* variável saída com grau de confiança de 95%.

- O fluido de perfuração base *aphron* produzido nesta Tese utilizando a condição de maior concentração de goma xantana e tensoativo EO6PO3 apresentou microbolhas com tamanhos semelhantes às observadas para os *aphrons* livres de sólidos e uma eficiência de 18% na redução de filtrado, inferior à obtida para os *aphrons* livres de sólidos, provavelmente pela interferência da presença de particulados no meio.

7. SUGESTÕES

- Testar outros níveis para os fatores escolhidos (concentração de polímero e concentração de tensoativo) no planejamento experimental.
- Testar EO3PO6 em maiores concentrações e buscar novos tensoativos com diferentes razões EO/PO para estudar melhor a influência desses grupamentos na formação das microbolhas.
- Testar combinações entre tensoativos, sejam não iônicos ou iônicos.
- Buscar novas técnicas de caracterização para maior detalhamento da estrutura *aphrônica*.
- Avaliar os fluidos de perfuração base *aphron* em condições de fundo de poço (variação de pressão e temperatura).

REFERÊNCIA

ABBASOV, E. M.; AGAEVA, N. A. Hydrodynamics of the fluid filtrate on drilling-in. **Journal of Engineering Physics and Thermophysics**, [S.l.], v. 87, n. 1, p. 15-23, 2014. DOI: 10.1007/s10891-014-0980-x. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s10891-014-0980-x>>. Acesso em: 09 fev. 2017.

ACS PUBLICATIONS. **Guidelines for Table of Contents/Abstract Graphics**. [S.l. : s.n.], 2013. Disponível em: <http://pubs.acs.org/paragonplus/submission/toc_abstract_graphics_guidelines.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2017.

AHMADI, M. A.; GALEDARZADEH, M.; SHADIZADEH, S. R. Colloidal gas aphron drilling fluid properties generated by natural surfactants: Experimental investigation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [S.l.], v. 27, p. 1109-1117, 2015. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.09.056. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187551001530189X>>. Acesso em: 10 fev. 2017.

ALIZADEH, A.; KHAMEHCHI, E. Modeling of micro-bubble surfactant multi-layer drilling fluid stability based on single bubble behavior under pressure and temperature in a deviated gas well. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [S.l.], v. 26, p. 42-50, 2015. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.05.027. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875510015002309>>. Acesso em: 10 jan. 2015

ALIZADEH, A.; KHAMEHCHI, E. Stability Modeling of Water-Based Surfactant Covered Micro-bubble. **Journal of Surfactants and Detergents**, [S.l.], v. 19, p. 165-171, 2016. DOI: 10.1007/s11743-015-1761-z. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11743-015-1761-z>>. Acesso em: 09 fev. 2017.

ALVES, R. W. **Extração de corantes de urucum por processos adsortivos utilizando argilas comerciais e colloidal gas aphones**. 2006. 173 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em engenharia química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102615/211887.pdf?sequenc e=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 09 fev. 2017.

AMIRI, M.C.; WOODBURN, E.T. A Method for the Characterization of Colloidal Gas Aphron Dispersions. **Chemical Engineering Research and Design**, [S.l.], v. 68, p. 154-160, 1990. Disponível em: <<http://amiri.iut.ac.ir/mc-amiri-and-et-woodburn-%E2%80%9C-method-characterization-colloidal-gas-aphron-dispersions%E2%80%9D-chemical>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

AMORIM, L. V.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas. **Cerâmica**, [S.l.], v. 51, n. 318, p. 128-138, 2005. DOI: 10.1590/S0366-69132005000200010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132005000200010&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 10 jan. 2017.

ARABLOO, M.; SHAHRI, M. P. Effect of Surfactant and Polymer on the Characteristics of Aphron-Containing Fluids. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 94, n. 6, p. 1197-1201, 2016. DOI: 10.1002/cjce.22474. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjce.22474/full>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

ARABLOO, M.; SHAHRI, M. P. Experimental studies on stability and viscoplastic modeling of colloidal gas aphron (CGA) based drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v. 113, p. 8–22, 2014. DOI: 10.1016/j.petrol.2013.12.002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410513003501>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

BJORNDALLEN, H. N.; JOSSY, W. E.; ALVAREZ, J. M., KURU, E. A laboratory investigation of the factors controlling the filtration loss when drilling with colloidal gas aphron (CGA) fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v. 117, p. 1–7, 2014. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.03.003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410514000631>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

BJORNDALLEN, H. N.; KURU, E. Physico-chemical characterization of aphron-based drilling fluids. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, [S.l.], v. 47, n. 11, p.15-21, 2008. DOI: 10.2118/08-11-15-CS. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/journal-paper/PETSOC-08-11-15-CS>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

BJORNDALLEN, N.; ALVAREZ, J.; JOSSY, E.; KURU, E. A study of the effects of colloidal gas aphron composition on pore blocking, **SPE Drilling & Completion**, [S.I.], v. 26, n. 1, p. 139 - 150, 2011. DOI: 10.2118/121417-PA . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2118/121417-PA>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

BJORNDALLEN, N.; JOSSY W. E.; ALVAREZ, J. M.; COUNCIL, A. R.; KURU, E. A laboratory investigation of the factors controlling the filtration loss when drilling with colloidal gas aphron (CGA) fluids. In: 2010 SPE International Symposium and exhibition on formation damage control, 2010, Louisiana. **Anais...** Louisiana, 2010, p. 1-13. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-127750-MS>>. Acesso em: 13 jan. 2016.

BRANDÃO, L. V. **Goma xantana obtida por fermentação da glicerina bruta residual do biodiesel: produção, caracterização e aplicação para fluido de perfuração de poços de petróleo**. 2012. 185 f. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/18832>>. Acesso em: 13 jan. 2016.

BRATUKHIN, Y. K.; KOSTAREV, K. G.; VIVIANI, A.; ZUEV, A. L. Experimental study of Marangoni bubble migration in normal gravity. **Experiments in Fluids**, [S.I.], v. 38, p. 594–605, 2005. DOI: 10.1007/s00348-005-0930-7. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s00348-005-0930-7>>. Acesso em: 13 jan. 2016.

BREDWELL, M. D.; TELGENHOFF, M. D.; WORDEN, R. M. Formation and coalescence properties of microbubbles. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [S.I.], [S.I.], v. 51/52, p. 501-509, 1995. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02933451>>. Acesso em: 13 jan. 2016.

BREDWELL, M. D., WORDEN, R. M. Mass-Transfer Properties of Microbubbles. 1. Experimental Studies. **Biotechnology Progress**, [S.I.], v. 14, p. 31-38, 1998. DOI: 10.1021/bp970133x. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1021/bp970133x/abstract>>. Acesso em: 28 out. 2016.

BROOKEY, T. “Micro-Bubbles”: New Aphron Drill-in Fluid Technique Reduces Formation Damage in Horizontal Wells. In: 1998 SPE International Symposium on Formation Damage Control, 1998, Louisiana. **Anais...** Louisiana: Society Petroleum Engineers, 1998, p. 1-12. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-39589-MS>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

BROOKEY, T.; REA, A.; ROE, T. UBD and Beyond: Aphron Drilling Fluids for Depleted Zones. In: IADC 2003 World Drilling, 2003, Vienna. **Anais...** Vienna: IADC 2003 World Drilling, 2003. p. 1- 12. Disponível em: <<http://hitechfluid.com/downloads/IADC-2003-UBDandBeyond-AphronDrillingFluidsforDepletedZones.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

BYRNE, M.; OYOVWEVOTU, J.; RETALIC, I. Drilling depleted reservoirs – Is formation damage sometimes a good thing? In: 2013 SPE European Formation Damage Conference and Exhibition, 2013, Netherlands. **Anais...** Netherlands: Society Petroleum Engineers, 2013, 6 f. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-165114-MS>> Acesso em: 13 jan. 2016.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. **Fluidos de perfuração e completção**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014. 712 p.

CARDOSO, J. J. F. **Influência do sistema polímero/tensoativo na produção de fluidos aquosos base-aphrons e avaliação de seu desempenho na redução de Filtrado**. 2008. 179 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=125522 >. Acesso em: 16 jan. 2017.

CARDOSO, J. J. F.; SPINELLI, L. S.; MONTEIRO, V.; LOMBA, R.; LUCAS, E. F. Influence of polymer and surfactant on the aphrons characteristics: Evaluation of fluid invasion controlling. **eXPRESS Polymer Letters**, [S.l.], v. 4, n. 8, p. 474–479, 2010. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2010.60. Disponível em: <http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0001419_article.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2016.

CARMO, T. C.; LOPES, G.; SILVA, J. F. M.; NASCIMENTO, R. S. V. Desenvolvimento de novos aditivos poliméricos derivados da trimetil quitosana (TMQ) para fluidos de perfuração de base aquosa. In: 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em petróleo e Gás, 2009, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2009. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/5/publicacoes/repositorio/trabalhos/6862009.8.1.2.pdf> >. Acesso em: 15 jan. 2016.

CARVALHO, A. L. **Estudo dos fluidos de perfuração e seus impactos relacionados às atividades da indústria de petróleo.** 2005. 74 f. Monografia (Graduação) – Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de petróleo e gás, Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2005. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH16/Alexandra-Lima-de-Carvalho_PRH16_UNIFEI_G.pdf>. Acesso em: 09 fev. 2017.

CHAPHALKAR, P. G.; VALSARAJ, K. T.; ROY, D. A Study of the Size Distribution and Stability of Colloidal Gas Aphrons Using a Particle Size Analyzer. **Separation Science and Technology**, [S.l.], v. 28, n. 6, p. 1287-1302, 1993. DOI: 10.1080/01496399308018037. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/01496399308018037>>. Acesso em: 10 fev. 2017.

CLEMNTE, P. A.; OLIVEIRA, A. K. C.; ABRAÃO, R. C. Revisão sobre a formulação de um fluido de perfuração à base água. In: IX Congresso de Iniciação Científica do IFRN, 2013, Natal. **Anais...** Natal: IFRJ, 2013, p. 2640-2646. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ocs/index.php/congic/ix/paper/viewFile/1304/320>>. Acesso em: 9 fev. 2017.

COUTO, H. J. B.; NUNES, D. G.; NEUMANN, R.; FRANÇA, S. C. A. Micro-bubble size distribution measurements by laser diffraction technique. **Minerals Engineering**, [S.l.], v. 22, p. 330–335, 2009. DOI: 0.1016/j.mineng.2008.09.006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687508002355>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

CUNHA, E. J. **Análise da influência das variáveis da caldeira de recuperação química no sistema de abate do material particulado da indústria de celulose e papel.** 2005. 164 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2005. Disponível em: <<http://saturno.unifei.edu.br/bim/0030264.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

DAI, Y.; DENG, T. Stabilization and characterization of colloidal gas aphron dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 261, p. 360–365, 2003. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00056-0. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979703000560>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

DALTINI, D. Introdução e primeiros conceitos. In: DALTINI, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações.** 1ª reimpressão. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2011. cap. 1, p. 1- 42. Disponível em: <<http://www.usp.br/massa/2014/qfl2453/pdf/Tensoativos-livrodeDecioDaltin-Capitulo1.pdf>>. Acesso em: 17 jan. 2016.

DAVEY, R. J.; ALISON, H.; CILLIERS, J. J.; GARSIDE, J. A new strategy for preparing macroporous materials: using a colloidal gas aphron to create an oriented crystal network. **Chem. Commun**, [S.l.], p. 2581–2582, 1998. DOI: 10.1039/A807138A. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/244537340_A_new_strategy_for_preparing_macroporous_materials_Using_a_colloidal_gas_aphron_to_create_an_oriented_crystal_network>. Acesso em: 17 jan. 2016.

DEJAEGHER, B.; HEYDEN Y. V. Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation, and analytical applications. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [S.l.], v.56, n. 2, p.141– 158, 2011. DOI: 10.1016/j.jpba.2011.04.023. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708511002342>>. Acesso em: 17 jan. 2016.

DENG, T.; DAI, Y.; WANG, J. A new kind of dispersion- colloidal emulsion aphrons. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.**, [S.l.], v. 266, p. 97–105, 2005. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.05.067. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775705004139>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

DIAS, F.C. **Uso do Software ImageJ para Análise Quantitativa de Imagens de Microestruturas de Materiais**. 2008. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008. Disponível em: <<http://mtc-m16b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/04.30.20.23/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2017.

EUROSUL. **Produtos**. [S.l. : s.n.], 2016. Disponível em: <<http://www.eurosul.com/>>. Acesso em: 19 ago. 2016.

FÉLIX, T. F.; VIDAL, E. L. F.; GARCIA, R. B.; COSTA, M.; GIRÃO, J. H. S.; PEREIRA, E. Desenvolvimento de fuidos de perfuração à base de água com alta capacidade de inibição e alta lubrificidade. In: 4° PDPETRO, Campinas, 2007. **Anais...** Campinas: 4° PDPETRO, 2007, 11 f. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_2_0455-2.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2017.

FERREIRA, T.; RASBAND, W. **ImageJ User Guide IJ 1.46r**. [S.l. : s.n.], 2012. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/146.html>>. Acesso em: 22 jan. 2017.

FU, J.; CAI, Z.; GONG, Y.; O'REILLY, S. E.; HAO, X.; ZHAO, D. A new technique for determining critical micelle concentrations of surfactants and oil dispersants via UV absorbance of pyrene. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, [S.l.], v. 484, p. 1–8, 2015. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.07.039. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775715301187>>. Acesso em: 17 jan. 2017.

FUJIKAWA, S.; ZHANG, R.; HAYAMA, S.; PENG, G. The control of micro-air-bubble generation by a rotational porous plate. **International Journal of Multiphase Flow**, [S.l.], v. 29, p. 1221–1236, 2003. DOI: 10.1016/S0301-9322(03)00106-X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030193220300106X>>. Acesso em: 18 jan. 2017.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2002. 133 f. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18140/tde-18112002-090421/pt-br.php>>. Acesso em: 19 jan. 2017.

GAURINA-MEĐIMUREC, N., PAŠIČ, B. Aphron-based dril drilling fluids: solution for low pressure reservoir. **Rudarsko-geološko naftini zbornik**, [S.l.], v. 21, p. 65-72, 2009. DOI: 0273-2289/95/5152--5013505.80. Disponível em: <http://download.springer.com/static/pdf/61/art%253A10.1007%252FBF02933451.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2FBF02933451&token2=exp=1487005033~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F61%2Fart%25253A10.1007%252FBF02933451.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252FBF02933451*~hmac=7c05da832ff8bae5785ba69a2c36b1f5e98c1836137395d43a0203977b2d9e7a>. Acesso em: 22 jan. 2017.

GENG, X.; HU, X.; JIA, X. Recirculated aphron-based drilling fluids. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, [S.l.], v. 4, n. 4, p. 337–342, 2013. DOI 10.1007/s13202-013-0094-6. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s13202-013-0094-6>>. Acesso em: 10 jan. 2015.

GENG, X.; HU, X.; JIA, X. Recirculated aphron-based drilling fluids. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, [S.l.], v. 4, n. 4, p. 337-342, 2013. DOI 10.1007/s13202-013-0094-6. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s13202-013-0094-6>>. Acesso em: 22 jan. 2017.

GIMP. **GNU Image Manipulation Program**. [S.l. : s.n.], 2016, Disponível em: <www.gimp.org>. Acesso em: 12 dez. 2016.

GOKAVARAPU, S.; PATEL, J.; GANTLA, S.; NATREJA, N. An Experimental study of Aphron Based Drilling Fluids. In: 9th Biennial International Conference & Exposition on Petroleum Geophysics, 2012, Hyderabad. **Anais...** Hyderabad: 9th Biennial International Conference & Exposition on Petroleum Geophysics, 2012, 5 f. Disponível em: <https://www.spgindia.org/spg_2012/spgp186.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2017.

GONZÁLEZ-PÉREZ, A.; VARELA, L. M.; GARCÍA, M.; RODRÍGUEZ, J. R. Sphere to rod transitions in homologous alkyipyridinium salts: A Stauff-Klevens-type equation for the second critical micelle concentration. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 293, p. 213–221, 2006. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.06.026. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705006867>>. Acesso em: 23 jan. 2017.

GREGOIRE, M.; HILBIG, N.; AL-YEMENI, S.; GROWCOCK, F. Drilling fractured granite in yemen with solids-free aphron fluid. In: IADC World Drilling 2005, 2005, Rome. **Anais...**Rome: IADC World Drilling 2005, 2001, 16 f. Disponível em: <<http://hitechfluid.com/downloads/IADC-2005-DrillingFracturedGraniteinYemenwithAphron.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2016.

GROWCOCK, F. B.; BELKIN, A.; FOSDICK, M.; IRVING, M.; BROOKEY, T. Recent advances in aphron drillings fluids. In: IADC/SPE Drilling Conference, 2006, Florida. **Anais...** Florida: IADC/SPE Drilling Conference, 2006, 7 f. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-97982-PA>>. Acesso em: 19 jan. 2017.

GROWCOCK, F. Enhanced wellbore stabilization and reservoir productivity with aphron drilling fluid technology. **MASI Technologies LLC, GasTIPS Spring**, [S.l.], p. 12-16, 2004. Disponível em: <<https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/896513/>>. Acesso em: 24 jan. 2017.

GROWCOCK, F. B.; SIMON, G. A.; REA, A. B.; LEONARD, R. S. Alternative aphron-based drilling fluid. In: IADC/SPE Drilling Conference, 2004, Texas. **Anais...** Texas: IADC/SPE Drilling Conference, 2004, 6 f. Disponível em: <http://hitechfluid.com/downloads/SPE087134_AlternativeAphron-BasedDrillingFluid.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2017.

GROWCOCK, F.B.; SIMON, G. A.; REA, A. B.; LEONARD, R. S.; NOELLO. E.; CASTELLAN, R. New insights into aphron drilling fluids (investigacion de los mecanismos de fluidos de perforacion de afrones). In: V INGE PET 2005 INTERNATIONAL SEMINAR EXPLORATION AND PRODUCTION OF OIL AND GAS, 2005, Lima. **Anais...** Lima: INGE PET PERU PETRO, 2005, 8 f. Disponível em: <<http://hitechfluid.com/downloads/VINGEPET-2005-EXPL-2-FG-13-NewInsightsintoAphronDrillingFluids.pdf>>. Acesso em: 09 fev. 2017.

GROWCOCK, F.B., KHAN, A. M., SIMON, G. A. Application of water-based and oil-based aphrons in drilling fluids. In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2003, Texas. **Anais...** Texas: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2003, 7 f. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-80208-MS>>. Acesso em: 17 jan. 2017.

GROWCOCK, F.B., SIMON, G. A., REA, A. B. Development of aphron drilling fluids (Desarrollo of fluids de perforacion de afrones). In: V SEFLU Y CEMPO, 2004, Margarita. **Anais...** Margarita: SEFLU Y CEMPO, 2004, 10 f. Disponível em: <<http://hitechfluid.com/downloads/DevelopmentofAphronDrillingFluids.pdf>>. Acesso em: 09 fev. 2017.

GUILHERME, P. D. B.; BORZONE, C. A.; BUENO, L. M.; LAMOUR, L. M. Análise granulométrica de sedimentos arenosos de praias através de imagens digitais. Descrição de um protocolo de mensuração de partículas no software imageg – FIJI. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, [S.l.], v. 19, n. 2, 2015. DOI: 10.14210/bjast.v19n2.6874. Disponível em: <<http://siaiap32.univali.br/seer/index.php/bjast/article/view/6874>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

GUIMARÃES, I. B., ROSSI, L. F. S. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. In: 4º PDPETRO, 2007, Campinas. **Anais...** Campinas: 4º PDPETRO, 2007, 8 f. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_2_0041-1.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2017.

HANNICKEL, A.; SILVA, M.H.P.; BARROS, H.L.; ALBUQUERQUE, M.P. Image J como ferramenta para medida da área de partículas de magnetita em três escalas nanométricas. 2012. Disponível em: <http://rmct.ime.eb.br/arquivos/RMCT_4_tri_2012/RMCT_057_E4B_11.pdf>. Acessado em: 22 jan. 2017.

HASHIM, M. A.; MUKHOPADHYAY, S.; GUPTA, B. S.; SAHU, J. N. Application of colloidal gas aphrons for pollution remediation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [S.l.], v. 87, n. 3, p. 305-324, 2012. DOI: 10.1002/jctb.3691. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.3691/pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

HE, X. The past, present and future of aphron based drilling fluids. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2010, Florence. **Anais...** In: Florence: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2010, 14 f. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-141136-STU>>. Acessado em: 13 jan. 2017.

HITECH FLUID SYSTEMS. **Aphron ICSTM - System Description**. [S.l. : s.n.], 2010. Disponível em: <<http://hitechfluid.com/downloads/AphronICSInformationPackage&FAQ.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2016.

HORN, M. M. **Obtenção e caracterização de hidrogéis de quitosana, xantana e colágeno aniônico**. 2008. 73 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-18042008-164504/pt-br.php>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

HOSOKAWA, S.; TANAKA, K.; TOMIYANA, A.; MAEDA, Y.; YAMAGUCHI, S.; ITO, Y. Measurement of micro bubbles generated by a pressurized dissolution method. In: The 6th International Symposium on Measurement Techniques for Multiphase Flows, 2009, Okinawa. **Anais...** Okinawa: Journal of Physics: Conference Series, v. 147, p. 1-11, 2009. DOI: 10.1088/1742-6596/147/1/012016. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/147/1/012016/meta>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

HOSSAIN, M. E.; WAJHEEUDDIN, M. The use of grass as an environmentally friendly additive in water-based drilling fluids, **Petroelum Science**, [S.l.], v. 13, p. 292–303, 2016. DOI: 10.1007/s12182-016-0083-8. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s12182-016-0083-8>>. Acesso em: 09 jan. 2017.

IVAN, C. D.; GROWCOCK, F.B.; FRIEDHEIM, J. E. Chemical and Physical Characterization of Aphron-Based Drilling Fluids. In: 2002 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2002, Texas. **Anais...** Texas: Society of Petroleum Engineers Inc., 2002. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-77445-MS>>. Acesso em: 04 jan. 2017.

IVAN, C. D.; QUINTANA, J. L. ; BLAKE, L. D. Aphron-Base Drilling Fluid: Evolving Technologies for Lost Circulation Control. In: 2001 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2001, Louisiana. **Anais...** Louisiana: Society of Petroleum Engineers Inc., 2001. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-71377-MS>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

JARUDILOKKUL, S.; RUNGPPHETCHARAT, K.; BOONAMNUAYVITAYA. Protein separation by colloidal gas aphrons using nonionic surfactant. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 35, p. 23–29, 2004. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00111-4. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586603001114>>. Acesso em: 09 jan. 2017.

JAUREGI, P.; MITCHELL, G. R.; VARLEY, J. Colloidal Gas Aphrons (CGA): Dispersion and Structural Features. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 46, n. 1, p. 24-36, 2000. DOI: 10.1002/aic.690460105. Disponível em em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690460105/abstract>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

JAUREGI, P.; VARLEY, J. Colloidal Gas Aphrons: A Novel Approach to Protein Recovery. **Biotechnology and Bioengineering**, [S.l.], v. 59, n. 4, p. 471-481, 1998. DOI: CCC 0006-3592/98/040471–11. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19980820\)59:4%3C471::AID-BIT10%3E3.0.CO;2-D/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-0290(19980820)59:4%3C471::AID-BIT10%3E3.0.CO;2-D/full)>. Acesso em: 11 jan. 2017.

JAUREGI, P., VARLEY, J. Colloidal gas aphrons: potential applications in biotechnology. **Trends in Biotechnology**, [S.l.], v. 17, p. 389-395, 1999. DOI: S0167-7799(99)01363-3. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167779999013633>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

KINCHEN, D.; PEAVY, M. A.; BROOKEY, T.; RHODES, D. Case History: Drilling Techniques Used in Successful Redevelopment of Low Pressure H₂S Gas Carbonate Formation. In: SPE/IADC Drilling Conference, 2001, Amsterdam. **Anais...** Amsterdam: SPE/IADC Drilling Conference, 2001, 12 f. Disponível em: <www.onepetro.org/conference-paper/SPE-67743-MS>. Acesso em: 13 fev. 2017.

KOURNIATIS, L. R. **Avaliação de nanoemulsões preparadas em homogeneizador de alta pressão**. 2008. 193 f. Dissertação (mestrado)- Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp087387.pdf>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

KOURNIATIS, L. R.; SPINELLI, L. S.; PIOMBINI, C. R.; MANSUR, C. R. E. Formation of Orange Oil_in_Water Nanoemulsions Using Nonionic Surfactant Mixtures by High Pressure Homogenizer. **Colloid Journal**, [S.l.], v. 72, n. 3, p. 396–402, 2010. DOI: 10.1134/S1061933X10030130. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1134/S1061933X10030130>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

LEE, I. **Interaction between fine particles and colloidal gas aphrons (CGA)**. 2015. 127 f. Dissertação (mestrado) - Department of Mining and Materials Engineering McGill University Montreal, McGill University of Canada, Montreal, 2015. Disponível em: <http://digitool.library.mcgill.ca/webclient/StreamGate?folder_id=0&dvs=1487009575447~694>. Acesso em: 13 jan. 2017.

LOPES, B. M.; SILVA, B. M.; LESSA, V. L.; LACERDA, L. G. Xanthan gum: properties, production conditions, quality and economic perspective. **Journal of Food and Nutrition Research**, [S.l.], v. 54, n. 3, p. 185-194, 2016. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/281773046_Xanthan_gum_Properties_production_conditions_quality_and_economic_perspective>. Acesso em: 13 jan. 2017.

LUCHESE, L. **Avaliação do desempenho de um novo produto químico no processo de dessalgação do petróleo**. 2010. 39 f. Monografia – Escola de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2010. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/35189>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

LUNDSTEDTA, T.; SEIFERTA, E.; ABRAMOB, L.; THELINC, B.; NYSTROMA, Å; PETTERSENA, J.; BERGMANA, R. Experimental design and optimization. **Elsevier: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [S.l.], v.42, p.3–40, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743998000653>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

LUO, J. H.; DUAN, X. X.; LI, J.; JIN, Y. Extraction of Fe³⁺ from Sodium Dihydrogen Phosphate with Colloidal Liquid Aphrons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 52, p. 4306 – 4311, 2013. DOI: 10.1021/ie3031899. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/263945127_Extraction_of_Fe3_from_Sodium_Dihydrogen_Phosphate_with_Colloidal_Liquid_Aphrons>. Acesso em: 11 jan. 2017.

LUVIELMO, M. M., SCAMPARINI, A. R. P. Goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. **Estudos tecnológicos**, [S.l.], v. 5, n. 1, p. 50-67, 2009. DOI: 10.4013/ete.2009.51.04. Disponível em: <http://revistas.unisinos.br/index.php/estudos_tecnologicos/article/view/4964>. Acesso em: 11 jan. 2017.

MAGALHÃES, S. C.; CALÇADA, L. A.; SCHEID, C. M.; ALMEIDA, H.; WALDMANN, A. T. A. Improving drilling performance with continuous on line measurements of electrical stability and conductivity in oil based drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v. 146, p. 369–379, 2016. DOI: 10.1016/j.petrol.2016.05.045. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516302157>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

MANSUR, E. H. A., WANG, Y., DAI, YOUYUAN, D. Removal of suspensions of fine particles from water by colloidal gas aphrons (CGAs). **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 48, p. 71–77, 2006. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.07.022. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605002510>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

MANSUR, R. C. E.; SPINELLI, L. S.; OLIVEIRA, C. M. F.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. Behavior of Aqueous Solutions of Poly (ethylene oxide-b-propylene oxide) Copolymers Containing a Hydrotropic Agent. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 69, p. 2459–2468, 1998. DOI: 0021-8995/98/122459-10. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980919\)69:12%3C2459::AID-APP17%3E3.0.CO;2-S/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12%3C2459::AID-APP17%3E3.0.CO;2-S/abstract)>. Acesso em: 11 jan. 2017.

MANSUR, R. C. E.; OLIVEIRA, C. M. F.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. Phase Behavior of Aqueous Systems Containing Block Copolymers of Poly (ethylene oxide) and Poly (propylene oxide). **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 66, p.1767–1772, 1997. DOI: 0021-8995/97/091767-06. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971128\)66:9%3C1767::AID-APP15%3E3.0.CO;2-S/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19971128)66:9%3C1767::AID-APP15%3E3.0.CO;2-S/full)>. Acesso em: 13 jan. 2017.

MANSUR, R. C. E.; SPINELLI, L. S.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G. The influence of a hydrotropic agent in the properties of aqueous solutions containing poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide) surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v. 149, p. 291–300, 1999. DOI: S0927-7757 (98) 00417-8. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775798004178>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

MARTÍNEZ, L. **Introdução à Tensão Superficial**, São Paulo, [s.n.], 2012. Disponível em:

<http://leandro.iqm.unicamp.br/leandro/shtml/didatico/apoio/tensao_superficial_apoio.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2017.

MARYAM, M.; MOHAMMAD, C. A. An insight into colloidal gas aphron drainage using electrical conductivity measurement. **Iranian Journal Chemistry and Chemical Engineering**, [S.l.], v. 27, n. 3, p. 63-68, 2008. DOI: 1021-9986/08/3/63. Disponível em: <<http://www.virascience.com/article/90078/>>. Acesso em: 07 jan. 2017.

MATSUSHITA, K.; MOLLAH, A. H.; STUCKEY, D. C.; CERRO, C.; BAILEY, A. I. Predispersed solvent extraction of dilute products using colloidal gas aphrons and colloidal liquid aphrons: aphron preparation, stability and size. **Colloids and Surface**, [S.l.], v. 69, p. 65-72, 1992. DOI: 0166-6622/92/\$05.00. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016666229280239X>>. Acesso em: 07 jan. 2017.

MELO, K. C. **Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água**. 2008. 100 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2008. Disponível em: <http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/dissertacoes_de_mestrado/dissertacoes/klismeryanecosta.pdf>. Acesso em: 07 jan. 2017.

MISELS, K. J. Solvation forces in soap films. **Nature**, [S.l.], v. 218, p. 265-266, 1968. DOI: 10.1038/218265a0. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/journal/v218/n5138/abs/218265a0.html>>. Acesso em: 07 jan. 2017.

MOLAEI, A., WATERS, K. E. Aphron applications — A review of recent and current research. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 216, p. 36-54, 2015. DOI: 10.1016/j.cis.2014.12.001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614003182>>. Acesso em: 10 jan. 2015.

MONTGOMERY, D; CALADO, V. **Planejamento de Experimentos usando o Statística**. [S.l.]: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2003. 260 p.

MOSHKELANI, M., AMIRI, M. C. Electrical conductivity as a novel technique for characterization of colloidal gas aphrons (CGA). **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, [S.I.], v. 317, p. 262-269, 2008. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.10.034. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777570700951X>>. Acesso em: 09 fev. 2017.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. 2008. 146 f. Tese (Doutorado)- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2008. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Katia_Regina.pdf>. Acesso em: 07 fev. 2017.

MUKHOPADHYAAY, S.; MUKHERJEE, S.; HASHIM, M.; GPTA, S. Application of colloidal gas aphron suspensions produced from *Sapindus mukorossi* for arsenic removal from contaminated soil, **Chemosphere**, v. 119, p. 355–362, 2015. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.06.087. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25061940>>. Acesso em: 08 fev. 2017.

NAGARAJAN, R. Constructing a molecular theory of self-assembly: Interplay of ideas from surfactants and block copolymers. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 244, p. 113-123, 2017. DOI: 10.1016/j.cis.2016.12.001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868616303578>>. Acesso em: 10 jan. 2015.

NAREH'EI, M. A.; SHAHRI, M. P.; ZAMANI, M. Preparation and characterization of colloidal gas aphron based drilling fluids using a plant- based surfactant. In: 2012 SPE Saudi Arabia Technical Conference and Exhibition, 2012, Saudi Arabia. **Anais...** Saudi Arabia: Society of Petroleum Engineers Inc., 2012, 13 f. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-160888-MS>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

NAREH'EI, M. A.; SHAHRI, M. P.; ZAMANI, M. Rheological and filtration loss characteristics of colloidal gas aphron based drilling fluids. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, [S.I.], v. 55, n. 3, p. 182-190, 2012. DOI: 10.1637/jpi.55.18210. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/jpi/55/3/55_182/_article>. Acessado em: 10 jan. 2017.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. São Paulo: Unicamp, 2001. 412 p.

NETO, M. A. S. **Contribuição técnica de um sistema de emulsão inversa a base de óleos vegetais para fluidos de perfuração**. 2002. 106 f. Dissertação (mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15775/1/MiguelASN.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

NUNES, R. C. P.; PIRES, R. V.; LUCAS, E. F. Evaluation of the efficiency of copolymers of methyl methacrylate and vinyl acetate synthesized by emulsion polymerization for control of aqueous filtrate loss. **Journal Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 132, p. 1-8. DOI: 10.1002/APP.42191. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.42191/abstract>>. Acesso em: 19 jan. 2017.

OXITENO. **Agroquímicos**. [S.l. : s.n.], 2017. Disponível em: <<https://www.yumpu.com/pt/document/view/12642790/agroquimicos-oxiteno>>. Acesso em: 19 jan. 2017.

OXITENO. **Anionic Surfactant Portfolio**. [S.l. : s.n.], 2017. Disponível em: <<http://news.agropages.com/News/NewsDetail---13628.htm>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

OXITENO. **Boletim técnico. Álcools láurílicos etoxilados**. [S.l. : s.n.], 2017. Disponível em: <http://flybit.com.br/trabalhos/produquim/ultrol_l.pdf>. Acessado em: 13 jan. 2017.

PAIUK, B.; GROWCOCK, F. B. Como Trabajan los Fluidos de Afrones Resultados de Investigación. In: VI SEFLU Y CEMPO, 2006, Margarita. **Anais...** Margarita: SEFLU Y CEMPO, 2006, 20 f. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/266241759_COMO_TRABAJAN_LOS_FLUIDOS_DE_AFRONES_-_RESULTADOS_DE>. Acesso em: 09 fev. 2017.

PETROBRAS. **BR n. PE-5EM-00554-T**: Fluido de perfuração Scol para perfurar reservatórios. Petrobras: [S.l.], 2016.

PETROBRAS. **BR n. PE-3EM-00198-K**: Treinamento em Leitura de Procedimentos 2013 – 2014. Fluido de perfuração BR-MUL. Petrobras: [S.l.], 2013.

PETROBRAS. **Manual de fluidos de perfuração**. Rio de Janeiro: CENPES, 1991.

POMIN, V. H. Solution NMR conformation of glycosaminoglycans. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, [S.l.], v. 114, n. 2, p. 61–68, 2014.

DOI:10.1016/j.pbiomolbio.2014.01.001. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079610714000029>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

QUINTERO, L. An overview of surfactant applications in drilling fluids for the petroleum industry. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [S.l.], v. 23, p. 393- 404, 2002. DOI: 10.1080/01932690208984212. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1080/01932690208984212>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

RAMIREZ, F.; GREAVES, R.; MONTILVA, J. Experience using microbubbles-aphron drilling fluid in mature reservoirs of Lake Maracaibo. In: SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 2002, Louisiana. **Anais...**

Louisiana: Society Petroleum Engineer, 2002, 10 f. Disponível em:

<<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-73710-MS>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

REA, A. B.; ALVIS. E. C.; PAIUK, B. P.; CLIMACO, J. M.; VALLEJO, M.; LEON, E.; INOJOSA, J. Application of aphrons technology in drilling depleted mature fields. In: SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 2003, Trinidad. **Anais...**

Trinidad: Society Petroleum Engine, 2003, 11 f. Disponível em:

<<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-81082-MS>>. Acessado em: 14 jan. 2017.

RIACHY, P.; LOPEZ, G.; EMO, M.; STÉBÉ, M. J.; BLIN, J. L.; AMEDURI, B.

Investigation of a novel fluorinated surfactant-based system for the design of spherical wormhole-like mesoporous silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 487, p. 310–319, 2017. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.10.053. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979716308207>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N.C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 1-2, p. 59-71, 2006. Disponível em:

<<http://www.editora.ufrj.br/revistas/exatas/rce/v25n1-2/73-85.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

SADEGHIALIABADI, H.; AMIRI, M. C. A new stability index for characterizing the colloidal gas aphrons dispersion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v. 471, p. 170-177, 2015. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.01.058. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775715000862>>. Acesso em: 09 fev. 2017.

SALAGER, G. L. Laboratory of formulation, interfaces, rheology and processes. **Surfactants: Type and Uses**, Venezuela, [s.n.], 2002. Disponível em: <<http://files.instrument.com.cn/FilesCenter/20060226/20062262113018796.PDF>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

SANTOS, F. K. **Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo**. 2009. 135 f. Tese (doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15888>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

SCHLUMBERGER. **Drilling. Oilfield glossary**. [S.l. : s.n.], 2017. Disponível em: <<http://www.glossary.oilfield.slb.com/Disciplines/Drilling.aspx>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

SANTOS, F. K. g.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; DUTRA, T. V.; NETO, E. L. B. Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. In: 4° PDPETRO, 2007, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 4° PDPETRO, 2007, 9 f. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_1_0072-2.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2017.

SANTOS-EBINUMA, V. S.; TEIXEIRA, M. F. S.; PESSOA, A.; JAUREGI, P. Separation of natural colorants from the fermented broth of filamentous fungi using colloidal gas aphrons. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 163, p. 100–108, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616300909>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

SCHANEMAN, B. D.; TEXACO, C.; JONES, T.; REA, A. B. Aphrons Technology – A Solution. In: AADE 2003 National Technology Conference “Practical Solutions for Drilling Challenges”, 2003, Texas. **Anais...** Texas: American Association of Drilling Engineers, 2003, 7 f. Disponível em: <<http://hitechfluid.com/downloads/AADE-03-NTCE-41-AphronsTechnology-ASolution.pdf>>. Acesso em: 09 fev. 2017.

SCHINDELIN, J.; ARGANDA, C. I.; FRISE, E.; KAINIG, V.; LONGAIR, M. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, **Nature Methods**, [S.l.], v. 9, n. 7, p. 676-682, 2012. DOI: 10.1038/nmeth.2019. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22743772>>. Acessado em: 15 jan. 2017.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature methods**, [S.l.], v. 9, n. 7, p. 671-675, 2012. DOI: 10.1038/nmeth.2089. Disponível em: <<http://www.nature.com/nmeth/journal/v9/n7/full/nmeth.2089.html>>. Acessado em: 25 jan. 2017.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2005. 465 p. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527606750>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

SCHWARTZ, A. M. Book Reviews: Foams and biliquid foams- aphrons. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 130, n. 1, p. 296-297, 1989. DOI: 0021-9797/98. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.198903842/abstract>> Acesso em: 12 jan. 2017.

SEBBA, F. A surface- chemical basis for cell motility. **Journal Theoretical Biology**, [S.l.], v. 78, p. 375-391, 1979. DOI: 0022- 5193/ 79/ 110375+27. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022519379903370>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

SEBBA, F. Biliquids foams – A preliminary report. **Journal of Coloidal and Interfaces Science**, [S.l.], v. 40, n. 3, p. 468 – 474, 1972. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979772903566>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

SEBBA, F. Book Reviews: Foams and biliquid foams- aphrons. **Journal of Coloidal and Interfaces Science**, [S.l.], v. 130, n. 1, p. 296-297, 1989. DOI: 0021-9797/89. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.198903842/abstract>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

SEBBA, Felix. **Preparation of biliquid foam compositions**. EUA n. PI 4486333, 4 dez. 1984, 23 mar. 1982. Disponível em: <<https://www.google.com/patents/US4486333>>. Acesso em: 14 jan. 2017.

SHI, S.; WANG, Y.; LI, Z.; CHEN, Q.; ZHAO, Z. Laboratory investigation of the factors impact on bubble size, pore blocking and enhanced oil recovery with aqueous Colloidal Gas Aphron. **Journal Petroleum Exploration Production Technology**, [S.I.], v. 6, p. 409-417, 2015. DOI: 10.1007/s13202-015-0193-7. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s13202-015-0193-7>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

SHIVHARE, S.; KURU, E. A study of the pore-blocking ability and formation damage characteristics of oil-based colloidal gas aphron drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v. 122, p. 257-265, 2014. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.07.018i. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410514002162>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

SHIVHARE, S.; KURU, E. A study of the pore-blocking ability and formation damage characteristics of oil-based colloidal gas aphron drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v. 122, p. 257-265, 2014. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.07.018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410514002162>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

SILVA, A. S. **Avaliação de secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central**. 2008. 83 f. Dissertação (mestrado) - Programa de pós-graduação em engenharia química, Universidade do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15745>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

SOARES, R. M. D.; LIMA, A. M. F.; OLIVEIRA, R. V. B.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v. 90, p. 449 – 454, 2005. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005001655>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

SOUZA, J. F. **Desenvolvimento de membranas de polissulfona para imobilização de lipase**. 2006. 124 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2006. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/168>>. Acesso em: 21 jan. 2017.

SPINELLI, L.; BEZERRA, A.; AQUINO, A.; LUCAS, E.; MONTEIRO, V.; LOMBA, R.; MICHEL, R. Composition, size distribution and characteristics of aphron dispersions. **Macromolecular Symposia**, [S.l.], v. 245–246, p. 243–249. 2006. DOI: 10.1002/masy.200651334. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.200651334/abstract>>. Acessado em: 21 jan. 2017.

SPINELLI, L. S.; NETO, G. R.; FREIRE, F. A.; MONTEIRO, V.; LOMBA, R.; MICHEL R.; LUCAS, E. F. Synthetic-based aphrons: Correlation between properties and filtrate reduction performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v. 353, p. 57–63, 2010. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.10.017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775709006281>>. Acesso em 21 jan. 2017.

TABZAR, A.; ARABLOO, M.; GHAZANFARI, M. H. Rheology, stability and filtration characteristics of Colloidal Gas Aphron fluids: Role of surfactant and polymer type. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [S.l.], v. 26, p. 895–906, 2015. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.07.014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875510015300391>>. Acesso em: 10 jan. 2015.

TABZAR, A.; GHAZANFARI, M. H. Pore-scale analysis of filtration loss control by Colloidal Gas Aphron Nano-Fluids (CGANF) in heterogeneous porous media. **Experimental Thermal and Fluid Science**, [S.l.], v. 77, p. 327–336, 2016. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2016.05.006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0894177716301200>>. Acesso em: 21 jan. 2017.

TEHRANI, A.; YOUNG, S.; GERRARD, D.; FERNANDEZ, J. Environmentally friendly water-based fluid for HPHT drilling. In: 2009 SPE International Symposium on oil Field Chemistry, 2009, Texas. **Anais...** Texas: Society Petroleum Engineer, 2009, 8 f. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-121783-MS>>. Acesso em: 22 jan. 2017.

TELMADARREIR, A. et al. CO₂ Microbubbles-a Potential Fluid for Enhanced Oil Recovery: Bulk and Porous Media Studies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v. 138, p. 160-173, 2016. DOI: 10.1016/j.petrol.2015.10.035. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410515301637>>. Acesso em: 21 jan. 2017.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. p.4-10, 256.

TORRESI, S. I.; PETRI, D. F. S. **Físico-Química II: Estabilidade coloidal**. São Paulo: USP, 2013. Disponível em: <<http://www.usp.br/massa/2013/qfl2452/pdf/EstabilidadeColoidal.pdf>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

VILLETTI, M. A.; CRESPO, J. S.; PIRES, A. T. N.; BORSALI, R.; SOLDI, V. Thermal degradation of natural polymers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 67, p. 295-303, 2002. DOI: 1418.2874/2002/. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1013902510952>>. Acesso em: 22 jan. 2017.

WU, X. M., YAN, Y. L. Physicochemical properties of aphron drilling fluids. **Environmental Science an Indian Journal**, [S.l.], v. 4, n. 6, p. 540-547, 2009. DOI: Disponível em: <<http://www.tsijournals.com/abstract/physicochemical-properties-of-aphron-drilling-fluids-3368.html>>. Acesso em: 23 jan. 2017.

XU, Q.; NAKAJIMA, M.; ICHIKAWA, S.; NAKAMURA, N.; ROY, P.; OKADOME, H.; SHIINA, T. Effects of surfactant and electrolyte concentrations on bubble formation and stabilization. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 332, p. 208–214, 2009. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.12.044. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979708016810>>. Acesso em: 22 jan. 2017.

YAN, Y.; QU, C.; ZHANG, N.; YANG, Z.; LIU, L. A study on the kinetics of liquid drainage from colloidal gas aphrons (CGAs). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, [S.l.], v. 259, p. 167–172, 2005. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.02.028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775705001585>>. Acesso em: 23 jan. 2017.

YANG, J., DONG, Z., YANG, Z., LIN, M., ZHANG, J., CHEN, C. Wettability Alteration during Low-Salinity Waterflooding and the Relevance of Divalent Ions in This Process. **Energy Fuels**, [S.l.], v. 30, p. 72–79, 2016. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01847. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.5b01847>>. Acesso em: 22 jan. 2017.

YINGYI, H.; YUNDONG, W.; YOUYUAN, D. Separation of organic dyes from water by colloidal gas aphrons. **Tsinhua Science and Technology**, [S.l.], v. 7, n. 1, p. 46-51, 2002. DOI: ISSN1007-0214. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/6077269/?reload=true>>. Acesso em: 21 jan. 2017.

ZOZULYAA, O; PLETNEVA, V. Influence of thermobaric conditions on size distribution of colloidal gas aephrons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v. 483, p. 232–238, 2015.
DOI:10.1016/j.colsurfa.2015.05.039. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775715004343>>. Acesso em: 10 jan. 2015.

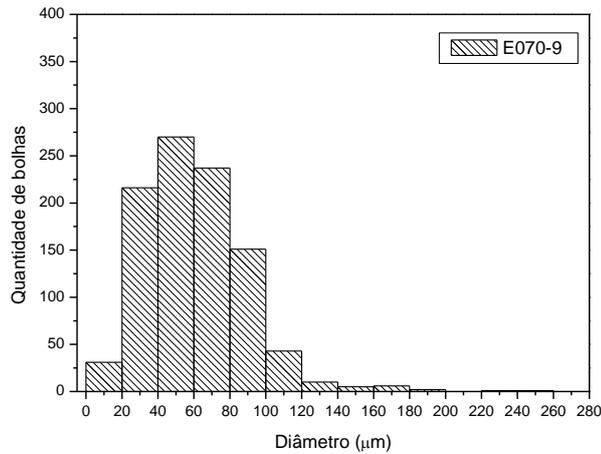
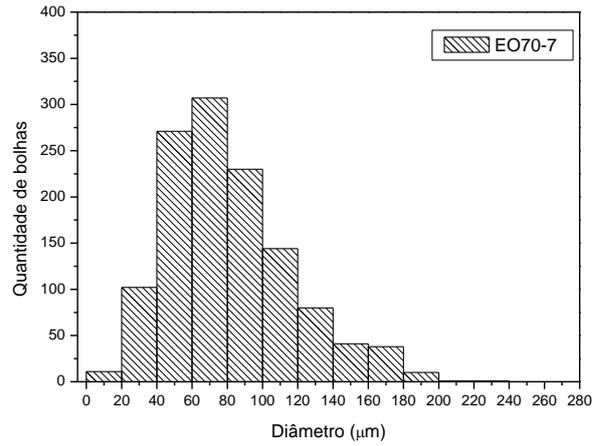
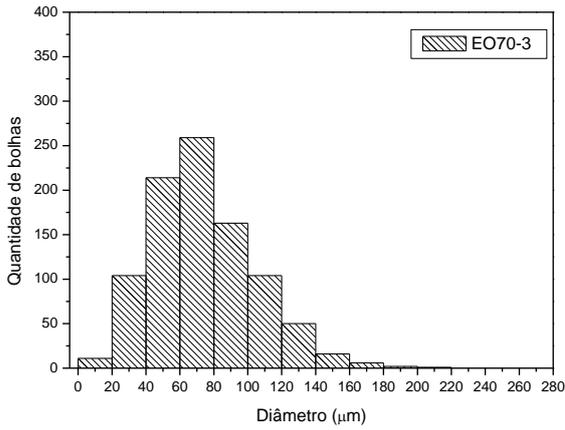
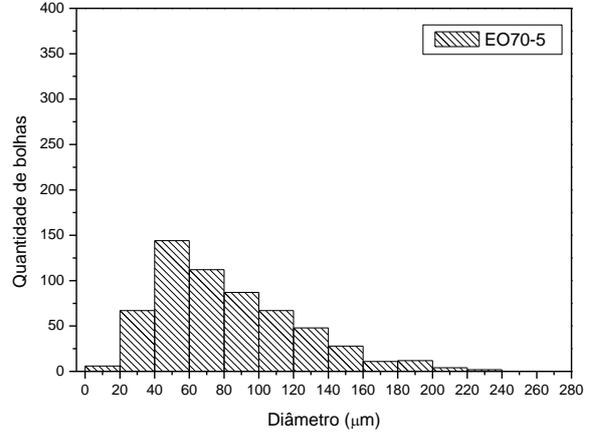
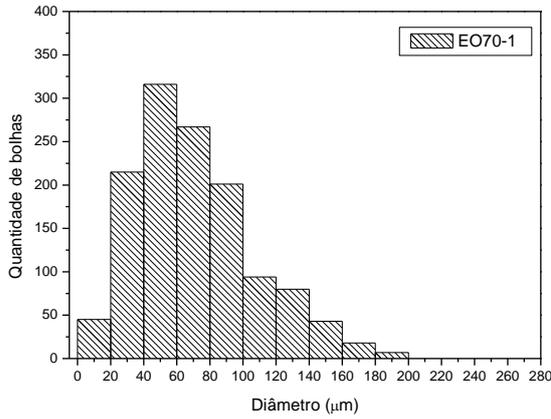
APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO TRABALHO

GOMES, L.; ALVES, B.; NUNES, R. C.; MICHEL, R.; RIBEIRO, Y.; SILVA, F.; SPINELLI, L. Aphrons obtained from different nonionic surfactants: properties and filtration loss evaluation. **Chemistry & Chemical Technology**, [S.l], v. 11, n. 4, p. 349-357, 2017. DOI: 10.23939/chcht11.03.349. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/319323650_Aphrons_obtained_from_different_nonionic_surfactants_Properties_and_filtration_loss_evaluation>. Acesso em: 10 ago. 2017.

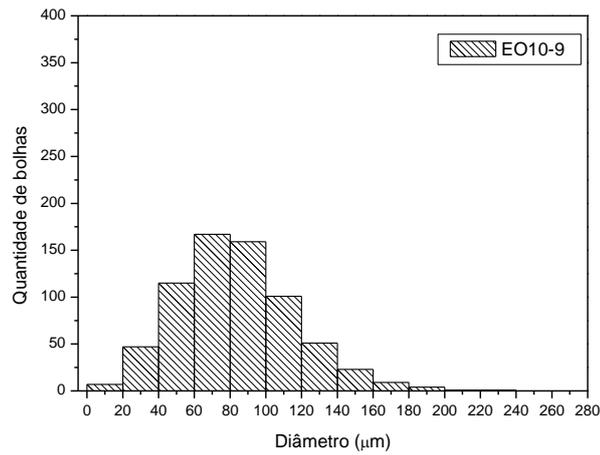
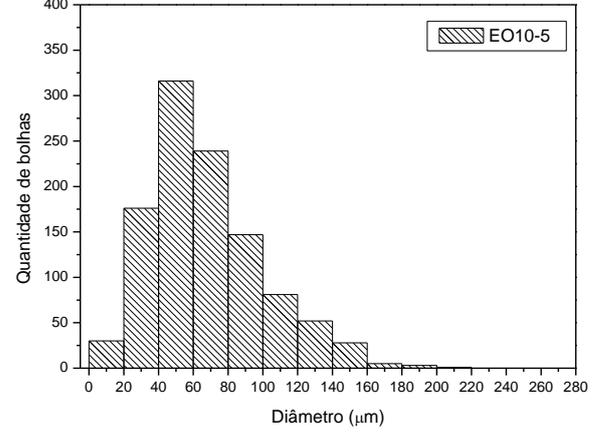
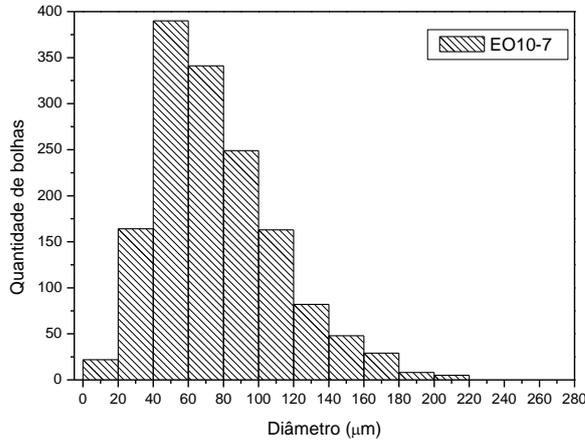
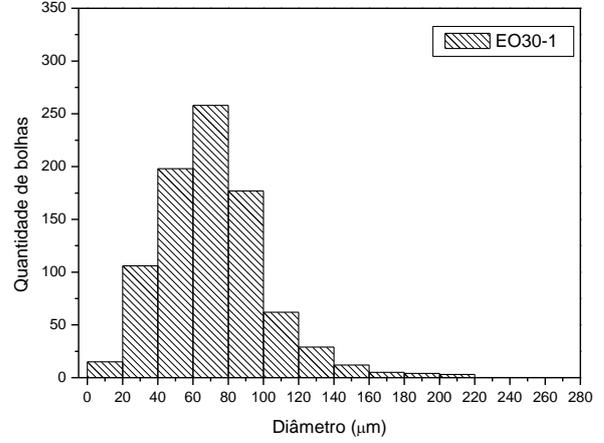
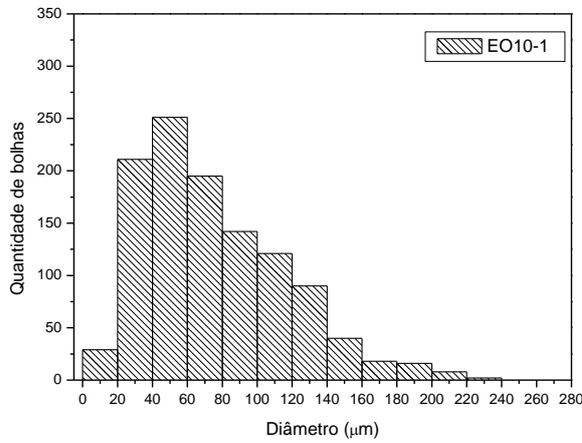
GOMES, L.; SPINELLI, L.; MICHEL, R.; RIBEIRO, Y. Aphron obtained from different surfactants: Filtrate reduction evaluation. In: International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling. 6., 2016, Elsinore. **Anais...** Elsinore: [S.l], 2016. Pôster.

ANEXO A- HISTOGRAMAS COM A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE DIÂMETROS DE BOLHA

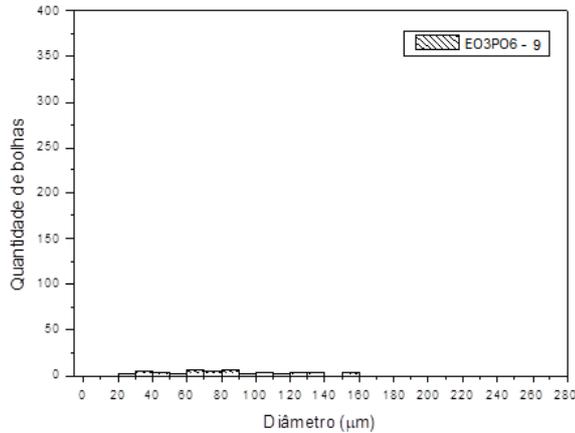
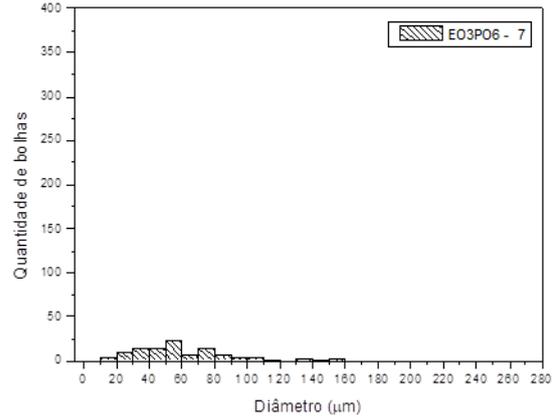
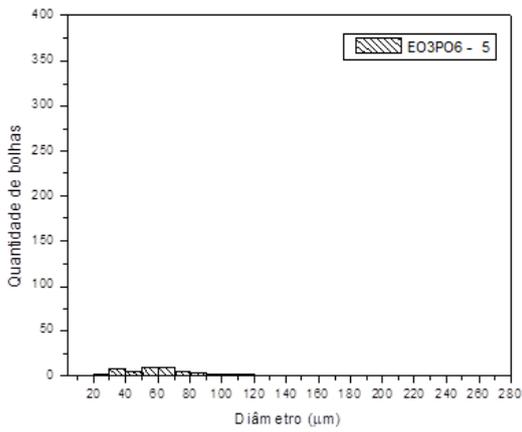
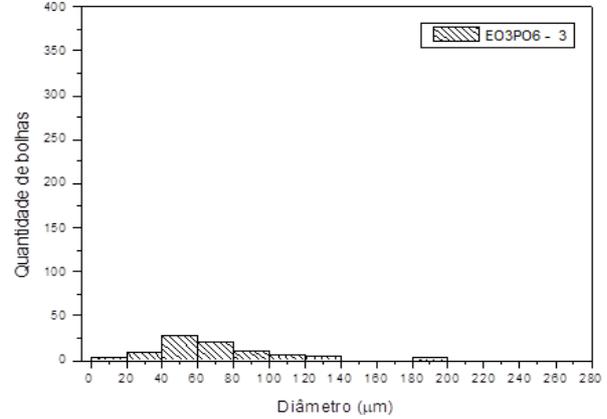
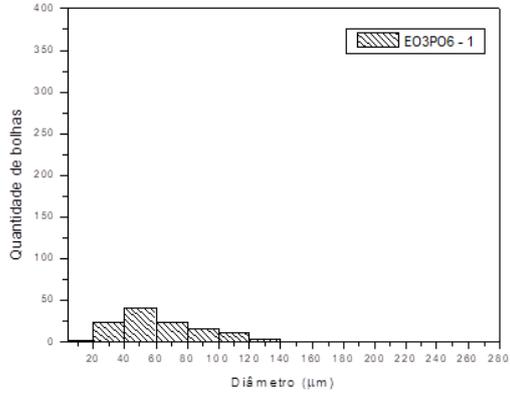
Histogramas com a distribuição de tamanho de diâmetro de bolhas obtidas com EO70.



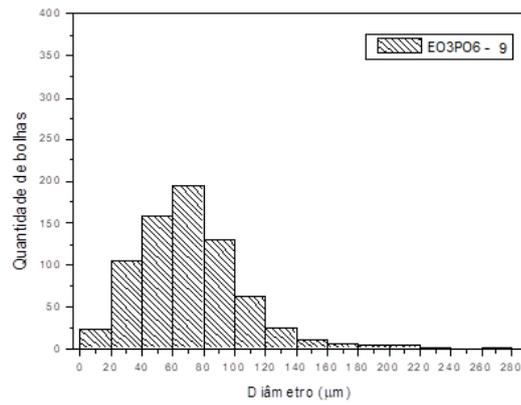
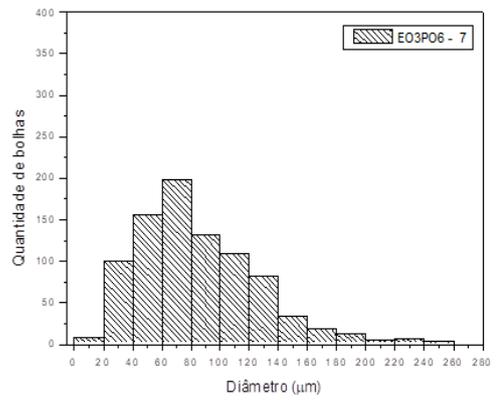
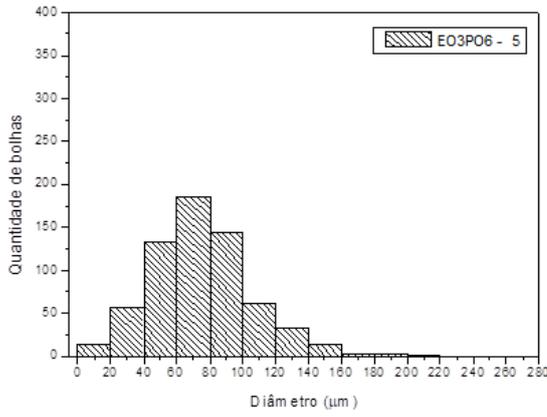
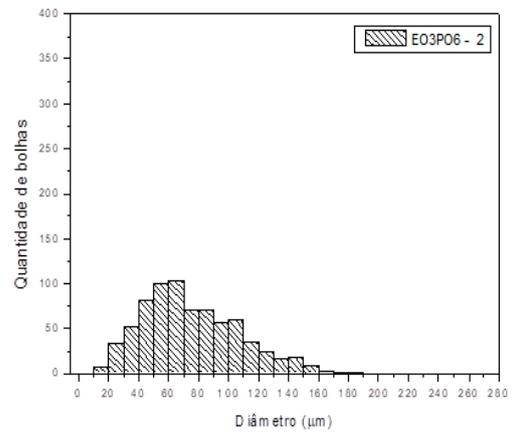
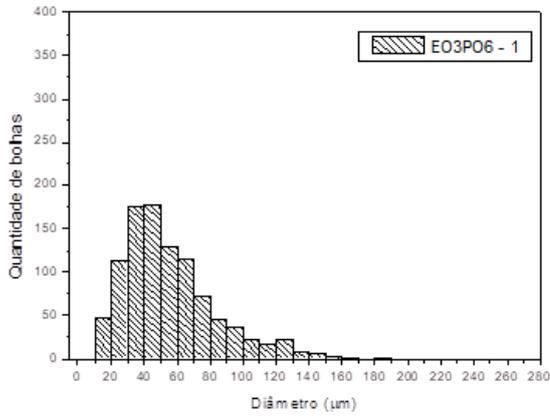
Histogramas com a distribuição de tamanho de diâmetro de bolhas obtidas com EO10.

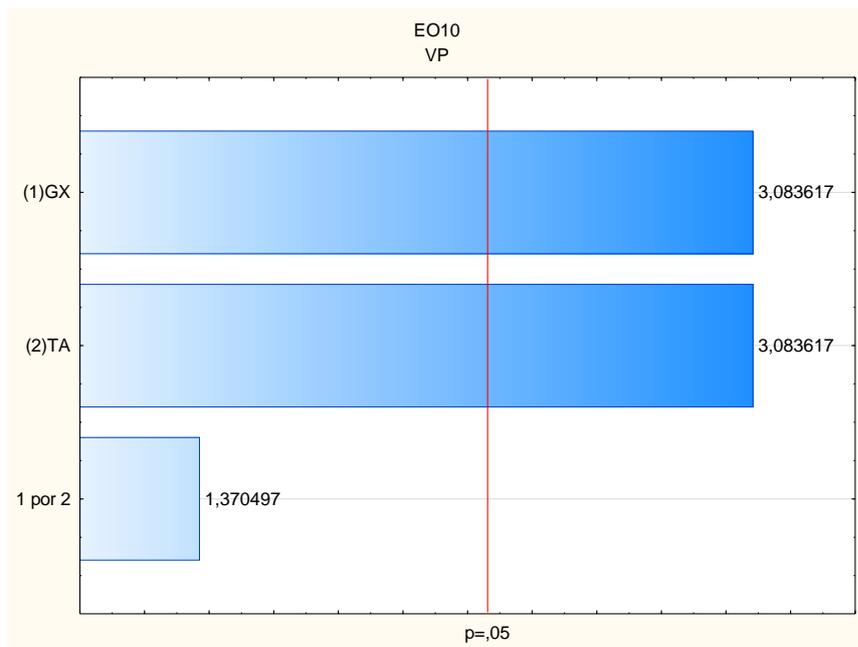
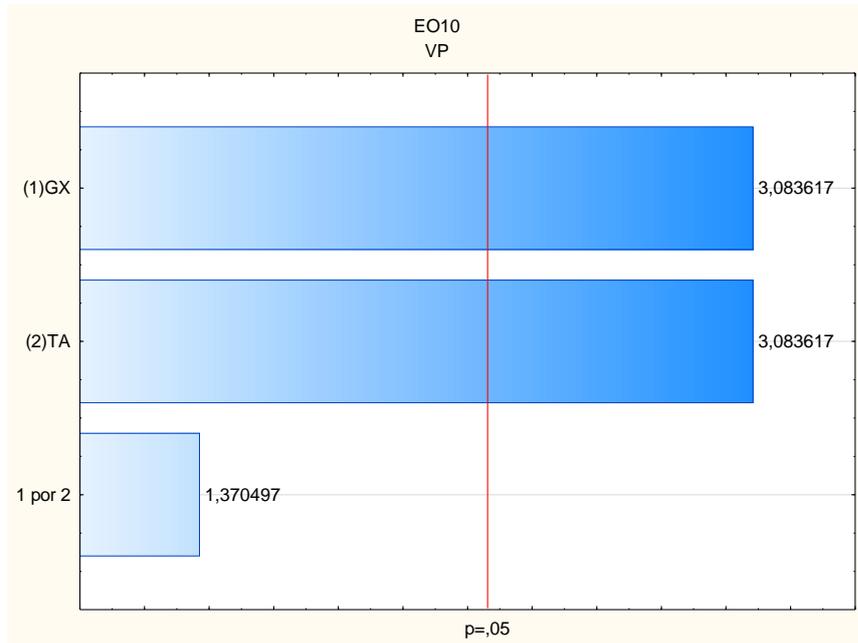


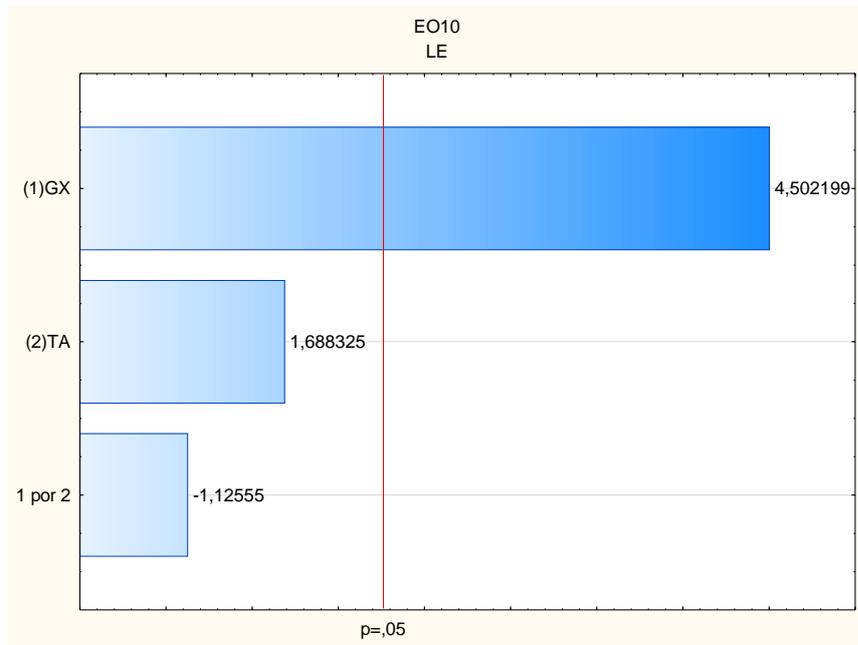
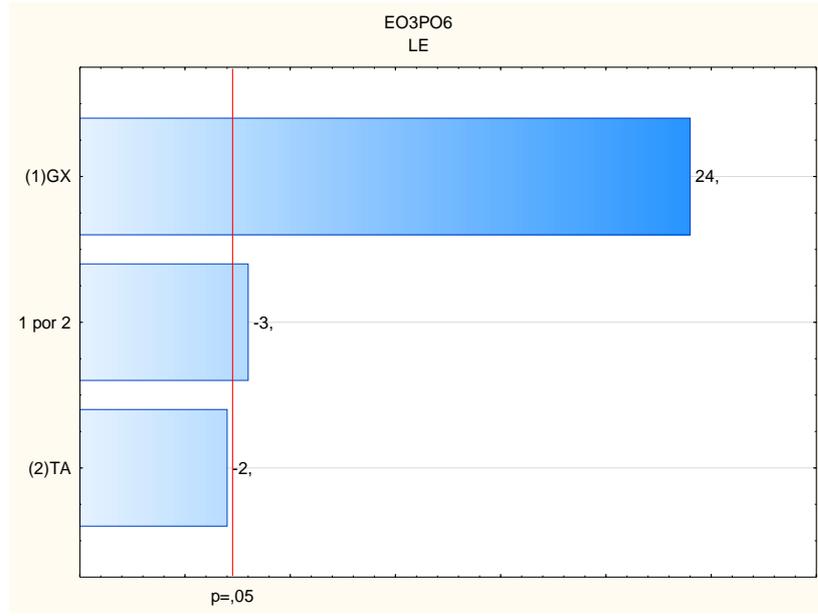
Histogramas com a distribuição de tamanho de diâmetro de bolhas obtidas com EO3PO6.

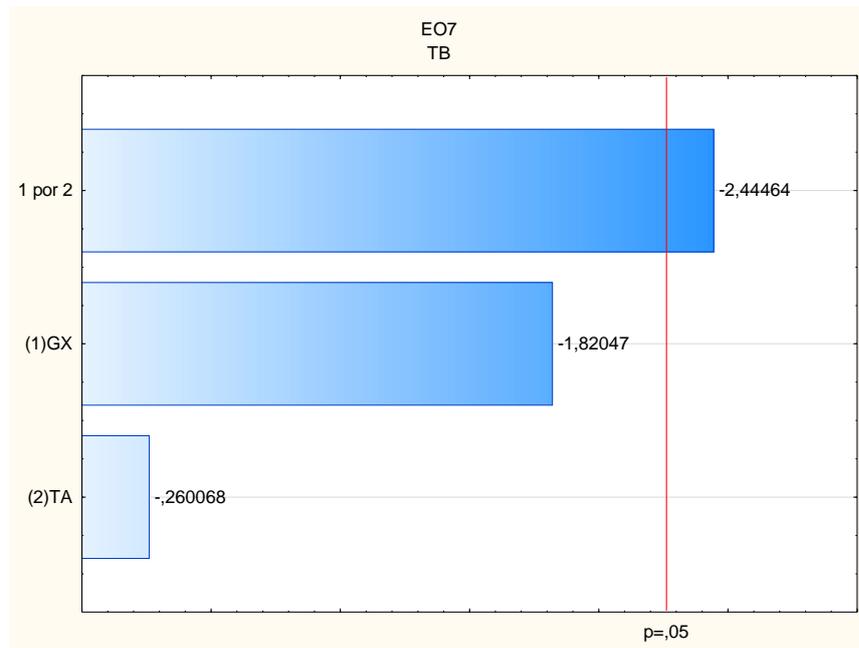
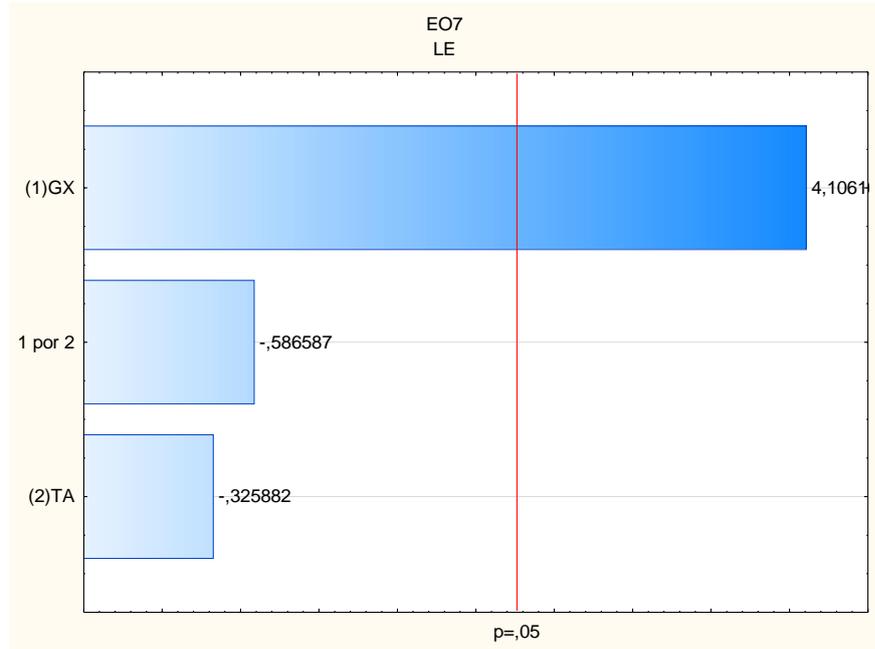


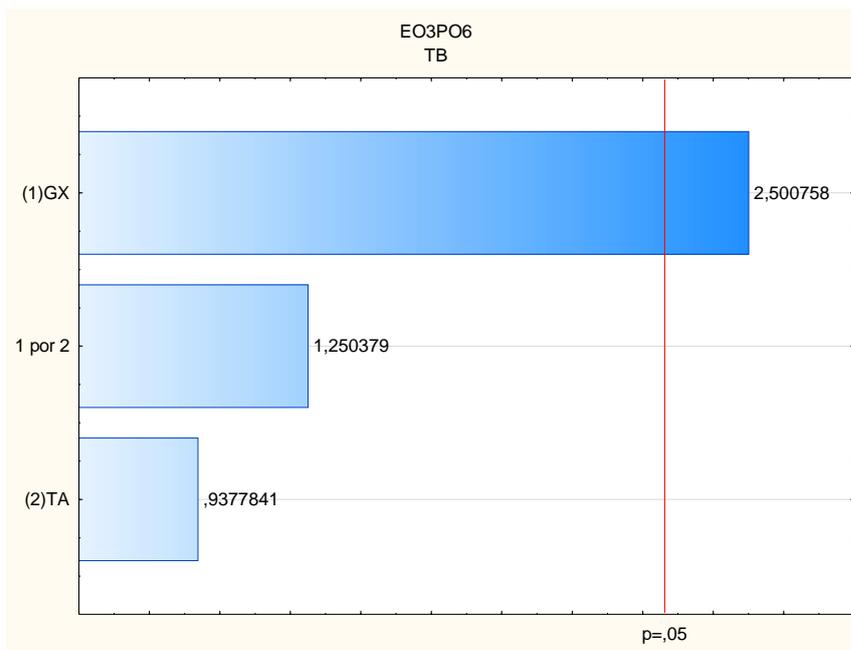
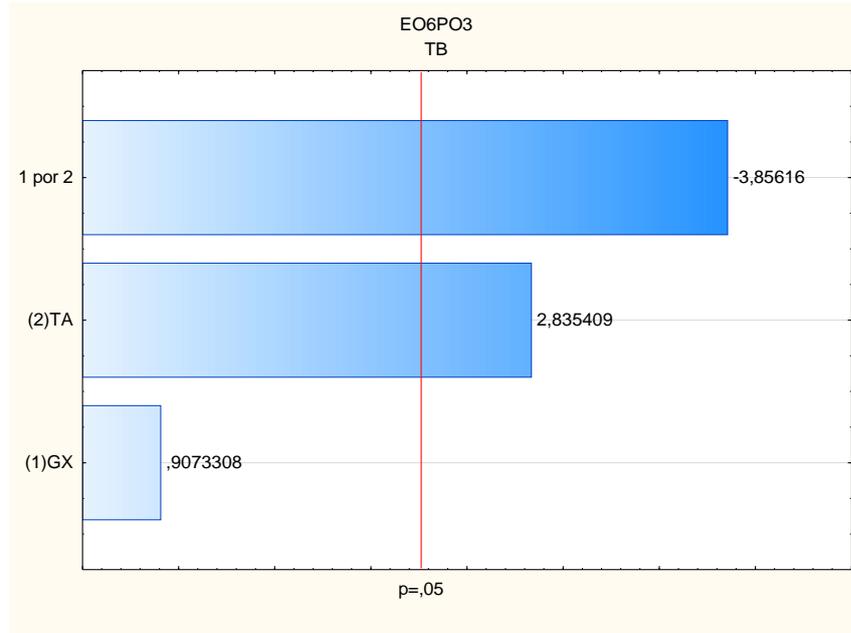
Histogramas com a distribuição de tamanho de diâmetro de bolhas obtidas com EO6PO3.

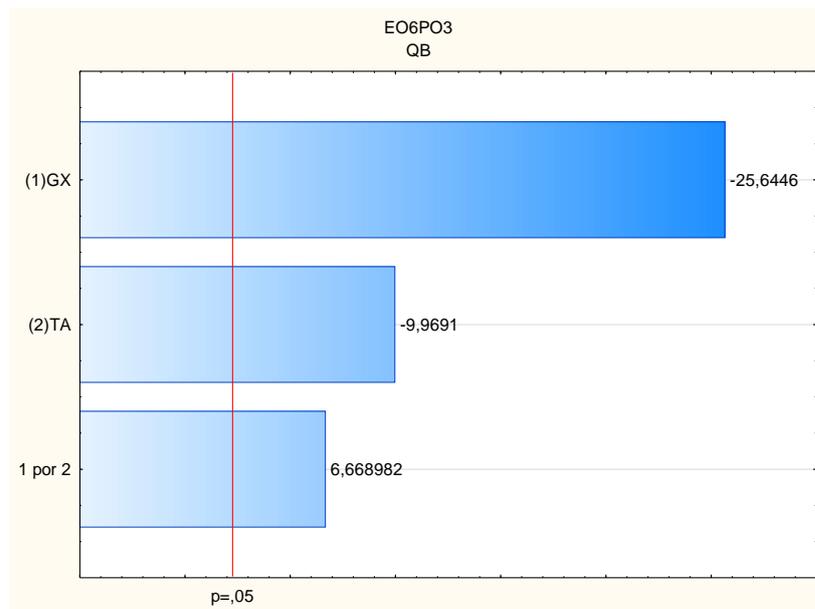
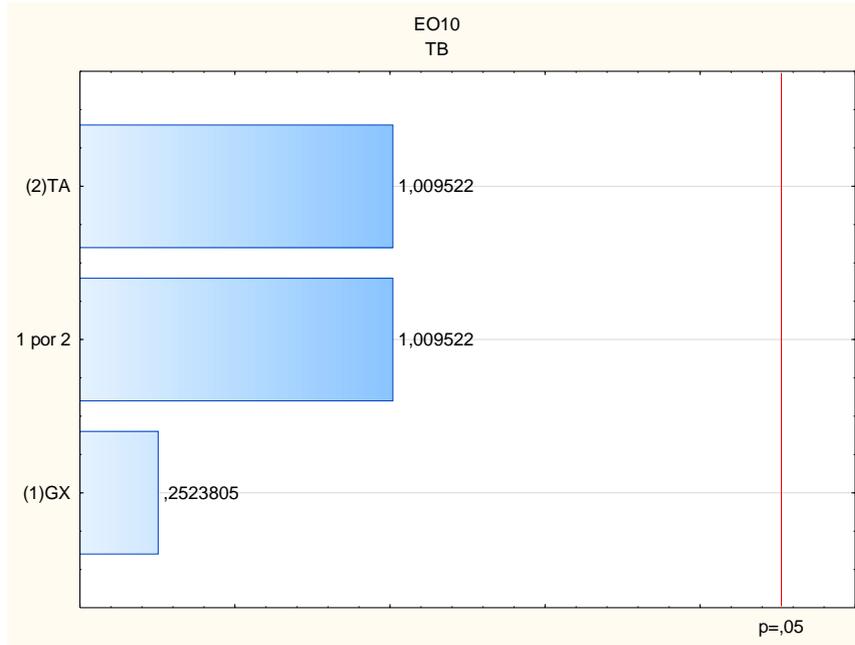


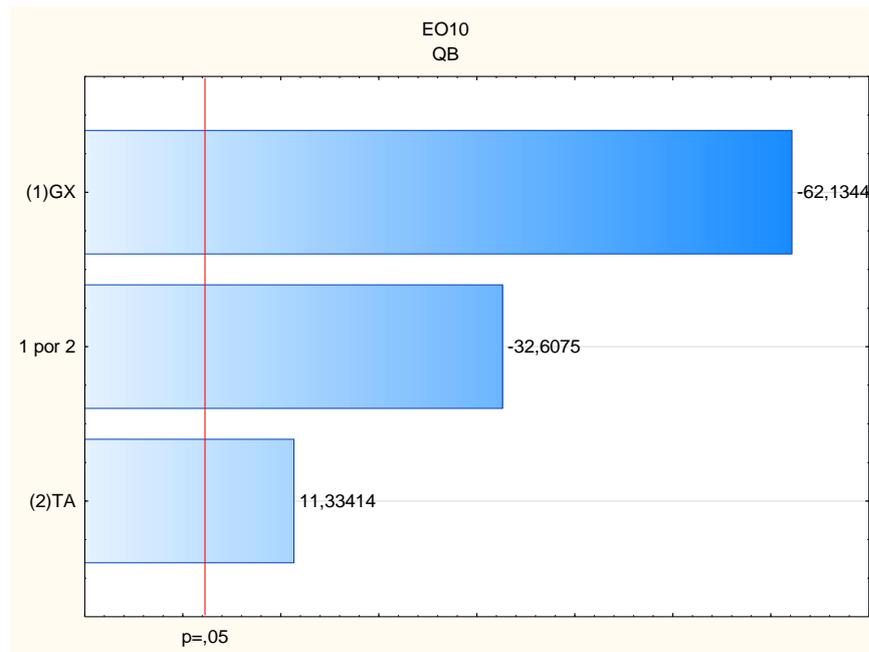
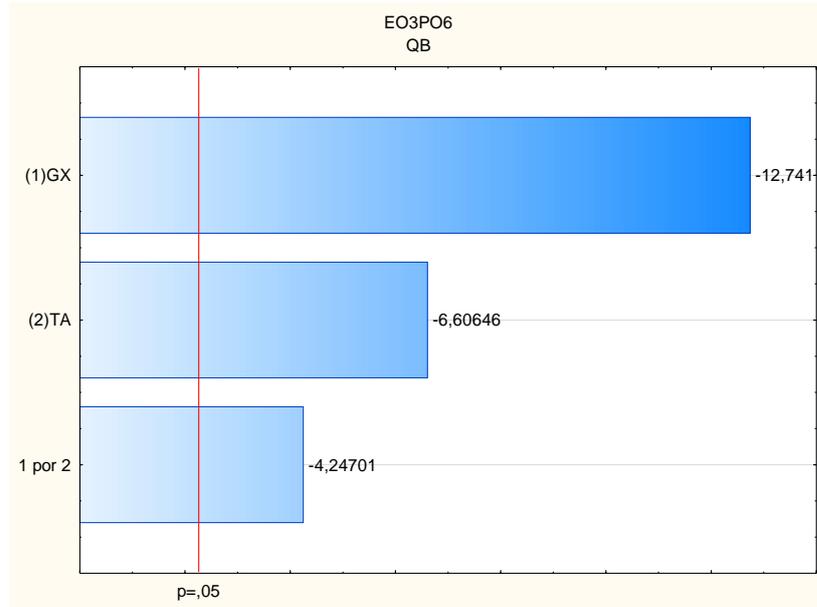
ANEXO B - GRÁFICO DE PARETO

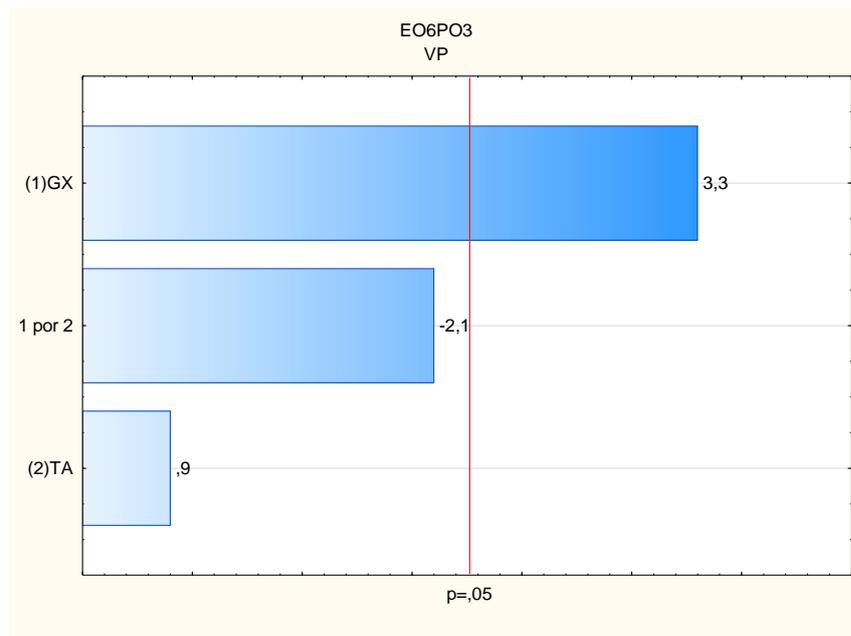
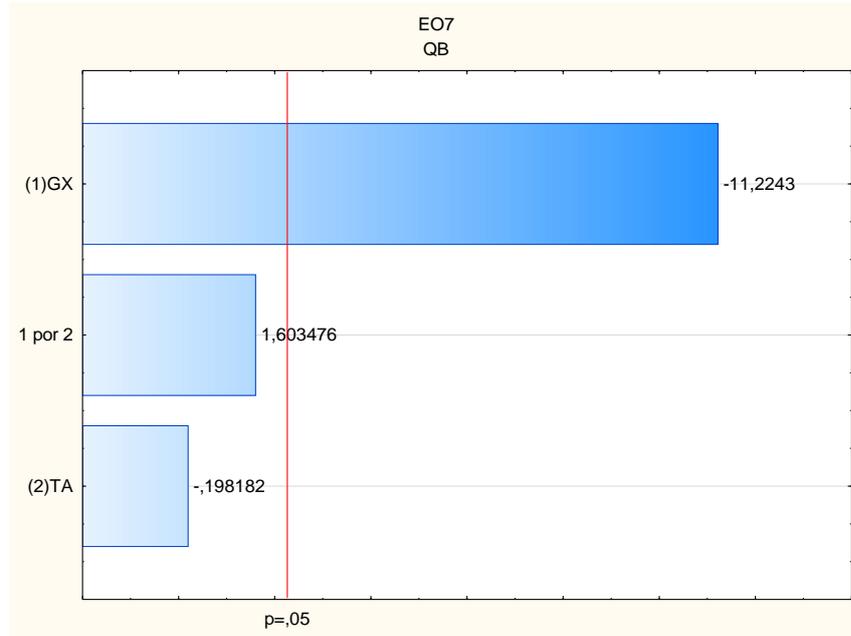


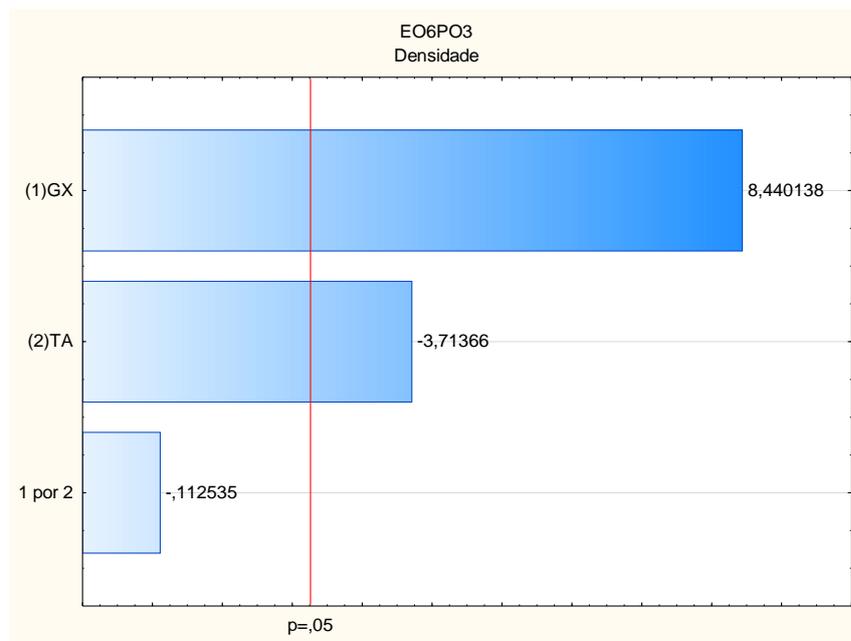
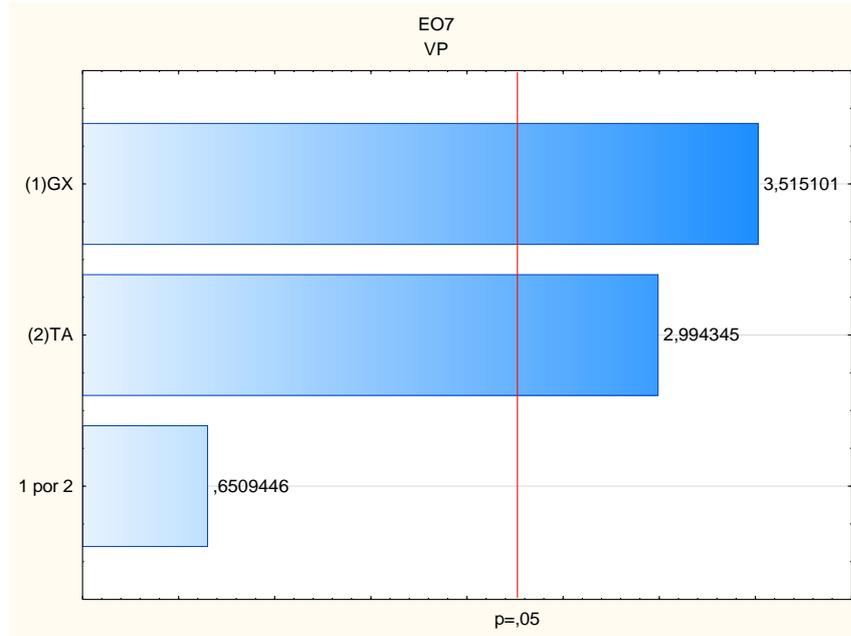


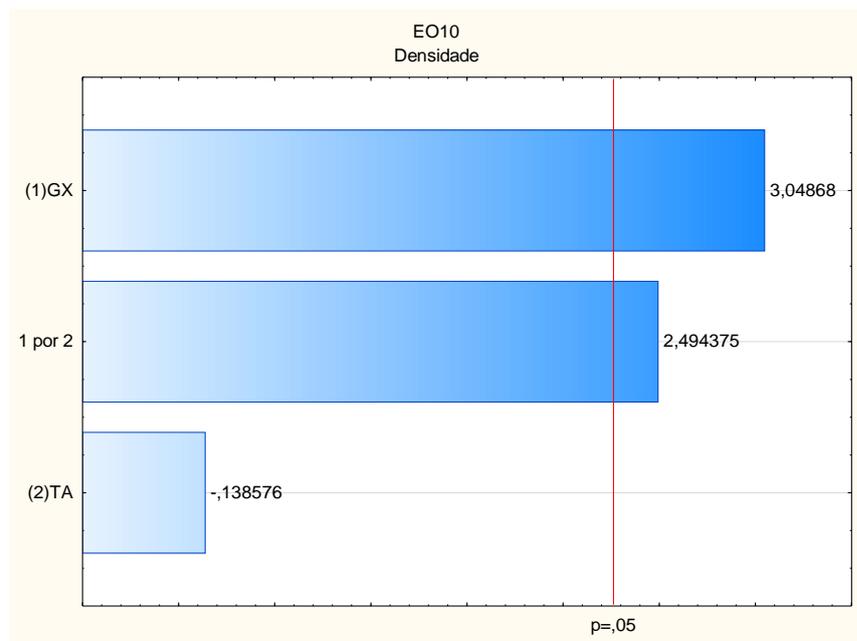
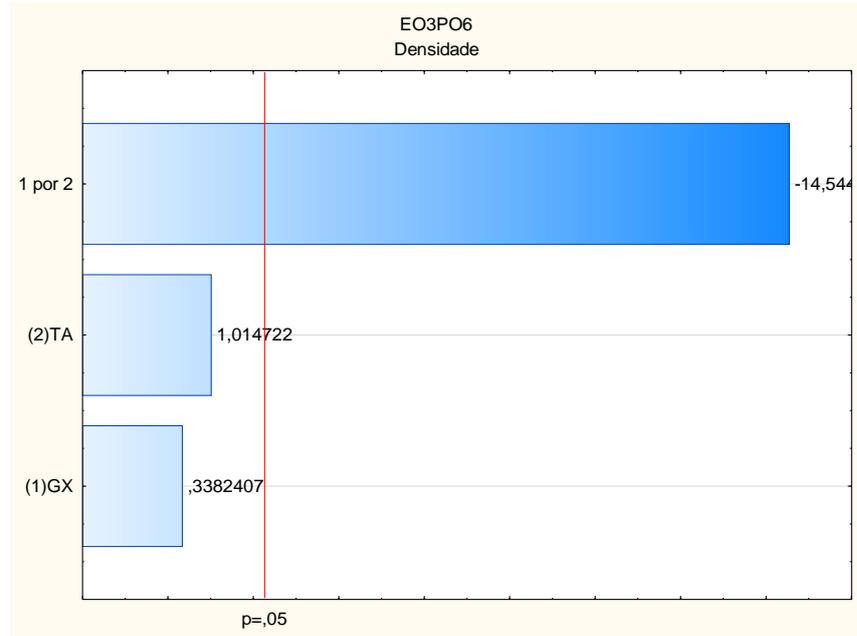


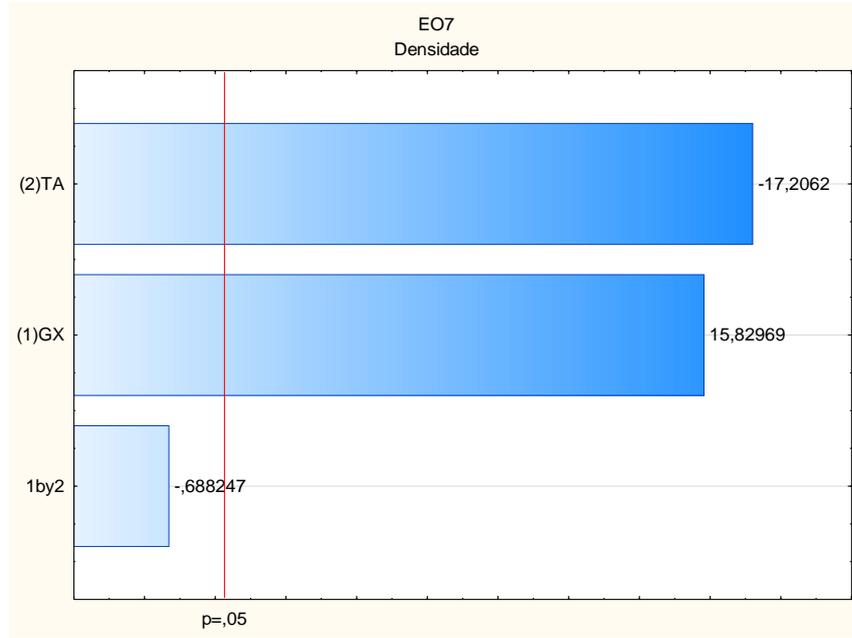












ANEXO C – RELAÇÃO ENTRE O MODELO PROPOSTO E OS DADOS EXPERIMENTAIS

Gráfico dos valores observados *versus* preditos para o limite de escoamento do EO3PO6.

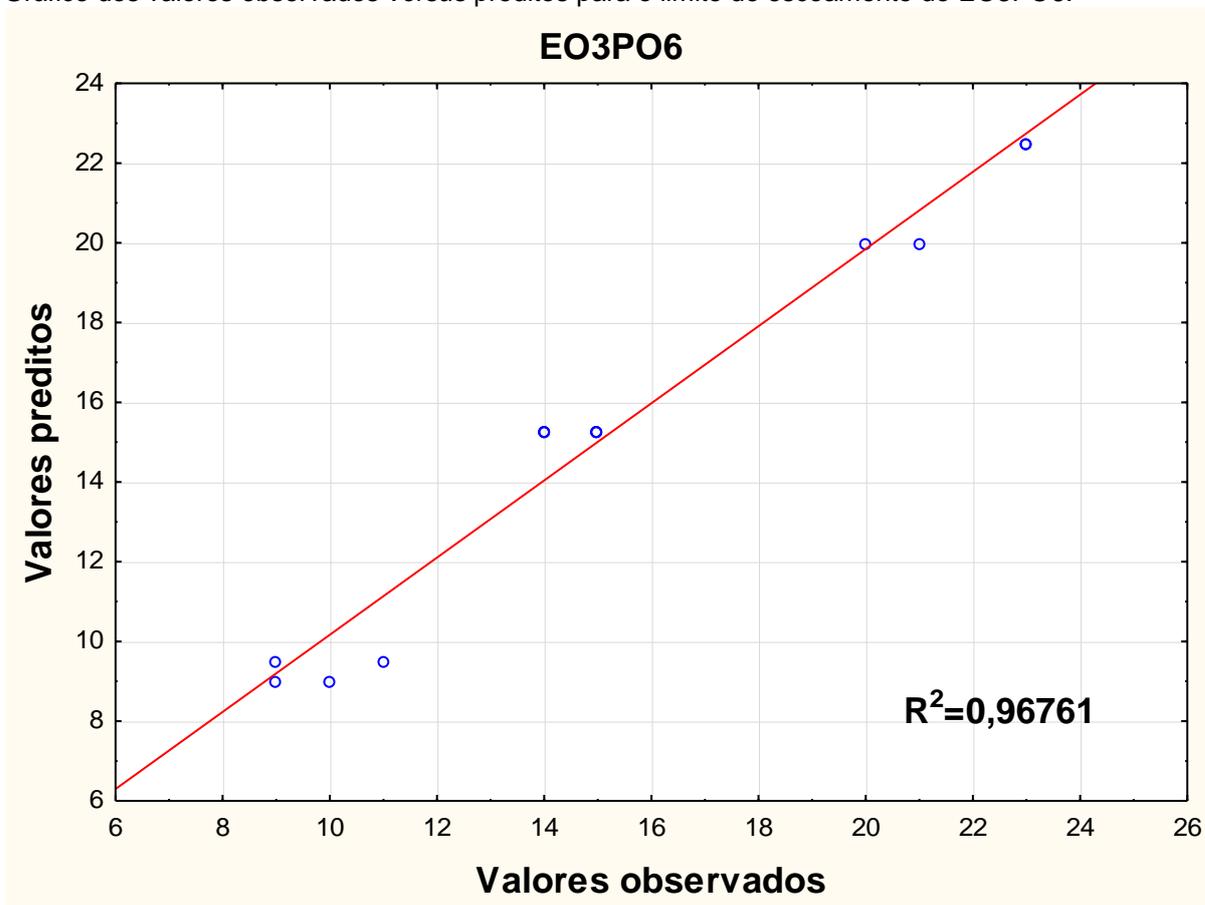
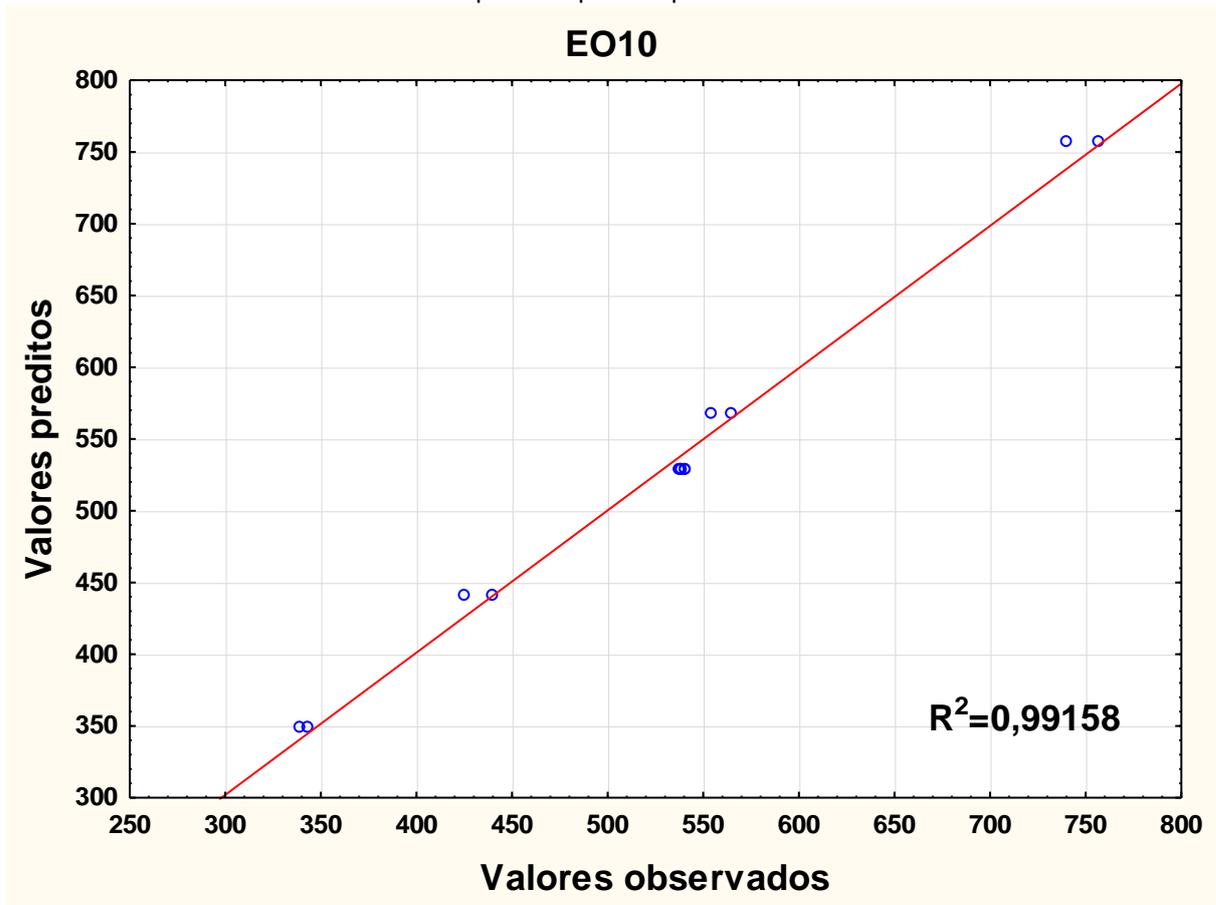
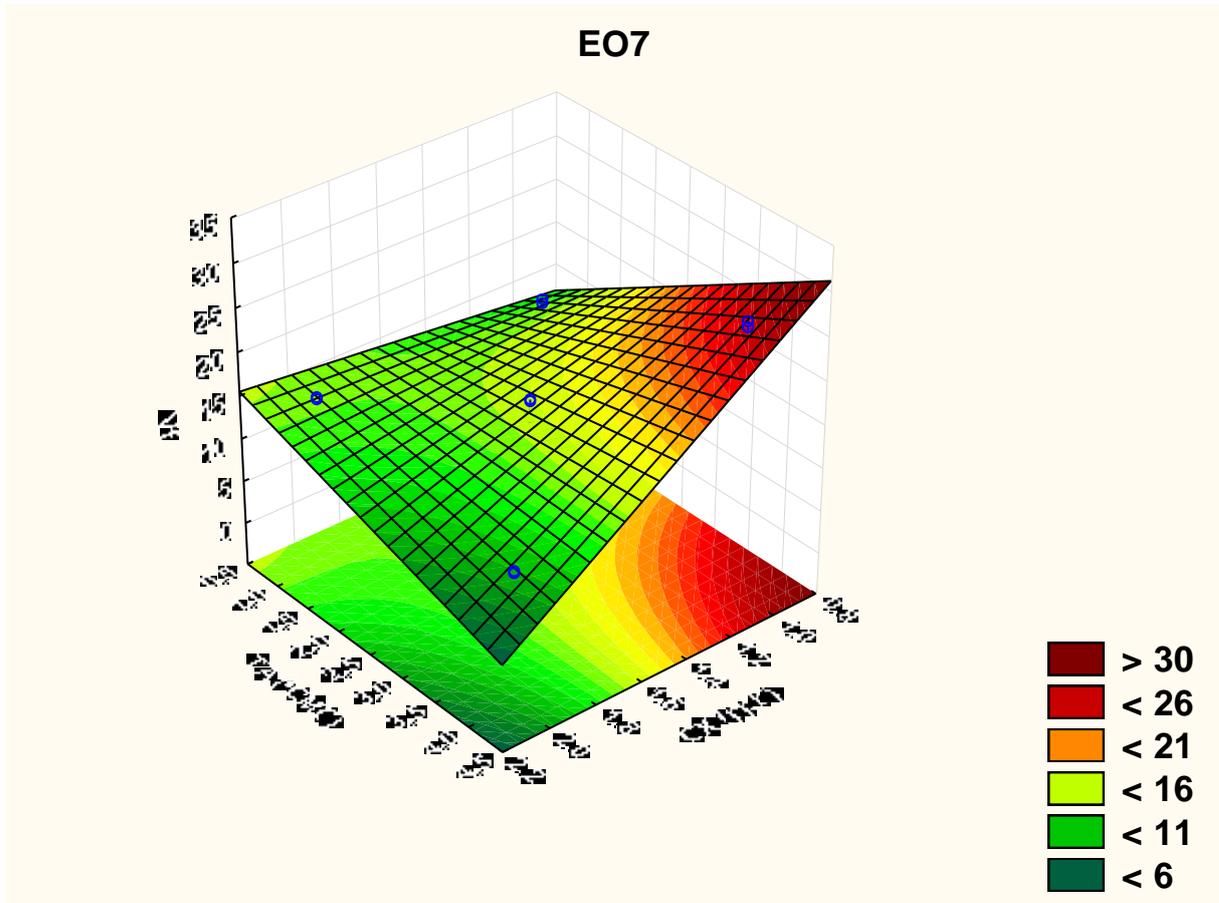


Gráfico dos valores observados versus preditos para a quantidade de bolhas do EO10.

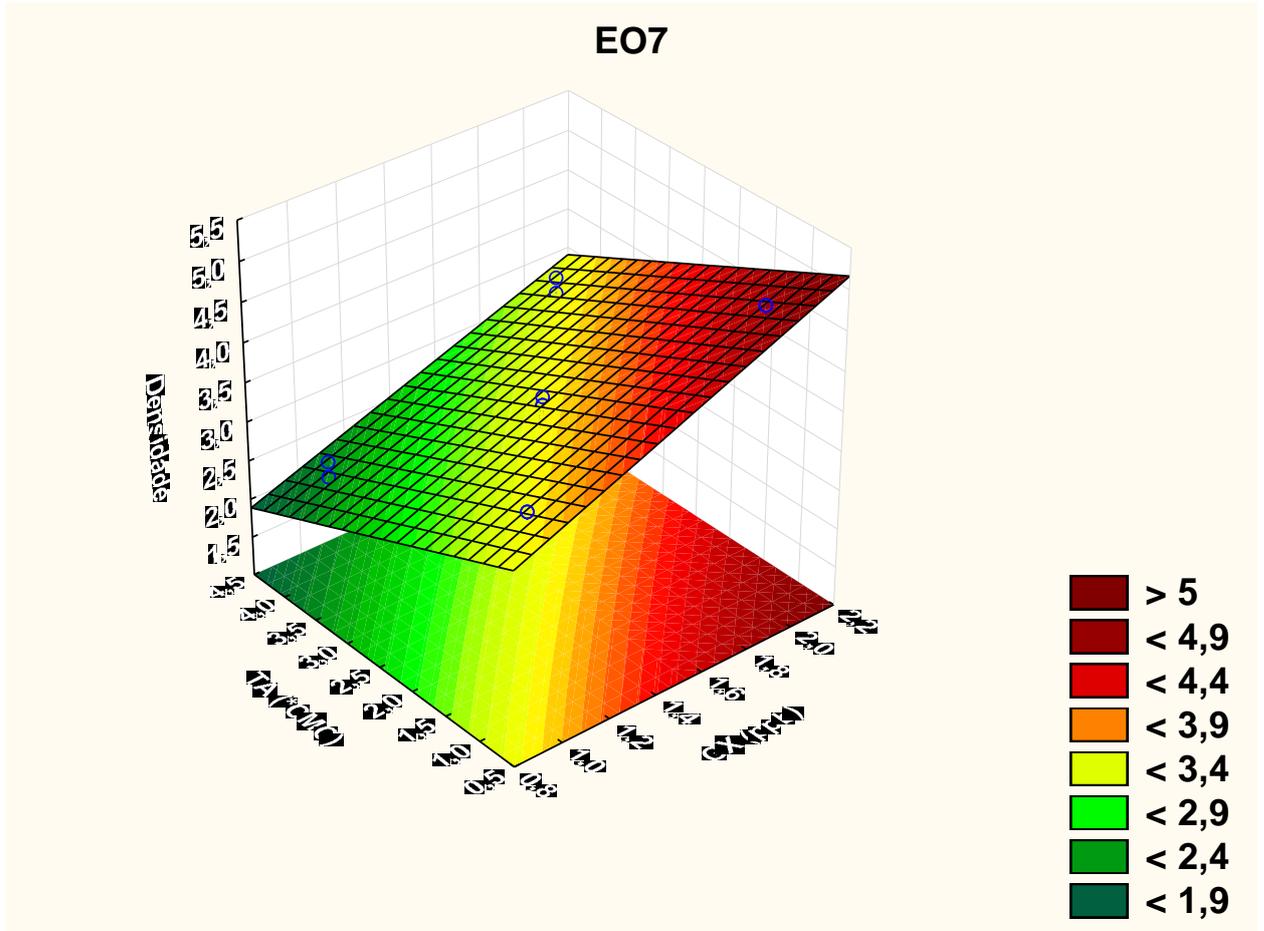


ANEXO D – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA

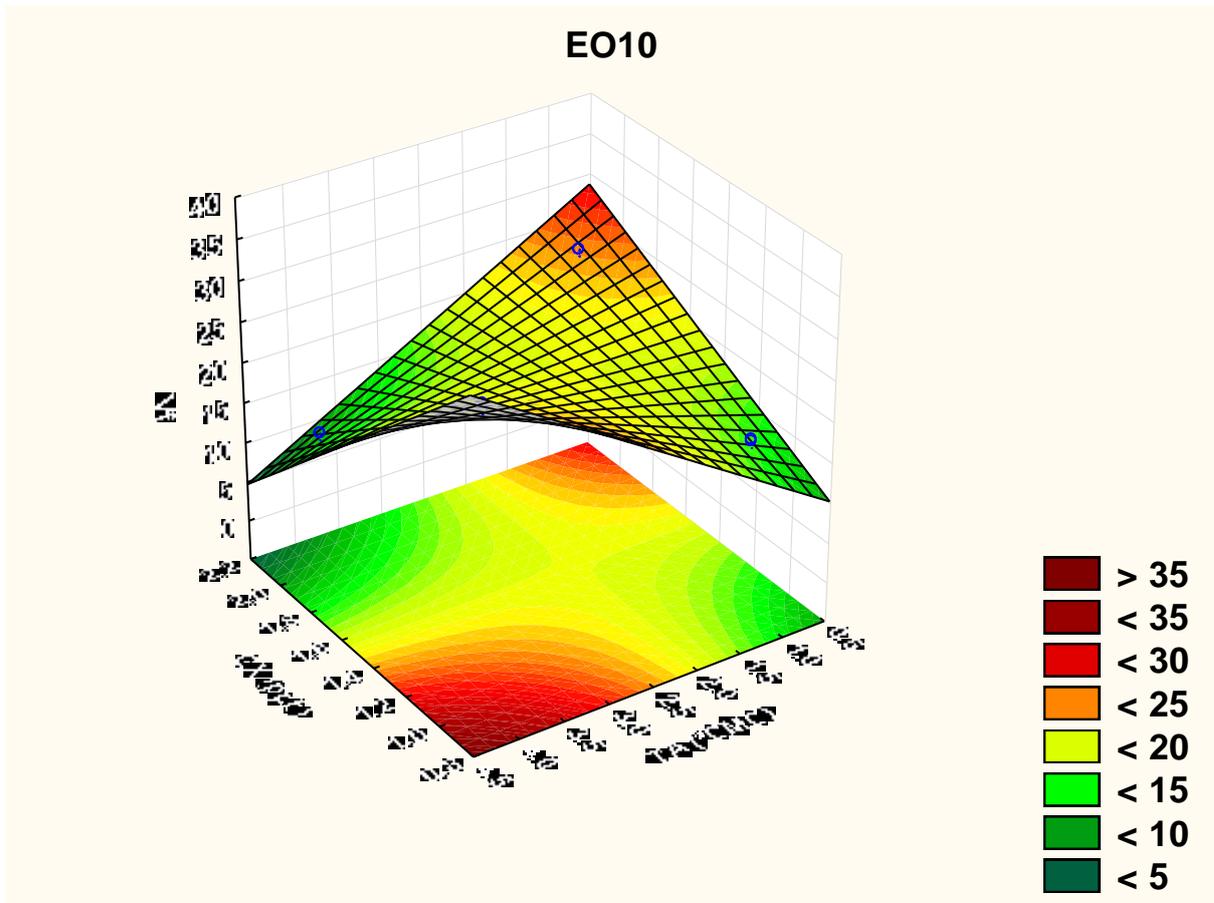


A análise da superfície resposta para o volume de filtrado dos aphrons produzidos pelo EO7 sugerem que para reduzir o valor desta variável saída deve-se trabalhar com as máximas concentrações de goma e tensoativo. Essa configuração do sistema confere menor número de bolhas com uma discreta redução do diâmetro das microbolhas, conforme é observado na comparação entre as condições 1 e 9.

Então, a escolha desta condição sugerida para incrementar a eficiência na redução de filtrado deve levar em consideração a profundidade do reservatório (que influencia na redução de diâmetro da bolha por estar diretamente relacionado à pressão hidrostática do fluido) e a porosidade da formação (para que o aphron consiga penetrar e selar a os interstícios das rochas).

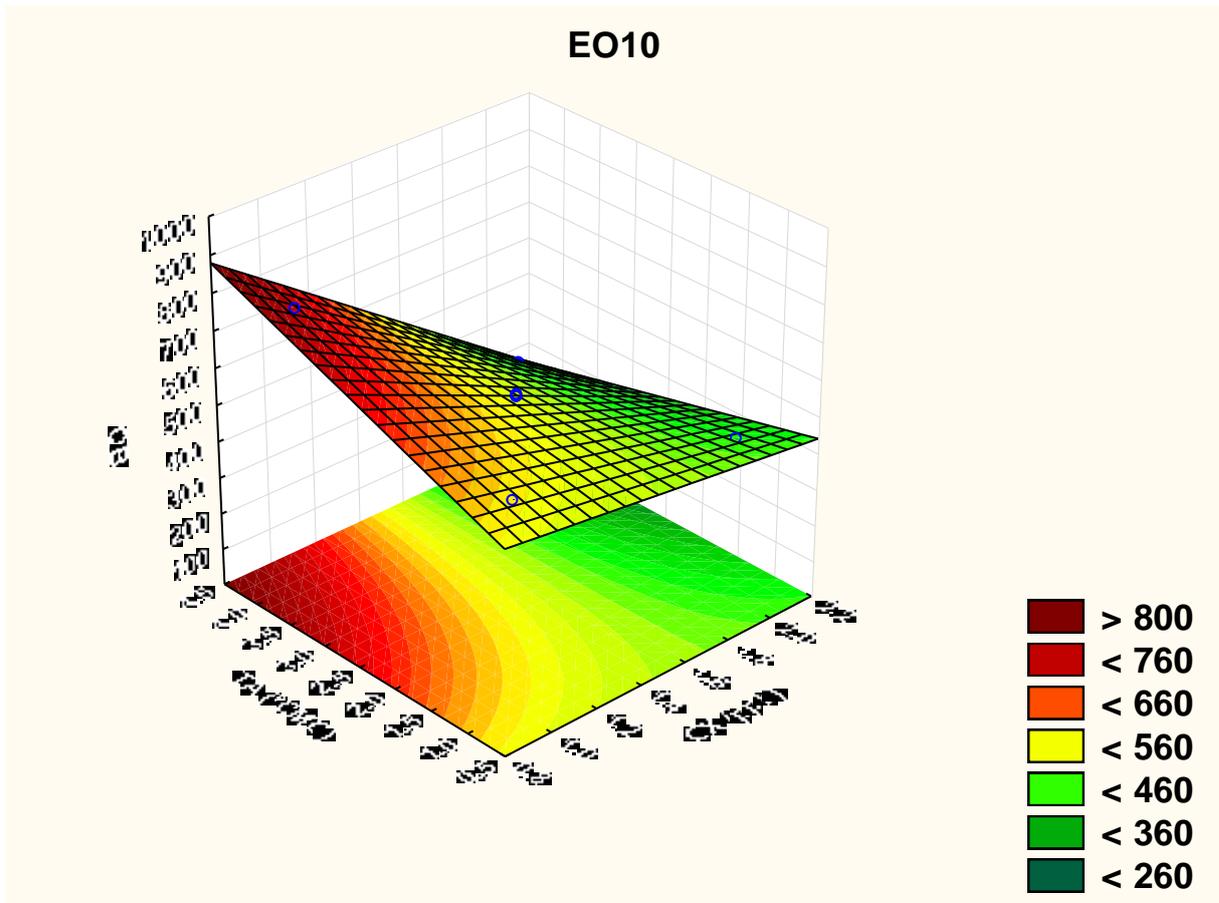


Como a densidade dos sistemas aprônicos é função da pressão da formação na qual o fluido será utilizado, a superfície indica o caminho para ser obtida a densidade ideal para o cenário. No entanto, deve-se levar em consideração as outras variáveis do sistema (por exemplo viscosidade, porosidade da formação, tamanho e quantidade de bolhas).



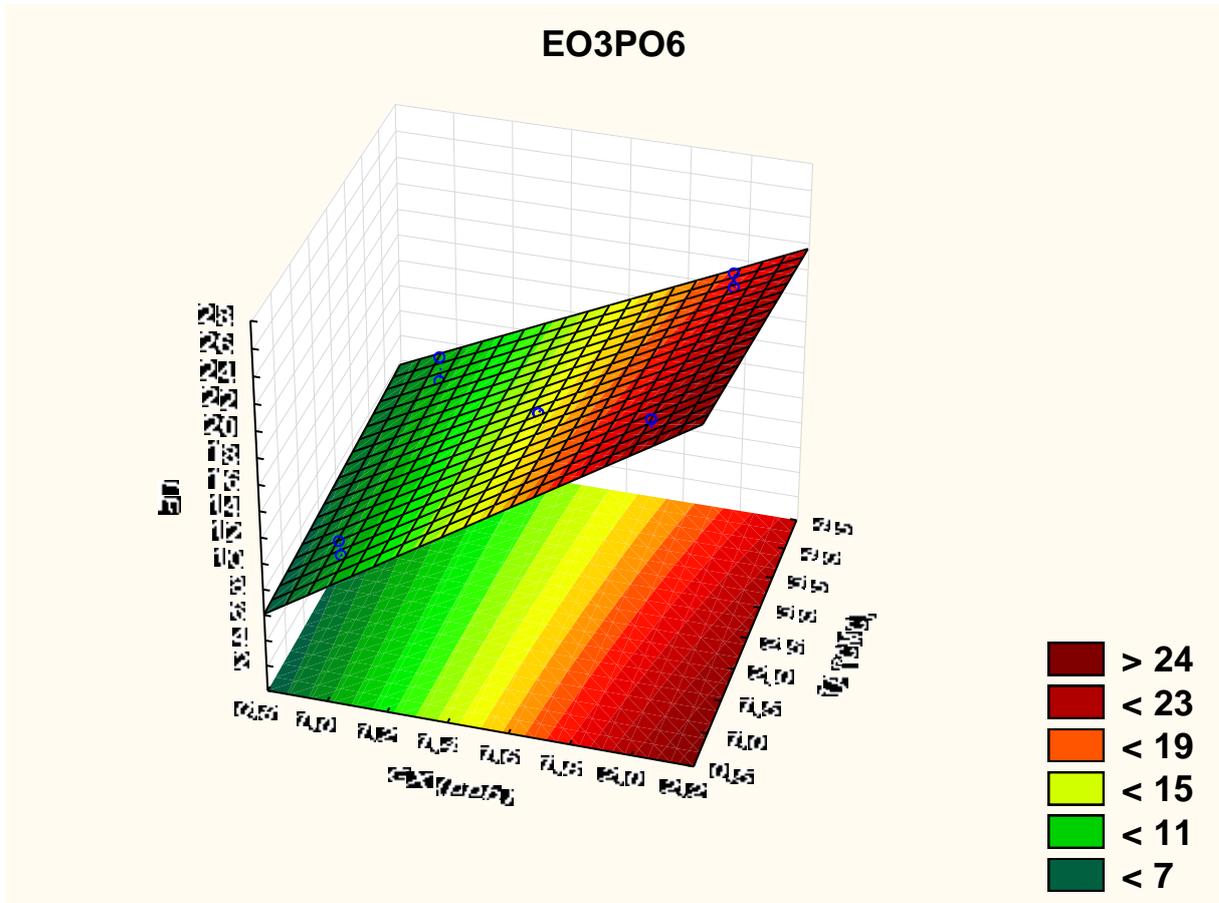
A superfície resposta do volume de filtrado dos sistemas formados pelo tensoativo EO10 indicam duas regiões para o aumento da eficiência desta variável: uma com as maiores concentrações e outra com as menores concentração das variáveis de entrada. Observando a variação das condições 1 para 9, percebe-se um aumento no tamanho de bolhas com redução da quantidade. A quantidade de bolhas pode ser reduzida devido ao aumento da viscosidade do meio (observando as variáveis VP e LE) que dificulta a mobilidade do tensoativo no meio para a formação das micelas, por mais que a concentração de EO10 no meio seja maior, o efeito da viscosidade parece ser mais influente para a organização micelar no caso deste tensoativo.

Em concentrações reduzidas de tensoativo e goma, a estrutura aprônica pode ser menos robusta e talvez não suportar pressões maiores que as do ensaio de redução de filtrado.

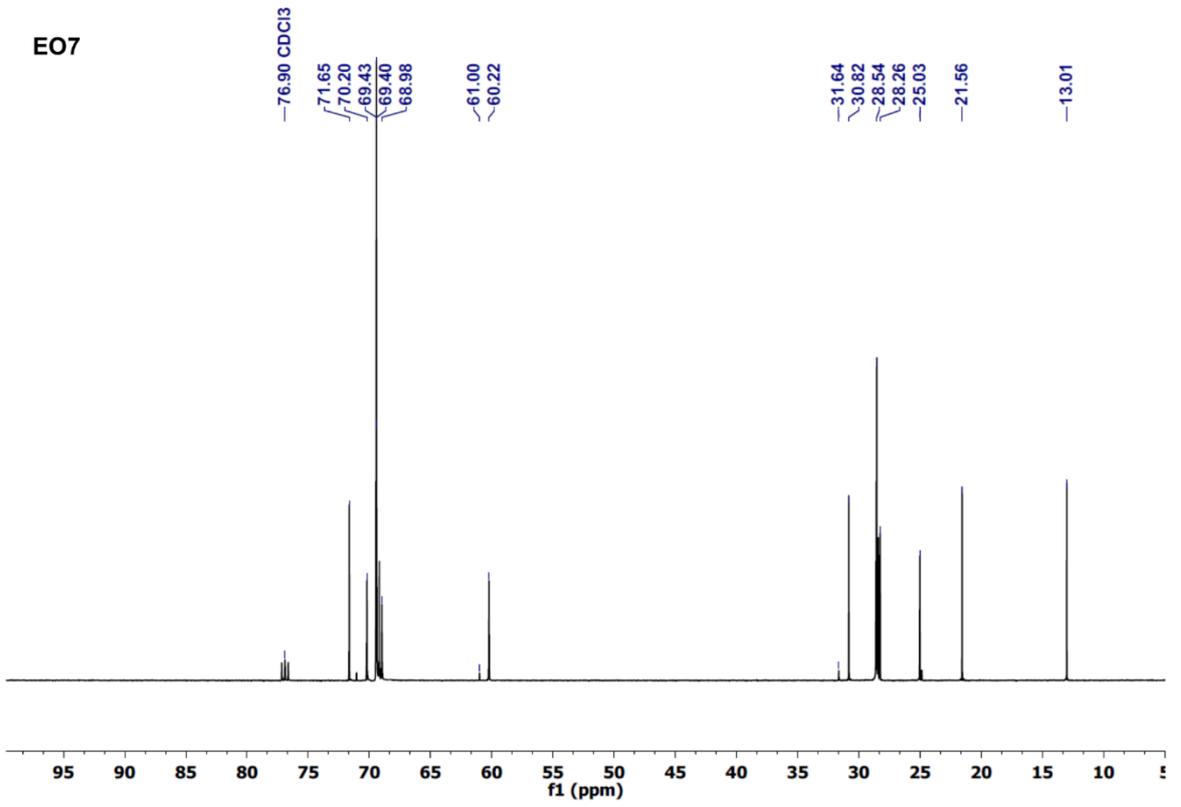
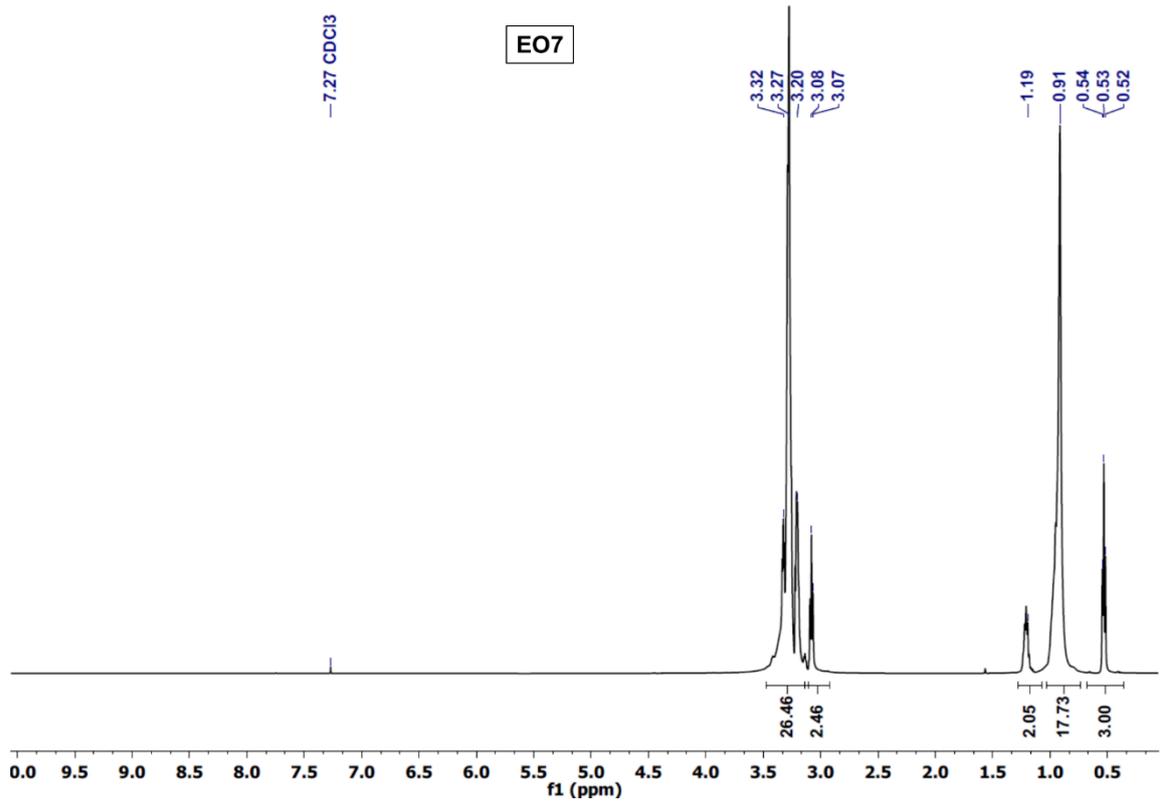


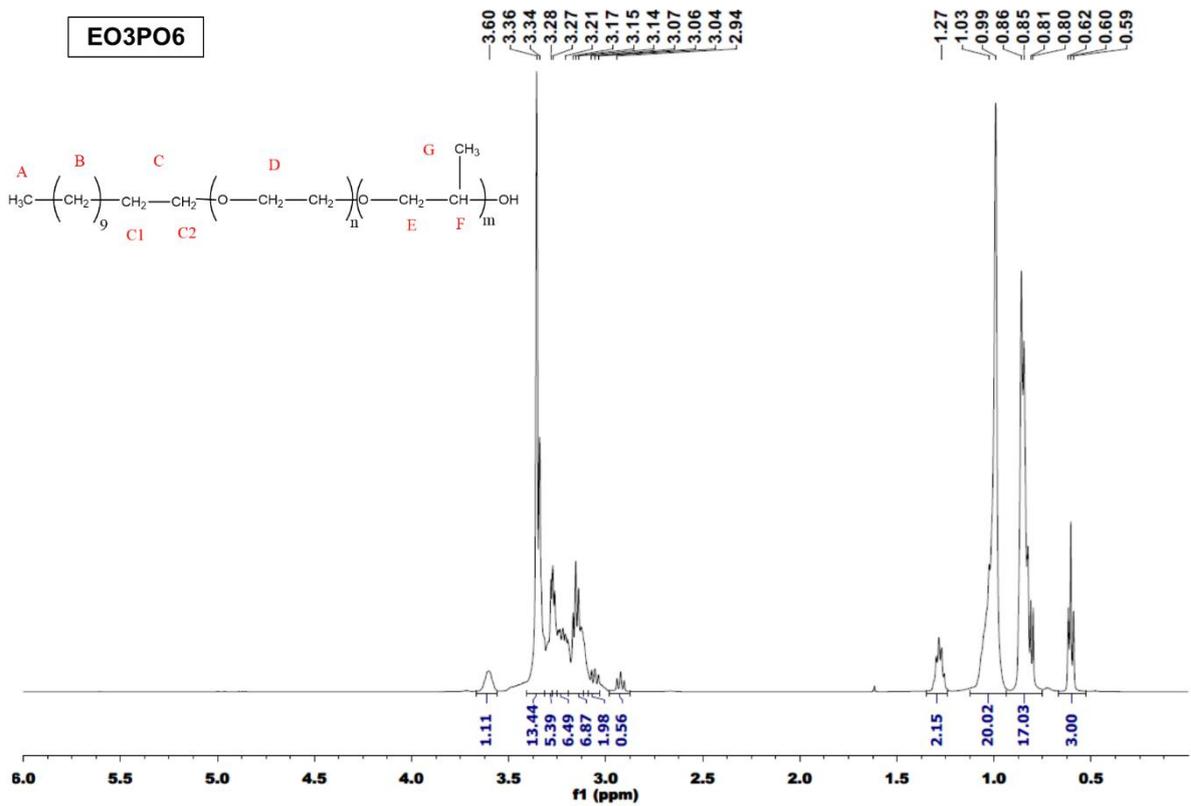
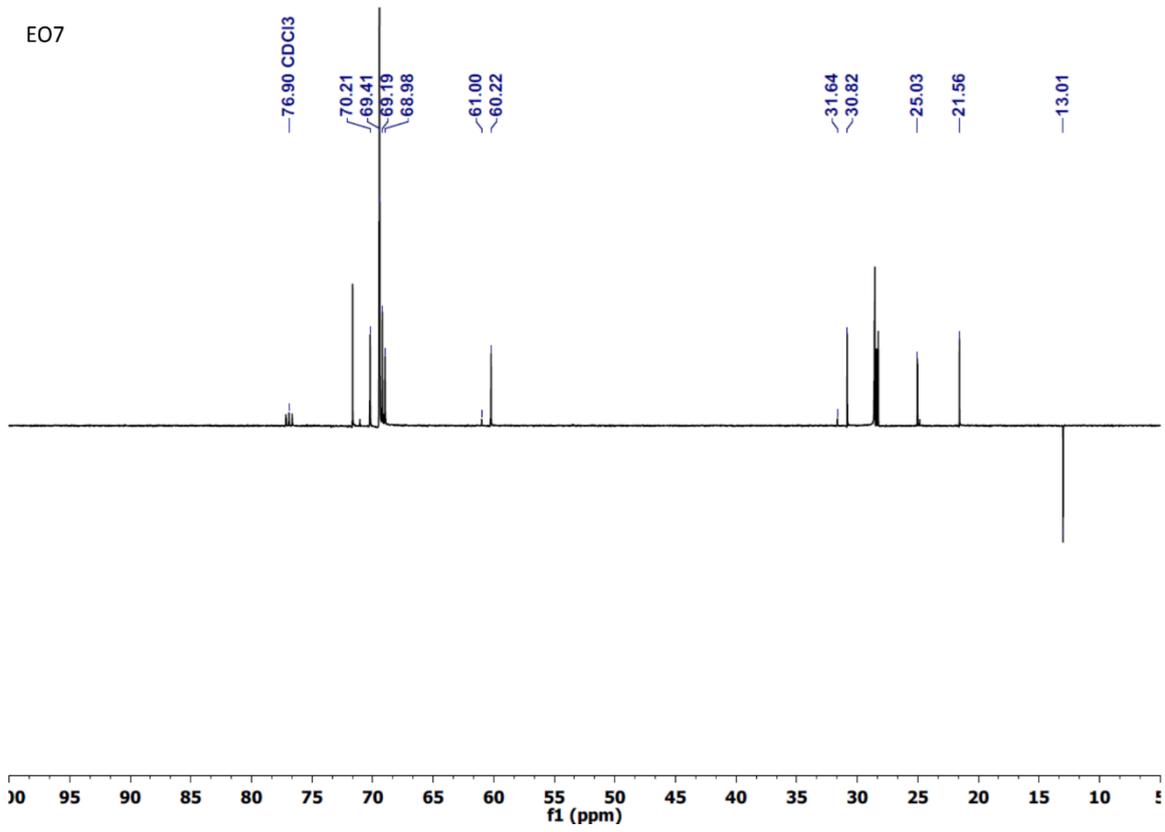
A análise desta superfície resposta, sugere que para ter um maior número de bolhas deve-se diminuir a concentração de goma e aumentar a concentração de tensoativo. Baseado nos resultados das condições 1 e 7 (aumento da concentração de tensoativo mantendo a goma constante e na menor concentração) observa-se realmente um aumento na quantidade de bolhas do sistema, pois mais tensoativo está disponível no meio, com maior mobilidade já que a viscosidade do meio não está alta o suficiente para dificultar o arranjo do tensoativo em forma de micela.

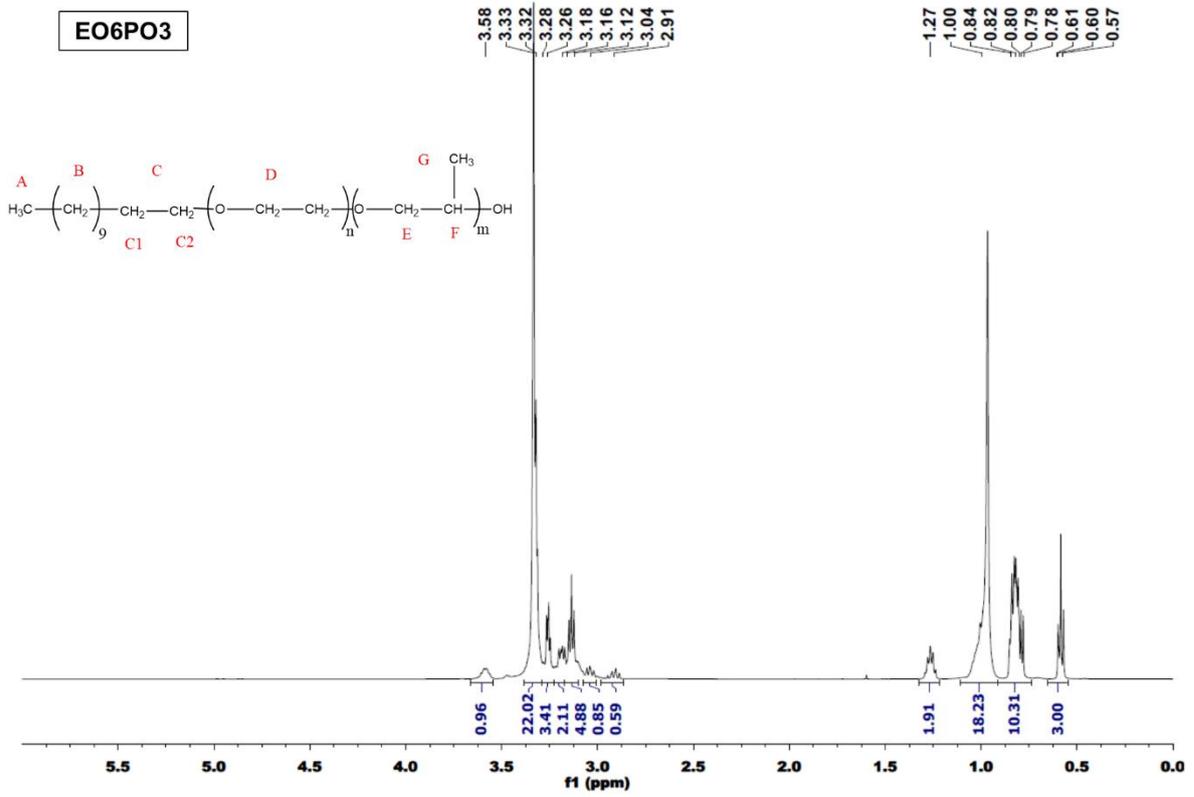
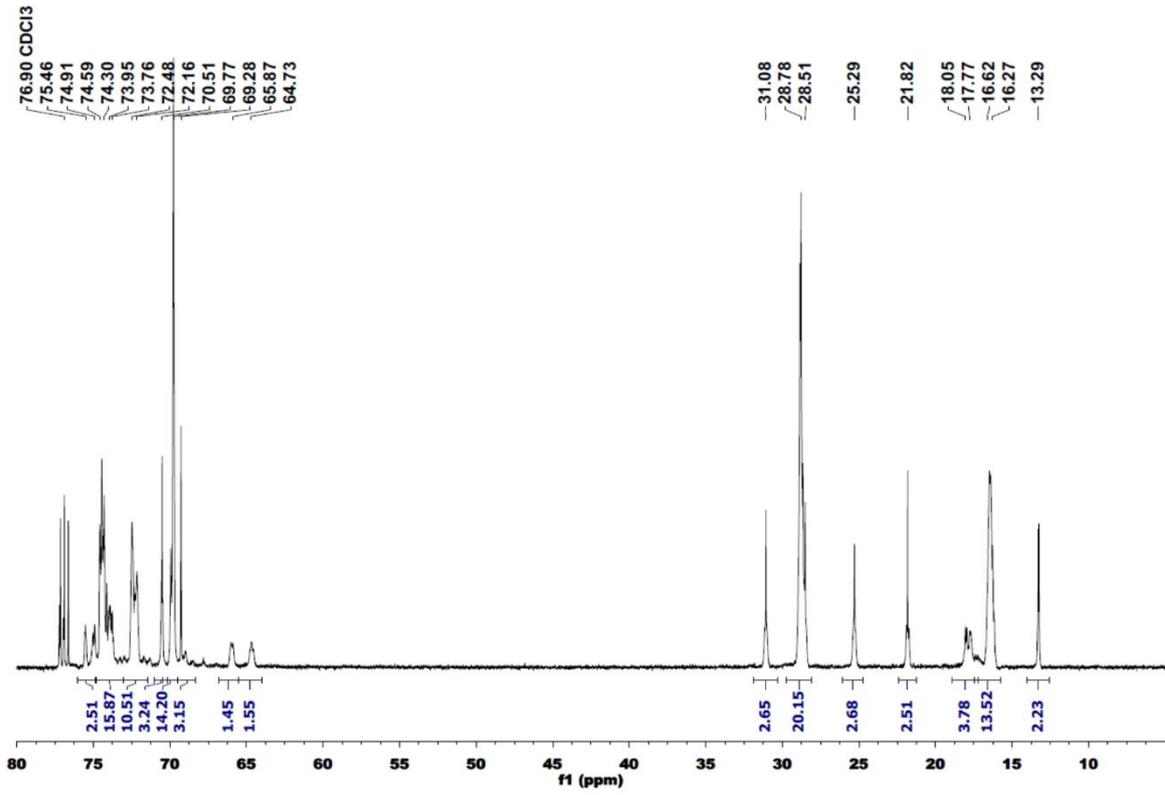
Porém, visando o desempenho na redução de filtrado dos aphones fabricados pelo EO10 percebe-se que a eficiência na redução saiu de 21% para uma eficiência nula comparando as condições 1 e 7. Além disso, devido à baixa concentração de goma, a estrutura do aphon pode não ser elástica o suficiente para permitir ciclos de compressão e descompressão, ou seja, expansão e redução do diâmetro das bolhas, comprometendo sua estabilidade e conseqüentemente seu desempenho como redutor de filtrado.

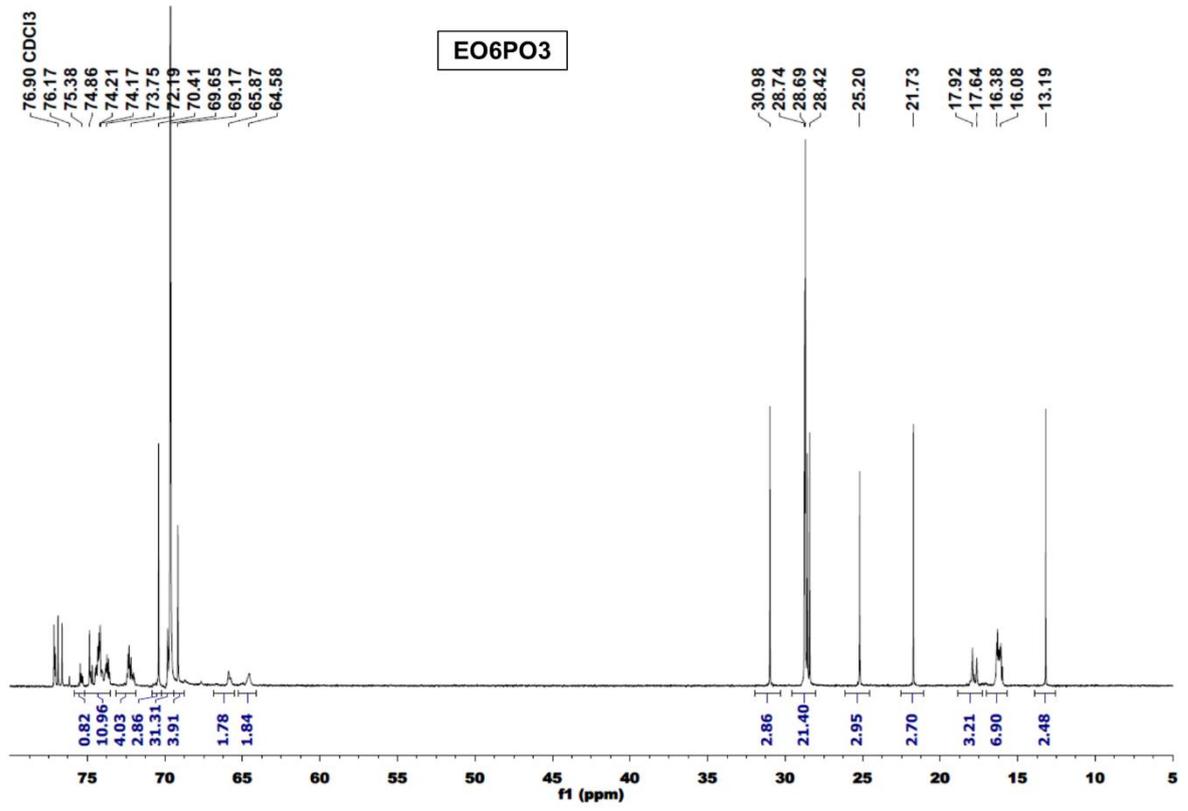


A análise desta superfície resposta, sugere que para ter maiores valores de limite de escoamento deve-se aumentar a concentração de goma e de tensoativo. Uma vez que o limite de escoamento do fluido está relacionado limpeza do poço, deve-se ajustar o parâmetro para que não ultrapasse a especificação: que seu valor seja no máximo 15 vezes o valor da viscosidade plástica.









ANEXO F – CONVERSÕES MÉTRICAS PARA O SISTEMA SI

$$\text{bbl} \times 0,15897 = \text{m}^3$$

$$\text{ft} \times 0,3048 = \text{metros}$$

$$\text{gal} \times 0,003785 = \text{m}^3$$

$$\text{in} \times 0,02540 = \text{metros}$$

$$\text{lb} \times 0,4536 = \text{kg}$$

$$\text{ppb (lb/bbl)} \times 2,853 = \text{kg/m}^3$$

$$\text{ppg (lb/gal)} \times 119,8 = \text{kg/m}^3$$

$$\text{ppg} \times 0,1198 = \text{Gravidade específica}$$