

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SOLUÇÕES MICELARES
APLICADAS NA REMOÇÃO DE REBOCO

Marcílio Nogueira de Souza

Tese de Doutorado
Natal/RN, fevereiro de 2023

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SOLUÇÕES MICELARES APLICADAS NA REMOÇÃO DE REBOCO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Cardozo Fonseca
Coorientador: Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto

NATAL – RN
2023

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel de Azevedo - Instituto Química -
IQ

Souza, Marcilio Nogueira de.

Avaliação físico-química de soluções micelares aplicadas na remoção de reboco olefínico / Marcilio Nogueira de Souza. - Natal: UFRN, 2023.

131 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

Orientador: Prof. Dr. José Luis Cardozo Fonseca.

Coorientador: Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto.

1. Química - Tese. 2. Fluido de perfuração - Tese. 3. Temperatura - Tese. 4. Molhabilidade - Tese. 5. Reboco - Tese. 6. Solução micelar - Tese. I. Fonseca, José Luis Cardozo. II. Wanderley Neto, Alcides de Oliveira. III. Título.

RN/UF/BSIQ

CDU 54(043.2)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS Nº 25309/2023 - PPGQ/CCET (12.88.00.05)

Nº do Protocolo: 23077.117478/2023-84

Natal-RN, 24 de agosto de 2023.

MARCÍLIO NOGUEIRA DE SOUZA

Avaliação físico-química de soluções micelares aplicadas na remoção de reboco olefínico

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química

Aprovada em: 28 de fevereiro de 2023

Comissão Examinadora:

Dr. JOSÉ LUIS CARDOZO FONSECA - UFRN (Orientador)

Dra. ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN - UFRN - Interno

Dr. ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO - UFRN - Externo ao Programa

Dra. MÔNICA RODRIGUES DE OLIVEIRA - UFRN - Externo à Instituição

Dr. DENNYS CORREIA DA SILVA - UFMA - Externo à Instituição

Documento não acessível publicamente

(Assinado digitalmente em 24/08/2023 16:52)
ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: ###530#4

(Assinado digitalmente em 28/08/2023 11:12)
JOSE LUIS CARDOZO FONSECA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: ###988#7

(Assinado digitalmente em 24/08/2023 16:12)
ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: ###494#0

(Assinado digitalmente em 24/08/2023 20:46)
MÔNICA RODRIGUES DE OLIVEIRA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.294-##

(Assinado digitalmente em 24/08/2023 16:54)
DENNY CORREIA DA SILVA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.113-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrn.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **25309**, ano: **2023**, tipo: **DOCUMENTOS COMPROBATORIOS**, data de emissão: **24/08/2023** e o código de verificação: **10fa6f3bc1**

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus pela proteção. Aos meus pais, Raimunda Gercina e Antônio Ezequiel (*in memoriam*) pelo amor incondicional.

Ao meu orientador Professor Dr. Alcides de O. Wanderley Neto, pelas suas excelentes orientações técnicas e científicas que contribuíram grandemente para o sucesso deste trabalho de pesquisa.

Ao Dr. Dennys C. da Silva pela parceria, por compartilhar opiniões, ideias e conhecimentos científicos que contribuíram fortemente para a realização das pesquisas.

Ao professor Prof. Dr. José Luis Cardozo Fonseca pela parceria com o LTT.

A UFRN, ao Instituto de Química pelo apoio estrutural e à CAPES pelo apoio financeiro necessários ao desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Ao LABCIM, representado pelo coordenador professor Dr. Júlio César e colaboradores, pelas análises realizadas e que trouxeram relevantes contribuições técnicas e científicas.

A professora Dr^a. Vanessa Cristina Santana por ter concedido gentilmente espaço no LAFPEC para a realização de análises e utilização de manuais e equipamentos.

A todos os meus colegas de laboratório, especialmente a Meyrelle Figueiredo e a Gregory que foi de grande importância no desenvolvimento dos ensaios práticos da pesquisa.

A Rafaelly por sua imensa contribuição na aprendizagem e desenvolvimento do fluido olefínico e materiais cedidos necessários para o seu desenvolvimento, além das orientações técnicas na área de perfuração de poços de petróleo.

Aos amigos Ernani, Felipe Da Hora e ao LAMECO pela parceria com o LTT.

E, finalmente, a Michelle pelas contribuições informais que proporcionaram conhecimentos extras sobre a prática operacional de perfuração de poços de petróleo.

SOUZA, Marcílio Nogueira de. Avaliação físico-química de soluções micelares aplicadas na remoção de reboco. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química/PPGQ. Linha de Pesquisa: Ciência e tecnologia de tensoativos, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. José Luis Cardozo Fonseca

Coorientador: Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto.

Resumo

Na perfuração de um poço de petróleo são usados fluidos com a finalidade de, dentre outras, formar uma camada fina na formação rochosa do reservatório que irá impedir fluxos migratórios do poço para a formação ou vice-versa. A remoção dessa fina camada, chamada de reboco, é de suma importância para uma cimentação desejável. Para remover o reboco, costuma-se utilizar colchões lavadores, com a finalidade de remover totalmente o reboco e deixar a rocha molhável a água. Além disso, esses colchões necessitam ser compatíveis com a pasta de cimento e com o fluido de perfuração. A partir deste contexto, este trabalho objetiva desenvolver e aplicar soluções micelares alcoólicas e soluções contendo misturas de tensoativos como colchões lavadores. Para escolher a melhor formulação, foram realizados planejamentos experimentais em rede simplex do tipo Scheffé e de composto central. As formulações foram utilizadas nos testes de limpeza do reboco numa faixa de temperatura de 30 a 65 graus Célsius, com o intuito de avaliar a eficiência de limpeza da formulação diante a mudança de aspecto físico através do limite do ponto de turbidez. Para as formulações que removeram totalmente o reboco e que apresentaram menor percentual de matéria ativa (surfactante e/ou álcool) em sua composição, foram realizadas medidas de tensão superficial, reologia e molhabilidade como forma de avaliar e garantir suas aplicações. Além disso, foi realizado o estudo de compatibilidade entre os colchões lavadores e a pasta de cimento, como também, a avaliação da resistência à compressão do cimento após a sua contaminação. A solução micelar alcoólica atingiu 100% de eficiência na remoção do reboco, em todas as temperaturas, apenas nos ensaios com maior teor de matéria ativa (surfactante e álcool), preferencialmente tendo o n-butanol. Já para as soluções de mistura de surfactantes, obteve-se 100% de eficiência na remoção do reboco para todas as temperaturas nos ensaios com maior percentual de álcool lauril 7EO. Após essas descobertas, foram escolhidas as formulações 10 (2,0% de surfactante + 2,0% n-butanol + 96% salmoura) para o primeiro sistema e a 5 (2,0% LA 5EO + 2,0% LA 6EO + 4,0% LA 7EO) para o segundo sistema. Essas duas formulações mantiveram a rocha molhável a água e foram compatíveis com a pasta de cimento, que após endurecer, apresentaram resistência à compressão de 10,37 Mpa e 11,27 Mpa, respectivamente. Assim, pode-se concluir que as formulações são adequadas para uso de limpeza de reboco de fluido base olefina, sendo uma alternativa para uso em campo de petróleo.

Palavras-chave: Fluido de perfuração. Temperatura. Molhabilidade. Reboco. Solução micelar.

SOUZA, Marcílio Nogueira de. Physical-chemical evaluation of micellar solutions applied in the removal of olefinic filter cake. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química/PPGQ. Linha de Pesquisa: Ciência e tecnologia de tensoativos, Natal/RN, Brasil.
Orientador: Prof. Dr. José Luis Cardozo Fonseca
Coorientador: Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto.

Abstract

When drilling an oil well, drilling fluids are used for the purpose of, among others, forming a thin layer in the reservoir rock formation that will prevent migratory flows from the well to the formation or vice versa. The removal of this thin layer, called grout, is of paramount importance for a desirable cementation. In order to remove the grout, washing mattresses are usually used, which need to remove the grout completely and leave the rock water-wettable. In addition, these mattresses need to be compatible with the cement paste and the drilling fluid. From this context, this work aims to develop and apply alcoholic micellar solutions and solutions containing mixtures of surfactants. In order to choose the best formulation, statistical studies of the Scheffé and central composite simplex network planning type were performed. The formulations were used in the plaster cleaning tests in a temperature range from 30 to 65 degrees Celsius, in order to evaluate the cleaning efficiency of the formulation in the face of the change in physical appearance through the turbidity point limit. For the formulations that completely removed the plaster and that presented a lower percentage of active matter (surfactant and/or alcohol) in their composition, surface tension, rheology and wettability measurements were performed as a way to evaluate and guarantee their applications. In addition, the study of compatibility between the washing mattresses and the cement paste was carried out, as well as the evaluation of the compressive strength of the cement after its contamination. The alcoholic micellar solution achieved 100% efficiency in the removal of plaster at all temperatures, only in the tests with a higher content of active matter (surfactant and alcohol), preferably with n-butanol. On the other hand, for the surfactant mixture solutions, 100% plaster removal efficiency was obtained for all temperatures in the tests with the highest percentage of 7EO lauryl alcohol. After these findings, formulations 10 (2.0% surfactant + 2.0% n-butanol + 96% brine) for the first system and 5 (2.0% LA 5EO + 2.0% LA 6EO + 4.0% LA 7EO) for the second system were chosen. These two formulations kept the rock water-wettable and were compatible with cement paste, which after hardening, showed compressive strength of 10.37 Mpa and 11.27 Mpa, respectively. Thus, it can be concluded that the formulations are suitable for use of olefin base fluid grout cleaning, being an alternative for use in oil field.

Keywords: Drilling fluids. Temperature. Wettability. Filter cake. Micellar solution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo de perfuração e formação do reboco.....	24
Figura 2 - Esquema de bombeamento de fluídos no interior do poço.....	25
Figura 3 - Esquema das moléculas de tensoativos e suas classificações.....	30
Figura 4 - Representação esquemática de solubilização do tensoativo em função de sua concentração.....	31
Figura 5 - Curvas de modelos de fluxos ou escoamento.....	34
Figura 6 - Representação de uma gota molhando um sólido formando o ângulo de contato θ	34
Figura 7 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).....	39
Figura 8 - Esquema das etapas experimentais.....	50
Figura 9 - Representação da janela de visualização sem fluido (A) e com 4 ml de fluido de perfuração (B).....	55
Figura 10 - Representação do esquema do banho termostático acoplado ao béquer.	55
Figura 11 - Goniômetro Kruss, modelo DSA100 e (B) Medição do ângulo de contato.....	58
Figura 12 - Diagrama ternário de sistemas compostos (LA 6EO), 1-butanol e salmoura de KCl 2%. A ampliação mostra a rede de Scheffé determinada para os estudos de planejamento experimental.	62
Figura 13. Gráfico de superfícies de iso-resposta dentro do domínio de rede de Scheffé para o sistema SMA contendo 1-butanol tendo como resposta a eficiência de remoção do reboco (ER) nas temperaturas de (A) 30° C, (C) 40° C, (E) 50° C e (G) 65° C.....	63
Figura 14 - Eficiência de remoção de reboco dos 10 ensaios da rede de Scheffé utilizando soluções micelares contendo etanol, isopropanol e 1-butanol [SMA(E), SMA(I) e SMA(B), respectivamente, para as temperaturas de (A) 30 °C, (B) 40 °C, (C) 50 °C e (D) 65 °C.....	65
Figura 15 - Esquema de remoção do reboco para os SMA contendo os três tipos de álcoois estudados (etanol, isopropanol e 1-butanol).....	66
Figura 16 - Aspecto visual das formulações micelares nas temperaturas de (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 65 °C.	67
Figura 17. (a) Tensão de cisalhamento e (b) viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a formulação SMA(B)10.	68

Figura 18 - Ângulo de contato para (a) pastilha de carbonato sem nenhuma contaminação ou tratamento, (b) pastilha contaminada com fluido de perfuração e (c) pastilha contaminada com fluido e tratada com a formulação SMA(B)10.....	76
Figura 19 - Curva de viscosidade aparente dos testes entre a pasta de cimento e a formulação SMA(B)10 (fluido de limpeza) em (a) 30 °C e (b) 50 °C.....	77
Figura 20 - Curvas de resistência à compressão do cimento curado puro e contaminado pela formulação SMA(B)10.....	78
Figura 21 - Morfologias: (A) cimento curado puro; (B) cimento curado contaminado com colchão lavador SMA(B)10.....	80
Figura 22 - (A) difratograma para o cimento curado puro hidratado e (B) para o cimento curado hidratado econtaminado com colchão lavador SMA10.....	81
Figura 23 - Superfícies de resposta para a eficiência de remoção em relação a $X_{5EO} \times T$ (a), $X_{6EO} \times T$ (b) e $X_{7EO} \times T$ (c).....	88
Figura 24 - Superfícies de respostas geradas a partir das relações $X_{5EO} \times X_{6EO}$ (a), $X_{5EO} \times X_{7EO}$ (b) e $X_{6EO} \times X_{7EO}$ (c).....	89
Figura 25 - Aspecto visual da formulação B224 nas temperaturas de (A) 30 °C, (B) 40 °C, (C) 50 °C e (D) 65 °C.....	91
Figura 26: Eficiência de remoção do ponto ótimo com variação de temperatura utilizando solução 2% KCl como fase aquosa.	92
Figura 27 - Eficiência de remoção do ponto ótimo com variação de temperatura utilizando água da torneira como fase aquosa.....	92
Figura 28. (a) Tensão de cisalhamento e (b) viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a formulação da mistura (B224).	96
Figura 29 - Ângulo de contato imediato da gota de água na superfície da rocha para (A) pastilha de carbonato sem nenhuma contaminação ou tratamento (B) pastilha contaminada com fluido de perfuração e (C) pastilha tratada com a formulação ótima (B224). Os resultados obtidos foram os mesmos em todas as temperaturas estudadas (30 °C, 40 °C, 50 °C e 65 °C).	97
Figura 30. Curva de viscosidade aparente dos testes entre a pasta de cimento e a formulação da Blenda (fluido de limpeza) em (A) 30 °C e (B) 50 °C.....	98
Figura 31: Curvas de resistência à compressão para pasta de cimento pura e contaminada pela formulação da mistura (B224).....	99

Figura 32 - (A) imagem da morfologia da pasta de cimento pura e (B) da pasta de cimento
misturada com colchão lavador formulado com a mistura de surfactantes (B224). 99

Figura 33 - (A) Difratoograma para a pasta de cimento pura e (B) para a pasta de cimento
mistura com colchão lavador B224. 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aditivos usados na formulação do fluido de perfuração olefínico.....	23
Tabela 2: Matriz padrão codificada do planejamento utilizado no sistema.	37
Tabela 3: Matriz padrão codificada do planejamento fatorial 2^k	38
Tabela 4. Composições das formulações de lavagem presentes na literatura.	47
Tabela 5: Composição das formulações obtidas de acordo com a rede de Scheffé.	53
Tabela 6: Níveis dos parâmetros de influência no sistema de remoção do reboco.	54
Tabela 7: Eficiências de remoção do reboco (ER) de fluido olefínico a partir da avaliação individual dos aditivos em solução de KCl 2% em 10 minutos.....	61
Tabela 8. Percentual de remoção do reboco de fluido olefínico para o SMA(B)10 em solução de KCl (2% m/v) e água de torneira (água doce).	69
Tabela 9: Média de valores de tensão (dyne/cm) e temperatura ($^{\circ}$ C) para os sistemas coloidais estudados em solução de KCl 2% (m/v).	71
Tabela 10: Média de valores de tensão (dyne/cm) e temperatura ($^{\circ}$ C) para o n-butanol e solução KCl 2%.	72
Tabela 11: Média de valores de tensão (dyne/cm) e temperatura ($^{\circ}$ C) para o colchão lavador SMA10(B) em solução de KCl 2% (m/v), NaCl 2% (m/v) e água doce.....	72
Tabela 12: Média de valores de tensão (dyne/cm) e temperatura ($^{\circ}$ C) para o n-butanol em solução de KCl 2% (m/v), NaCl 2% (m/v) e água doce.....	73
Tabela 13. Média de valores de tensão superficial (σ) para a solução micelar alcoólica contendo butanol [SMA(B)10], tendo como fase aquosa: KCl 2% (m/v) e de uma solução de 1-butanol diluído na fase aquosa (KCl 2%) na mesma composição presente na formulação (1.99%).	74
Tabela 14. Condutividade elétrica (mS)do n-butanol e SMA(B)10 em solução de KCl (2% m/v) e água de torneira (ADT).	75
Tabela 15: Ângulo de contato da gota de água na superfície da pastilha de calcário após o tratamento com butanol e solução de KCl 2%, colchão lavador e com butanol.	76
Tabela 16: Eficiências de remoção do reboco (ER) de fluido olefínico a partir da avaliação individual de cada tensoativo em solução de KCl 2%.	84
Tabela 17: Eficiência de remoção das misturas de tensoativos utilizando solução de KCl a 2% como fase aquosa segundo planejamento experimental fatorial 2^k	85

Tabela 18: Efeito e interações estimados.	87
Tabela 19: Eficiência de remoção do ponto ótimo com variação de temperatura utilizando solução 2% KCl como fase aquosa.	90
Tabela 20: Dados de tensão superficial do colchão lavador B224 nas temperaturas estudadas.	94
Tabela 21. Condutividade elétrica (μS) da mistura de tensoativos em solução de KCl (2% m/v) e água de torneira (ADT).....	95

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

SMA(E)	Solução Micelar Alcoólica com Etanol
SMA(I)	Solução Micelar Alcoólica com Isopropanol
SMA(B)	Solução Micelar Alcoólica com Butanol
FPBO	Fluído de perfuração base óleo
KMC, KMS e KMN	Tensoativos codificados
B224	Mistura dos tensoativos Alkonat L50, Alkonat L60 e Alkonat L70 (BLENDA)
Mês	Microemulsões
° C	Graus Celsius
° F	Graus Fahrenheit
lb/gal	Libra por galão
mL	mililitro
CL	Colchão lavador
C.M.C	Concentração micelar crítica
dynes/cm	Dinas por centímetro
LABCIM	Laboratório de Cimentação
LTT	Laboratório de Tecnologia de Tensoativos
LAFPEC	Laboratório de Fluído de Perfuração Estimulação e Completação
Mol/L	Mol por litro
BHL	Balanco Hidrofílico Lipofílico
Nm	Nanômetro
Pa	Pascal
Pa.s	Pascal por segundo
M Pa.s	Megapascal por segundo
BHL	Balanco lipofílico hidrofílico

PROCELAB	Procedimentos e métodos de Laboratório destinado à cimentação de poços petrolíferos
S ⁻¹	Segundos a menos 1
γ	Taxa de cisalhamento
τ	Tensão de Cisalhamento
Θ	Ângulo de contato
DRX	Difratometria de raios X
°F	Graus Fahrenheit
mN/m	Milnewton por metro
ER	Eficiência de Remoção
LA 5EO	Alkonat L50
LA 6EO	Alkonat L60
LA 7EO	Alkonat L70
Σ	Tensão superficial
nm	Nanômetro
psi	Libra força por polegada quadrada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivo Geral	19
1.2 Objetivos Específicos.....	19
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	22
2.1. Fluido de perfuração	22
2.2. Formação do reboco.....	23
2.3. Colchões lavadores em poços de petróleo.....	25
2.4. Cimentação.....	28
2.5. Tensoativos.....	28
2.5.1. PROPRIEDADES DOS TENSOATIVOS	31
2.5.1.1. Micelização	31
2.5.1.2. Influência da temperatura na solubilidade do tensoativo	32
2.6. Propriedades físico-químicas dos líquidos	32
2.6.1. REOLOGIA	32
2.6.2. MOLHABILIDADE	34
2.6.3. CONDUTIVIDADE	35
2.7. Planejamento experimental	35
2.8. Difração de raios-X – Princípios da Técnica.....	38
3. ESTADO DA ARTE.....	41
3.1. Colchões lavadores utilizados na solubilização de rebocos formados por fluidos não aquosos	43
3.1.1. SOLVENTES MÚTUOS E MISTURA ÁCIDA.....	43
3.1.2. ÁCIDO MAIS SURFACTANTE	43
3.1.3. SOLVENTES MÚTUOS, SURFACTANTE E MISTURA DE ÁCIDOS.....	44
3.1.4. MICROEMULSÕES	44
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	50
4.1. Obtenção e caracterização do fluido de perfuração.....	51
4.2. Obtenção das formulações usadas como colchão lavador	51

4.2.1. OBTENÇÃO DAS SOLUÇÕES MICELARES ALCÓOLICAS	51
4.2.2. OBTENÇÃO DAS FORMULAÇÕES COLOIDAIIS	51
4.3. Planejamentos experimentais dos dados	52
4.3.1. PLANEJAMENTO REDE DE MISTURA DE SCHEFFÉ.....	52
4.3.2. PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL.....	53
4.4. Teste de eficiência de remoção de reboco.....	54
4.5. Avaliação individual do efeito da matéria ativa na remoção do reboco.....	56
4.6. Determinação do ponto de turbidez das formulações	56
4.7. Detalhamento das propriedades da formulação ótima	56
4.7.1. ESTUDO REOLÓGICO.....	57
4.7.2. TENSÃO SUPERFICIAL.....	57
4.7.3. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	57
4.7.4. ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE	57
4.7.5. COMPATIBILIDADE DO COLCHÃO LAVADOR COM A PASTA DE CIMENTO	58
4.7.6. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	59
4.7.7. DIFRATOMETRIA DE RAIOS -X (DRX)	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO I.....	61
5.1. Sistema com soluções micelares alcoólicas (SMA`s)	61
5.1.1. AVALIAÇÃO INDIVIDUAL DO EFEITO DA MATÉRIA ATIVA NA REMOÇÃO DO REBOCO	61
5.1.2. OBTENÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASE.....	62
5.1.3. PLANEJAMENTO REDE DE MISTURA DE SCHEFFÉ.....	63
5.1.4. TESTES DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO.....	64
5.1.5. MEDIÇÕES DE PONTO DE TURBIDEZ	66
5.1.6. ESTUDO DA FORMULAÇÃO ÓTIMA PARA REMOÇÃO DO REBOCO OLEFÍNICO.....	68
5.1.7. ESTUDO REOLÓGICO.....	68
5.1.8 VARIAÇÃO DA FASE AQUOSA	69
5.1.9. TENSÃO SUPERFICIAL.....	70
5.1.10. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	75

5.1.11. ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE	75
5.1.12. COMPATIBILIDADE CIMENTO/SMA.....	77
5.1.13. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	78
5.1.14. DIFRATOMETRIA DE RAIOS- X	80
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO II	84
6.1. Estudo dos sistema formulados com misturas de surfactantes	84
6.1.1. AVALIAÇÃO INDIVIDUAL DO EFEITO DA MATÉRIA ATIVA NA REMOÇÃO DO REBOCO	84
6.1.2. DESIGN EXPERIMENTAL	84
6.1.3. ESTUDO DO PONTO DE TURBIDEZ.....	90
6.1.4. ESTUDO DA FORMULAÇÃO ÓTIMA PARA REMOÇÃO DO REBOCO UTILIZANDO DIFERENTES FASES AQUOSAS.....	92
6.1.5. OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DA FORMULAÇÃO ÓTIMA	93
6.1.6. TENSÃO SUPERFICIAL E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	93
6.1.7 ESTUDO REOLÓGICO.....	95
6.1.8. ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE	96
6.1.9. COMPATIBILIDADE CIMENTO/MISTURA (B224)	97
6.1.10. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	98
6.1.11. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	100
7. CONCLUSÕES	102
REFERÊNCIAS	104
APÊNDICE I.....	119
APÊNDICE II.....	124
APÊNDICE III	127
APÊNDICE IV.....	131

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os poços de petróleo são produzidos com o auxílio de fluidos de perfuração, que tem funções básicas, como lubrificar a broca, transportar os cascalhos para mantê-los em suspensão e controlar a pressão hidrostática (CELINO *et al.*, 2022; JIANG *et al.*, 2021; RAWAL *et al.*, 2022). Além disso, esses fluidos formam sobre a superfície da rocha um filme comumente denominado de reboco, que tem como função principal controlar o filtrado e prevenir danos à formação rochosa (LI *et al.*, 2022). O reboco é constituído por partículas sólidas e líquidos oriundas do fluido de perfuração podendo ter propriedades polares ou apolares (MA *et al.*, 2020; SIDDIG *et al.*, 2020).

A necessidade do uso de fluidos de perfuração à base de óleo tem aumentado, em especial à base de olefina, e são cada vez mais utilizados em ambientes de altas pressões e temperaturas (CHEN *et al.*, 2021 LIU, 2021). Além desse cenário, os fluidos base de óleo também são alternativas para perfurar zonas salinas como o pré-sal brasileiro, onde se tem usado emulsões base olefina devido ao fato de não haver interação química com esse tipo de formação rochosa, formando um reboco com propriedades apolares (NASCIMENTO& GONÇALVES, 2014). O reboco produzido por fluido base óleo é imprescindível para que a rocha se torne impermeável, condição necessária à perfuração de rochas salinas.

Essa condição de ter um filme molhável ao óleo e não à água prejudica o processo de cimentação do poço, uma vez que dificulta a aderência do cimento (HAMZAOU *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2020). Somado a isso, o reboco pode contaminar a pasta de cimento causando redução na resistência à compressão do cimento curado. Para evitar esse cenário desfavorável, torna-se indispensável remover o reboco e garantir manutenção da molhabilidade das paredes do poço em relação à água, antes da etapa de cimentação (SIDDIG *et al.*, 2020; TARIQ *et al.*, 2021; WANG *et al.* 2016).

Estudos recentes citam alguns métodos de remoção de reboco com o uso de agentes quelantes, ácidos e sólidos (BAGERI *et al.*, 2017; BAGERI *et al.*, 2019). Porém, a necessidade de manter ou tornar a rocha molhável à água justifica a aplicação de formulações à base de tensoativos. Estas moléculas têm a capacidade de se adsorverem deixando a superfície da rocha molhável à água (TADROS, 2005). Normalmente, os surfactantes fazem parte da formulação como agente molhante, e alguns aditivos, como solventes ou até mesmo ácidos na formulação química são necessários para remover por completo o reboco (MOHAMED *et al.*, 2019; SIDDIG *et al.*, 2020).

O uso de microemulsões convencionais tem se destacado por apresentarem boa capacidade de remoção de reboco, ao mesmo tempo que deixam a rocha molhável à água (SILVA et al., 2020; KUMAR& MANDAL, 2020; YAN et al., 2021). No entanto, elas, geralmente, apresentam grandes quantidades de fase oleosa e co-surfactante, inviabilizando sua aplicação devido à toxicidade e elevado custo (RODRIGUES *et al.*, 2021; NETO *et al.*, 2021).

A partir deste contexto, os objetivos dessa tese estão listados a seguir.

1.1 Objetivo Geral

Desenvolver e aplicar soluções micelares alcólicas e soluções micelares compostas por misturas de tensoativos como colchão lavador para remoção de reboco de fluido de perfuração olefínico.

1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o fluido de perfuração olefínico e caracterizar através da densidade, retorta e filtrado API (baixa temperatura e baixa pressão);
- Delimitar a região monofásica utilizando uma metodologia de titulação volumétrica em diagramas ternários; desenvolver um planejamento experimental rede Scheffé e planejamento de composto central para as escolhas das melhores soluções a serem usadas no estudo numa faixa de temperatura de 30 a 65 °C;
- Desenvolver soluções micelares alcólicas a partir do surfactante LA 6EO, n-butanol [SMA(B)], isopropanol [SMA(I)] e etanol [SMA(E)] em solução de KCl 2 % (m/v) e desenvolver soluções micelares a partir da mistura de surfactantes LA 5EO, LA 6EO e LA 7EO em salmoura de KCl 2 % (m/v); determinar o ponto de turbidez das formulações escolhidas como pontos ótimos;
- Caracterizar os colchões lavadores a partir da determinação dos valores de tensão superficial e reologia (30 a 65 °C), tamanho de gotícula e realizar testes de tensão superficial nas soluções de butanol em salmoura de KCl 2 % (m/v) e solução micelar do LA 6EO em salmoura de KCl 2 % (m/v) na faixa de 30 a 65 °C; realizar testes de condutividade nas soluções micelares alcólicas e na mistura de tensoativos;

- Realizar teste de remoção do reboco dos pontos ótimos das soluções micelares alcólicas e da mistura de tensoativos e teste de remoção variando a fase aquosa utilizada através do teste M12 PETROBRAS nas temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C e 65 °C;
- Avaliar a condição de molhabilidade da rocha calcário à água após a remoção do reboco pelos colchões lavadores, do álcool n-butanol e da solução desse álcool em solução de salmoura de KCl 2 % (m/v) a partir das medidas de ângulo de contato na faixa de temperatura considerada 30 a 65 °C;
- Avaliar a compatibilidade entre os colchões lavadores e a pasta de cimento nas temperaturas de 30 °C e 50 °C através de ensaios reológicos. Além de avaliar a resistência à compressão do cimento curado contaminada como colchões lavadores através do método ultrassônico (UCA);
- Realizar testes de difração de raios X (DRX) nos corpos de prova resultante do teste da UCA.

A tese fora distribuída em seis capítulos. Neste primeiro capítulo, apresenta-se o contexto da tese, destacando a relevância do colchão lavador no processo de perfuração de um poço petrolífero. No capítulo 2, faz-se uma breve fundamentação teórica a respeito da importância dos colchões lavadores para o sucesso da operação de cimentação e das técnicas analíticas utilizadas no estudo. No capítulo 3, tem-se o estado da arte, no qual são apresentados os trabalhos mais relevantes envolvendo os assuntos relacionados ao tema da tese. No capítulo 4, estão apresentados os materiais e procedimentos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 5, discutem-se e apresentam-se os resultados obtidos referentes às soluções micelares alcólicas SMAs. No capítulo 6, estão apresentados e discutidos os resultados referentes as misturas de tensoativos. No capítulo 7, estão as conclusões obtidas a partir da realização deste trabalho, seguido das referências bibliográficas e apêndices.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. Fluido de perfuração

O fluido de perfuração de poços de petróleo é uma mistura complexa de substâncias químicas solúveis e sólidos em suspensão em um meio líquido, e é essencial para uma perfuração bem-sucedida. (CAENN; DARLEY; GRAY, 2014).

Segundo Darley Gray (2014) e Lummuse Azar (1986), os fluidos desempenham um papel importante no processo de perfuração de poços de petróleo. Suas funções incluem: resfriamento e limpeza da broca; redução do atrito entre a coluna de perfuração e as paredes do poço; transporte dos cascalhos provenientes da perfuração; manutenção da estabilidade do poço; formação de um filme de baixa permeabilidade (reboco) nas paredes do poço, que previne o escoamento do fluido para o interior das formações (BOYOU, 2019, CAENN AND CHILLINGAR, 1996, ZHANG *et al.*, 2018, WANG *et al.*, 2013).

Os fluidos de perfuração são especificados para permitirem uma perfuração rápida e segura, dessa forma, eles devem: (a) ser bombeáveis; (b) ser quimicamente estáveis; (c) apresentar estabilidade mecânica nas paredes do poço (d) de fácil separação dos cascalhos na superfície; (e) não causar danos à formação rochosa e (f) ser de fácil tratamento físico e químico (ABDOU *et al.*, 2018).

Esses fluidos são classificados a partir da sua fase contínua, sendo a maioria à base de água e à base de óleo. De acordo com Amoco (2000), os fluidos à base de água são os fluidos de perfuração mais utilizados e são capazes de formarem um reboco que pode ser removido apenas utilizando água - que é a fase contínua e principal constituinte; são de fácil produção, baixo custo de manutenção e podem superar a maioria dos problemas da perfuração. Para tornar estes fluidos apropriados, são adicionados argilas ou polímeros como modificadores reológicos, e barita ou hematita como agentes adensantes (BOURGOYNE JR. *et al.*, 1986; JONES; HUGHES, 1996; SHAH *et al.*, 2010; CAENN *et al.*, 2011).

Segundo Amoco (2010), Shah *et al.* (2010) e Caenn *et al.* (2011), fluidos à base de óleo são aqueles que apresentam um hidrocarboneto como fase contínua. Esses fluidos são mais caros que os fluidos base água e mais complexos de se formular, no entanto, se destacam por sua alta lubrificidade, maior resistência à corrosão e baixa solubilidade de sais inorgânicos. Apresentam também maior estabilidade frente a variações de temperatura e pressão, podendo

suportar condições mais extremas sem causar danos à formação (BOURGOYNE JR. *et al.*, 1986; SHAH *et al.*, 2010; CAENN *et al.*, 2011; THOMAS, 2001).

Comumente, os fluídos de perfuração à base de óleo são emulsões inversas, em que a fase contínua é constituída de hidrocarbonetos líquidos, enquanto a fase dispersa é formada por gotículas de água. Alguns aditivos são usados para controlar as propriedades físico-químicas, sendo solubilizados ou dispersos na fase aquosa (FINK, 2012).

A Tabela 1 mostra os principais aditivos utilizados em fluídos de perfuração não aquosos e suas funções.

Tabela 1: Aditivos usados na formulação do fluído de perfuração olefínico.

Aditivo	Função
Olefina	Fase contínua
Água	Fase dispersa
Cloreto de sódio	Fase dispersa
Argila organofílica	Viscosificante
Sal de ácido Graxo	Emulsificante
Misturas de amidas e aminas de ácido graxo	Modificador reológico
Hidróxido de cálcio	Alcalinizante
Ácido policarboxílico	Redutor de filtrado
Baritina	Adensante

Fonte: Adaptada de LIMA, 2019

2.2. Formação do reboco

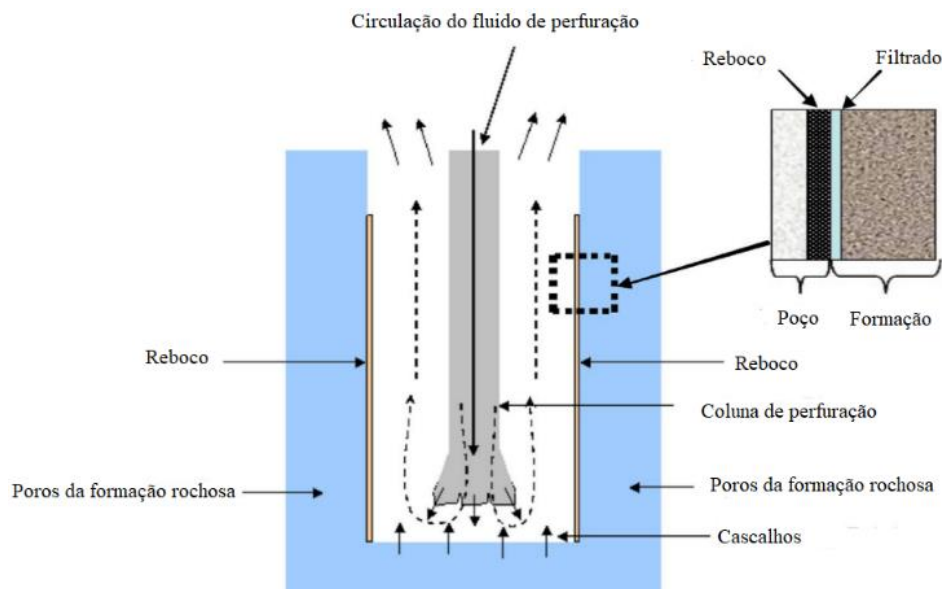
Durante a perfuração de poços de petróleo, o fluído de perfuração é injetado através da coluna de perfuração e retorna à superfície através do anular. A infiltração de lama pode ser observada devido à diferença de pressão entre o fluído de perfuração e a formação rochosa, o que significa que os sólidos da lama são depositados na lateral do poço à medida que a fase líquida do fluído penetra na formação rochosa. (HASHEMZADEH & HAJIDAVALLOO, 2016).

O fluído de perfuração contém partículas sólidas de tamanho ligeiramente menores que os poros da formação, o que permitirá a formação de uma fina camada sobre a rocha permeável, denominada de reboco. Essas partículas sólidas devem ter diâmetro suficiente para

que haja a obstrução da rocha de forma perfeita e rápida, com apenas a fase líquida do fluido (chamado filtrado) invadindo a rocha, consolidando a formação geológica, estabilizando o poço e reduzindo o impacto da perda de filtrado para a formação (BA GERI *et al.*, 2017). A formação do reboco durante as operações de perfuração é intencional, tendo como objetivo controlar perdas de fluido para a formação e permitir uma boa circulação do fluido de perfuração. Para isso, o reboco formado deve ser fino, de baixa permeabilidade e alta resistência (DRILL FLUIDS PROCESS. HANDBOOK, 2005; REN *et al.*, 2015; BA GERI *et al.*, 2017).

O fluido de perfuração invade a formação devido à pressão diferencial positiva entre o fluido de perfuração e a pressão dos poros de formação; a invasão pode ser importante em formações de alta permeabilidade. Como resultado, os sólidos em suspensão no fluido são depositados na face da formação permeável para construir um reboco sobre a face de formação, reduzindo a taxa de invasão de filtrado (ECONOMIDES *et al.*, 1994). A Figura 1 apresenta um esquema do processo de formação do reboco pelo fluido de perfuração.

Figura 1 - Esquema do processo de perfuração e formação do reboco.



Fonte: Adaptada de Sidding *et al.*, 2022.

Antes de cimentar o poço, faz-se necessária a remoção do reboco porque o cimento aquoso não é compatível com os fluidos de perfuração não aquosos. Portanto, a presença do reboco tem alguns efeitos negativos sobre as propriedades do cimento, como dificultar a sua hidratação, causando alteração na microestrutura do cimento, resultando na diminuição das

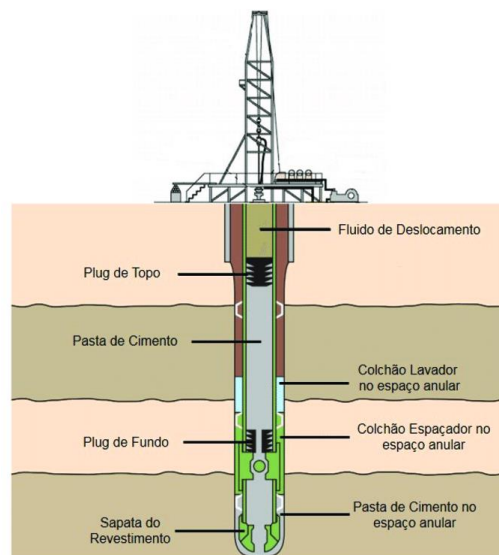
forças de compressão e cisalhamento (AUGHNBAUGH *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2015). Esses efeitos podem enfraquecer a interação do cimento com o revestimento metálico e levar à perda de isolamento da formação rochosa (ZHANG *et al.*, 2016).

2.3. Colchões lavadores em poços de petróleo

Os colchões lavadores são fluídos pouco viscosos compatíveis com a pasta de cimento e com o fluído de perfuração. Eles atuam por meio de ação química e mecânica na diluição e remoção do reboco, quando são utilizados em poços contendo fluído à base óleo, a presença do surfactante é indispensável, uma vez que ajuda a remover o reboco e torna a rocha molhável a água (QUINTERO *et al.*, 2008).

Os colchões lavadores podem ser denominados de espaçadores quando a sua viscosidade e densidade são ajustáveis para que o reboco seja removido por ação mecânica. Esses espaçadores são comumente utilizados em situações onde se deseja evitar a entrada de gás pela aplicação de pressão hidrostática (ELOCHUKWU *et al.*, 2022; XUE *et al.*, 2022). A Figura 2 apresenta a aplicação de colchão lavador e colchão espaçador durante a operação de cimentação de poços.

Figura 2 - Esquema de bombeamento de fluídos no interior do poço.



Fonte: Curbelo *et al.*, 2017

Os seguintes critérios devem ser considerados ao se escolher um sistema adequado de colchões lavadores e espaçadores: compatibilidade com a maioria dos sistemas de pasta;

compatibilidade com um fluido de perfuração específico; reologia controlada (turbulento e laminar); densidade ajustável com diferentes adensantes e perda de fluido controlada. Outro fator que é levado em consideração no planejamento desses colchões lavadores e espaçadores é o regime de fluxo durante o deslocamento. Existem duas técnicas possíveis, a técnica do regime turbulento e a técnica do regime laminar efetivo. A primeira técnica considera como o próprio nome sugere, que todos os fluidos devam estar em regime turbulento para uma melhor eficiência de remoção. De fato, os colchões lavadores e espaçadores e algumas pastas de cimento são capazes de entrar em regime turbulento quando são bombeados. Já a técnica de regime laminar efetivo é utilizada quando não é possível realizar o deslocamento em regime turbulento devido a inúmeros fatores tais como: centralização inadequada do revestimento, baixo gradiente de fratura, altas pressões de poros e restrições operacionais (DRILL FLUIDS PROCESS HANDBOOK, 2005).

A incompatibilidade entre o colchão lavador e o fluido utilizado na perfuração do poço é um dos maiores desafios na limpeza de um poço de petróleo. A limpeza do poço pode ser prejudicada pela difícil interação entre eles e dificultar o processo de limpeza do poço (QUINTERO *et al.*, 2015). O reboco formado na superfície da rocha perfurada, através do influxo da fase líquida do fluido e aderência das partículas em suspensão, deve ser removido, pois a sua presença acaba se misturando com a pasta de cimento, prejudicando, assim, a cimentação (SONNIER *et al.*, 2016).

A incompatibilidade do reboco proveniente dos fluidos de perfuração não aquosos com a pasta de cimento resultará em efeitos negativos no processo de cimentação, pois altera a microestrutura de hidratação, e que pode levar a reduzir as forças de compressão e cisalhamento do cimento (AUGHENBAUGH *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015). Tais efeitos podem enfraquecer a ligação entre o cimento e o revestimento e levar à perda de isolamento da área (ZHANG *et al.*, 2016).

A compatibilidade do colchão com o fluido de perfuração e a pasta de cimento é um ponto crucial na escolha do melhor sistema de colchão lavador. Os procedimentos utilizados para se avaliar a compatibilidade de sistemas novos são baseados no API RP 10B e em outras recomendações de preparo e testes de fluidos básicos. As propriedades reológicas são testadas para misturas de pasta de cimento/fluido de perfuração, pasta de cimento/colchão e fluido de perfuração/colchão. Para cada combinação de fluidos a ser testada, a proporção de misturas recomendadas são de 95/5, 75/25, 50/50, 25/75 e 5/95. Outras propriedades como o tempo de

espessamento, resistência à compressão e filtrado, também são avaliadas considerando as proporções de 95/5 e 75/25. (DRILL FLUIDS PROCESS HANDBOOK, 2005).

Os colchões lavadores possuem viscosidade próxima à da água ou do óleo e, geralmente, são úteis para deslocamento em fluxo turbulento (NELSON, 1990). As propriedades reológicas afetam as interações entre os fluídos de perfuração, cimento e colchões lavadores/espaçadores. No processo de cimentação, o colchão lavador possui comportamento newtoniano diferentemente dos demais, que apresentam características não-newtonianas, no qual suas viscosidades variam em função da taxa de cisalhamento (ALBUQUERQUE e LEAL, 2009; PLANK et al., 2014; NETO et al., 2020; WANG et al., 2016; OKORO et al., 2019).

A composição do reboco formada sobre a face da formação depende da composição dos aditivos sólidos de fluído de perfuração, propriedades do fluído de perfuração, mineralogia da formação perfurada, pressão diferencial e outros fatores (BAGERI et al., 2015b, 2013b; JILANI et al., 2002; PETRI E QUEIROZ, 2010; YAO et al., 2014; YIDAN et al., 1995).

Atualmente, a remoção completa do reboco é um grande desafio vinculado ao processo de perfuração, pois tem forte adesão ao poço e ao revestimento (LI *et al.*, 2018). Estudos recentes citam alguns métodos de remoção do reboco, como o uso de agentes quelantes, ácidos e sólidos, a fim de recuperar a permeabilidade de formação (BAGERI *et al.*, 2017; BAGERI *et al.*, 2019). Porém, é importante ressaltar que para uma cimentação eficiente não basta apenas remover o reboco, pois é necessário garantir que as superfícies sejam umedecidas pela pasta de cimento. Um fluído de lavagem ideal deve então corrigir ou manter a molhabilidade da formação de rocha umidecendo a superfície revestida (CURBELO *et al.*, 2018; WANDERLEY NETO *et al.*, 2020).

Os gradientes de pressão e temperatura em ambientes *offshore* exigem que os fluídos de limpeza funcionem efetivamente em baixas temperaturas no fundo do mar e em temperaturas mais altas encontradas no poço. Devem ser levados em consideração o ambiente de fundo de poço, dinâmica de fluídos e hidráulica de deslocamento de fluído que devem ser completamente investigadas para garantir uma operação segura (QUINTERO *et al.*, 2010).

2.4. Cimentação

Após a perfuração do poço, são realizadas atividades de completação com a finalidade de garantir a segurança e operacionalidade do poço. Assim, um revestimento metálico é colocado e dará sustentação para o poço não desmoronar. Após a descida do revestimento, é realizada a etapa de cimentação, que inicia com o bombeamento da pasta de cimento descendo pelo revestimento e o seu retorno pelo anular, onde o cimento atuará de forma que fortaleça o revestimento metálico e evite o fluxo de fluídos indesejáveis no anular (THOMAS, 2001).

Para uma boa cimentação, a pasta deve aderir eficazmente ao revestimento metálico e à superfície da rocha e, por isso, é tão importante a limpeza deste ambiente. As ineficiências da cimentação causarão danos futuros, como a elevação dos custos e riscos aos trabalhadores do campo petrolífero (TAYLOR, 1990).

A cimentação pode ser realizada através de operações primária e secundária, sendo esta última condição necessária quando a primária não é eficiente. Existem vários tipos de cimento utilizados em poços de petróleo, sendo que a escolha do tipo de cimento depende das condições do poço, como temperatura e profundidade. (NELSON, 1990).

A API (American Petroleum Institute) define cimento como aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland com adição, durante a moagem, de pequena quantidade de sulfato de cálcio (gesso) que irá regular o tempo do início de hidratação dos componentes (tempo inicial de pega). A química do cimento está dividida em quatro tipos de óxidos distintos, designados pelas letras C, S, A e F, e são conhecidos como: silicato tricálcico (C3S), silicato dicálcico (C2S), aluminato tricálcico (C3A) e ferroaluminato tetracálcico (C4AF). O clínquer geralmente apresenta elementos secundários, como: Al, Fe, Mg, Na, K, Cr, Ti, Mn e P sob a forma de soluções sólidas. Em decorrência do processo de fabricação do cimento, podem aparecer outras impurezas, como: óxido de cálcio e sulfatos alcalinos (NELSON, 1990; TAYLOR, 1998; THOMAS, 2001; FREIRAS, 2010).

2.5. Tensoativos

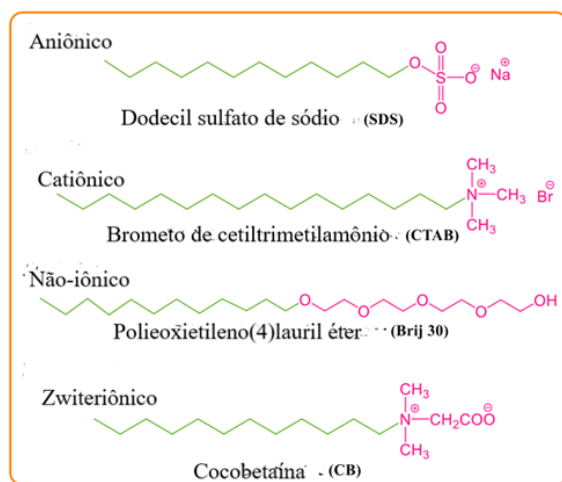
Os tensoativos são moléculas que pertencem ao grupo das anfífilicas, ou seja, apresentam em sua estrutura uma parte polar e outra apolar (MITTAL, 1979, TADROS, 2005). A parte apolar geralmente tem origem em uma cadeia hidrocarbônica e a parte polar é formada por átomos que exibam concentração de carga (DALTIM, 2011). Estas moléculas

têm a capacidade de se adsorverem nas superfícies e interfaces alterando as suas energias livres (ROSEN, 2004; TADROS, 2005). Os tensoativos podem ser classificados em quatro categorias de acordo com a região hidrofílica e estão descritos a seguir:

- Tensoativos aniônicos: são aqueles que ao serem solubilizados em água liberam contra-íons positivos e ficam com a cabeça carregada negativamente (DALTIM, 2011).
- Tensoativos catiônicos: são aqueles que liberam contra-íons negativo e ficam com a cabeça carregada positivamente (DALTIM, 2011).
- Tensoativos zwitteriônico: possuem em sua cabeça dois grupos distintos que apresentam cargas positivas e negativas, isoladamente, quando solubilizados em água. Estes tensoativos podem se transformar em aniônico ou catiônico, a depender do pH do meio (TADROS, 2005, MOURA, 1997).
- Tensoativos não-iônicos: são constituídos por substâncias cujas moléculas não se dissociam em solução aquosa e sua hidrofília vem de grupos tipo éster, R-O-R, álcool, R-OH, carbonil, RCOR, ou mesmo aminas, R-NH-R (DE LA SALLES, 2001). Como não há carga elétrica pontual, estes tensoativos podem apresentar uma baixa ou média solubilidade em meio aquoso, uma vez que depende da quantidade grupos funcionais presentes na cabeça da molécula (ATTWOOD e FLORENSE, 1983).

Na Figura 3 tem-se um esquema que representa a estrutura do tensoativo e suas classificações de acordo com a região hidrofílica.

Figura 3 - Esquema das moléculas de tensoativos e suas classificações.



Fonte: Adaptada de Alkbas (2010).

Uma outra forma de classificar os tensoativos é de acordo com o seu balanço hidrofílico-lipofílico (BHL), que avalia a afinidade da molécula por ambientes polares e/ou apolares. Griffin (1949) propôs uma escala empírica baseada na porcentagem relativa entre os grupos hidrofílicos e lipofílicos nas moléculas dos tensoativos. Essa porcentagem diz respeito ao tamanho e à força desses grupos opostos.

Os tensoativos de BHL baixo são aqueles que se solubilizam mais facilmente em ambientes lipofílicos devido a estrutura da molécula receber maior influência da cauda (apolar). Assim, estes tensoativos gostam mais de fase óleo que fase aquosa, sendo utilizados como emulsificantes do tipo água em óleo (A/O). Já os tensoativos de alto BHL são aqueles que apresentam maior solubilidade em água devido a cabeça (polar) ter maior influência na molécula e se caracterizam como emulsificantes do tipo óleo em água (O/A) (GADHAVE, 2014). Existem, também, os tensoativos com BHL intermediário, sendo estes caracterizados por apresentar afinidades iguais por água e óleo.

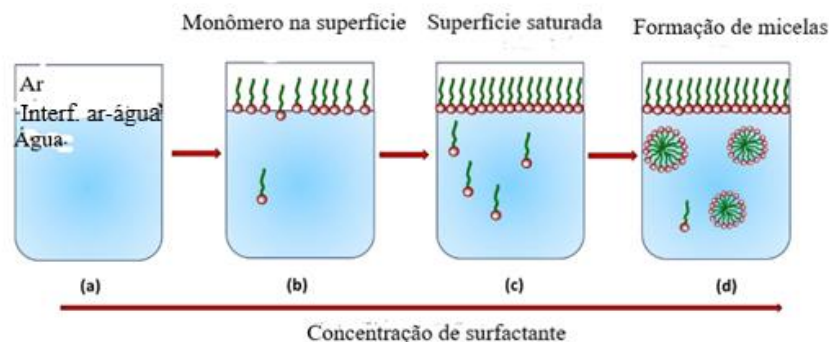
De acordo com Tadros (2005), os tensoativos com valores de BHL entre 3 e 6 formam emulsões do tipo água em óleo, enquanto aqueles com valores de BHL entre 12 e 18 formam emulsões do tipo óleo em água. Já as moléculas que apresentam valores de BHL em torno de 10, tem igual afinidade por óleo e por água. (DALTIM, 2011).

2.5.1. PROPRIEDADES DOS TENSOATIVOS

2.5.1.1. Micelização

Quando os tensoativos são adicionados à água em pequenas concentrações, eles se dissolvem e ficam na forma monomérica. Em função do efeito hidrofóbico, o aumento da concentração gradual dessas moléculas em solução faz com que ocorra o direcionamento das moléculas às interfaces líquido/ar. Isso promove a redução da tensão interfacial do líquido e conforme a interface líquido-gás vai saturando e atinge o excesso superficial, os tensoativos voltam para o seio da solução na forma de agregados micelares (AUM, 2016; FANUM, 2008). A Figura 4 mostra a representação de monômeros e micelas esféricas.

Figura 4 - Representação esquemática de solubilização do tensoativo em função de sua concentração.



Fonte: Adaptada de Alkbas (2010).

As micelas são agregados auto-organizáveis, de tamanho coloidal, que se formam no momento em que os tensoativos atingem a sua saturação na superfície do líquido. No momento que formam as micelas, a concentração de tensoativos no meio é denominada de concentração micelar crítica (c.m.c) (MINATTI,2021) e, a partir dessa concentração, a tensão superficial do líquido se mantém constante.

2.5.1.2. *Influência da temperatura na solubilidade do tensoativo*

Os tensoativos podem ficar insolúveis no meio por causa da variação de temperatura. Para os tensoativos iônicos, o abaixamento da temperatura causa rompimento da interação das moléculas de água com a cabeça do tensoativo, resultando na perda da solubilidade, denominado de Ponto de Kraft. Já para os tensoativos não iônicos, a perda de solubilidade, denominada de Ponto de Turbidez, acontece com a elevação da temperatura, uma vez que nessa condição a sua molécula fica cada vez mais apolar, perdendo, assim, a sua afinidade com a água que é fluido polar.

2.6. Propriedades físico-químicas dos líquidos

2.6.1. REOLOGIA

A reologia estuda como a matéria se deforma ou escoam, quando submetida a uma força externa. O escoamento de um fluido é caracterizado por leis que descrevem a variação contínua de taxas de cisalhamento ou deformação em função das forças ou tensões aplicadas. A deformação da matéria pode ser do tipo reversível, conhecida também como elasticidade, ou ainda do tipo deformação irreversível, conhecida como fluxo ou escoamento. Em um material que se deforma reversivelmente o seu volume e sua forma são recuperados originalmente após ter sofrido um esforço externo. No escoamento, o fluido se deforma continuamente e irreversivelmente, sob a ação de forças externas (MACHADO, 2002).

Os parâmetros envolvidos em reologia são basicamente três: tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento e viscosidade. A tensão de cisalhamento (τ) é a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido, como mostrado na Equação 2:

$$\tau = F/A \quad (2)$$

onde F é a força aplicada e A é a área submetida à força.

Define-se a taxa de cisalhamento (γ) como o deslocamento relativo das camadas de fluidos, com relação a distância entre elas, em um fluxo laminar, como mostrado na Equação 3:

$$\gamma = \Delta v / \Delta y \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (3)$$

onde: Δv é a taxa de variação de velocidade e Δy é a variação da posição da partícula.

A resistência de um fluido à troca de posição, também conhecido como resistência contrária à tensão de cisalhamento, é chamada de viscosidade.

De modo abrangente, os fluidos se classificam em newtonianos e não newtonianos. Os fluidos newtonianos estão de acordo com a lei do escoamento de Newton e a relação entre τ e γ é constante, onde a viscosidade dinâmica é absoluta e constante. Os fluidos newtonianos são definidos pela Equação 4:

$$\tau = \mu \gamma \quad (4)$$

em que: “ μ ” é definida por viscosidade dinâmica ou absoluta.

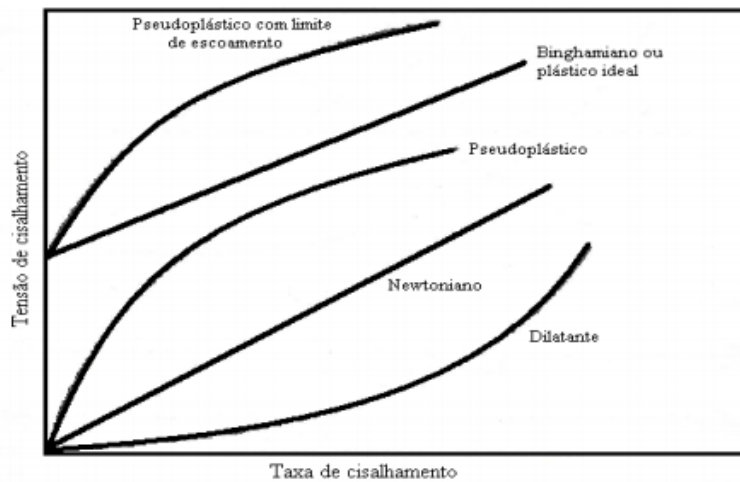
Fluidos não newtonianos são aqueles em que a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento não é constante, desde que a temperatura e a pressão sejam constantes e em fluxo laminar. A viscosidade desses fluidos variam com a magnitude da taxa de cisalhamento. O fluido não newtoniano é definido pela Equação 5:

$$\mu_a = \tau / \gamma \quad (5)$$

onde: μ_a é chamada de viscosidade aparente e é a viscosidade se o fluido fosse newtoniano para atender a essa condição de fluxo. Essa viscosidade só pode ser utilizada em taxas de cisalhamento confiáveis, nas quais o fluido apresenta um comportamento viscoso bem definido e estável (MACHADO, 2002).

A tensão de cisalhamento τ de fluidos não newtonianos irá depender da composição química do fluido e pode ser disposta em gráficos denominados de curvas de consistência ou modelo de fluxo como mostrado na Figura 5 (CAENN, DARLEY & GRAY, 2011; MACHADO, 2002).

Figura 5 - Curvas de modelos de fluxos ou escoamento.

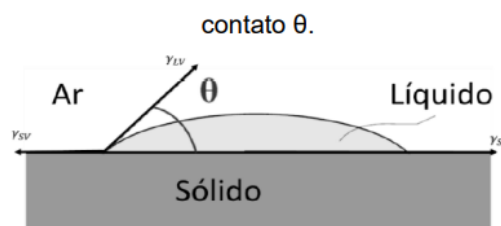


Fonte: MACHADO (2002).

2.6.2. MOLHABILIDADE

A molhabilidade é definida como a capacidade de um líquido se espalhar sobre uma determinada superfície (HOLMBERG, 2002). O fenômeno da molhabilidade é uma medida do grau de afinidade entre o líquido e a superfície sólida, e que depende do tipo de superfície e da natureza do fluido molhante (GOODWIN, 2009). A molhabilidade pode ser determinada através da medida do ângulo de contato (θ), que é a medida do ângulo formado entre a interface líquido/ar e a interface líquido/sólido, como ilustra a Figura 6.

Figura 6 - Representação de uma gota molhando um sólido formando o ângulo de contato θ .



Fonte: DALVIN (2011).

O ângulo de contato refere-se às energias de superfície que atuam no sistema. Para esse equilíbrio, tem-se a Equação 6:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (6)$$

em que γ_{SV} representa a tensão interfacial entre o sólido e a fase vapor, γ_{LV} representa a tensão interfacial entre as fases líquido e vapor, e γ_{SL} a tensão interfacial entre as fases sólido e líquido (ROSA *et al.*, 2006). O sólido é dito molhável ao líquido quando o valor do ângulo de contato θ é menor que 90° e não molhável quando o ângulo de contato θ é maior que 90° . Caso o ângulo de contato θ seja igual a 0° , este sólido é completamente molhável pelo líquido (LUZ *et al.*, 2008). O estudo da molhabilidade fornece dados do quanto a rocha se tornou molhável à água, sendo essa medida importante para promover uma cimentação eficiente nos poços de petróleo (AUM, 2016a).

2.6.3. CONDUTIVIDADE

A condutometria é a medição da mobilidade dos íons e cargas elétricas para determinar a condutância das soluções iônicas. As soluções iônicas têm uma condutância mais alta quanto mais móveis e carregados forem seus íons. A migração de íons positivos e negativos através de um campo eletrostático cria eletricidade em soluções iônicas. A condutância elétrica de uma solução é a soma das condutâncias individuais das espécies iônicas presentes. A quantidade de eletricidade que flui através de uma solução eletrolítica é determinada pelo número de íons presentes.

A condutividade dos eletrólitos é calculada em função da concentração da solução eletrolítica, como mostrado na equação 7.

$$\Lambda_m = k \cdot 1000 \cdot V = S^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \quad (7)$$

onde: Λ_m é a condutância molar em $\text{S}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$; k é a condutância específica e V é a diluição em dm^3 .

2.7. Planejamento experimental

Segundo Barros Neto (2010) quase toda ciência aplicada consiste na execução de experimentos e interpretação de resultados. Isto pode ser feito quantitativamente, tomando-se medidas precisas de um sistema de variáveis que são, subsequentemente, analisados e

correlacionados ou, qualitativamente, por investigação do comportamento geral do sistema em termos da influência de uma variável em outra. O primeiro método é sempre desejável e, se a investigação quantitativa for realizada, torna-se importante introduzir princípios matemáticos desde os primeiros estágios da pesquisa visando à obtenção do modelo idealizado que fornecerá a equação matemática que descreve o sistema.

Uma alternativa mais segura e geralmente mais econômica em número de ensaios a fazer, consiste em traduzir as variações de Y em função da composição da mistura por uma relação $Y = f(x_i)$. Esta relação deverá ser válida, ou seja, traduzir fielmente as variações de Y em função dos X_i , e o mais simples possível, pois o número de misturas a realizar cresce com a complexidade da relação. Quando se dispõe desta equação, o traçado das curvas de isorespostas fornece a região das misturas conforme a especificação (MOURA, 2001).

Quando a substância é única, k pode ser representado por um ponto. Se a mistura é binária, k é igual a 2 e é representado por uma reta. Caso a mistura seja de três componentes, pode ser representada por um triângulo equilátero. Todo ponto no interior do triângulo ABC representa uma mistura ternária. O constituinte puro A, B ou C será representado nos vértices. Quando se mistura dois constituintes, a mistura está representada no lado do triângulo. Já, quando se trata de um ponto no interior do triângulo, tem-se presente uma mistura ternária dos três componentes (SCHEFFÉ, 1963; MOURA, 2001; BARROS NETO *et al.*, 2010).

O planejamento experimental utilizado para avaliar o comportamento da remoção do reboco através do uso das formulações dos sistemas micelares alcoólicas e auxiliar na escolha do ponto ótimo, é o planejamento de misturas do tipo simplex centroide, que gera uma matriz codificada (mostrada na Tabela 2), que corresponde à rede de polinômio de Scheffé, que se baseia na variação da concentração dos componentes do sistema ternário e contém um ponto central na rede de estudo que corresponde à mistura ternária em partes iguais (SCHEFFÉ, 1963; MOURA, 2001; BARROS NETO *et al.*, 2010).

Tabela 2: Matriz padrão codificada do planejamento utilizado no sistema.

Matriz experimental codificada			
X_S (%)	X_A (%)	X_{FA} (%)	Respostas
1	0	0	Y ₁
0	1	0	Y ₂
0	0	1	Y ₃
1/2	0	1/2	Y ₄
0	1/2	1/2	Y ₅
1/2	1/2	0	Y ₆
2/3	1/6	1/6	Y ₇
1/6	2/3	1/6	Y ₈
1/6	1/6	2/3	Y ₉
1/3	2/3	1/6	Y ₁₀

Fonte: AUTOR (2023).

O segundo planejamento utilizado para os testes de remoção do reboco foi o de composto central. Um experimento fatorial com k fatores, cada um deles com dois (2) níveis, é denominado de experimento fatorial 2^k . O processo experimental para esta técnica consiste em executar experimentos com cada combinação de matrizes experimentais para determinar e interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores a serem investigados e, dessa maneira, identificar as melhores condições experimentais do produto ou processo de fabricação. Para ilustrar o procedimento dessa técnica considera-se um experimento com três fatores (x_1 , x_2 e x_3), cada um desses parâmetros é testado com dois níveis (-1, +1). Vários autores citam esse exemplo no estudo das técnicas de planejamento e análise de experimentos (DEVOR *et al.*, 1992; MONTGOMERY, 1991; BOX & BISGAARD, 1987).

Assim, a matriz de planejamento para o experimento fatorial 2^3 é representada pela Tabela 3. As respostas para cada teste ou tratamento estão descritas na coluna *Y*. É importante ressaltar que a ordem de realização do teste é definida aleatoriamente (BARROS NETO, 2010).

Tabela 3: Matriz padrão codificada do planejamento fatorial 2^k .

Ensaio	Variáveis Codificadas		
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1
3	1	-1	-1
4	1	-1	-1
5	-1	1	-1
6	-1	1	-1
7	1	1	-1
8	1	1	-1
9	-1	-1	1
10	-1	-1	1
11	1	-1	1
12	1	-1	1
13	-1	1	1
14	-1	1	1
15	1	1	1
16	1	1	1
17	0	0	0

Fonte: AUTOR (2023).

2.8. Difração de raios-X – Princípios da Técnica

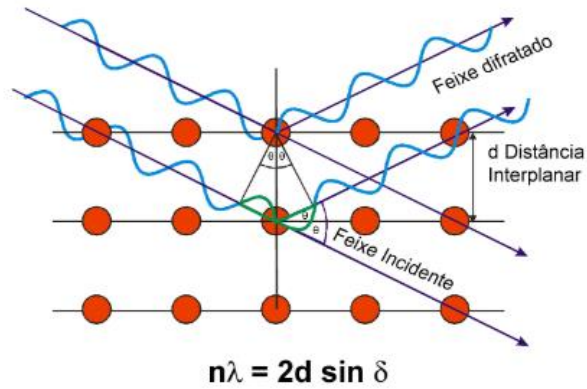
Esta técnica mede diretamente a estrutura cristalina das fases presentes. A medida de área dos picos de difração se relaciona com a abundância de cada fase na mistura. É a difração de raios-X (DRX) que representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica envolve a incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material no qual os átomos são periodicamente dispostos no espaço, característica das estruturas cristalinas, a difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que obedecem a Lei de Bragg (Equação 8), teoria detalhada por Cullity (1978).

Supondo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal em um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, obtém-se a Equação (8).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (8)$$

onde: θ é o ângulo medido entre o feixe incidente e planos específicos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” é a ordem de difração, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).



Fonte: CAMPOS (2014).

CAPÍTULO 3
ESTADO DA ARTE

3. ESTADO DA ARTE

O uso de fluídos de perfuração tanto à base de água quanto à base de óleo faz com que partículas sólidas sejam depositadas na superfície permeável da rocha, resultando em uma fina camada conhecida como reboco (KARAKUL, 2018; CIVAN, 1994; HASSEN *et al.*, 1999). Sua qualidade é importante no processo de perfuração porque evita que a lama entre na formação perfurada e minimiza os danos à formação (ARGILLIER *et al.*, 1999). Assim, o reboco formado é a principal característica de qualquer fluído de perfuração (HUSSEIN e MAJID, 2015; RABIA, 2001).

Embora a formação do reboco durante a perfuração seja muito importante para minimizar a invasão de fluido na formação, ele deve ser efetivamente removido após o processo de perfuração para garantir melhor integridade do cimento e eliminar limitações na produtividade ou injetividade do poço (DAVIDSON *et al.*, 2012; FINK, 2012; HUANG *et al.*, 2019). Para uma cimentação efetiva, a superfície da rocha deve aceitar o cimento para formar uma forte ligação, que pode ser comprometida se o reboco não for efetivamente removido (WANG *et al.*, 2016).

Vários estudos destacam os tratamentos químicos que podem ser usados para remover rebocos contendo vários materiais de adensamento usados para produzir fluídos de perfuração. Segundo Mohamed (2019a), Zamora e Bell (2004), materiais adensantes são usados no fluído de perfuração para aumentar seu peso e, assim, manter o excesso de pressão hidrostática suficiente durante toda a operação para controlar o poço. Os principais adensantes para fluido de perfuração são barita e o carbonato de cálcio. O fluido precisa ser adensado para que mantenha a sua reologia adequada, condição imprescindível no processo de perfuração de poços.

A barita (BaSO_4) tem sido o material de adensamento amplamente utilizado desde a década de 1930. No entanto, também apresenta desvantagens como baixa solubilidade em ácido (AL-BAGOURY e STEELE, 2012), efeito de destruição das formações (GUO *et al.*, 2012) e alta viscosidade plástica (AL-BAGOURY, 2014; MOHAMED *et al.*, 2012; ALMUTAWA *et al.*, 2021). Além disso, a barita é insolúvel em ácidos orgânicos ou ácido clorídrico (HCl), tornando sua remoção um processo difícil e caro (BERN *et al.*, 2010).

Lakatos *et al* (2002) investigaram o uso de diferentes agentes quelantes para a dissolução da barita e concluíram que o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) eram os preferidos do ponto de vista técnico e

econômico. Para melhorar a solubilidade da barita em agentes quelantes, Ba Geri *et al.* (2017b) usaram um catalisador que foi adicionado a uma solução de um agente quelante (EDTA ou ácido N-hidroxietilenodiaminotriacético (HEDTA)) em um valor de pH superior a 12.

Um dos materiais adensantes menos prejudiciais é o carbonato de cálcio (CaCO_3) devido à sua boa solubilidade ácida. A limitação do uso de carbonato de cálcio no fluido de perfuração é que, ao contrário de outros selantes, ele tem um peso específico relativamente baixo, o que significa que muito CaCO_3 é necessário para atingir a mesma densidade de outros selantes. Vários tratamentos à base de precursores de ácidos, nomeadamente precursor de ácido acético (NASR-EL-DIN *et al.*, 2005), precursor de ácido fórmico (AL-ANZI *et al.*, 2009) e precursor de ácido láctico (ELKATATNY e NASR-EL-DIN 2012b), foram utilizados para remover rebocos onde o carbonato de cálcio estava presente.

Encontrar um removedor e solvente eficaz para o adensante desempenha um papel importante no sucesso do processo de limpeza do reboco. Solventes como persulfato de amônio e persulfato de sódio são oxidantes comuns na indústria do petróleo para esse fim (SARWAR *et al.*, 2011). Em geral, a limpeza de rebocos oleosos oriundos de FPBOs é complexa e cara (AL-OTAIBI *et al.*, 2004). Nele, há óleo cobrindo o reboco, portanto, neste caso é necessário adicionar materiais para manter ou inverter a molhabilidade da superfície para permitir que o tratamento ácido reaja com as partículas do reboco (DAVIDSON *et al.*, 2006; DAVIGON *et al.*, 2001). Frequentemente um solvente mútuo, surfactante ou ambos são adicionados à solução de remoção para alterar ou manter a molhabilidade da rocha (QUINTERO *et al.*, 2005). Essa remoção deve ser pensada para atender diferentes fluidos, pois um processo de limpeza inadequado causa tamponamento dos poros e aumenta os danos à formação, afetando a produção de hidrocarbonetos das formações de produção (ALIMUDDIN *et al.*, 2016; BINMOQBIL *et al.*, 2009). A seção a seguir discute os vários métodos disponíveis na literatura para limpeza de rebocos oleosos.

3.1. Colchões lavadores utilizados na solubilização de rebocos formados por fluídos não aquosos

3.1.1. SOLVENTES MÚTUOS E MISTURA ÁCIDA

Solventes mútuos são produtos químicos que são solúveis em soluções de água, óleo e soluções ácidas e são usados para remover depósitos de hidrocarbonetos, controlar a molhabilidade, estimular o reservatório, removendo danos à formação (HAMBERLIN *et al.*, 1990). Davidson *et al.* (2006), usando carbonato de cálcio como material adensante, apresentaram aplicações de campo de uma solução de remoção de reboco oleoso (FPBO). A solução de tratamento consiste em água salgada, solvente mútuo e ácido fórmico. O solvente mútuo foi o éter monobutílico de etilenoglicol (EGMBE). Eles relataram a remoção de 97% do reboco oleoso. Em outro estudo, Mohamed *et al.* (2019b) introduziu uma mistura de solvente mútuo (5 vol %) e um ácido biodegradável (50 vol %) para limpar o reboco à base de carbonato de cálcio. Seus resultados exibiram uma recuperação completa em uma permeabilidade do núcleo de arenito e alguma estimulação em um núcleo de calcário.

3.1.2. ÁCIDO MAIS SURFACTANTE

Os surfactantes são substâncias químicas que podem diminuir a tensão interfacial entre diferentes fluídos e têm sido utilizados na indústria do petróleo para diversos fins, como emulsificantes, agentes de alteração da molhabilidade, dispersantes e antiespumantes (SALAZAR *et al.*, 2011; SKALLI *et al.*, 2006).

Binmoqbil *et al.* (2009) usaram uma solução composta de precursor de ácido fórmico (15 vol.%) e surfactante (2 vol %) em salmoura para dissolver carbonato de cálcio do reboco oleoso. A finalidade do surfactante é reverter a molhabilidade do reboco, permitindo que o ácido reaja com o carbonato de cálcio. O tratamento investigado foi totalmente bem-sucedido em manter a permeabilidade original do núcleo de arenito. O tratamento estudado foi capaz de reter completamente a permeabilidade original do núcleo de arenito.

Da mesma forma, Al-Otaibi *et al.* (2010) relataram uma aplicação bem sucedida de uma mistura de salmoura, ácido acético (10 vol %) e surfactante (21 vol %) para remover o reboco à base de óleo tanto em campo quanto em escala de laboratório. Zhou *et al.* (2018) apresentaram um sistema surfactante/oxidante para remover o reboco FPBO em um único

estágio e relataram que a temperatura e a salinidade afetam consideravelmente o desempenho do surfactante no processo de limpeza.

3.1.3. SOLVENTES MÚTUOS, SURFACTANTE E MISTURA DE ÁCIDOS

Mahmoud e Elkatatny (2019) apresentaram várias técnicas de remoção de reboco FPBOs contendo barita. O tratamento para esse reboco continha um agente quelante (0,6 M de pH alto EDTA), catalisador (10 % em peso de carbonato de potássio), surfactante (0,1 % em peso) e solvente mútuo (15 vol % EGMBE) usados em diferentes procedimentos propostos. Um método é mergulhar o reboco no solvente mútuo por 4 horas antes de mergulhá-la em uma mistura de K_2CO_3 e EDTA por mais 24 horas. Outro método é combinar o solvente mútuo na solução e embeber a torta de filtro por 24 horas em um único estágio. No primeiro cenário, a eficiência de remoção foi de 83 %, contra 78 % no segundo, mas o método de estágio único requer menos tempo.

Siddig *et. al.* (2020b) investigaram uma solução de remoção de carbonato de cálcio de estágio único que contém um solvente mútuo (15 % em peso de EGMBE), surfactante não iônico (3% em peso) e ácido acético (15 % em peso). Eles compararam a eficiência de remoção com e sem adição do solvente mútuo e relataram um aumento significativo quando o solvente mútuo foi adicionado. Eles também relataram que o solvente mútuo resultou em uma diminuição na solubilidade em altas temperaturas.

Adicionando surfactante e solvente mútuo ao ácido o tratamento para remoção do reboco foi relatado como mais eficiente em comparação com a mistura surfactante/ácido. No entanto, isso significa um aumento no custo do tratamento que precisa ser avaliado em comparação com a melhoria do desempenho.

3.1.4. MICROEMULSÕES

Schulman e McRoberts (1946) introduziram as microemulsões (ME), que foram empregadas na indústria do petróleo na década de 1970 (AHMED e ELRAIES, 2018). A microemulsão é um fluido claro, estável e homogêneo constituído por diferentes líquidos imiscíveis separados entre si por uma monocamada de surfactante (EZRAHI *et al.*, 1999). A adição de álcool ao surfactante resultará em uma microemulsão óleo/água estabilizada (QUINTERO *et al.*, 2005). As MEs mais comuns são conhecidas como microemulsões à base

de surfactantes (MEBS) e são constituídos por água, óleo, surfactante e co-surfactante, e possuem tamanho de gotículas menores (menos de 100 nm) em comparação com as emulsões convencionais (QUINTERO *et al.*, 2007, 2005).

Quintero *et al.* (2005) investigaram uma microemulsão baseada no tratamento para reboco de carbonato de cálcio/barita. Ao utilizar uma microemulsão composta por água, tensoativo, solvente e cotensoativo adicionado à salmoura, a concentração da microemulsão varia de 10 a 30% com concentração de ácido de até 7,5% em salmoura. Eles afirmaram que a imersão do reboco de barita na microemulsão, mesmo sem adição de ácido, tornava-o mais solto, poroso e alterava a molhabilidade de suas partículas sólidas. Em seus resultados, a combinação de ácidos acético e clorídrico à microemulsão removeu efetivamente o reboco. Para rebocos semelhantes, Quintero *et al.* (2007) apresentaram um tratamento no qual o ácido fórmico é adicionado à microemulsão e, da mesma forma, foi capaz de removê-lo com sucesso.

Quintero *et al.* (2011) e Addagalla *et al.* (2016) relataram que o desempenho da limpeza do reboco usando ME depende de vários fatores, como temperatura, salinidade, tipo de óleo, tipo de ácido(s), surfactante e tipo de co-surfactante. Dessa forma, a formulação de ME deve ser personalizada para cada aplicação de campo/poço e vários testes devem ser realizados para garantir o desempenho ideal (BREGE *et al.*, 2012). Esses testes incluem estabilidade, compatibilidade de fluídos e alteração da molhabilidade (PIETRANGELI *et al.*, 2014).

Pinheiro (2013), aborda sobre sistemas microemulsionados para remoção de reboco de lama de perfuração sintético, fornecido pela Petrobras. Foram utilizados tensoativos codificados representados por KMC, KMS e KMN. As micelas inversas com porcentagens de 40 % de KMS, 50 % de parafina e 10 % de água destilada removeram 100 % do reboco em teste com intervalo de 10 minutos.

Aranha *et al.* (2015) descrevem os colchões lavadores com a finalidade de remover o reboco formado por fluído de perfuração não aquoso e, conseqüentemente, melhorar a aderência dos sistemas cimento-formação e cimento-revestimento. Os colchões lavadores foram formulados com óleo vegetal, solução tensoativa e fase aquosa utilizando dois tipos de tensoativos, um aniônico e um não-iônico, para os quais foram realizados testes de eficiência de remoção e estudo reológico. Os testes de eficiência mostraram que o colchão lavador a base de tensoativo aniônico foi o mais eficiente com eficiência de remoção de 98,48 % quando na proporção de 80/120 (80 mL de surfactante e 120 mL de óleo vegetal).

Recentemente, vários autores apresentaram uma microemulsão de pré-lavagem para remover o reboco à base de óleo antes de bombear o cimento otimizando, assim, a integridade da cimentação. Curbelo *et al.* (2019) e Araújo *et al.* (2020) apresentou ME biodegradável como colchões lavadores. Curbelo *et al.* (2019) utilizaram óleo vegetal mais o tensoativo e a salmoura, enquanto Araújo *et al.* (2020) investigou glicerol, água doce e uma mistura de glicerol/água como fases aquosas. Wanderley Neto *et al.* (2020) estudou o um colchão lavador constituído de salmoura, surfactante, querosene e n-butanol como co-surfactante. Os autores também concluíam que a compatibilidade entre o colchão e a pasta de cimento é essencial para uma melhor aderência do cimento. Eles também mostram a importância da alteração da molhabilidade na qualidade da cimentação. A microemulsão testada rendeu uma eficiência de limpeza de área de 100 % e foi compatível com a pasta de cimento. Da Silva *et al.* (2020a) apresentou uma pesquisa experimental sobre a utilização da água produzida na formulação de uma microemulsão para tratamento do reboco oleoso, que resultou em 100% de eficiência de remoção. Além da água produzida, a microemulsão é formada por querosene, butanol e etoxilatos de álcool laurílico como tensoativos. Da Silva *et al.* (2020b) relataram que a razão cosurfactante/surfactante tem efeito significativo no tratamento em termos de alteração da molhabilidade e eficiência de remoção.

Observando os trabalhos da literatura pode-se notar que os estudos anteriores a esse trabalho de tese trazem consigo propostas de colchões lavadores formulados com uma grande quantidade de matéria ativa, tornado o produto caro e não muito amigável com o meio ambiente. Curbelo e colaboradores 2019, propôs um estudo experimental para desenvolver um fluido de lavagem de reboco olefínico, no qual as proporções dos seus constituintes foram altamente elevadas. Na sua pesquisa, ela utilizou 45 % de um surfactante e 50 % de fase oleosa, quantidades essas que para uma operação de perfuração torna o produto oneroso e gera um resíduo que será mais difícil de tratar, sendo outro fator de elevação de custos operacionais e não está alinhado com as preocupações ambientais vigentes.

Wanderley Neto *et al.* (2020) desenvolveram um novo colchão lavador composto de um sistema de microemulsão de óleo em água formulado com surfactante catiônico (DAC) e diferentes fases aquosas. O sistema com 11,6 % de C/S, 2,4 % de fase oleosa e 86 % de fase aquosa apresentou eficiência de remoção de 100 %. Esse sistema de remoção é bem melhor do que o proposto por Curbelo, pois consegue remover o reboco com quantidades menores de matéria ativa, no entanto, apesar da reduzida quantidade de óleo ainda produz custos e resíduos que deixam o processo ainda caro e um resíduo potencialmente poluidor.

E assim, os trabalhos para remoção de reboco formado pelo fluido olefínico se seguem, como o estudo com microemulsões de da Silva 2020, que conseguiram formular um colchão lavador eficiente nas propriedades de remoção e molhabilidade, mas sem deixar de usar quantidades significantes de matéria ativa e fase oleosa, já que esse constituinte é de fundamental importância para que a microemulsão exista.

Os trabalhos anteriores a esses autores aqui citados, formularam removedores de reboco olefínico com a presença de ácidos orgânicos e inorgânicos que podem causar problemas de danos a região de produção, como exemplo podemos citar os trabalhos de Binmoqbil *et. al.* (2009) que utilizou o ácido fórmico e de Quintero *et. al.*, (2007) que fez o uso de uma mistura de ácido acético e ácido clorídrico na formulação de removedores de reboco olefínico.

Avaliando as quantidades de matéria ativa das formulações relatadas na literatura, os sistemas colchoes lavadores utilizados foram sintetizados com altos teores de matéria ativa (mais de 95 %). A Tabela 4 apresenta o range de composição de matéria ativa e fase aquosa presentes na literatura para a formulação dos sistemas de remoção do reboco olefínico.

Tabela 4. Composições das formulações de lavagem presentes na literatura.

Constituinte	Formulações presentes na literatura
Tensoativo	10 % a 50 %
Cotensoativo	5 % a 11,6 %
Fase oleosa	2,4 % a 45 %
Fase aquosa	5 % a 86 %

Fonte: O autor (2023).

Percebe-se que esses elevados teores de matéria ativa provocam uma elevação do custo de sua produção, e dessa maneira, altera o fator de economicidade na perfuração de poços petrolíferos. Os sistemas formulados e propostos neste trabalho de pesquisa irão introduzir resultados semelhantes aos observados na literatura, sendo demonstrado e comprovado, bons resultados quanto à eficácia da remoção total do reboco, sem a necessidade de utilização de altas concentrações de tensoativos e/ou álcool. Dessa forma, menores teores desses constituintes aplicados nas formulações, como os apresentados neste trabalho de tese,

alcançam os mesmos indicadores de eficácia e favorecem a redução dos custos do produto. (HAMBERLIN et al., 1990; MAHMOUD E ELKATATNY, 2019; SIDDING et. al. 2020; SALAZAR et al., 2011; QUINTERO et. al. 2005; BA GERI et. al, 2019). Além disso, é preciso ressaltar que a formulação descoberta não contém fase oleosa em sua composição, o que a torna mais econômica, ecológica e de fácil fabricação.

Levando em consideração esses aspectos, este trabalho de tese contribui com o Estado da Arte para uma nova abordagem à medida que se investiga e analisa dois sistemas coloidais, um contendo em sua formulação tensoativo, álcool e salmoura e o segundo constituído de misturas de tensoativos em salmoura que serão usados como colchão lavador na remoção de reboco de fluído de perfuração olefínico em diferentes temperaturas. As escolhas do tensoativos não-iônicos ALKONAT L50, ALKONAT L60, ALKONAT L70 de diferentes BHL baseou-se em testes de remoção individuais em bancada e na pesquisa de Araújo *et al.* (2020). Foi pensado para esta tese o uso do tensoativo de melhor desempenho nos referidos testes para a confecção de novas formulações em salmoura de um sal inorgânico (que evita o inchamento de argilas) e diferentes álcoois para o estudo inédito de remoção do reboco formado pelo fluído de perfuração olefínico.

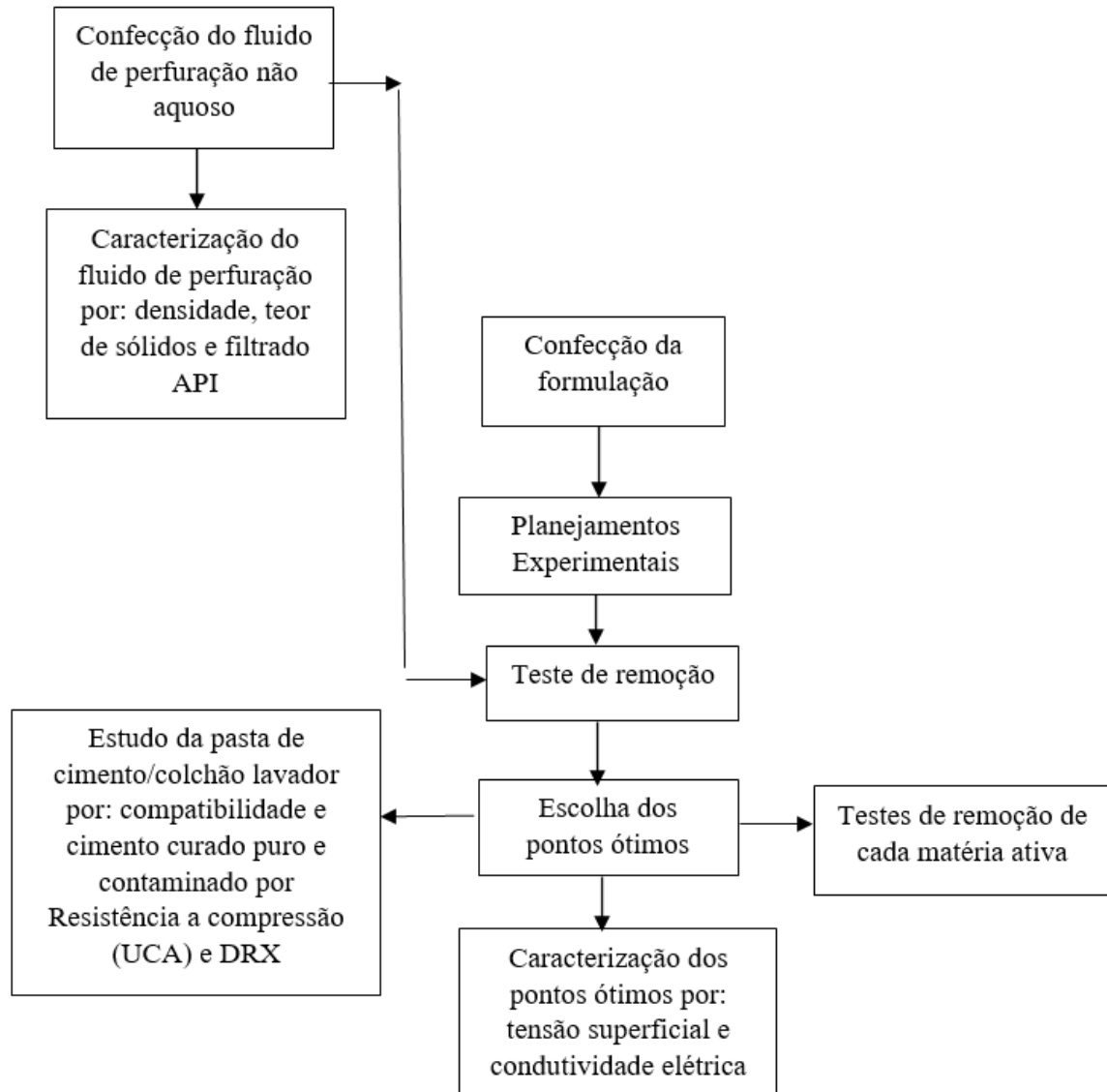
Considerando que os colchões lavadores usados na indústria do petróleo possuem na sua constituição misturas de substâncias polares e apolares, sólidos, detergentes e surfactantes, foram formuladas misturas de tensoativos não-iônicos com diferentes graus de etoxilação e BHL em salmoura de um sal inorgânico para testes de remoção do referido reboco como uma segunda parte inovadora da pesquisa. Além disso, avaliar o comportamento dos novos colchões lavadores em uma faixa de temperatura que simula a temperatura de perfuração de alguns poços petrolíferos (30 a 65 °C) traz ineditismo proposto por Siddig (2022). A ação interfacial dos colchões ao interagir com a rocha, reologia, compatibilidade com a pasta de cimento e resistência do cimento curado à compressão após contaminação com o colchão lavador fazem parte do estudo.

CAPÍTULO 4
METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os experimentos realizados para o desenvolvimento desta etapa do trabalho são descritos na Figura 8.

Figura 8 - Esquema das etapas experimentais.



Fonte: AUTOR, 2023.

4.1. Obtenção e caracterização do fluido de perfuração

O fluido de perfuração utilizado para o teste de remoção foi do tipo olefínico (LIMA, 2019) cuja composição dos aditivos utilizados na formulação, rota de obtenção e caracterização são demonstradas nas Tabelas III. 1, III. 2 e III. 3 do apêndice III. Esse tipo de fluido é utilizado por várias empresas que atuam na perfuração de poços de petróleo.

4.2. Obtenção das formulações usadas como colchão lavador

4.2.1. OBTENÇÃO DAS SOLUÇÕES MICELARES ALCÓOLICAS

Três sistemas de soluções micelares alcoólicas foram obtidas a partir dos componentes: álcool laurílico etoxilado com seis etoxilações, comercializado como Alkonat L60 (Oxiteno S.A, Brasil) como tensoativo (S), etanol (Dinâmica, 99.5 %), isopropanol (Neon, 99.5 %) e butanol (Dinâmica, 99.5 %) como “anfissolventes” (A) e salmoura a 2% de cloreto de potássio (KCl - Synth) como fase aquosa (FA), concentração determinada de acordo com a literatura (DANTAS, 2020).

Para delimitar a região monofásica, a metodologia de titulação volumétrica em diagramas ternários foi usada. Regiões de aspecto monofásico foram escolhidas para cada sistema de modo a serem utilizadas como colchão lavador. Para determiná-las, num frasco de vidro uma mistura de LA 6EO e salmoura ($X_S + X_{FA} = 4$ g) foi titulada gota a gota com o anfissolventes até atingir a transição da aparência límpida para turva. O frasco foi pesado e a quantidade de anfissolventes adicionada ao sistema foi determinada por balanço de massa. Este procedimento foi realizado em nove misturas de tensoativo e fase aquosa ($X_S + X_{FA} = 4$ g, 10 a 90 % em peso de X_S , titulação com anfissolventes) e nove misturas de tensoativo e anfissolventes ($X_S + X_A = 4$ g, 10 a 90 % em peso de X_S , titulação com fase aquosa). O ponto final da titulação foi centrifugado e determinado pelo aparecimento de duas fases, quando ela aparecia.

4.2.2. OBTENÇÃO DAS FORMULAÇÕES COLOIDAIS

As formulações coloidais foram obtidas através da mistura dos surfactantes álcool laurílico etoxilado com cinco, seis e sete etoxilações (Oxiteno – Brasil), comercializados como Alkonat L50, Alkonat L60 e Alkonat L70, respectivamente. Estes surfactantes foram

solubilizados em salmoura de KCl 2 % (m/v) (KCl – Synth, 99 %) e suas diferentes proporções e percentuais, junto com a variação da temperatura, geraram 19 ensaios na remoção do reboco de fluido olefínico.

4.3. Planejamento experimental dos dados

4.3.1. PLANEJAMENTO REDE DE MISTURA DE SCHEFFÉ

Foi proposto um planejamento estatístico denominado rede de mistura de Scheffé (Scheffe, 1963), para obter previsões estatísticas de remoção de reboco de modo a averiguar a influência dos constituintes das formulações coloidais nos resultados. Para esta finalidade, dez formulações de cada álcool (etanol, isopropanol e 1-butanol) foram utilizadas como colchão lavador. As variáveis estudadas foram: composição de tensoativo (X_S) (%), composição de anfissolvente (X_A) (%) e composição de fase aquosa (X_{FA}) (%) e a resposta foi a eficiência de remoção entre 0 e 10 minutos. O estudo foi realizado nas temperaturas de 30° C, 40° C, 50° C e 65° C, simulando o gradiente de temperatura ao longo do poço.

Efeitos estimados e geração de superfícies de resposta foram feitos usando o Software Statistica 7.0 (StatSoft, Inc., EUA). A partir deste software, foi possível obter modelos polinomiais empíricos para a ER em função das variáveis estudadas. O ajuste do modelo foi definido para um intervalo de confiança de 80% e as significâncias das variáveis e suas interações foram avaliadas pelo teste de hipótese (valor de p). Todos os ensaios foram feitos em duplicata.

Para as formulações de remoção do reboco, foi escolhido uma região em comum para todos os sistemas de modo a aplicar a rede de Scheffé, cuja região está ampliada na Figura 15. A região escolhida possui elevadas quantidades de salmoura e baixas quantidades de surfactante e álcool, o que visa tornar as formulações mais viáveis. Os percentuais dos constituintes para cada formulação do planejamento se encontram na Tabela 5, onde o mínimo de matéria ativa foi de 1 % e o máximo foi de 4 %.

Tabela 5: Composição das formulações obtidas de acordo com a rede de Scheffé.

Ensaio	Composição da rede de Scheffé		
	X _S (%)	X _A (%)	X _{FA} (%)
1	4	1	95
2	1	4	95
3	1	1	98
4	2,5	1	96,5
5	1	2,5	96,5
6	2,5	2,5	95
7	2,998	1,498	95,504
8	1,498	2,998	95,504
9	1,498	1,498	97,004
10	1,999	1,999	96,002

Fonte: AUTOR (2023).

4.3.2. PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

Para as misturas de tensoativos foi proposto o planejamento estatístico composto central, no qual as variáveis estudadas foram composição dos tensoativos utilizados nas misturas e temperatura. Novamente foi utilizado o Software Statistica 7.0 (StatSoft, Inc., EUA) para estimar os efeitos e geração de superfícies de resposta. Os experimentos foram feitos em duplicatas.

De forma a gerar um modelo matemático que fosse capaz de prever as melhores condições operacionais de mistura, para a aplicação das soluções micelares, foram selecionadas as seguintes variáveis de estudo: teor mássico de Alkonat L50 (% m/v) (X_{5EO}), teor mássico de Alkonat L60 (% m/v) (X_{6EO}), teor mássico de Alkonat L70 (% m/v) (X_{7EO}) e temperatura de operação (°C) (T). Para investigar os efeitos dessas variáveis e otimizar o processo, realizou-se um planejamento experimental fatorial 2⁴ com três repetições no ponto central. A variável resposta foi a eficiência de remoção do fluido de perfuração. A Tabela 6 mostra os níveis de cada fator.

Tabela 6: Níveis dos parâmetros de influência no sistema de remoção do reboco.

<i>Variável</i>	<i>Nível</i>		
	-1	0	+1
x_{5EO} (%)	1	2.5	4
x_{6EO} (%)	1	2.5	4
x_{7EO} (%)	1	2.5	4
T (°C)	30	47.5	65

Fonte: AUTOR (2023).

O intervalo de teor mássico de surfactante escolhido fora determinado de acordo com testes individuais de remoção para cada surfactante, onde foi possível observar que todos eles conseguiram remover totalmente o reboco em concentrações mássicas acima de 12 % de forma individual quando diluídos na salmoura. Assim, delimitou-se a fração mássica das moléculas anfifílicas entre 1-4 % de modo a avaliar se as misturas dessas moléculas possibilitariam uma diminuição da quantidade total de matéria ativa a ser utilizada. A faixa de temperatura foi determinada de acordo com a variação de temperatura presente na extensão de poços brasileiros (30-65 °C).

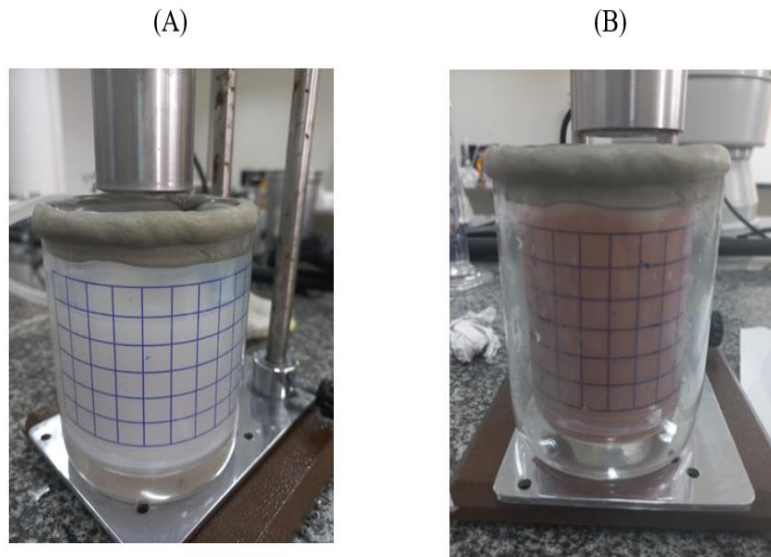
4.4. Teste de eficiência de remoção de reboco

O procedimento de remoção fora realizado seguindo os procedimentos e métodos de laboratório destinados à cimentação de poços de petróleo - M12 (CAMPOS, 2005). Uma janela de visualização de 66 células dispostas em 11 colunas e 6 linhas foi aderida à parte externa de um béquer de 250 mL (Figura 12a) Cada célula dispunha de 1cm² de área. Para os testes de remoção, foi utilizado um fluido de base olefina com densidade 9,3 lb/gal e estabilidade elétrica (120°F) = 475 V. Após sua homogeneização, coletou-se 4 mL do fluido de perfuração para cobrir a parte interna do béquer onde se encontra a janela de visualização (Figura 12b). Em seguida, 200 mL da formulação fora transferida para o béquer e imediatamente acoplado a um viscosímetro Fann 35 sob rotação de 300 rpm. O béquer foi acoplado a um banho termostático (Novatecnica, modelo NT249) para a realização das remoções nas temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C e 65 °C (Figura 13). Ao final, anotou-se o número de quadros limpos na janela de visualização. Em seguida, pode ser calculada a

porcentagem da área limpa em relação à área total da janela de visualização, obtendo, portanto, o valor da eficiência de remoção do colchão (Equação 9).

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = (\text{Área de remoção}/66 \text{ cm}^2) \times 100 \quad (9)$$

Figura 9 - Representação da janela de visualização sem fluido (A) e com 4 ml de fluido de perfuração (B).



Fonte: AUTOR (2023).

Figura 10 - Representação do esquema do banho termostático acoplado ao béquer.

FIGURA



Fonte: AUTOR (2023).

4.5. Avaliação individual do efeito da matéria ativa na remoção do reboco

Para validar a importância de se utilizar as formulações estudadas, tornou-se necessário averiguar se a matéria ativa (tensoativo e/ou anfissolvente) solubilizada em fase aquosa [solução de KCl 2 % (salmoura)] seria suficiente para a remoção do reboco, sem necessitar da confecção da formulação. Para isso, preparou-se soluções de 1% e 4% (concentrações mínima e máxima que tornam as formulações monofásicas) de etanol, isopropanol, butanol e surfactante em solução de cloreto de potássio a 2 % m/v e avaliou-se a eficiência de remoção nas temperaturas 30 °C , 40 °C, 50 °C e 65 °C. Os ensaios foram feitos em duplicatas. Para as misturas de tensoativos foram testadas formulações individuais dos surfactantes Alkonat L50, Alkonat L60 e Alkonat L70 em salmoura de KCl 2% (m/v) com teores variando de 5 a 10% para averiguar a eficiência de remoção do reboco para faixa de temperatura estudada.

4.6. Determinação do ponto de turbidez das formulações

Para averiguar o comportamento do tensoativo sob efeito da variação de temperatura e assim elucidar os fenômenos encontrados nos ensaios de planejamento experimental, foram determinados os pontos de turbidez das formulações, de acordo com a metodologia proposta por (DAS *et al.*, 2020). As formulações foram colocadas em Erlenmeyer dentro de um banho-maria (Novatecnica) com agitação manual a fim de garantir que a temperatura no interior do Erlenmeyer permanecesse uniforme com uma faixa de temperatura de 30 a 65°C. O ponto de turbidez fora determinado visualmente e anotado. O experimento foi realizado em duplicata.

4.7. Detalhamento das propriedades da formulação ótima

Escolhera-se a formulação com menor quantidade de matéria ativa que conseguiu remover completamente o reboco no intervalo de tempo determinado. As seguintes caracterizações e condições operacionais foram avaliadas: reologia, tensão superficial, condutividade elétrica, molhabilidade e compatibilidade reológica e mecânica com o cimento.

4.7.1. ESTUDO REOLÓGICO

O estudo reológico foi realizado em um Reômetro Haake Mars (Thermo Scientific®), utilizando cerca de 15 mL da amostra. O equipamento possui um banho termostático interno, de modo que as análises foram realizadas nas temperaturas de planejamento experimental (30°C, 40°C, 50°C e 65°C), com taxa de cisalhamento variando de 0 a 100 s⁻¹. O reômetro rotacional usa o método do cilindro concêntrico.

4.7.2. TENSÃO SUPERFICIAL

As tensões superficiais das formulações escolhidas foram estudadas, além de uma solução de 1-butanol diluído em salmoura, na mesma quantidade presente na formulação, para avaliar o efeito da presença do 1-butanol na diminuição da tensão superficial na formulação. A análise de tensão superficial foi produzida por meio do equipamento tensiômetro Sensodyne modelo QC-6000, na faixa de temperatura estudada (30 a 65°C). Empregou-se o método de pressão máxima de bolha com gás nitrogênio (N₂) como fase gasosa. Os resultados de tensão superficial foram obtidos em mN/m.

4.7.3. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

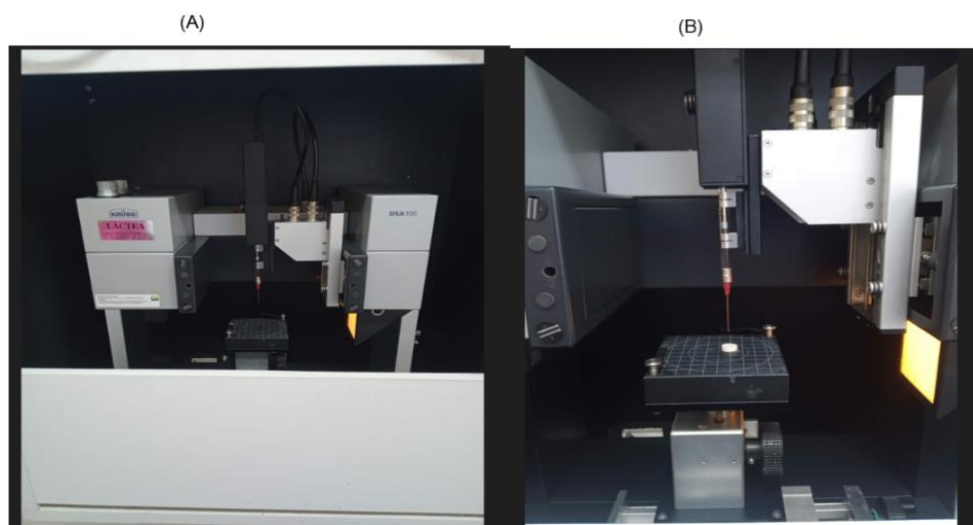
Com a finalidade de averiguar o papel dos íons e conseqüentemente do potencial iônico na remoção do reboco, foram feitos ensaios de condutividade elétrica. O equipamento utilizado foi o condutivímetro (Quimis). Os resultados são expressos em microSiemens por centímetro ($\mu\text{S cm}^{-1}$) ou miliSiemens por centímetro (mS cm^{-1}).

4.7.4. ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE

O estudo da molhabilidade torna-se importante para observar se ocorre alteração na molhabilidade da formação, uma vez que após remover o reboco, os constituintes do colchão lavador ficam aderidos à superfície da rocha, podendo alterar suas propriedades superficiais, facilitando assim a cimentação do poço. Neste estudo, pedaços de calcário foram triturados, peneirados em partículas finas de 0003 mm e utilizadas para obter pastilhas de 0,40 g e raio de 1 cm, as quais foram preparadas com o auxílio de uma prensa. Em seguida, cada pastilha foi

saturada com o fluido de perfuração para formação da película de reboco na faixa de temperatura estudada por 24 horas. A seguir, as partilhas tratadas com as formulações ótimas foram colocadas para secagem nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 65°C por 24 h em estufa. Com o auxílio de um Goniômetro Kruss K100C, as pastilhas foram colocadas no suporte do equipamento e água foi cuidadosamente gotejada na superfície das pastilhas (Figura 11). E por fim, os ângulos de contato foram anotados.

Figura 11 - Goniômetro Kruss, modelo DSA100 e (B) Medição do ângulo de contato.



Fonte: AUTOR (2023).

4.7.5. COMPATIBILIDADE DO COLCHÃO LAVADOR COM A PASTA DE CIMENTO

Para o estudo da compatibilidade cimento/colchão lavador, seguiu-se as recomendações do teste APIRP 10B-2, sendo o cimento e as formulações (colchão lavador) misturados em cinco diferentes proporções (v/v). As misturas foram acondicionadas à 25°C por 20 minutos em um consistômetro atmosférico Chandler modelo 1200, sob agitação constante. Em seguida, as misturas foram cisalhadas em viscosímetro nas taxas de 3, 6, 30, 60, 100, 200 e 300 rpm. As temperaturas escolhidas para os testes foram 25°C (temperatura ambiente) e 50°C. As taxas de cisalhamento foram ascendentes e descendentes, em intervalos de 10 segundos. As razões cimento/colchão lavador (v/v) recomendadas pela API foram: 95/5, 75/25, 50/50, 25/75 e 5/95 e a pasta de cimento fora formulada conforme tabela III. 4 do apêndice III. (SILVA *et al.*, 2020; NETO *et al.*, 2020; API RP 10B-2).

4.7.6. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os ensaios da resistência à compressão foram feitos utilizando o método ultrassônico (Ultrasonic Cement Analyzer – UCA) com o objetivo de analisar o desenvolvimento contínuo da resistência à compressão, sob condições de temperatura e pressão controladas, adquirida pela pasta de cimento contaminada por colchão lavador. O cimento Portland de Classe Especial foi desenvolvido para atender as operações de cimentação de poços de petróleo no Brasil e segue a norma NBR 9831 (ABNT., 2020). A pasta de cimento foi preparada com densidade de $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal) contendo a formulação descrita na Tabela III. 3 do apêndice III, e outra pasta contaminada com 10/90 (formulação/cimento), de acordo com a seção 13.5 do API RP 10B-2, 2013. As rampas de temperatura foram de 185°F (85°C) em 116 minutos e 234°F (112,22°C) em 124 minutos, ambas mantendo a pressão em 3000 psi. Para efetuar a mistura utilizou-se um misturador Chandler modelo 3060 onde o cimento foi adicionado uniformemente à água. A adição foi realizada a uma velocidade de 4000 rpm, em 15 segundos (API RP 10B-2).

4.7.7. DIFRATOMETRIA DE RAIOS -X (DRX)

A análise de difratometria de raios-X teve como finalidade identificar a influência das fases aquosas dos colchões lavadores nas fases cristalinas do cimento hidratado. As amostras para análise foram retiradas do corpo de prova oriundo do ensaio de resistência à compressão. As análises de DRX foram realizadas no equipamento da Bruker, Eco D8 ADVANCE, com tubos de raios-X de radiação $\text{CuK}\alpha$. A varredura fora realizada em uma faixa de 5 – 80°C com um aumento de 0,03, um tempo de passo de 0,3 s e uma rotação de 15 rpm fora aplicada no suporte de amostra. O software utilizado na identificação foi o HighScore Plus Release/versão- 3.0 e da PANalytical B.V., visando a determinação das fases presentes.

CAPÍTULO 5
RESULTADOS E DISCUSSÃO I

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO I

5.1. Sistema com soluções micelares alcoólicas (SMA`s)

5.1.1. AVALIAÇÃO INDIVIDUAL DO EFEITO DA MATÉRIA ATIVA NA REMOÇÃO DO REBOCO

A Tabela 7 apresenta os valores de eficiência de remoção do reboco quando se aplica, individualmente, os álcoois e o tensoativo, nas concentrações de 1% e 4%, solubilizados em solução de cloreto de potássio à 2% m/v e variando a temperatura entre 30 e 60 graus célsius. Estes resultados são importantes para justificar a mistura do tensoativo com álcool para remover totalmente o reboco. A escolha de 1% e 4% dos aditivos na solução salina se deve ao planejamento experimental.

Tabela 7: Eficiências de remoção do reboco (ER) de fluído olefínico a partir da avaliação individual dos aditivos em solução de KCl 2% em 10 minutos.

Aditivo	Concentração do aditivo em solução de KCl	Eficiência de remoção do reboco (%ER)			
		30 °C	40 °C	50 °C	65 °C
LA 6EO	1 %	7 ± 0.01	18 ± 0.01	17 ± 0.01	42 ± 0.01
	4 %	80 ± 0.02	76 ± 0.01	39 ± 0.03	80 ± 0.02
etanol	1 %	7 ± 0.02	15 ± 0.02	14 ± 0.02	0 ± 0.00
	4 %	8 ± 0.02	15 ± 0.02	5 ± 0.01	0 ± 0.00
isopropanol	1 %	7 ± 0.01	17 ± 0.02	12 ± 0.02	0 ± 0.00
	4 %	7 ± 0.01	0 ± 0.00	0 ± 0.00	0 ± 0.00
1-butanol	1 %	0 ± 0.00	5 ± 0.01	2 ± 0.01	0 ± 0.00
	4 %	8 ± 0.02	15 ± 0.00	25 ± 0.00	40 ± 0.00

Fonte: AUTOR (2023).

Ao avaliar a Tabela 4, percebe-se que os sistemas contendo os álcoois etanol e isopropanol são os que apresentam menores eficiência (abaixo de 20%), justificado pela alta

polaridade, enquanto o sistema com o 1-butanol apresentou uma maior eficiência (no máximo 40%) devido apresentar maior apolaridade que os demais álcoois e, assim, solubilizar maior quantidade do reboco olefínico.

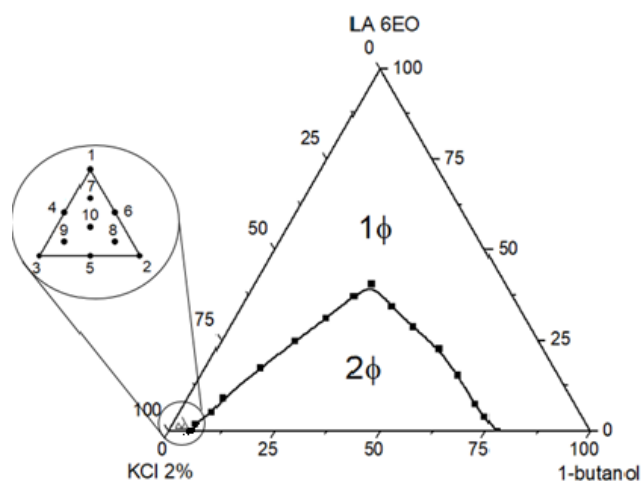
O sistema com LA 6EO atingiu 80% de eficiência na remoção do reboco, indicando que o tensoativo interage favoravelmente com o reboco olefínico. Esse resultado indica que a ação superficial da molécula de tensoativo sobre o reboco é bem mais favorável que o processo de solubilização através do uso dos álcoois (anfissolventes).

Como nenhum resultado obtido apresentou eficiência de 100 % de remoção de reboco, constatou-se que as soluções contendo matéria ativa separadamente não são eficazes para a limpeza total do poço, o que sugere a mistura entre elas.

5.1.2. OBTENÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASE

Para se obter as formulações que contém tensoativo, álcool e salmoura, foi utilizado diagrama de fases. A Figura 12 apresenta o diagrama ternário obtido pela mistura do LA 6EO, 1-butanol e KCl 2%. Os álcoois etanol e isopropanol são totalmente solúveis na presença do tensoativo e salmoura e, por isso, toda região interna do diagrama é monofásica.

Figura 12 - Diagrama ternário de sistemas compostos (LA 6EO), 1-butanol e salmoura de KCl 2%. A ampliação mostra a rede de Scheffé determinada para os estudos de planejamento experimental.



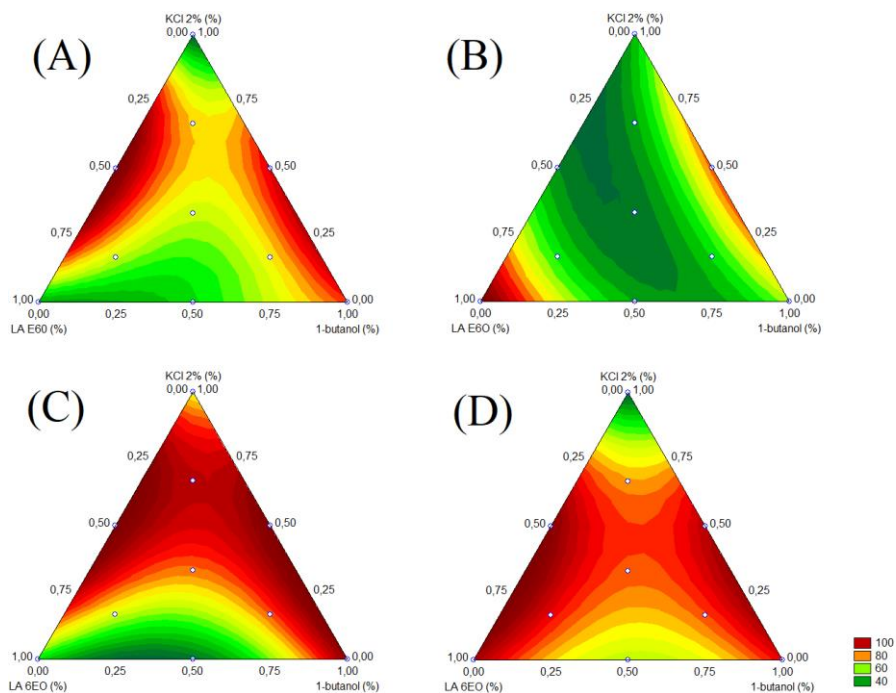
1 Φ = Região monofásica; 2 Φ = região bifásica. Fonte: AUTOR (2023).

A região bifásica no interior do diagrama se deve a baixa solubilidade do butanol em meio aquoso, e a quantidade do tensoativo nessa região não é o suficiente para formar micelas e tornar o sistema monofásico.

5.1.3. PLANEJAMENTO REDE DE MISTURA DE SCHEFFÉ

Após a construção do diagrama ternário, escolheu-se a região rica em fase aquosa para obter as diferentes formulações e avaliar os seus potenciais na remoção do reboco. As Figuras 13[(A), (B)], [(C), (D)], mostram as superfícies de isorespostas com a influência de cada constituinte nas temperaturas de 30, 40, 50 e 65 °C. Os gráficos de Pareto para esse sistema estão mostrados nas figuras I.1 do apêndice I.

Figura 13. Gráfico de superfícies de isoresposta dentro do domínio de rede de Scheffé para o sistema SMA contendo 1-butanol tendo como resposta a eficiência de remoção do reboco (ER) nas temperaturas de (A) 30° C, (C) 40° C, (E) 50° C e (G) 65° C.



Fonte: AUTOR (2023).

As Figuras 13 (A), (B), (C) e (D) mostram os diagramas de isorespostas encontrados a partir da rede de Scheffé para os SMA contendo butanol [SMA(B)] nas temperaturas de 30, 40, 50 e 65 °C, respectivamente. É possível verificar nos diagramas nas temperaturas de 30 e

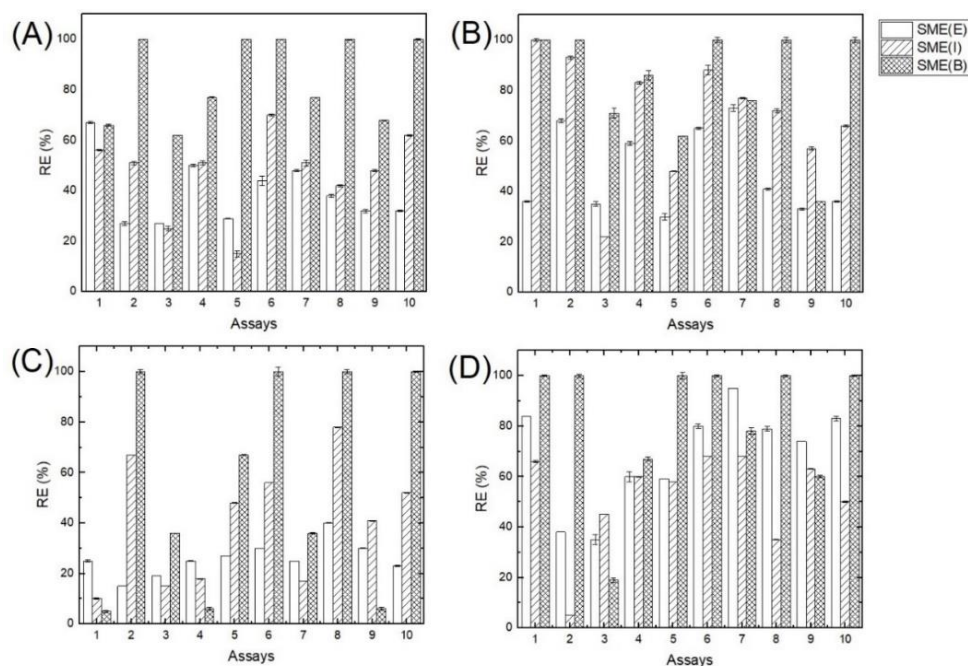
40 °C Figuras 16 (A) e 16 (B), respectivamente, que as maiores eficiências de remoção podem ser encontradas em regiões não necessariamente em proporções máximas, pois abaixo de 50% de butanol e tensoativo é possível obter 100% de remoção. Já na temperatura de 50 °C, Figura 16 (C), o diagrama de isorresposta mostra que o butanol assume a função de limpeza predominante. Esse comportamento mostra-se de acordo com o fenômeno de insolubilidade dos surfactantes a 50° C, o que faz com que o papel principal da remoção ocorra pela presença do 1-butanol. Por fim, o diagrama de isorresposta à 65 °C, Figura 16 (D), mostra que formulações nas regiões de maiores proporções de LA E6O e 1-butanol mostram-se eficazes para a remoção do reboco. É importante destacar que o SMA(B), quando submetido a temperaturas acima do ponto de turbidez, ocorre uma solubilização do tensoativo em butanol que aumenta a apolaridade da solução, garantindo, assim, uma eficiente remoção do reboco. Consultar a Tabela III, 5 do apêndice III para os tempos de remoção.

Os sistemas SMA(I) e SMA(E) não serão discutidos, pois não apresentaram pontos ótimos na rampa de temperatura estudada (Consultar III. 6 e III. 7 do apêndice III). As figuras de isorrespostas e gráficos de Pareto para esses dois sistemas podem ser consultados nas Figuras I.2 e I.3 do apêndice I.

5.1.4. TESTES DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO

A Figura 14 mostra os resultados dos 10 experimentos escolhidos para as soluções micelares alcólicas com etanol [SMA(E)], isopropanol [SMA(I)] e 1-butanol [SMA(B)], nas temperaturas de 30, 40, 50 e 65 °C.

Figura 14 - Eficiência de remoção de reboco dos 10 ensaios da rede de Scheffé utilizando soluções micelares contendo etanol, isopropanol e 1-butanol [SMA(E), SMA(I) e SMA(B), respectivamente, para as temperaturas de (A) 30 °C, (B) 40 °C, (C) 50 °C e (D) 65 °C.



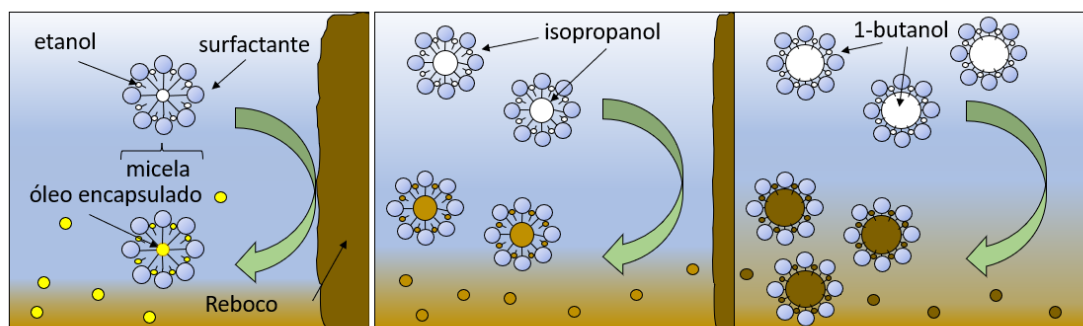
Fonte: AUTOR (2023).

É possível perceber que, os álcoois exercem influências distintas no processo de remoção do reboco. As formulações com etanol e isopropanol apresentaram baixa eficiência de remoção, enquanto aquelas com a presença do 1-butanol em percentuais mais elevados na formulação conseguiram remover totalmente o reboco. O fato do etanol e isopropanol terem propriedades mais polares faz com que as suas formulações apresentem pouca semelhança química com o reboco base óleo, o que justifica a baixa eficiência como colchão lavador, mesmo admitindo que estas moléculas sejam solubilizadas em solventes apolares. Por outro lado, o 1-butanol tem alta solubilidade em meio apolar e baixa em meio polar (9g/100 mL), o que torna a formulação com características mais compatíveis com o reboco, fazendo com que o colchão lavador apresente alta eficiência de remoção, dependendo da composição da formulação.

Os álcoois podem estar solubilizados tanto na fase contínua quanto no núcleo micelar. O etanol e o isopropanol, devido à maior natureza polar, ficam solubilizados em maior quantidade na solução de cloreto de potássio, enquanto o 1-butanol, por possuir uma natureza mais apolar, tem sua maior quantidade encapsulada pelas micelas. A presença do 1-butanol

permite um ganho de apolaridade na formulação, agindo sinergicamente e auxiliando na ação do surfactante, principalmente na formação de aglomerados micelares que encapsulam os componentes do reboco. Este sistema tem o poder de remover o reboco e armazenar as suas frações apolares dentro da micela e as frações polares na fase contínua, como já mostrado em estudo anterior do nosso grupo de pesquisa (ARAÚJO *et al.*, 2021). A Figura 15 ilustra esquematicamente o processo de remoção do reboco para os três tipos de sistemas estudados.

Figura 15 - Esquema de remoção do reboco para os SMA contendo os três tipos de álcoois estudados (etanol, isopropanol e 1-butanol).

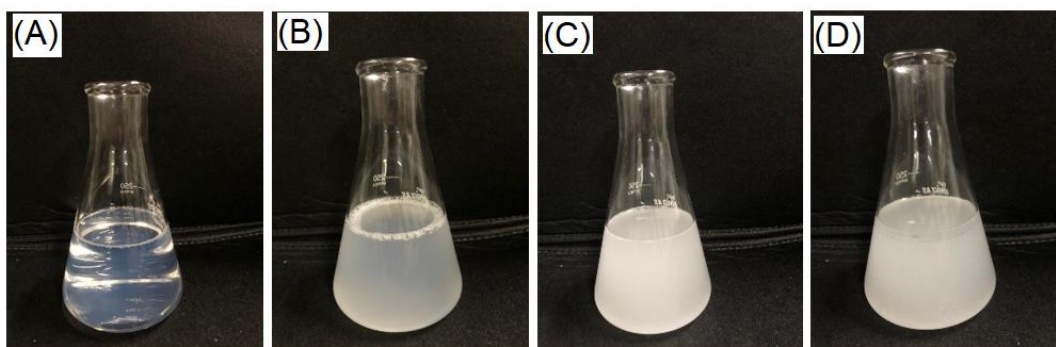


Fonte: AUTOR (2023).

5.1.5. MEDIÇÕES DE PONTO DE TURBIDEZ

Os pontos de turbidez foram avaliados apenas em função das soluções que proporcionaram total remoção do reboco, ou seja, apenas na presença do 1-butanol. Ao avaliar os resultados para os ensaios desses sistemas, percebeu-se que o aumento da temperatura causou alteração físico-química nas formulações, migrando de sistema monofásico transparente para sistema turvo ao atingir aproximadamente a faixa de 38-40 °C, como pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 - Aspecto visual das formulações micelares nas temperaturas de (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 65 °C.



Fonte: AUTOR (2023).

Quando um surfactante não iônico é aquecido, a instabilidade observada nas micelas é promovida pela desidratação de grupos hidrofílicos proporcionando reduzida solubilidade em água, o que define a transição de ponto de turbidez (ALKBAS, 2010).

O colchão lavador a 30°C, temperatura inferior ao ponto de turbidez, quem efetivamente age retirando o reboco é o tensoativo por ação interfacial. Após o ponto de turbidez, o surfactante se solubiliza no álcool e passam a aumentar a apolaridade da solução. O colchão lavador é polarizado por ser constituído de 96 % de água, e ele passa a ter gotículas dispersa de surfactante solubilizado no álcool aumentando a apolaridade da solução e com a agitação e aquecimento conseguem retirar o reboco por ação de solubilidade. Para os sistemas contendo 1-butanol, a eficiência de remoção aumentou com o incremento da temperatura. A elevação de 40° C para 50° C o sistema passa por uma transição apresentando um aspecto turvo devido a insolubilidade do tensoativo, no entanto, o butanol começa a diluir o surfactante e não apontou uma diminuição da eficiência de remoção. Ao elevar a temperatura de 50°C para 65°C, o colchão ainda é eficiente na remoção do reboco. Esse fenômeno também se deve ao fato do tensoativo estar completamente diluído no butanol em aglomerados maiores (gotas) que através dos efeitos da própria temperatura e da agitação a 300 rpm contribui para o aumento da energia cinética das moléculas da solução, aumentam as frequências de colisões do surfactante diluído em butanol, removendo o reboco. Esses fenômenos estão apresentados pelo planejamento experimental no subitem 5.1.3.

Todos esses fenômenos relacionados ao aumento da temperatura: aumento da energia cinética das moléculas do sistema, aumento da apolaridade da solução com butanol, diluição do tensoativo pelo álcool, além da agitação do sistema a 300rpm, atuaram sinergicamente para

que o sistema, que foi desestabilizado pela temperatura, interagisse positivamente para a remoção do reboco formado pelo fluido olefínico.

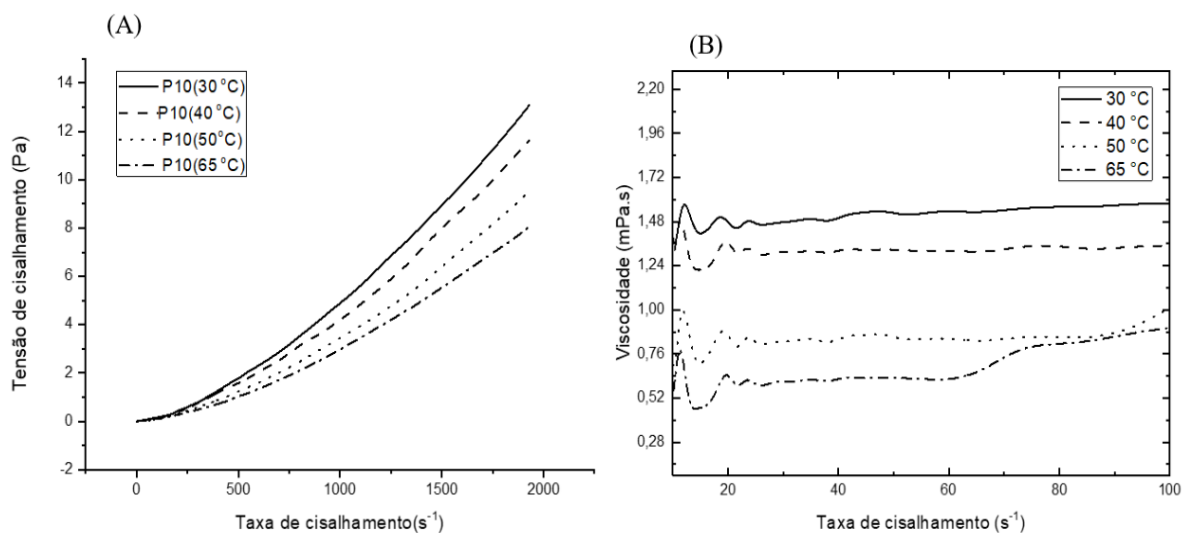
5.1.6. ESTUDO DA FORMULAÇÃO ÓTIMA PARA REMOÇÃO DO REBOCO OLEFÍNICO

Dentre as formulações que tiveram remoção total contendo 1-butanol (2, 6, 8 e 10), fora escolhida como formulação ótima a de número 10, por ter apresentado menor quantidade de matéria ativa (surfactante + álcool). A formulação 2 não foi escolhida porque, apesar de ter também rendimento máximo de remoção de reboco em todas as temperaturas, a proporção maior do álcool poderá aumentar custos no tratamento de resíduos gerados. Assim, optou-se por uma formulação que tivesse um teor menor de butanol em sua formulação (1,99 %).

5.1.7. ESTUDO REOLÓGICO

As Figuras 17a e 17b mostram a tensão de cisalhamento e viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a formulação SMA(B)10, respectivamente.

Figura 17. (a) Tensão de cisalhamento e (b) viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a formulação SMA(B)10.



Fonte: AUTOR, 2023.

É possível constatar que o fluido apresentou comportamento newtoniano, tendo em vista que a viscosidade mantém-se constante com o aumento da taxa de cisalhamento, condição essa fundamental para que a formulação possa ser utilizada como colchão lavador porque não haverá variação da viscosidade nas temperaturas estudadas (CURBELO *et al.*, 2018; NETO *et al.*, 2020). Nota-se ainda uma diminuição significativa da viscosidade do fluido com o aumento da temperatura, o que mostra que mesmo com a formação de surfactantes insolúveis a 50 °C, o fluido não sofre alterações bruscas em seu aspecto. Assim, a formulação pode ser bombeada sem alterações físicas significativas de sua natureza fluida.

5.1.8 VARIAÇÃO DA FASE AQUOSA

A Tabela 6 mostra as eficiências de remoção do reboco pela formulação de número 10 contendo 1-butanol [SMA(B)10] variando a natureza da fase aquosa para água de torneira de baixa salinidade (ADT).

Tabela 8. Percentual de remoção do reboco de fluido olefínico para o SMA(B)10 em solução de KCl (2% m/v) e água de torneira (água doce).

T (°C)	Fase aquosa da formulação SMA(B)10			
	Solução KCl 2 %		Água de torneira (ADT)	
	ER (%)	TTRR (min)	ER (%)	TTRR (min)
30	100±0.00	7.14±0.20	90±0.83	10.00±0.00
40	100±0.00	6.92±0.58	100±0.56	7.80±0.18
50	100±0.00	4.63±0.17	81±0.34	10.00±0.00
65	100±0.00	3.88±0.40	89±0.87	10.00±0.00

ER: Eficiência de remoção (%); TTRR: Tempo total ou máximo para a remoção do reboco (min).

Fonte: AUTOR (2023).

É possível observar que a formulação só obteve eficiência total de remoção do reboco em todas as temperaturas quando a fase aquosa foi a solução KCl 2%. Esses resultados validam a importância da salinidade na fase aquosa, de modo que os íons presentes possam entrar em contato direto com a parte polar do reboco, removendo-a da superfície, como também mostram ser necessário que o íon presente esteja em quantidade livre suficiente de modo a gerar um potencial iônico mínimo para a remoção total do reboco. Em sua

formulação, o fluido de perfuração possui quantidades de sais em saturação e o colchão possui uma concentração de apenas 2 %. Assim espera-se que o sal flua do meio mais concentrado para o menos concentrado. Esse comportamento era o esperado pelos conceitos da físico-química, abordado pela definição de potencial químico, no qual está baseado na migração de um componente solúvel de uma solução mais concentrada para uma menos concentrada (CASTELAN, 1986). Com a migração de íons que podem ser solvatados pela água presente em grande quantidade no colchão lavador, o reboco é desestabilizado, podendo ser mais facilmente removido pela presença do sal no fluido de limpeza. É importante notar que a salinidade é obrigatória (e não opcional) em função da necessidade de controlar a filtração de água livre e contato dessa água com a formação rochosa sensível (folhelhos e domos salinos).

5.1.9. TENSÃO SUPERFICIAL

A Tabela 9 mostra os resultados da tensão superficial para os pontos ótimos das formulações SMA(B), em solução de 2% (m/v) de KCl. Observa-se que na solução 2 os baixos valores da tensão devem-se a presença de uma maior quantidade do butanol em relação às demais. Nessa solução, a concentração do tensoativo é a menor de todas (1%), no entanto, sua ação é sinérgica com o butanol para a diminuição da tensão superficial. As soluções 6 e 10 possuem percentuais de tensoativo e álcool de 2,5 % e 2 %, respectivamente, resultando para as soluções valores próximos de tensões. A solução 8 possui uma composição de 3 % de butanol e 1,5 % de tensoativo e, semelhantemente à solução 2, uma maior quantidade do álcool que juntamente com a percentual do tensoativo (1,5 %) favorece a diminuição da tensão superficial. A diminuição da tensão nas temperaturas estudadas está de acordo com o que Daltin (2011) explica quanto ao fenômeno de diminuição das forças de interações intermoleculares dos sistemas estudados. É importante destacar que, nas temperaturas em torno de 50 °C os valores de tensão aumentam ao invés de continuar numa tendência decrescente. Esse fato pode ser explicado, devido ao fato do tensoativo ter passado do seu ponto de turbidez, em torno de 38 °C, e a agora passou a ser insolúvel no meio.

Tabela 9: Média de valores de tensão (dyne/cm) e temperatura (°C) para os sistemas coloidais estudados em solução de KCl 2 % (m/v).

Formulações							
2 (1 %T; 4 %But.)		6 (2,5 %T; 2,5 %But.)		8 (1,5 %T; 3 %But.)		10 (2 %T; 2% But.)	
T (°C)	Tensão	T (°C)	Tensão	T (°C)	Tensão	T (°C)	Tensão
30,75	28,68	30,60	32,17	30,70	30,94	30,99	32,80
42,26	27,81	40,06	32,83	40,02	30,35	40,80	33,87
51,10	28,55	51,00	35,40	51,15	31,59	50,92	37,70
65,00	28,10	65,55	32,00	65,29	28,78	65,90	31,81

Desvios padrão de $\pm 0,02$. Fonte: AUTOR (2023).

Observando os dados da Tabela 10, é possível perceber dois fenômenos envolvidos nos resultados de tensão para o sistema contendo butanol e salmoura KCl 2%: a diminuição da tensão superficial devido à presença das substâncias solúveis nessa solução, e o efeito da diminuição da tensão superficial devido à elevação da temperatura nos dois sistemas. Conforme descrito por Daltin 2011, o acréscimo de compostos solúveis como o álcool butanol diminui os valores de tensão superficial, pois as moléculas desse álcool tendem a se estabelecerem na superfície líquido-gás. O efeito da temperatura diminui a sua solubilidade proporcionando a sua migração para a interface líquido-gás e diminuindo, dessa forma, os valores da tensão superficial. Daltin (2011) discorre que soluções com eletrólitos tendem a aumentar os valores de tensão superficial, devido ao fato que os íons do KCl irão apresentar forças de atração com as moléculas da água ainda maiores que as forças dipolo-dipolo e como forças de atração são acrescentadas ao sistema através da solvatação dos íons pela água, a tensão superficial tende a crescer devido à concentração desse sal na solução aquosa (WEISSENBORN, 1998, IONESCU, 1981). O acréscimo do sal a água aumenta a tensão superficial da solução devido ao aumento das forças de interação íon dipolo causado pelo fenômeno de solvatação. Ao aumentar a temperatura desses sistemas ocorre diminuição dos valores da tensão devido ao aumento da energia cinética das moléculas solvatadas e da água livre, diminuindo suas forças intermoleculares, contribuindo, assim, para que os valores de tensão também diminuam.

Tabela 10: Média de valores de tensão (dyne/cm) e temperatura (°C) para o n-butanol e solução KCl 2 %.

Butanol		Solução KCl 2 %	
T (°C)	Tensão	T (°C)	Tensão
30,07	24,99	30,92	70,84
39,77	24,11	42,31	62,05
50,53	22,94	51,76	67,07
65,01	21,72	67,10	65,49

Desvios padrão de $\pm 0,17$. Fonte: AUTOR (2023).

A Tabela 11 mostra os dados de tensão superficial para os experimentos realizados variando a salinidade da fase aquosa do ponto ótimo SMA10(B), escolhido pela sua eficiência na remoção do reboco, e por ter na sua composição química menores quantidades de matéria ativa. Observa-se que, para os colchões lavadores com soluções salinas de KCl e NaCl a 2 % (m/v) os valores foram bem próximos, sendo um pouco maiores para a solução de KCl. Os estudos de Teixeira (1983) comprovaram que íons com cargas semelhantes são solvatados pelas mesmas quantidades de moléculas de água. A SMA(B)10 em água possui valores menores de tensão superficial devido ao fato que na sua composição há uma quantidade menor de sais que torna o fenômeno de elevação dos valores de tensão superficial pelos sais não muito significativo. A diminuição dos valores de tensão deve-se as quantidades de tensoativo e álcool, ambos a 2 % nessa solução.

Tabela 11: Média de valores de tensão (dyne/cm) e temperatura (°C) para o colchão lavador SMA10(B) em solução de KCl 2 % (m/v), NaCl 2 % (m/v) e água doce.

KCl		NaCl		H₂O	
T (°C)	Tensão	T (°C)	Tensão	T (°C)	Tensão
30,60	32,80	29,42	32,20	29,6	31,69
40,06	33,87	40,2	32,52	41,77	31,16
51,00	35,40	51,2	33,34	50,69	32,79
65,55	32,00	65,1	30,66	65,2	32,69

Desvios padrão de $\pm 0,015$. Fonte: AUTOR, 2023.

Os resultados da Tabela 12 mostram os valores de tensão em média na faixa de temperatura estudada de 30 °C a 65 °C para o n-butanol em solução de KCl 2 % (m/v), NaCl 2% (m/v) e água doce. Nota-se que, o n-butanol consegue diminuir os valores de tensão de 72

dyne/cm da salmoura dos dois sais utilizados para valores de 33 dyne/cm na temperatura mais elevada (65 °C) e da água da torneira para valores próximos a 36 dyne/cm, que refletem em baixos valores de tensões e, conseqüentemente, uma remoção eficiente do reboco oriundo do fluido de perfuração olefínico.

Tabela 12: Média de valores de tensão (dyne/cm) e temperatura (°C) para o n-butanol em solução de KCl 2 % (m/v), NaCl 2 % (m/v) e água doce.

KCl		NaCl		H₂O	
T (°C)	Tensão	T (°C)	Tensão	T (°C)	Tensão
30,10	37,89	30,3	36,60	30,1	38,45
40,55	37,46	39,5	35,77	40,7	38,99
50,64	36,58	51,5	34,86	51,1	38,03
65,40	32,73	65,0	33,03	65,7	36,12

Desvios padrão de $\pm 0,02$. Fonte: AUTOR (2023).

A Tabela 13 mostra uma avaliação dos resultados de tensão superficial da formulação de número 10 [SMA(B)10] e de uma solução de 1-butanol diluído na fase aquosa (KCl 2 %) na mesma composição presente na formulação (1.99 %).

Tabela 13. Média de valores de tensão superficial (σ) para a solução micelar alcoólica contendo butanol [SMA(B)10], tendo como fase aquosa: KCl 2 % (m/v) e de uma solução de 1-butanol diluído na fase aquosa (KCl 2 %) na mesma composição presente na formulação (1.99 %).

Formulação SMA(B)10		1-butanol (1.99 %) em solução de KCl	
		%	
T (°C)	σ (mN/m)	T (°C)	σ (mN/m)
30,60	32,17 ± 0,01	30,1	37,89 ± 0,01
40,06	32,83 ± 0,01	40,77	37,46 ± 0,01
50,10	35,40 ± 0,02	50,69	36,58 ± 0,01
65,15	32,00 ± 0,02	65,12	32,73 ± 0,02

Fonte: AUTOR (2023).

É possível observar que, a perda do poder do surfactante em diminuir a tensão superficial acima do ponto de turbidez é compensado pela presença do 1-butanol, uma vez que as tensões medidas se apresentam iguais as da solução de butanol em KCl 2%. Esses resultados de tensões do butanol em salmoura de KCl a 2% corroboram com os resultados obtidos na rede de Scheffé, que mostraram que em altas temperaturas o 1-butanol é o principal responsável pela limpeza. Nota-se, também, que mesmo após o ponto de turbidez, as tensões permanecem em valores próximos, sendo esse um fenômeno importante no processo de remoção.

O valor maior de tensão na temperatura de 50 °C (35, 40 ± 0,02) mostra que há uma quantidade menor de tensoativo disponível para agir na interface, o que reforça a explicação anterior do fenômeno de insolubilidade de parte do tensoativo no meio.

Nota-se também que todas as composições apresentaram valores de tensão superficial condizentes aos encontrados para soluções micelares estudadas na literatura e pelos próprios autores em trabalhos anteriores (SILVA *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2020; SIDDIG *et al.*, 2020; NETO *et al.*, 2020).

5.1.10. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A Tabela 14 mostra os resultados de condutividade elétrica da formulação de número 10 contendo 1-butanol [SMA(B)10] e variando a natureza da fase aquosa (solução de KCl 2 % e água de torneira de baixa salinidade – ADT).

Tabela 14. Condutividade elétrica (mS) do n-butanol e SMA(B)10 em solução de KCl (2% m/v) e água de torneira (ADT).

T (°C)	Fase aquosa da formulação SMA(B)10	
	Solução KCl 2%	ADT
30	22222 ± 0.01	209 ± 0.01
40	21276 ± 0.01	229 ± 0.00
50	21276 ± 0.02	224 ± 0.00
65	18567 ± 0.01	248 ± 0.01

Fonte: AUTOR (2023).

A solução de KCl 2 % e a ADT apresentaram condutividade elétrica que está entre 22222 μ S e 18567 μ S e 209 μ S a 248 μ S, respectivamente. É possível observar que a SMA(B)10 contendo solução de KCl 2% como fase aquosa foi a que apresentou maior potencial iônico, enquanto a SMA(B)10 contendo ADT apresentou os menores valores, o que mostra que a presença de um potencial iônico alto é essencial para a interação e, conseqüente, remoção do reboco, uma vez que os íons K^+ livres irão interagir mais fortemente com a parte polar do fluido olefínico.

5.1.11. ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE

O colchão lavador por ser constituído majoritariamente de água (96% de água) irá recuperar molhabilidade da rocha à água, enquanto que suas micelas diretas irão encapsular a parte oleosa do reboco, removendo-o. Determinou-se o ângulo de contato entre as pastilhas de calcário não tratada e com o ponto SMA(B)10 como fluido de limpeza, solução butanol e KCl 2%, e butanol puro, seguido de posterior gotejamento de água, para observar se ocorre se a rocha manteve sua molhabilidade original, ou seja, molhável a água, fator importante para a limpeza dos poços e posterior cimentação. Os resultados estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 15: Ângulo de contato da gota de água na superfície da pastilha de calcário após o tratamento com butanol e solução de KCl 2 %, colchão lavador e com butanol.

Pontos	t= 1 s	t= 12 s	t= 22 s	t= 32 s	t= 42 s
Butanol e KCl	$\Theta= 74,8^\circ$	$\Theta= 61,9^\circ$	$\Theta= 49,9^\circ$	$\Theta= 33,3^\circ$	$\Theta= 0$
2	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$
6	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$
8	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$
10	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$
Butanol	$\Theta= 33,8^\circ$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$	$\Theta= 0$

Fonte: AUTOR (2023).

Observa-se que, para o sistema butanol/KCl, a gota foi totalmente absorvida pela pastilha no tempo de 42 segundos; a pastilha tratada com butanol apresentou um ângulo de contato de 33,8 em 1 segundos e os pontos ótimos estudados 2, 6, 8 e 10 apresentaram ângulos de contato igual a zero, indicando que as pastilhas tratadas se voltaram a ser imediatamente molháveis a água após serem gotejadas.

A Figura 18 (a) mostra o ângulo de contato formado pela gota de água na pastilha sem tratamento, a Figura 18 (b) mostra a pastilha contaminada com fluido de perfuração, enquanto a Figura 18 (c) mostra o ângulo de contato na superfície da rocha que foi tratada com SMA(B)10 imediatamente após o gotejamento. As figuras que contemplam os estudos de molhabilidade com os outros sistemas da Tabela 15 estão mostradas Figuras II.1 a II.5 do apêndice II.

Figura 18 - Ângulo de contato para (a) pastilha de carbonato sem nenhuma contaminação ou tratamento, (b) pastilha contaminada com fluido de perfuração e (c) pastilha contaminada com fluido e tratada com a formulação SMA(B)10.



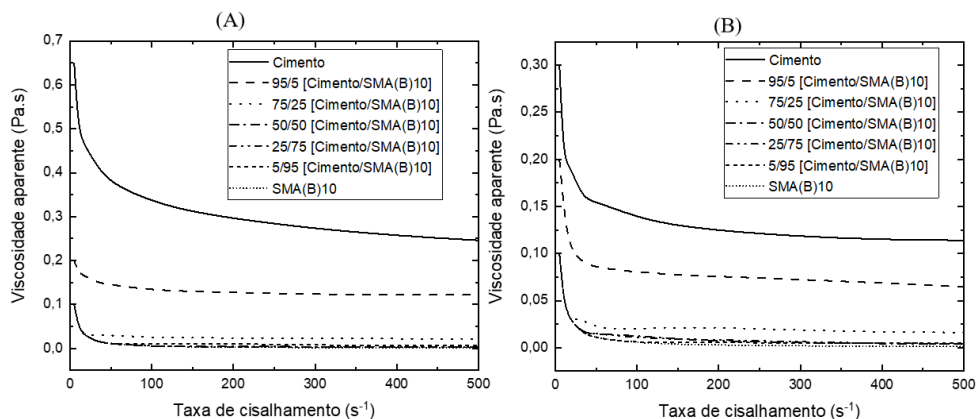
Fonte: AUTOR (2023).

Os resultados mostram que a formulação foi capaz de recuperar totalmente a molhabilidade do meio, após a remoção do reboco, deixando a rocha ainda molhável à água, resultado indispensável para o contato efetivo do cimento com as paredes do poço. Esse comportamento era esperado uma vez que o surfactante LA 6EO apresenta elevada capacidade de adsorção no meio, conforme averiguado pelos autores em outros estudos (ARAÚJO *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2020), sendo, assim, eficaz na manutenção da molhabilidade da rocha. Além disso, o teor de sal presente na salmoura não prejudicou a formação do filme superficial. Os autores também verificaram em estudo anterior (SILVA *et al.*, 2020), que esse fenômeno ocorre com maior intensidade para formulações contendo surfactantes de elevadas ligações de etoxilação, o que não corresponde ao caso do LA 6EO. Os experimentos de molhabilidade para a SMA(B)10 foram feitos na faixa de temperatura considerada (30 a 65 °C) e os resultados mostraram valores do ângulo de contato igual a zero em $t = 1$ s, o que comprovou que a solução mantém a molhabilidade da rocha carbonática em todas as temperaturas estudadas.

5.1.12. COMPATIBILIDADE CIMENTO/SMA

As Figuras 19 (a) e (b) mostram a viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento para as misturas de cimento e a formulação SMA(B)10 nas temperaturas de 30°C (temperatura ambiente) e 50°C, respectivamente. A temperatura de 50°C fora escolhida porque esta corresponde a temperatura média dos poços terrestres.

Figura 19 - Curva de viscosidade aparente dos testes entre a pasta de cimento e a formulação SMA(B)10 (fluido de limpeza) em (a) 30 °C e (b) 50 °C.



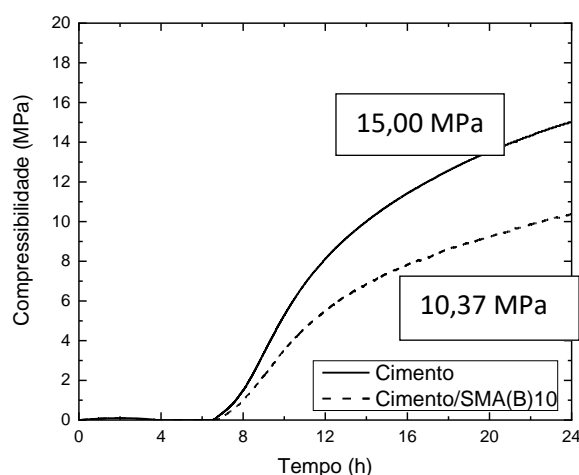
Fonte: AUTOR (2023).

É possível observar que a curva do cimento puro apresenta os maiores valores de viscosidade, enquanto a SMA(B)10 pura apresenta os menores valores. Para as misturas testadas os valores de viscosidades encontram-se entre os valores da pasta de cimento pura e do colchão lavador SMA(B)10, sendo o mesmo comportamento encontrado pelos autores em outros estudos e por outros autores na literatura (CURBELO *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2020; NETO *et al.*, 2020). A mistura mostrou-se compatível, pois não houve a separação em duas fases e não floculou. Assim, a cimentação pode ser efetivada em superfícies molhadas pela formulação proposta.

5.1.13. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico utilizado em grande escala como ingrediente básico na produção do concreto ou argamassa. Ele é constituído principalmente de material calcário, como rocha calcária ou gesso, e alumina e sílica, encontrados como argilas ou xisto. O endurecimento da pasta é caracterizado inicialmente pela hidratação dos aluminatos, e a evolução da resistência (endurecimento) é realizada pelos silicatos. Os produtos de hidratação do cimento são pouco solúveis na água (RIGO, 1998 - METHA e MONTEIRO, 1994 – NEVILLE, 1997). A Figura 20 mostra as forças compressivas da pasta de cimento pura e contaminada pela formulação SMA(B)10.

Figura 20 - Curvas de resistência à compressão do cimento curado puro e contaminado pela formulação SMA(B)10.

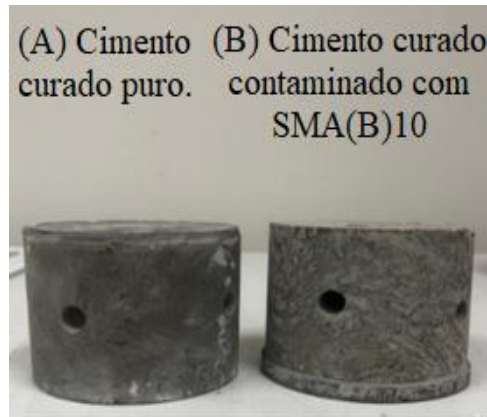


Fonte: AUTOR (2023).

Ao analisar os resultados, verifica-se um bom desempenho do cimento curado que foi contaminado pelo colchão lavador, garantindo compatibilidade e desempenho do cimento no poço. Nota-se também que a resistência à compressão do cimento curado que fora contaminado com SMA(B)10 (10,37 MPa) foi reduzida em relação a pasta de cimento pura (15,00 MPa), mas estando com um valor dentro do aceitável, uma vez que é superior a 10,3 MPa (1500 psi), valor mínimo de resistência para cimento estabelecido pela indústria de petróleo. A redução da resistência à compressão pode ser explicada pela diminuição da massa de cimento e adição de 10 % da SMA(B)10 ao volume de cimento hidratado 90% do teste (225 ml). A solução contaminante possui em sua constituição 96% de água e que representa uma massa de 24 gramas de água adicionadas em relação ao cimento hidratado puro e que influencia nos valores de resistência, pois essa massa de água em excesso pode migrar para os poros do cimento, que a seguir são evaporadas diminuindo, dessa forma, a resistência mecânica. A molaridade do KCl (0,27 M) contido na solução de SMA(B)10 também exerce influência nos valores de resistência à compressão. Souza e Borges (2011) estudaram a influência dos sais NaCl e KCl nas propriedades plásticas e no comportamento mecânico de pastas para cimentação de poços de petróleo e concluíram que, para o NaCl, a pasta contendo 17,5 % desse sal apresentou queda de 33,2 % em relação à pasta de referência. A menor queda fora obtida para a pasta com 5% de NaCl (16,3 % em relação à pasta de referência). Enquanto para o KCl a pasta contendo 5% de KCl apresentou aumento de 0,08% em relação a pasta de referência; a pasta contendo 2,5% de KCl apresentou queda de 13,65% em relação a pasta de referência. A redução da resistência à compressão da pasta contaminada pode estar influenciada tanto pelo aumento da quantidade de água em relação a pasta pura, como pela presença do sal inorgânico. A retirada de massa cimentícia também é um fator importante a se considerar, quanto à redução da resistência a compressão.

As condições de cura durante a resistência à compressão foram 234 °F (385,37 K) e 3000 psi (20,68 MPa) por 24 h. Não houve formação de microcavidades após o tempo de cura. As Figuras 21(a) e 21(b) apresentam a morfologia do cimento curado pura e contaminado com colchão lavador SMA(B)10 após 24 h de cura.

Figura 21 - Morfologias: (A) cimento curado puro; (B) cimento curado contaminado com colchão lavador SMA(B)10.



Fonte: AUTOR (2023).

5.1.14. DIFRATOMETRIA DE RAIOS- X

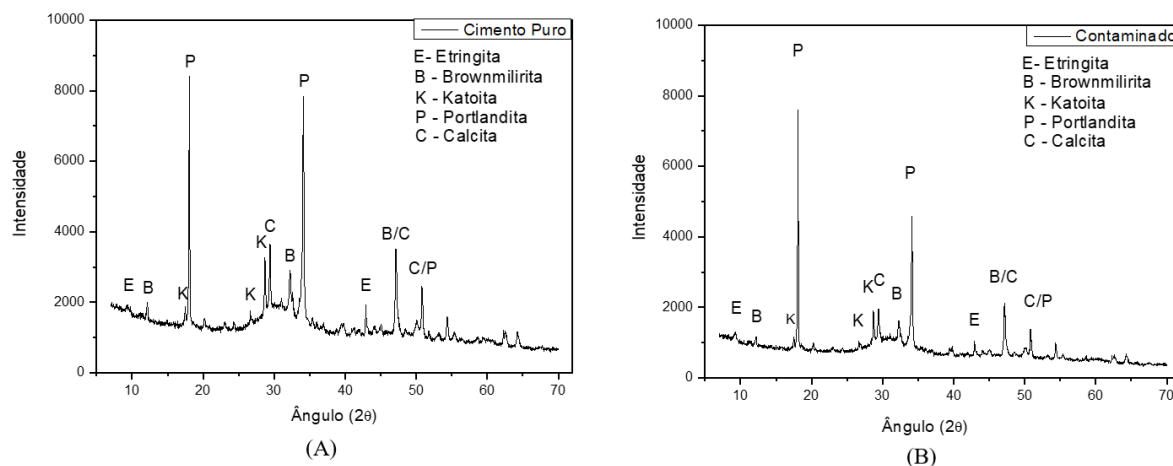
A mineralogia do clínquer Portland é muito complexa, apesar de ser formada basicamente por quatro fases que são: C_3S alita, C_2S belita, C_3A celita e C_4AF brownmillerita (BARBOSA & PORTELA, 2019). Os principais constituintes do cimento Portland (material não hidratado) são:

- a) os silicatos de cálcio: $-C_3S$ (alita -silicato tricálcico $3CaO - SiO_2$) $-C_2S$ (belita - silicato dicálcico $2CaO - SiO_2$),
- b) os aluminatos de cálcio: $-C_3A$ (aluminato tricálcico $3CaO - Al_2O_3$) $-C_4AF$ (ferroaluminato de cálcio $4CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$).
- c) a gipsita que é adicionada para evitar a pega instantânea ocasionada pela grande reatividade do C_3A . (RIGO, 1998).

Quando o clínquer entra em contato com a água uma série de reações químicas ocorrem resultando em muitas fases hidratadas. Os principais produtos da hidratação do cimento Portland são: silicato de cálcio hidratado (tobermorita: C-S-H), hidróxido de cálcio (portlandita: $Ca(OH)_2$) e sulfoaluminatos de cálcio hidratados (Etringita) em que cada um destes produtos surgem em velocidades diferentes. Isso confere à pasta de cimento Portland propriedades importantes, como enrijecimento e endurecimento, o que aumenta a resistência (COUTINHO, 1973).

As Figuras 22 (A) e (B) mostram os difratogramas das amostras: pasta de cimento hidratada (a) e pasta de cimento contaminada com SMA(B)10 (b).

Figura 22 - (A) difratograma para o cimento curado puro hidratado e (B) para o cimento curado hidratado econtaminado com colchão lavador SMA10.



Fonte: AUTOR (2023).

Os produtos de cimento Portland hidratados formam-se a partir do contato inicial do cimento com a água e continuam a se formar. As fases do cimento Portland têm sido estudadas por diversos pesquisadores (TAYLOR, 1990; RICHARDSON, 2008; MEHTA e MONTEIRO, 2013). Eles identificaram muitos produtos hidratados usando difração de raios-X.

Nobre e Quarcione (2022), utilizando as técnicas de raio-X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^{29}Si no estado sólido (RMN), para a análise de uma amostra de cimento Portland comercial, verificaram que as pastas hidratadas desse cimento possuem 39,5% de fases cristalinas e 60,5% de fases amorfas referentes ao gel de silicato de cálciohidratado (C-S-H), que é produto principal da hidratação do cimento Portland. Dos 39,5% referentes as fases cristalinas, 15,0% de portlandita, 5,8% tobermorita, 3,5% monocarboaluminato e 3,4 % de etringita (SANTOS NOBRE *et al.*, 2022).

As fases cristalinas identificadas nos cimentos hidratados e contaminados com o colchão lavador SMA(B)10 foram as fases mineralógicas da etringita (E- $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{OH}_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), brawnmilirita (B- $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,1}\text{Fe}^{2+}_{0,9}\text{O}_5$), katoita (K- $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{x}(\text{OH})_{4\text{x}}$), portilandita (P- $\text{Ca}(\text{OH})_2$) e calcita (C- CaCO_3). Os difratogramas apresentam picos relacionados às fases comuns ao cimento Portland, no qual apenas o componente portlandita

encontra-se em maiores quantidades nas amostras de cimento analisadas (COSTA *et al.*, 2017). A portlandita é resultado da hidratação do silicato tricálcico (halita) responsável pela resistência inicial da pasta de cimento. O endurecimento, à temperatura ambiente da pasta é causado devido à formação dos silicatos de cálcio hidratado. O cimento puro hidratado, representado pelo difratograma da Figura 22 (a), apresentou maiores quantidades da portlandita em relação as outras fases cristalinas. No difratograma da Figura 22 (b), mistura da pasta com 25 % de SMA(B)10, foram encontrados os mesmos picos relacionados às fases cristalinas encontradas no cimento puro hidratado da Figura 22 (a).

Observou-se que, a mistura SMA(B)10/pasta de cimento Portland provocou na matriz cimentícia uma diminuição das propriedades mecânicas, pois as fases do cimento puro e contaminado com colchão apresentam uma leve diminuição nas intensidades dos picos da portlandita como evidenciados nos difratograma citados, redução que foi provocada pela relação água/cimento.

CAPÍTULO 6
RESULTADOS E DISCUSSÃO II

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO II

6.1. Estudo dos sistema formulados com misturas de surfactantes

6.1.1. AVALIAÇÃO INDIVIDUAL DO EFEITO DA MATÉRIA ATIVA NA REMOÇÃO DO REBOCO

A Tabela 16 apresenta a eficiência de remoção do reboco para as soluções dos surfactantes Alkonat L50, Alkonat L60 e Alkonat L70, em solução salina de KCl a 2 % m/v, nas temperaturas de 30, 40, 50 e 65 °C.

Tabela 16: Eficiências de remoção do reboco (ER) de fluido olefínico a partir da avaliação individual de cada tensoativo em solução de KCl 2 %.

Aditivo 10 % (m/v)	Concentração do aditivo em solução de KCl 2 %	Eficiência de remoção do reboco (ER %)			
		30 °C	40 °C	50 °C	65 °C
Alkonat L50		100 ± 0,00	100 ± 0,00	100 ± 0,00	92 ± 0,01
Alkonat L60		86 ± 0,02	100 ± 0,00	100 ± 0,00	100 ± 0,00
Alkonat L70		90 ± 0,00	100 ± 0,00	100 ± 0,00	100 ± 0,00

Fonte: AUTOR (2023).

A eficiência de remoção do reboco a partir dos constituintes individuais foi estudada. Verificou-se que os surfactantes individualmente foram efetivos na remoção utilizando concentrações a 10% (m/v), como mostrado na Tabela 16, o que torna o produto de custo mais elevado nas operações em campo. Um menor custo de operações na remoção de reboco pode ser alcançado utilizando misturas de tensoativos com diferentes valores de HBL.

6.1.2. DESIGN EXPERIMENTAL

A Tabela 15 apresenta as condições e resultados experimentais de remoção do reboco para as misturas dos surfactantes LA E50, LA E60 e LA E70, solubilizados em solução salina de KCl à 2 % m/v, nas temperaturas de 30, 47,5 e 65 °C. O tempo de estudo de remoção do reboco foi de no máximo dez minutos, como sugerido no padrão desse tipo de experimento.

Tabela 17: Eficiência de remoção das misturas de tensoativos utilizando solução de KCl a 2 % como fase aquosa segundo planejamento experimental fatorial 2^k.

Ensaio	LA 5EO (%)	LA 6EO (%)	LA 7EO (%)	T (°C)	ER (%)	t (min)
1	1	1	1	30	58	10:00
2	4	1	1	30	97	10:00
3	1	4	1	30	89	10:00
4	4	4	1	30	100	03:42
5	1	1	4	30	91	10:00
6	4	1	4	30	100	05:40
7	1	4	4	30	100	06:05
8	4	4	4	30	100	02:50
9	1	1	1	65	97	10:00
10	4	1	1	65	57	10:00
11	1	4	1	65	48	10:00
12	4	4	1	65	100	10:00
13	1	1	4	65	91	10:00
14	4	1	4	65	100	08:05
15	1	4	4	65	100	08:55
16	4	4	4	65	100	06:31
17	2,5	2,5	2,5	47,5	98,5	10:00
18	2,5	2,5	2,5	47,5	98,2	10:00
19	2,5	2,5	2,5	47,5	98,7	10:00

Fonte: AUTOR (2023).

É possível observar que o aumento da temperatura contribui com o aumento do ER quando os tensoativos estão em seus valores mínimos de teor mássico, indo de 58 % para 97% de remoção de reboco. Porém, à medida que se aumenta a quantidade LA 5EO e LA 6EO na formulação, os valores de ER começam a cair com o aumento da temperatura. Isso acontece por esses dois tensoativos serem mais sensíveis ao aumento de temperatura, uma vez que possuem uma característica predominantemente mais apolar e com isso, o ponto de turbidez deles é alcançado mais rapidamente. Como existe uma quantidade maior desses tensoativos no meio, haverá conseqüentemente uma maior quantidade de tensoativo insolúvel sobrenadando

no meio e dificultando o contato efetivo entre o fluido de limpeza e o reboco, além da perda de quantidade de micelas anteriormente presentes na formulação a temperatura ambiente. Todos esses fatores contribuem assim para dificultar o uso dessas formulações em temperaturas mais altas, podendo alcançar valores de ER até mesmo abaixo de 50% de remoção de reboco (Ensaio 11).

Por outro lado, o LA 7EO não apresentou problemas operacionais com o aumento da temperatura quando estava em seu teor máximo definido pelo planejamento. Não houve, por exemplo, mudança de valor de ER entre os ensaios 5 a 8 e 13 a 16, onde todos possuem quantidade máxima de LA 7EO (4 %). Isso mostra que, além desse tensoativo não ter tido o ponto de turbidez afetado por esse range de temperatura, provavelmente sua alta quantidade também auxiliou na solubilização dos surfactantes LA 5EO e LA 6EO de modo que a ausência deles como moléculas insolúveis permitiu que tais formulações agissem livremente sobre o reboco. Porém, é importante destacar que LA 7EO sozinho, mesmo em sua capacidade máxima, não é capaz de remover todo o reboco presente na parede do bécker, uma vez que os ensaios 5 e 13 mostram que foram alcançados ER = 91 % mesmo a 4 % de LA 7EO e com o auxílio das quantidades mínimas dos demais surfactantes. Assim, mesmo que o LA 7EO tenha se apresentado como a molécula de principal papel na estabilização da formulação com a variação da temperatura, a presença dos demais tensoativos em teores maiores que o mínimo é indispensável para que uma limpeza efetiva aconteça no tempo determinado.

Esses resultados experimentais foram modelados por regressão linear, obtendo-se um modelo polinomial de primeira ordem (intervalo de confiança de 95 %). Os principais efeitos e interações estimados (até 3 vias) são mostrados em **negrito** na Tabela 18.

Tabela 18: Efeito e interações estimados.

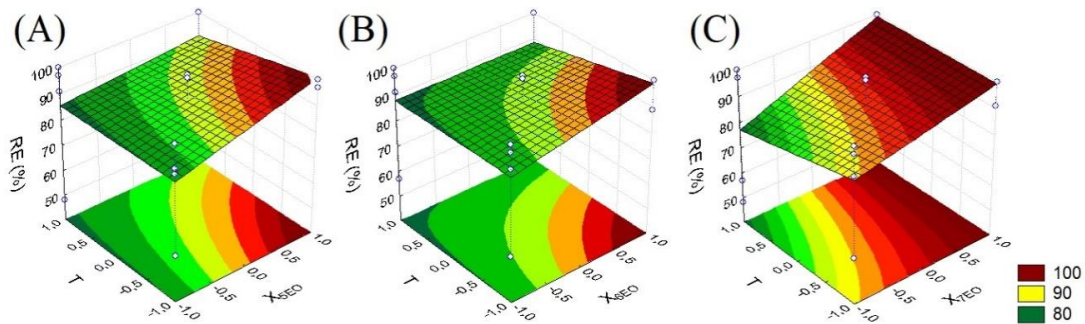
Parâmetros	Efeitos	Coefficientes	p-valores	R²
Interações significativas	90,7684	90,76842	0,000003	0,83
X _{5EO}	10,0000	5,00000	0,001007	
X _{6EO}	5,7500	2,87500	0,003036	
X _{7EO}	17,0000	8,50000	0,000349	
T	-5,2500	-2,62500	0,003638	
X _{5EO} x X _{6EO}	5,7500	2,87500	0,003036	
X _{5EO} x X _{7EO}	-5,5000	-2,75000	0,003317	
X _{5EO} x T	-4,7500	-2,37500	0,004439	
X _{6EO} x X _{7EO}	-1,2500	-0,62500	0,058890	
X _{6EO} x T	-5,0000	-2,50000	0,004009	
X _{7EO} x T	5,2500	2,62500	0,003638	
X _{5EO} x X _{6EO} x X _{7EO}	-10,2500	-5,12500	0,000958	
X _{5EO} x X _{6EO} x T	15,0000	7,50000	0,000448	
X _{5EO} x X _{7EO} x T	4,7500	2,37500	0,004439	
X _{6EO} x X _{7EO} x T	5,0000	2,50000	0,004009	

Fonte: AUTOR (2023).

O modelo apresentou ajuste considerável onde percebe-se que o aumento de todos os surfactantes contribui com o aumento de remoção do reboco. Por outro lado, a temperatura apresentou comportamento negativo quando seu aumento é estabelecido, comportamento esperado uma vez que, como se trata de surfactantes não-iônicos, é natural que a temperatura afete o ponto de turbidez deles e assim torne-os parcialmente insolúveis conforme já discutido. O modelo também mostrou que a influência do LA 5EO e do LA 6EO no LA 7EO pode ser considerada negativa a temperaturas baixas, pois pode ocorrer uma disputa entre o reboco e os tensoativos mais apolares pela interação com o tensoativo mais polar (no caso o LA 7EO). Porém, com o aumento da temperatura, as interações triplas envolvendo essa variável mostram um caráter positivo no que consiste aumentar o valor de ER, pois todos os tensoativos passam a ter um aspecto mais apolar e o fenômeno da solubilização é acrescido junto ao encapsulamento micelar que antes era predominante a temperatura ambiente.

A Figura 23 mostra as superfícies de respostas geradas a partir das relações $X_{5EO} \times T$ (Figura. 26a), $X_{6EO} \times T$ (Figura. 26b) e $X_{7EO} \times T$ (Figura 26c).

Figura 23 - Superfícies de resposta para a eficiência de remoção em relação a $X_{5EO} \times T$ (a), $X_{6EO} \times T$ (b) e $X_{7EO} \times T$ (c).

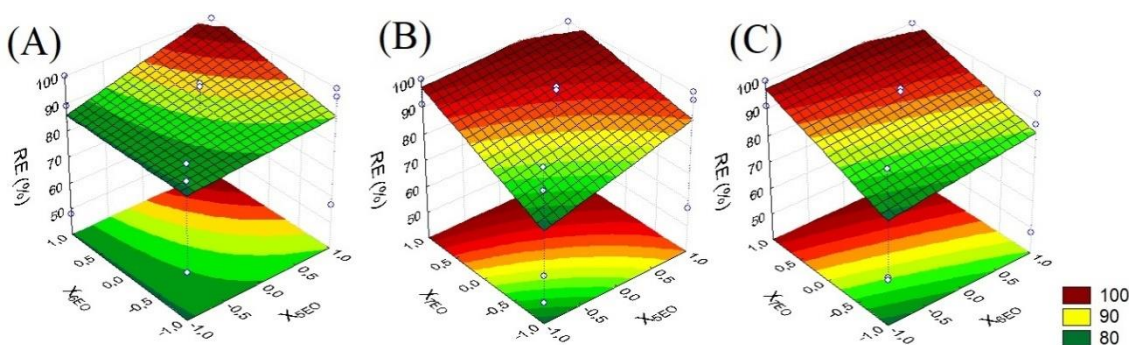


Fonte: AUTOR (2023).

É possível observar que, para os tensoativos LA 5EO e LA 6EO, o desempenho de lavagem utilizando esses tensoativos ocorre melhor nos valores mais baixos de temperatura, especificamente até no máximo 40°C. Esse resultado é coerente com o valor de ponto de turbidez desses surfactantes que está abaixo de 40 °C. Por outro lado, nota-se na Figura 26c que o surfactante LA 7EO consegue proporcionar remoção total do reboco em qualquer valor de temperatura do range escolhido desde que esteja em seu valor máximo. Assim, é interessante que, para garantir uma limpeza efetiva, o LA 7EO esteja em 4 % de teor mássico na formulação. Porém, foi visto nos resultados do planejamento experimental que o LA 7EO como única matéria ativa presente na salmoura não é suficiente para remover todo o reboco em menos de dez minutos de operação com essa porcentagem de massa adicionada. Logo, é necessário também avaliar as quantidades necessárias de LA 5EO e LA 6EO que possam auxiliar na garantia de remoção total do reboco.

A Figura 24 mostra as superfícies de respostas geradas a partir das relações $X_{5EO} \times X_{6EO}$ (Figura. 27a), $X_{5EO} \times X_{7EO}$ (Figura. 27b) e $X_{6EO} \times X_{7EO}$ (Figura 27c).

Figura 24 - Superfícies de respostas geradas a partir das relações $X_{5EO} \times X_{6EO}$ (a), $X_{5EO} \times X_{7EO}$ (b) e $X_{6EO} \times X_{7EO}$ (c).



Fonte: AUTOR (2023).

Enquanto a Figura 24 (a) mostra que os surfactantes LA 5EO e LA 6EO devem ficar em proporções máximas na mistura para que ocorra limpeza total, a presença do surfactante LA 7EO mostra nas Figura 24 (b) e 24 (c) uma maior liberdade de escolha para as quantidades de LA 5EO e LA 6EO desde que o LA 7EO esteja em teor de porcentagem máximo como já definido (4%).

A partir dos resultados do planejamento experimental fora possível constatar que a proporção 1%: 1%: 4% (LA 5EO: LA 6EO: LA 7EO) não é suficiente para que ocorra total remoção da película de fluido olefínico ($ER = 91\%$), foi definido como ponto ótimo a proporção 2%: 2%: 4% (LA 5EO: LA 6EO: LA 7EO) que tanto na previsão do software quanto em teste de bancada se mostrou ideal para a remoção total do reboco dentro do tempo de dez minutos. Os testes de limpeza para verificação do potencial desse ponto escolhido no range de temperatura de 30-65 °C podem ser consultados na Tabela 20.

A Tabela 19 mostra a eficiência de remoção da mistura de surfactantes escolhida como ponto ótimo com proporções de 2% de LA5O, 2% de LA6O e 4% de LA7O. Nota-se que a formulação consegue remover o reboco formado por fluido olefínico em menos de 600 segundos em todas as temperaturas estudadas. Os resultados estão de acordo com o procedimento M-12 de teste de remoção do PROCELAB.

Tabela 19: Eficiência de remoção do ponto ótimo com variação de temperatura utilizando solução 2% KCl como fase aquosa.

Temperatura (°C)	Tempo (s)	ER (%)
30	500±0,01	100±0,00
40	490±0,01	100±0,00
50	515± 0,01	100±0,00
65	590±0,01	100±0,00

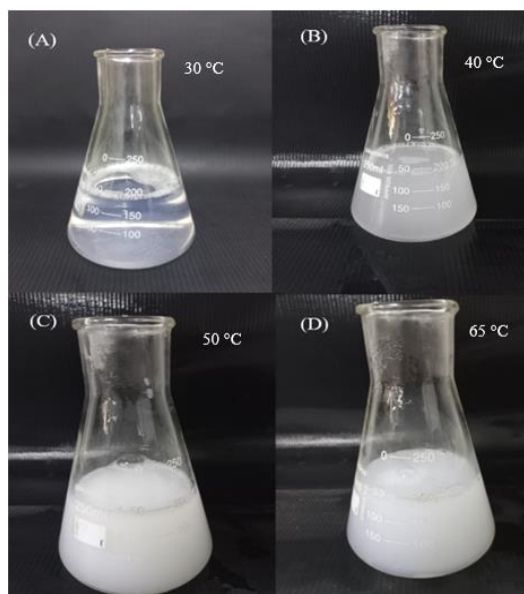
Fonte: AUTOR (2023).

6.1.3. ESTUDO DO PONTO DE TURBIDEZ

Segundo Li *et al.* (2009) e Taechanga (2009), esse fenômeno é caracterizado pela estruturação de duas fases: uma contendo muito surfactante (coacervato) e outra contendo surfactante em concentração próxima à concentração micelar crítica (C.M.C) – definida como fase diluída. O volume da fase coacervada é relativamente menor que o volume da fase diluída, o que favorece o acúmulo de surfactante na região do precipitado.

O ponto de turbidez foi avaliado apenas em função da solução ótima que proporcionou total remoção do reboco, em todas as temperaturas estudadas. Ao avaliar o resultado para o ensaio desse sistema, percebeu-se que o aumento da temperatura causou alteração físico-química na formulação, migrando de sistema monofásico transparente para sistema disperso ao atingir aproximadamente 39,5 °C, como pode ser visto na Figura 25(B).

Figura 25 - Aspecto visual da formulação B224 nas temperaturas de (A) 30 °C, (B) 40 °C, (C) 50 °C e (D) 65 °C.



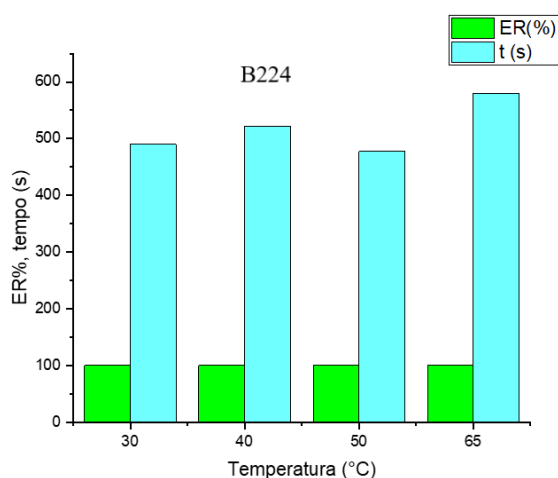
Fonte: AUTOR (2023).

Percebeu-se que o incremento da temperatura auxiliou na remoção do reboco, pois mesmo com o início da insolubilidade dos surfactantes, o acréscimo da temperatura aumentou a energia cinética das moléculas da solução, o que permitiu melhor interação do sistema com o reboco. Ao atingir o ponto de turbidez (~ 40 °C) os tensoativos LA 5EO e LA 6EO tornam-se insolúveis e agem por solubilidade na remoção da parte apolar do reboco, e o LA 7EO que não atingiu seu ponto de turbidez, age na remoção do reboco por ação interfacial. A elevação de 40°C para 50°C, a solução mantém ainda a eficiência de remoção, apesar de seu aspecto turvo devido a insolubilidade de parte de tensoativos. Isso ocorre porque os surfactantes insolúveis agem por solubilidade, e o acréscimo de temperatura aumenta a apolaridade da solução. A 65 °C o sistema remove a parte apolar do reboco por efeito apenas de solubilidade. O aquecimento é outro fator contribuinte, pois aumenta a energia cinética das moléculas do sistema e que, junto com agitação a 300 rpm, faz com que o sistema coloidal interaja efetivamente com o reboco, removendo-o.

6.1.4. ESTUDO DA FORMULAÇÃO ÓTIMA PARA REMOÇÃO DO REBOCO UTILIZANDO DIFERENTES FASES AQUOSAS

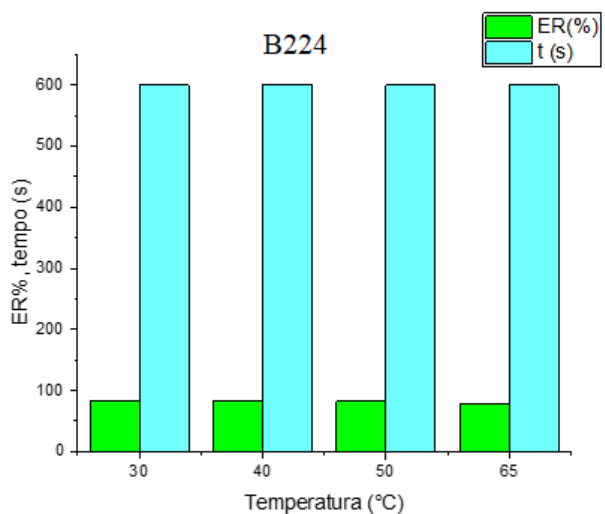
Nas Figura 26 e 27 são mostradas as eficiências de remoção do reboco pela formulação da mistura de tensoativos em salmoura de KCl 2% (m/v) variando a natureza da fase aquosa para água de torneira de baixa salinidade (ADT), respectivamente.

Figura 26: Eficiência de remoção do ponto ótimo com variação de temperatura utilizando solução 2% KCl como fase aquosa.



Fonte: AUTOR (2023).

Figura 27 - Eficiência de remoção do ponto ótimo com variação de temperatura utilizando água da torneira como fase aquosa.



Fonte: AUTOR (2023).

Foi possível observar, através da Figura 29, que a formulação apenas obteve eficiência total de remoção do reboco, em todas as temperaturas, quando a fase aquosa da solução foi o KCl 2 %. Esse fenômeno foi explicado no subitem 5.1.8 do capítulo 5. Uma vez modificada a fase aquosa de salmoura de KCl para a ADT (Figura 30), a eficiência de remoção reduziu para aproximadamente 81,2 % nas temperaturas estudadas comprovando que o sal exerce influência na remoção do reboco. Consultar tabelas IV.1 e IV.2 do apêndice IV para o acesso dos tempos de remoção nas diferentes fases aquosas. Esses resultados servem apenas para comprovar que a salmoura exerce influência na remoção do reboco, já que nas operações de perfuração deve haver a presença de solução salina para prevenir o inchamento das zonas de argila e regiões sensíveis à água como é o caso dos domos salinos.

6.1.5. OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DA FORMULAÇÃO ÓTIMA

Dentre as formulações testadas no planejamento experimental, conforme determinado no tópico 5.2.1, foi escolhida a proporção 2% Alkonat L50: 2% Alkonat L60: 4% Alkonat L70 em salmoura composta por KCl 2% como solvente como formulação ideal para a remoção do reboco oriundo do fluido de perfuração. A partir dessa escolha foram realizadas caracterizações de tensão superficial, diâmetro micelar e reologia para averiguar se as principais propriedades físico-químicas da formulação se apresentam intactas ou melhores como também foi feito um teste de ângulo de contato para averiguar a possibilidade da formulação fazer com que a rocha se manter molhável a água após a retirada do reboco. Tais resultados mostraram adequação efetiva entre a composição escolhida.

6.1.6. TENSÃO SUPERFICIAL E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A Tabela 20 mostra os resultados de tensão superficial da formulação ótima em diferentes valores de temperatura, variando até chegar em 65 °C.

Tabela 20: Dados de tensão superficial do colchão lavador B224 nas temperaturas estudadas.

Fase aquosa da formulação da mistura (B224)	
Solução KCl 2 %	
T (°C)	σ (mN/m)
30,60	43,34 ± 0,01
40,06	40,93 ± 0,01
51,00	38,66 ± 0,02
65,55	34,25 ± 0,02

Fonte: AUTOR (2023).

É possível observar que, à medida que a temperatura aumenta, a tensão superficial diminuiu. Esse resultado era esperado, uma vez que o aumento da temperatura contribuiu para a sinergia das moléculas presentes no meio, aumentando as vibrações e enfraquecendo as ligações presentes. Porém, é interessante notar que mesmo havendo tensoativos não-iônicos no meio sensíveis às temperaturas maiores que 40 °C, o ponto de turbidez dos surfactantes individualmente não afetou o desempenho da formulação, ao ponto de perderem a ação superficial e viscosificassem o meio, tornando a tensão maior. Assim, nota-se a importância da mistura entre surfactantes de diferente natureza de etoxilação, uma vez que a ação de um surfactante compensa a possível perda de ação interfacial que outro surfactante possa ter.

Nota-se também que todas as composições apresentaram valores de tensão superficial condizentes aos encontrados para soluções micelares estudadas na literatura e pelos próprios autores em trabalhos anteriores (SILVA *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2020; SIDDIG *et al.*, 2020; NETO *et al.*, 2019).

A Tabela 21 mostra os resultados de condutividade elétrica da formulação com a mistura de tensoativos Alkonat 50, Alkonat 60 e Alkonat 70 variando a natureza da fase aquosa (solução de KCl 2% e água de torneira de baixa salinidade – ADT).

Tabela 21. Condutividade elétrica (μS) da mistura de tensoativos em solução de KCl (2% m/v) e água de torneira (ADT).

T ($^{\circ}\text{C}$)	Fase aquosa da formulação da mistura (B224)	
	Condutividade elétrica μS	
	Solução KCl 2 %	ADT
30	21739 \pm 0,01	334 \pm 0,01
40	23478 \pm 0,01	486 \pm 0,00
50	25026 \pm 0,02	503 \pm 0,00
65	27411 \pm 0,01	532 \pm 0,01

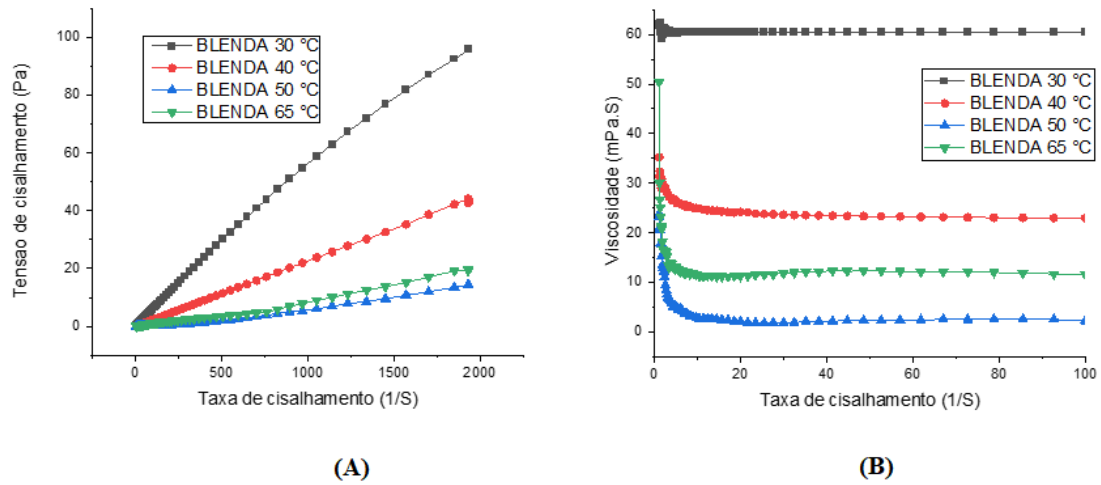
Fonte: AUTOR (2023).

A solução da mistura de tensoativos em KCl 2 % apresentou condutividade elétrica na faixa de temperatura estudada que variou de 21739 μS a 27411 μS , enquanto a solução em ADT variou de 334 μS a 532 μS . Analisando os dados, é possível observar que, a solução formulada com a mistura de tensoativos contendo solução de KCl 2 % como fase aquosa foi a que apresentou maior potencial iônico, enquanto a solução dessa mistura de tensoativos em ADT apresentou os menores valores, o que mostra que a presença de um potencial iônico alto é essencial para a interação, e conseqüentemente, remoção do reboco, uma vez que os íons K^+ livres irão interagir mais fortemente com o fluido olefínico. Também foi possível observar um aumento da condutividade com o aumento da temperatura, conforme esperado pelas descrições da literatura (CANDIDO, 2012).

6.1.7 ESTUDO REOLÓGICO

As Figuras 28a e 28b mostram a tensão de cisalhamento e a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, respectivamente, para a formulação ótima na faixa de temperatura de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 65 $^{\circ}\text{C}$. As discussões para esse sistema são as mesmas apresentadas no subitem 5.1.7, ou seja, o colchão lavador apresentou um comportamento newtoniano na faixa de temperatura estudada e que atende às especificações de injetividade no poço. A elevação da viscosidade observada em cada temperatura estudada foi devido a maior quantidade dos surfactantes presentes no colchão lavador (6 %).

Figura 28. (a) Tensão de cisalhamento e (b) viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a formulação da mistura (B224).

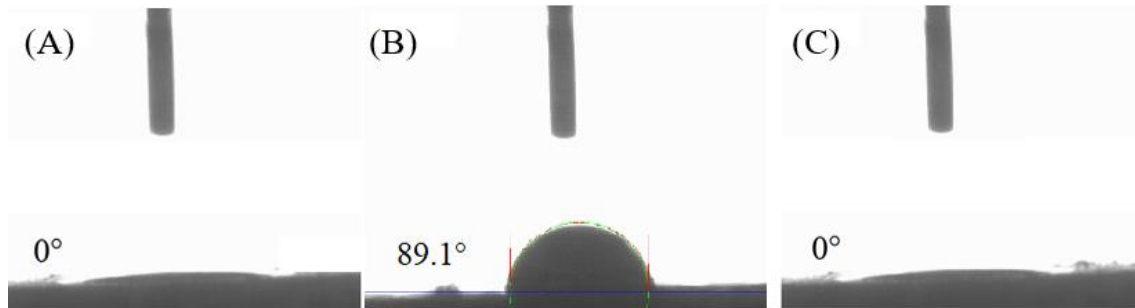


Fonte: AUTOR (2023).

6.1.8. ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE

A Figura 29 (A) mostra o ângulo de contato formado pela gota de água na pastilha de calcário antes de qualquer contaminação ou tratamento. Na Figura 29 (B) é mostrado o ângulo de contato da gota de água na superfície da rocha contaminada com o fluido de perfuração, enquanto a Figura 29 (C) mostra o ângulo de contato da gota de água na superfície rochosa após o tratamento com o a formulação ótima contendo misturas de surfactantes. Estes resultados foram obtidos de forma idêntica para toda a faixa de temperaturas estudadas (30 a 65 °C).

Figura 29 - Ângulo de contato imediato da gota de água na superfície da rocha para (A) pastilha de carbonato sem nenhuma contaminação ou tratamento (B) pastilha contaminada com fluido de perfuração e (C) pastilha tratada com a formulação ótima (B224). Os resultados obtidos foram os mesmos em todas as temperaturas estudadas (30 °C, 40 °C, 50 °C e 65 °C).



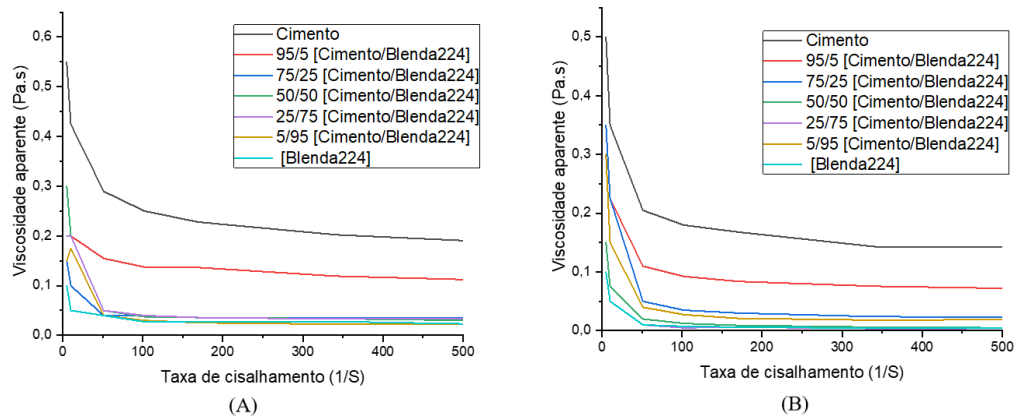
Fonte: AUTOR (2023).

As discussões do comportamento da molhabilidade do colchão lavador formulados com misturas de surfactantes são as mesmas apresentadas no subitem 5.1.11 do capítulo 5. Que, em resumo, pode-se constatar que a mistura de tensoativos, após a remoção do reboco, mantém a rocha molhável à água, condição necessária para o sucesso do processo de cimentação.

6.1.9. COMPATIBILIDADE CIMENTO/MISTURA (B224)

As Figuras 30 (A) e 30 (B) mostram a viscosidade aparente versus taxa de deformação de cisalhamento para as misturas de cimento e a formulação mistura de surfactantes (B224) nas temperaturas de 30 °C (temperatura ambiente) e 50 °C, respectivamente, sendo que a temperatura de 50 °C foi escolhida por ser a média de temperatura dos poços terrestres.

Figura 30. Curva de viscosidade aparente dos testes entre a pasta de cimento e a formulação da Blenda (fluido de limpeza) em (A) 30 °C e (B) 50 °C.



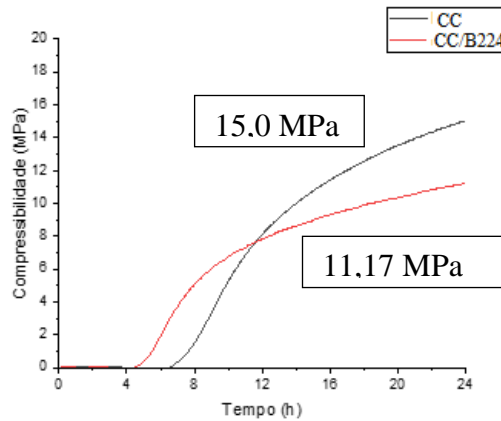
Fonte: AUTOR (2023).

Valem aqui as mesmas discussões feitas no subitem 5.1.12, pois as curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento apresentam o mesmo comportamento, ou seja, a curva do cimento puro apresenta os maiores valores de viscosidade, enquanto a B224 pura apresenta os menores valores. Para as misturas testadas os valores de viscosidades encontram-se entre os valores da pasta de cimento pura e do colchão lavador. Assim, usando a formulação proposta, a cimentação pode ser realizada em superfícies molhadas por ela.

6.1.10. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A Figura 31 mostra as forças compressivas da pasta de cimento pura e contaminada pela formulação constituídas por misturas de surfactantes (B224).

Figura 31: Curvas de resistência à compressão para pasta de cimento pura e contaminada pela formulação da mistura (B224).



Fonte: AUTOR (2023).

Ao analisar a figura é possível observar que a resistência à compressão do cimento curado puro (15,00 MPa) foi reduzida (11,17 MPa) quando contaminado com o colchão lavador B224, mas estando com um valor dentro do aceitável, uma vez que é superior a 10,3 MPa (1500 psi) que é o valor mínimo aceitável na engenharia de poços de petróleo. Aqui valem as explicações dos efeitos da retirada de massa cimentícia, do aumento da massa de água dessa formulação (23 g) e da presença do sal KCl 2%, que foram descritos na seção 5.1.13 do capítulo 5.

As Figuras 32 (A) e 32 (B) apresentam a morfologia da pasta de cimento pura e contaminada com colchão lavador com misturas de surfactantes (B224) após 24 horas de cura.

Figura 32 - (A) imagem da morfologia da pasta de cimento pura e (B) da pasta de cimento misturada com colchão lavador formulado com a mistura de surfactantes (B224).

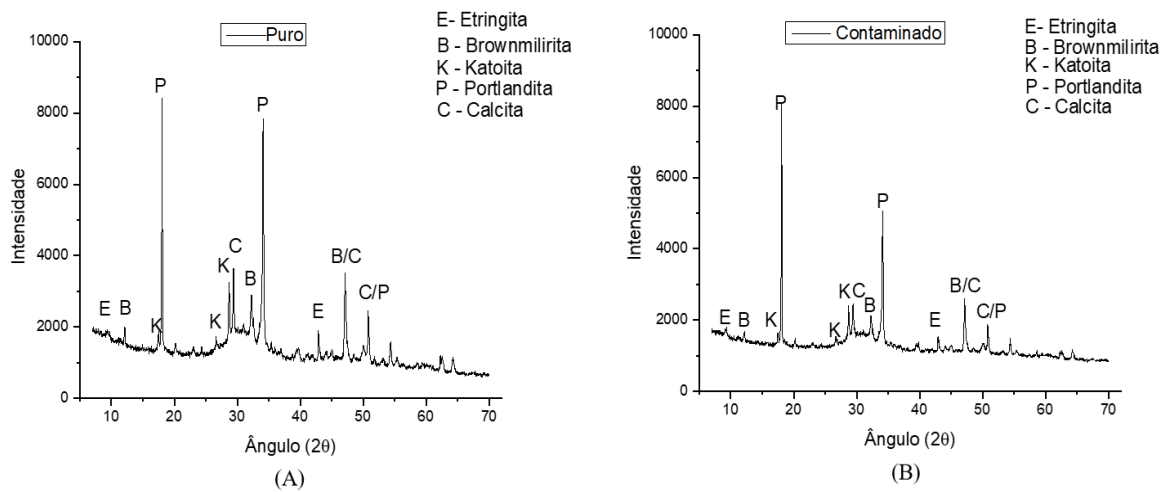


Fonte: AUTOR (2023).

6.1.11. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os dados de difratometria de raios X para o colchão lavador formulado a partir da mistura de surfactantes estão mostrados na Figura 33. Cabem aqui as mesmas discussões apresentadas no subitem 5.1.14 do capítulo 5, já que as análises de DRX apresentaram as mesmas fases cristalinas em ambos os colchões formulados.

Figura 33 - (A) Difratoograma para a pasta de cimento pura e (B) para a pasta de cimento mistura com colchão lavador B224.



Fonte: AUTOR (2023).

CAPÍTULO 7
CONCLUSÕES

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, verificou-se que as soluções micelares compostas por álcool laurílico com seis ligações etoxiladas (Alkonat L60) em solução de cloreto de potássio (2 % m/v) podem remover reboco de fluido de perfuração base olefina, e que essa remoção é aumentada quando há a presença de anfissolventes, como os álcoois etanol, isopropanol e n-butanol. A presença do n-butanol fez as formulações aumentar, consideravelmente, o seu poder de remover o reboco, chegando a 100% de eficiência quando as formulações apresentam maior teor de matéria ativa (surfactante e butanol), preferencialmente com maiores percentuais de n-butanol. Após o estudo estatístico de rede de Scheffé definir 10 diferentes formulações a serem avaliadas, em temperaturas de 30 a 65 °C, escolheu-se a formulação 10 (2,0 % de surfactante + 2,0 % n-butanol + 96 % salmoura) como a mais promissora por apresentar menor quantidade de surfactante e n-butanol na formulação.

O estudo da influência da temperatura mostrou que por volta de 40 °C atingiu-se o seu ponto de turbidez do surfactante, momento que há mudança das propriedades físico-químicas das formulações, migrando de soluções para sistemas dispersos. Quanto a remoção do reboco, o estudo de rede de Scheffé mostrou que em temperaturas mais baixas o surfactante é o principal responsável, enquanto em temperaturas mais elevadas o butanol é o mais significativo. Independente do aspecto da formulação, as medidas de ângulo de contato mostraram que após a retirada do reboco, a rocha carbonática volta a ser totalmente molhável a água (atinge ângulo de 0 °), condição indispensável para a etapa de cimentação do poço.

Por ser a mais promissora, a formulação 10 foi investigada e se mostrou compatível com a pasta de cimento, e esse após ser endurecido apresentou resistência à compressão de 10,37 MPa, valor dentro da faixa de operação. Após estas análises, pode-se concluir que a formulação 10 apresenta credenciais técnicas de um colchão lavador.

Neste trabalho, também se avaliou formulações constituídas pela mistura dos surfactantes Alkonat L50, Alkonat L60 e Alkonat L70, que conseguiram individualmente conseguiram remover todo o reboco olefínico quando a concentração do surfactante é de no mínimo 10% em solução salina de cloreto de potássio à 2% (m/v). A mistura dos três surfactantes foi uma tentativa de diminuir a quantidade total de surfactante na solução para remover totalmente o reboco. Após os ensaios, percebeu-se que 8% da mistura de surfactante foi o suficiente para remover todo o reboco, e que as formulações que apresentam maiores quantidades de Alkonat L70 são as mais eficientes, atingindo 100% de eficiência. Após o

estudo estatístico de Planejamento Composto Central definir 19 diferentes formulações a serem avaliadas, escolheu-se a formulação 5 (2 % de Alkonat L50 + 2 % de Alkonat L60 + 4 % Alkonat L70 em solução de cloreto de potássio (2% m/v)) como a mais promissora devido menor quantidade de surfactante.

Para avaliar a importância da solução salina na composição do colchão lavador, a formulação 5 foi desenvolvida usando água doce, fornecida pela rede de distribuição de água (Caern), e percebeu-se que o percentual de remoção do reboco não atingiu 100% de eficiência, como na presença da salmoura. Os altos valores de condutividade elétrica da formulação com salmoura são cruciais para o reboco se desprender da rocha.

Assim como nas formulações com a presença do n-butanol, as formulações compostas da mistura de surfactante também atingiram o ponto de turbidez por volta de 40 °C, havendo a mudança de solução de surfactante para sistema disperso. Independente dessa mudança diante a elevação da temperatura, a formulação removeu todo o reboco mantendo a rocha totalmente molhável a água. Além disso, a formulação foi compatível com a pasta de cimento, que apresentou resistência à compressão de 11,27 MPa após sua secagem.

Após as avaliações desenvolvidas, as duas formulações ótimas obtidas neste trabalho têm credenciais técnicas para serem usadas como colchão lavador em poços de petróleo. Além disso, estes colchões se destacam por apresentar baixo percentual de matéria prima em suas formulações, o que sugere baixo custo operacional. O colchão lavador com a presença do n-butanol pode ter restrição em sua aplicação devido ser considerado ambientalmente impróprio, no entanto, o colchão desenvolvido apenas com surfactantes é considerado ambientalmente verde.

REFERÊNCIAS

- ABDOU, M. I.; AL-SABAGH, A. M.; AHMED, H. E. S.; FADL, A. M. *Impact of barite and ilmenite mixture on enhancing the drilling mud weight*. Egyptian journal of petroleum, 27(4), 955-967, 2018.
- ADDGALLA, A. K.; KOSANDAR, B. A.; LAWAL, I. G.; JADHAV, P. B.; IMRAM, A.; AL SAGER, Q. R.; SHERBENY, W. E. I.; ANSARI, A.; PINO, R.; GAD-ALLA, A. E.; OLIVARESANTUNES, T. *Overcoming OBM filter cake damage using micro-emulsion remediation technology across a high- temperature formation*. In: SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control. Society of Petroleum Engineers, 2016.
- AKBAS, H.; BOZ, M.; BATIGOC, C.; *Thermodynamics of non-ionic surfactant Triton X-100-cationic surfactants mixtures at the cloud point*. Journal Chemistry Thermodynamics, 1800–1803, 2010.
- AL-BAGOURY, M. *Micronized ilmenite - a non-damaging non- sagging new weight material for drilling fluids*. SPE Bergen One Day Seminar, Bergen 2014.
- ALI, S. A.; NEEDHAM, W. J.; LUYSTER, M. R.; JONES, A. G. K. *Novel chemistry eliminates post-cleanup of OBM filter cakes*. In: European Formation Damage Conference. Society of Petroleum Engineers. The Netherlands 2007.
- ALIMUDDIN, S.; YEWLEKAR, S.; RAMAM, C. V.; BAIS, S. K.; ANEZ, M.; E.; ZEIGHO, E.; KISHORE, K.; PATIL, B. *Strategically increasing completion efficiency by applying a customized filter cake breaker solution*. SPE/IADC Middle East Drill Technology Conference, UAE 2016.
- AL-ANZI, N.A.; HAIDER, B. Y. A.; GOHAIN, A. K.; HUSSAIN, I.; DAVIDSON, E.; MAC- MILLAN, B. H. *Carefully designed water-based drilling fluid and filter cake removal system improves reservoir producibility and reduce well completion costs*. In: 8th European Formation Damage Conference. The Netherlands, 2009.
- ALMUTAWA, W.; AHMED, A.; BASFAR, S.; ELKATATNY, S.; HAIDARY, S.; ZITHA, P. *Investigation of magnetite-based invert emulsion mud at high pressure high temperature*. Arabian Journal Geosciences 14:1913, 2021.
- AL-OTAIBI, M.B.; NASR-EL-DIN, H. A.; SIDDIQUI, M.A. *Chemical Treatments to Enhance Productivity of Horizontal and Multilateral Wells: Lab Studies and Case Histories*. SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, USA 2004.
- AL-OTAIBI, M.A.; BINMOQBIL, K. H.; RABBA, A.; ABITRABI A. N. *Single-stage chemical treatment oil-based mud cake cleanup: lab studies and field case*. SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. Society of Petroleum Engineers. USA, 2010.
- AHMED, S.; ELRAJES, K. A. *Microemulsion in Enhanced Oil Recovery*. Science and Technology Behind Nanoemulsions, 2018.

AMOCO. *Drilling Fluid Manual*, Amoco Production Company, 2000.

API RP 10B-2, *American Petroleum Institute (API)*. Recommended Practice for Testing Well Cements, 2013.

ARANHA, R. M. et. al. *Obtenção de colchão lavador a base de tensoativo e óleo vegetal para remoção de fluido de perfuração não aquoso*. I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, PB 2015.

ARAUJO, C.R.B., SILVA, D.C.; ARRUDA, G.M.; RODRIGUES, M. A. F.; NETO, A.W.O. *Removal of oil from sandstone rocks by solid-liquid extraction using oil phase-free microemulsion systems*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, 9, 2021.

ARAUJO, A.A.L. *Determinação experimental e modelagem termodinâmica do ponto de turbidez de sistemas aquosos com tensoativo nonilfenolpolietoxilado*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

ARGELLIER, J. F.; AUDIBERT, A.; LONGERON, D. *Performance evaluation and formation damage potential of new water-based drilling formulas*. SPE Drill & Compl 14 (04): 266–273, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9831: *Cimento Portland para poços petrolífero- Requisitos e métodos de ensaio*. Rio de Janeiro, p. 81. 2020.

AUGHENBAUGH, K.; NAIR, S. D.; COWAN, K.; OORT, V. E. *Contamination of deepwater well cementations by synthetic-based drilling fluids*. SPE Deepwater Drilling and Completions Conference. Society of Petroleum Engineers, 2014.

AUM, P. T. P. *Novos sistemas microemulsionados para aplicação na estimulação de carbonatos*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016a

AUM, Y. K. P. G. *Sistemas microemulsionados visando à remoção de depósitos parafínicos*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016b.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. *Surfactant Systems: Their chemistry, pharmacy and biology*. USA: Champamn and Hall, 1985.

BARBOSA, W.; PORTELA, K. F. *Synthesis and characterization of mineral phases C_3S , C_2S , C_3A and C_4AF for use in Portland cement*. Cerâmica 65, 54-62, 2019.

BAGERI, B.S.; ADEBAYO, A.R.; BARRI, A.; AL JABERI, J.; PATIL, S.; HUSSAINE, S.R.; BABU, R.S. *Evaluation of secondary formation damage caused by the interaction of chelated barite with formation rocks during filter cake removal*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 183, 2019.

BAGERI, B.S.; MAHMOUD, M.A.; ABDULRAHEEM, A.; AL-MUTAIRI, S.H.; SHAWABKEH, R.A. *Single stage filter cake removal of barite weighted water-based drilling fluid*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 149, 476–484, 2017.

BERN, P. A.; ZAMORA, M.; HEMPHILL, A. T.; MARSHALL, D.; HUGHES, B.; BEARDMORE, D.; OMLAND, T. H., MORTON, E. K. *Field Monitoring of Weight-Material Sag*. AADE-10-DF-HO-25. 1-11, 2016.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, p.414 2010.

BELLOCQ, A.M. *Ionic Effect of Alcohol Chain Length and Salt on Phase Behavior and Critical Phenomena in SDS Microemulsions*. Handbook of Microemulsion Science and Technology, ed. P. Kumar and K. L. Mittal, 139-184. New York: Marcel Dekker, Inc. 1999.

BINMOQBIL, K.H.; AL-OTAIBI,M.A.; AL-FAIFI, M. G.; AL-KHUDAIR, W. S; AL-AAMRI, A. D. *Cleanup of oil-based mud filter cake using an in-situ acid generator system by a single-stage treatment*. SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium. Society of Petroleum Engineers., Saudi Arabia 2009.

BIRDI, K. S. Surface tension and interfacial tension of liquids. In: Birdi KS, editor. Handbook of surface and colloid chemistry. Boca Raton: CRC; p. 71, 1997.

BOYOU, N.V.; ISMAIL, I.; SULAIMAN, W. R. W.; HADDAD, A.S.; HUSEIN, N.; HUI, H.T.; NADARAJA, K. *Experimental investigation of hole cleaning in directional drilling by using nano-enhanced water-based drilling fluids*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 220–231, 2019.

BOURBOYNEJR, A. T.; CHENEVERT, M. E.; MILLHEIM, K. K.; YOUNG JR, F. S. *Applied Drilling Engineering*. Richardson, Tx: Society of Petroleum Engineering, v.1, p.502, 1986.

BOX, G.E.P.; BISGAARD, S. *The scientific context of quality improvement*. Quality Progress, v.20, n.6, p.54-61, 1987.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. *Experimental design for the exploration and exploitation of responses surfaces*. New York, Wiley & Sons, P. 168-190, 1957.

CAENN, R.; DARLEY H.C.H.; GEORGE, R.G. *Composition and properties of drilling and completion fluids*, Gulf Professional Publishing, Oxford, 2011.

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

CAMPBELL, F. C. *Phase Diagrams Understanding the Basics*. Ohio: ASM International, 2012.

CANDIDO, L.G. *Líquidos iônicos: efeito da temperatura sobre a condutividade iônica: Uma nova formulação da teoria de Arrhenius*. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. Brasília, 2012.

CARRASQUILLA, J.; GUILLOT, D. J.; ALI, S. A.; NGUYEN, C. *Microemulsion technology for synthetic-based mud removal in well cementing operations*. SPE Deepwater Drilling and Completions Conference. Society of Petroleum Engineers, 2012.

CASTELLAN, G. *Fundamentos de físico-química*. Livros Técnicos e Científicos, 1ª Edição, Rio de Janeiro, 1986.

CELINO, K.N.; SOUZA, E.A.; BALABAN, R. C. *Emulsions of glycerol in olefin: A critical evaluation for application in oil well drilling fluids*. Fuel 308, 2022.

CIVAN, F. *A multi-phase mud filtrate invasion and wellbore filter cake formation model*. International Petroleum Conference and Exhibition of Mexico, Mexico, 1994.

COUTINHO A.S. *Fabrico e propriedades do betão*. Laboratório de engenharia civil, vol. I, Portugal, p. 610, 1973.

CHEN, Y.; SONG, Q.; TAN, Y. *Synthesis, aggregation behavior of alternating copolymer emulsifier in oil solution and its application in oil-based drilling fluids*. Journal of Molecular Liquids, 1, 11, 2021.

COSTA, B.L.S.; SENA, L.; SOUZA, G.G.; FREITAS, J.C.O.; ARAUJO, R.G.S.; SANTOS, P.H.S. *Silica content influence on cement compressive strength in wells subjected to steam injection*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 626, 633, 2017.

CRUZ, B. E.; KRAUSE, T.C.; ANUNZIAT, O. *Salt-induced diffusion phoresis of a nonionic micelle: Roles of salting out and proximity to surfactant cloud point*. Journal of Molecular Liquids, 1, 11, 2022.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. 2.ed. Addison Wesley Publishing Co., Inc., New York, p.555, 1978.

CURBELO, F. D. S.; ARANHA, R. M.; ARAÚJO, E. A.; FREITAS, J. C. O.; GARNICA, A. I. C. *Remoção de fluido de perfuração base óleo por colchões lavadores compostos por óleo vegetal, tensoativo e salmoura*. HOLOS, 4, 125-134, 2017.

CURBELO, F. D. S.; CAMINHA, T.T.; GARNICA, A. I. C.; MELO, G. N. A.; ARAUJO, E. A.; FREITAS, J. C. O. *Microemulsion-based flushing fluid for effective removal of filter cake in wells cementation*. Brazilian Journal of Petroleum and Gas 13:119–127, 2019.

CURBELO, F.D.S.; GARNICA, A.I.C.; ARAUJO, E.A.; PAIVA, E.M.; CABRAL, A.G., et al. *Vegetable oil-based preflush fluid in well cementing*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 392, 399, 2018.

DALTIN, D. *Tensoativos: Química, propriedades e aplicações*. São Paulo: Blucher, 2011.

DANTAS, T. N.C.; OLIVEIRA, K. R.; NETO, A. A.D.; MOURA, M. C. P. A. *The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge*. Water Research, v. 43, n. 5, p. 1464–1470, 2009.

DANTAS, T.N.C.; SOUZA, T. T.C.; RODRIGUES, M.A.F.; NERO, A.A.D.; AUM, P. T. P. *Experimental study of combined microemulsion/brine flooding to EOR in carbonate reservoirs*. Journal of Dispersion Science and Technology, 827, 837, 2020.

DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.

DAS, S.; KATIVAR, A.; ROHILLA, N.; NGUYEN, Q.; BONNECAZE, R. T. *Universal scaling of adsorption of nonionic surfactants on carbonates using cloud point temperatures*. Journal of Colloid and Interface Science, 431,440, 2020.

DAVIDSON, E.; MCMILLAN, D. N.; MARTIN, F.; MORTON, K.; LENZ, R. *Successful deployment of a new stimulation chemical, post horizontal open-hole gravel pack in wells drilled with both water- based and oil-based drill-in-fluids*. SPE/IADC Indian Drilling Technology Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, India 2006.

DAVIDSON, E.; MOTA, L.; MOSLEY, N.; CHIMARA, G.; MORRISON, A. K.; ARCHIBALD, I. *New and effective filter cake removal optimizes water injectivity*. SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. Society of Petroleum Engineers, USA 2012.

DAVISON, M.; JONES, M.; SHUCHART, C. E.; GERARD, C. *Oil-based muds for reservoir drilling: their performance and cleanup characteristics*. SPE Drill Complet 16:127–134, 2001.

DELNUNZLO, M. J. *Tensoativos e suas aplicações básicas*. Aerossol & Cosméticos, 14-22, 1990.

DENG, X.; KAMAL, M. S.; SHAHZAD, M.; PATIL, S.; HUSSAIN, S. M. S.; ZHOU, X.; MAHMOUD, M. *Wettability alteration of locally synthesized cationic gemini surfactants on carbonate rock*. Journal of Molecular Liquids, 1, 13, 2021.

DENK, P.; EI MAANGAR, A.; PREVOST, S.; SILVA, W.; GSCHWIND, R.; ZEMB, T. et al., *Cloud point, auto-coacervation, and nematic ordering of micelles formed by ethylene oxide containing carboxylate surfactants*. Journal of Colloid and Interface Science, 470, 488, 2022.

DEVOR, R.E.; CHANG, T.; SUTHERLAND, J.W. *Statistical quality design and control - Contemporary concepts and methods*. New Jersey, Prentice Hall, Inc. Cap.15-20, p.503-744,1992.

ELKATATNY, S. *Evaluation of ilmenite as weighting material in water-based drilling fluids for HPHT applications*. SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition, Kuwait, 2012.

ELKATATNY, S.; NASR-EL-DIN, H. A. *Removal efficiency of water-based drill-in fluid filter cake using polylactic acid*. SPE Europe/EAGE Annual Conference, Denmark, 2012.

M. A. Abd EL-GHAFFAR, M. A.; M. H. SHERIF, M. H.; A. EL-HABAB, A. T. *Synthesis, Characterization, and Evaluation of Ethoxylated Lauryl-Myristyl Alcohol Nonionic*

Surfactants as Wetting Agents, Anti-Foamers, and Minimum Film Forming Temperature Reducers in Emulsion Polymer Lattices. Journal of Surfactant and Detergent, 1, 12, 2016.

EZRAHI, S.; ASERIN, A.; GARTI, N. *Aggregation Behaviour in One- Phase (Winsor IV) Microemulsion systems.* Handbook of Microemulsion Science and Technology. Marcel Dekker Inc, New York, USA, p. 185, 1999.

FANUN, M. *Microemulsions: properties and applications.* CRC press, 2008.

FINK, J. K. *Drilling Muds. Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids.* Gulf Professional Publishing, Chapter 1, pp. 1–59, USA 2012.

FREITAS, J. C. O. *Desenvolvimento de sistemas de aditivos químicos para aplicação em cimentações de poços de petróleo.* Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

FU, Y.; QIN, C.; GAO, S.; CHUNXIN, L. V.; ZHANG, C.; YAO, Y. *Aquifer flushing using a SDS/1-butanol based in-situ microemulsion: Performance and mechanism for the remediation of nitrobenzene contamination.* Journal Hazardous Materials 1, 10, 2022.

GADHAVE, A. *Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value.* International Journal of Science and Research (IJSR), 573, 575, 2014.

GRIFFIN, W. C. *Classification of Surface-Active Agents by "HLB".* The Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1, 311–326, 1949.

GUO, H.; VOCKEN, J.; OPSTAL, T.; DAMS, R.; ZITHA, P, L. J. *Investigation of the mitigation of lost circulation in oil-based drilling fluids using additives.* SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. USA, 2012.

GOODWIN, J. *Colloids and interfaces with surfactants and polymers.* John Wiley & Sons, 2009.

HAMBERLIN, C. W.; THOMAS, D. C.; TRBOVICH, M. G. *Combination of selected solvents and mutual solvents successful in removing hydrocarbon-based formation damage.* CIM/SPE International Technical Meeting, Canada, 1990.

HAMAZAOUI, B.; ABDULLAH, M.; MOAJIL, S. C.; ALDARWEEDH, D. S.; ARAMCO, S. *Filter Cake Buildup in Horizontal Wells: Characterization and Impact on Removal Operation.* Copyright 2018, IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference. Thailand, 27–29 August 2018.

HASHEMZADEH, S. M.; HAJIDAVALLOO, Ebrahim. *Numerical investigation of filter cake formation during concentric/eccentric drilling.* Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 145, p. 161-167, 2016.

HERNAMDEZ, H.W.; EHLERT, W.; TRABELSI, S. *Removal of crude oil residue from solid surfaces using microemulsions.* Fuel, 398, 304, 2019.

HOLMBERG, K. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Göteborg, Sweden: John Wiley & Sons. ed. 2, p. 389-399, 2004.

HOU, M.J.; KIM, M., SHAAH, D.O. *A Light Scattering Study on the Droplet Size and Interdroplet Interaction in Microemulsions of AOT-Oil-Water System*. Journal of Colloid and Interface Science. 123(2): 398, 412, 1982.

HOSSAIN, M.; AL-MAJED, A. A. Drilling Fluids, In: *Fundamentals of Sustainable Drilling Engineering*, Wiley Online Books. Scrivener Publishing LLC, 73–139, 2015.

HUANG, S.; GUO, X.; DUAN, W.; CHENG, X.; ZHANG, X.; LI, Z. *Degradation of high molecular weight polyacrylamide by alkali-activated persulfate: reactivity and potential application in filter cake removal before cementing*. Journal of Petroleum Science and Engineering 174:70–79, 2019.

ISAAC, O.T.; PU, H.; ONI, B.A.; SAMSON, F.A. *Surfactants employed in conventional and unconventional reservoirs for enhanced oil recovery—A review*. Energy Reports, 2022.

IONESCU, L.G.; DOAIDO, T.H.M. *Efeito do sodio p-toluenosulfatonato sobre a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamonio em água*. Supl. Ciência e Cultura, 33(7): 436, 1979.

JENKINS, R. *Instrumentation Modern Powder Diffraction*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., Cap.2, .19-43. 1989.

JIANG, G.; SUN, J.; HE, Y.; CUI, K.; DONG, T.; YANG, L.; YANG, X.; WANG X. *Novel water-based drilling and completion fluid technology to improve wellbore quality during drilling and protect unconventional reservoirs*. Engineering, 129-142, 2022.

JONES, T. G. J.; HUGHES, T. L. *Drilling Fluid Suspensions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. American Chemical Society, 463-564, 1996.

KARAKUL, H. *Effects of drilling fluids on the strength properties of clay-bearing rocks*. Arabian Journal of Geosciences 11:450, 1-11, 2018.

KOSTOGLU, M.; D. KARAPANTSIOS, T. D.; CHONDROU, A. P.; VLACHOU, M. C. *Towards an accurate size distribution of emulsion droplets by merging distributions estimated from different measuring methods*. Colloid and Interface Science Communications, 46, 100569, 2022.

KUMAR, N.; MANDAL, A. *Wettability alteration of sandstone rock by surfactant stabilized nanoemulsion for enhanced oil recovery—A mechanistic study*. Colloids and Surfaces A, 1, 13, 2020.

LAKATOS, I.; LAKATOS-SZABO, J.; KOSTIN, B. *Comparative study of different barite dissolvers: technical and economic aspects*. International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, USA 2002.

LI, J. L.; BAI, D. S.; CRHN, B. H. *Effects of additives on the cloud points of selected nonionic linear ethoxylated alcoholsurfactante*. Colidis and Surfaces A: Physicochemical and Engineering, 346, 237, 2009.

LI, J.; QIU, Z.; ZHONG, H.; ZHAO, X.; LIU, Z.; HUANG, W. *Effects of water-based drilling fluid on properties of mud cake and wellbore stability*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 208, 2022.

LI, M.; OU, H.; LI, Z.; GU, T.; LIU, H.; GUO, X. *Contamination of cement slurries with diesel-based drilling fluids in a shale gas well*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 27, 1312-1320, 2015.

LIMA, F.M. *Estudo de sistemas de colchões lavadores para aplicação em poços perfurados com fluídos de perfuração não aquosos*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

LIMA, R. L. C. *Reuso da água produzida na fabricação de fluídos de perfuração base emulsão inversa e sua influência nas propriedades do fluído*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

LIU, C.L.; KAMEI, O.T.; KING, J.A.; WANG, O.I.C.; BLANKSCHTEIN, O. *Separation of proteins and viruses using two-phase aqueous micellar systems*. Journal of chromatography. B, Biomedical sciences and applications, 711,127 -138, 1998.

LIU, J.; ZHONG, L.; ZEWEN, Y.; LIU, Y.; MENG, X.; ZHANG, W.; et al. *High-efficiency emulsification anionic surfactant for enhancing heavy oil recovery*. Colloids Surfaces A Physicochem Engeneering Aspect,1, 13, 2022.

LIU, H.; ZHANG, X.; DING, C.; CHEN, S.; QI, X. *Phase Behavior of Sodium Dodecyl Sulfate-n-Butanol-Kerosene-Water Microemulsion System*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 699, 705, 2014.

LIU, Y., *Field tests of high-density oil-based drilling fluid application in horizontal segment*. Natural Gas Industry B, 231, 238, 2021.

LUMMUS, J.L.; AZAR, J.J. *Drilling Fluids Optimization: A Practical Field Approach*, PennWell Publishing Company, USA, 1986.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. *Arrigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários*. Cerâmica, 54, 330, 174-183, 2008.

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

MACHADO, J. C. V. *Reologia e escoamento dos fluídos: ênfase na indústria do petróleo*. Interciência, 2002.

MAHMOUD, A. M.; ELKATATNY, S. *Removal of barite-scale and barite-weighted water- or oil-based-drilling-fluid residue in a single stage*. SPE Drill Complet 34:016–026, 1-11, 2019.

MOHAMED, A.; ELKATATNY, S.; BASFAR, S. *One-Stage Calcium Carbonate Oil-Based Filter Cake Removal Using a New Biodegradable Acid System*. In: SPE Kuwait Oil & Gas Conference. Society of Petroleum Engineers, 1-14, 2019b.

MANIASSO, N. *Ambientes micelares em química analítica*. Química Nova, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

MARTIN, A. N.; SWARBRICK, J.; CAMMARATA, A. *Physical pharmacy: physical chemical principles in the pharmaceutical sciences*. 1993.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.M. *Concrete: microstructure, properties and materials*. 1. ed. Berkeley: Editora University of Califórnia, 2001.

MEHTA, P.K; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*. São Paulo, Ed. Pini, p.573, 1994.

MINATTI, E., *Tensão Superficial: Método do Peso da Gota*. Disponível em: http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/aulas/qmc5409/exp_5_tensao_superficial_gota.pdf. Acesso em: 10 jul. 2021.

MITTAL, K.L. *Solution chemistry of surfactants*. v. 1, 1 ed., New York: Plenum Press, 1979.

MOHAMED, A., ELKATATNY, S., BASFAR, S., *One-Stage Calcium Carbonate Oil-Based Filter Cake Removal Using a New Biodegradable Acid System*. Society Petroleum Engineers. – SPE, 1-9, 2019.

MOHAMED, A.; BASFAR, S.; ELKATATNY, S.; AL-MAJED, A. *Prevention of barite sag in oil-based drilling fluids using a mixture of barite and ilmenite as weighting material*. Sustainability 11:5617, 2019a.

MOHAMED, A.; ELKATATNY, S.; BASFAR, S. *One-Stage Calcium Carbonate Oil-Based Filter Cake Removal Using a New Biodegradable Acid System*. In: SPE Kuwait Oil & Gas Conference. Society of Petroleum Engineers, 1-14, 2019b.

MOURA, M.C.P.A. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris*. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1997.

MONTGOMERY, D.C. *Diseño y análisis de experimentos*. Mexico, Iberoamérica, 1991.

MYERS, D. *Surfactant, Science and Colloids, Physical Chemistry*. New York: VHC, v.23, Publishers / Marcel Dekker Inc, 1988.

NASCIMENTO, A.; GONÇALVES, J.L., *Operations Review and Drilling Optimization for the Brazilian Pre-Salt a focus on drilling fluids*. LAP Lambert Academic Publishing, 2014.

NASR-EL-DIN, H. A.; AL-OTAIBI, M. G. H.; AL-QAHTANI, A. M.; McKAY, I. D. *Laboratory studies and field application of in-situ generated acid to remove filter cake in gas wells*. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, USA 2005.

NELSON, E.B. *Well cementing*, Saint-Etienne: Schulumberger Educational Services, 1990.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*, Editora Pini, 2º ed., p. 828, 1997.

AHAMMED, N.; Lazarus Godson ASIRVATHAM, L. G.; WONGWISES, S. *Effect of volume concentration and temperature on viscosity and surface tension of graphene–water nanofluid for heat transfer applications*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123:1399–1409, 2016.

PELIPENKO, S.; FRIGAARD, I.A. *Mud removal and cement placement during primary cementing of an oil well*. *Journal of Engineering Mathematics*, 48, 1-26, 2004.

PIETRANGELI, G. A.; QUINTERO, L. *Enhanced oil solubilization using microemulsions with linkers*. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers, 2013.

PIETRANGELI, G.; QUINTERO, L.; JONES, T. A.; BENAISA, S.; MENEZES, C. A.; AUBRY, E.; POITRENAUD, H.; FURGIER, J. N. *Overcoming wellbore cleanup challenges in deepwater wells in West Africa*. *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*. Society of Petroleum Engineers, USA 2014.

PINHEIRO, F.S. H.T. *Desenvolvimento de misturas ternárias para remoção de reboco de fluido de perfuração sintético*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

QUINTERO, L.; JONES, T. A.; CLARK, D. E. *One Step Acid Removal of Invert Emulsion*. In: *SPE European Formation Damage Conference*. Society of Petroleum Engineers, 2005.

QUINTERO, L.; JONES, T.A.; PIETRANGELI, G. *Phase boundaries of micro-emulsion systems help to increase productivity*. SPE European Formation Damage Conference, The Netherlands, 2011.

QUINTERO, L.; JONES, T. A.; CLARK, D.; TWYNAM, A. J. *NAF filter cake removal using microemulsion technology*. In: *European Formation Damage Conference*. Society of Petroleum Engineers, 2007a.

QUINTERO, L.; JONES, T.; CLARK, D. E.; TORRES, C.; CHRISTIAN, C. *Singlephase Microemulsion Technology for Cleaning Oil or Synthetic-Based Mud*. In *AADE National Technical Conference and Exhibition*, USA 2007b.

QUINTERO, L.; SALAGER, J. L.; FORGIARINI, A.; PIETRANGELI, G.; BREGE, J. *Efficient Displacement of Synthetic or Oil-Based Mud and Transitional Phase Inversion*. In

1st International Conference on Upstream Engineering and Flow Assurance AIChE Spring Meeting and Global Congress on Process Safety, 1-5, USA 2012b.

QUINTERO, L.; PASSANHA, W. D.; AUBRY, E.; POITRENAUD, H. *Advanced microemulsion cleaner fluid applications in deepwater wells*. In: OTC Brasil. Off shore Technology Conference, 2015.

RABIA, H. *Well Engineering and Construction*. Entrac Petroleum, London, United Kingdom, chapter 7. 197–234, 2001.

RAWAL, R.; KARMAKAR, N.C.; SHARMA, S.K; KRISHNAMOORTHY, N. S. *Application of polymeric drilling fluids for reducing wearing of drill bit*. Journal of the Indian Chemical Society. 99, 2022.

REN, Y.; JIANG, G.; LI, F.; ZHOU, H.; AN, Y. *Cleanup characteristics and mechanisms of reversible invert emulsion drilling fluid*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 133, 296-303, 2015.

RICHARDSON, I.G. *The calcium silicate hydrates*. Cement and Concrete Research, 137, 15, 2008.

RIGO, C. A. S., *Desenvolvimento e Aplicação de uma Metodologia para Caracterização e Análise Estrutural de Concretos de Cimento Portland*. Tese de Doutorado. CPGEM, UFMG, 1998.

RODRIGUES, M.A.F.; ARRUDA, G.M.; SILVA, D.C.; COSTA, F.M.F.; BRITO, M.F.P.; ANTONIO, A.C.D., NETO, A. W. O. *Application of nonionic surfactant nonylphenol to control acid stimulation in carbonate matrix*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 203, 1-8, 2021.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3 ed. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

SALAZAR, J. M.; TORRES-VERDIN C.; WANG, G. L. *Effects of surfactant- emulsified oil-based mud on borehole resistivity measurements*. SPE Journal 16:608–624, 2011.

SANTOS JUNIOR, B. F. *Modificações morfológicas e estruturais de pastas de cimento aditivadas com termo fixo a base de epóxi para utilização em poços de petróleo*. Dissertação de Mestrado (Departamento de Física), Universidade Federal de Sergipe, 2006.

SANTOS NOBRE, T. R.; PEREZ, M. G.; BLOISE JR, A. C., C ÂNGULO, S. C.; OTA, S.;o QUARCIONE, V. A., *Caracterização de fases de cimento Portland por meio das técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si no estado sólido*. Revista Ipt Tecnologia E Inovação, 1, 23, 2022.

SARWAR, M. U.; CAWIEZEL, K. E.; NASR-EL-DIN, H. A. *Gel degradation studies of oxidative and enzyme breakers to optimize breaker type and concentration for effective break profiles at low and medium temperature ranges*. SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, USA, 2011.

SCHEFFE, H. *The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures*. Journal of the Royal Statistical Society: Series B, 344, 360, 1963.

SCHULMAN, J. H.; McROBERTS, T. S. *On the structure of transparent water and oil dispersions (solubilised oils)*. Transactions of the Faraday Society, 42: B165, 1946.

SIDDIQUI, M. A. A.; AL-ANAZI, H. A.; AL-ANSARI, A. A.; BATAWELL, M. A.; HEMBLING, D. E. *Evaluation of acid precursor-enzyme system for filter cake removal by a single stage treatment*. SPE Europec/EAGE Annual Conference and Exhibition, Austria, 2006.

SIDDIG, O.; MAHMOUD, A.A.; ELKATTNY, S, *A review of different approaches for water-based drilling fluid filter cake removal*. Journal of Petroleum Science Engineering, 1, 10, 2020.

SIDDIG, O.; MAHMOUD, A. A.; ELKATATNY, S. *A review of different approaches for water-based drilling fluid filter cake removal*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 192, 2020a.

SIDDIG, O.; AL-AFNAN, S.; ELKATATNY, S.; BAHAGAT, M. *Novel cake washer for removing oil-based calcium carbonate filter cake in horizontal wells*. Sustainability 12:3427, 2020b.

SIDDIG, O.; MAHMOUD, A. A.; · ELKATATNY, S. *A review of the various treatments of oil-based drilling fluids filter cakes*. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology 12:365–381, 2022.

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

SHAW, J. D. *Introdução à química dos coloides e de superfície*. São Paulo: Ed. Edusp, 1975.

SILVA, D. C.; BARBOSA, A. C. R.; FREITAS, J.C.O.; FELIPE, R. M.A.; NETO, A.O.W. *Formulation of new microemulsion systems containing produced water for removal of filter cake from olefin-based drilling fluid*. Journal of Petroleum of Science Engineering, 1, 9, 2020.

SILVA, D. C.; SANTOS, L. C.R.; JUVINIANO, H. B. M.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T.N.; NETO, A.A.D. *Analysis of the use of microemulsion systems to treat petroleum sludge from a water flotation unit*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, 7, 2019.

SILVA, V.L.; RIBEIRO L.S; OLIVEIRA, F.J.C.; SILVA D.N.N.; CARVALHO, L.S.; RODRIGUES M.A.F.; et al., *Application of SDS surfactant microemulsion for removal of*

filter cake of oil-based drilling fluid: influence of cosurfactant. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology 2845, 2856, 2020.

SILVA, Wanessa Paulino Neves. Aplicação de tensoativo não iônico na remoção de fenol de meio aquoso: equilíbrio e modelagem. 2016. 136f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SOUZA, B. B.; BORGES, S. P. M. S. *Influência dos cloretos de sódio e potássio nas propriedades plásticas e no comportamento mecânico de pastas para cimentação de poços de petróleo.* Projeto de graduação em engenharia de petróleo da Escola Politécnica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

SOUCKOVÁ, M.; KLOMFAR, J.; PÁTEK, J. *Measurement and Correlation of the Surface Tension-Temperature Relation for Methanol.* Journal of Chemistry and Engineering, 53, 2233–2236, 2008.

SOUZA, T. T. C. *Nanoemulsões aplicadas à recuperação avançada de petróleo.* 98f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

TADROS, T. F. *Applied Surfactants: Principles and Applications.* United Kingdom: Wiley, 2005.

TAECHANGAN, P.; SCAMEHORN, J. F.; OSUWAN, S.; RIRKSONBOON, T.; *Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of phenol from wastewater.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 347, 200, 2009.

TARIQ, Z.; KAMAL, M.S.; MAHMOUD, M.; ALAD. O.; ALI-NAKHLII, A. *Self-destructive barite filter cake in water-based and oil-based drilling fluids.* Journal of Petroleum Science Engineering, 1, 9, 2021.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. Editora Academic Press, 2 ed., London, 1990.

TEIXEIRA, E. *Formação de micelas de haletos de cetiltrimetilamônio em água na presença de brometo e cloreto de sódio.* Dissertação de mestrado, Universidade de Santa Catarina. Janeiro, 1983.

TETTEH, J.; BAI, S.; KUBELKA, J.; PIRI, M. *Wettability reversal on oil-wet calcite surfaces: Experimental and computational investigations of the effect of the hydrophobic chain length of cationic surfactants.* Journal Colloid Interface Science, 169, 178, 2022.

THOMAS, J.E. Fundamentos de engenharia de petróleo. Interciência, 2001.

TIREN, G.; GOMEZ, P.A. *The effect of different alcohols and other polar organic additives on the cloud point of Triton X-100 in water,* Colloids Surfaces A Physicochemistry. Engineering. Aspects, 147. 15, 1999.

TIVARI, S.; NAMSANI, S.; SINGH, J. K., *Effect of salt on the adsorption of ionic surfactants at the air-water interface.* Journal of molecular liquids, 8, 15, 2022.

WANDERLEY NETO, A. O.; SILVA V.L.; RODRIGUES D.V.; RIBEIRO, L.S.; SILVA, D.N.N., FREITAS, J.C.O. *A novel oil-in-water microemulsion as a cementation flushing fluid for removing non-aqueous filter cake*. Journal of Petroleum Science of Engineering, 1, 13, 2020.

WANDERLEY NETO, A. O. W., SILVA, D.C., ARRUDA, G.M., DA HORA, L.F., RODRIGUES, M.A.F. *Chemical study of the application of nonionic surfactants nonylphenol in delaying the acidizing reaction of carbonate matrices*. Journal of Dispersion Science and Technology, 1–8, 2021.

WANG, S.; CHENG, Q.; LIU, H. *Shale gas development on water-based drilling fluids research progress*. Journal Science Technology and Engineering, 13(16): 4597-4602, 2013.

WANG, C.; MENG, R.; XIAO, F.; WANG, R. *Use of nanoemulsion for effective removal of both oil-based drilling fluid and filter cake*. Journal of Natural Gas Science Engineering, 328. 338, 2016.

WINSOR, P.A. *Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure and theoretical significance of liquid crystalline solutions*. Chemical Review, 1, 68, 1968.

WEISSENBORN, P; PUGH, R. *Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubility, and Bubble Coalescence*. Journal Colloid Interface Science. 184, 550-563, 1996.

VOGEL. A.I.; BASSET, J. *Análise Inorgânica Quantitativa*. Editora Guanabara dois S.A., Rio de Janeiro, 1981.

XU, J. C; YANG, L. H; YUAN, J.X; LI, S. Q; PENG, K. M; LU, L. J. *Coupling surfactants with ISCO for remediating of NAPLs: Recent progress and application challenges*. Chemosphere, 1, 15, 2022.

YAN, S.; HUANG, Q.; QIN, C.; WANG G.; LI, H.; FAN, J. *Experimental study of wetting-seepage effect of microemulsion for the coal seam water injection*. Journal of Molecular Liquids, 1, 8, 2021.

ZAMORA, M.; BELL, R, L. *Improved Wellsite Test for Monitoring Barite Sag*, AADE-04-DF-HO-19. Houston, TX, USA, 2004

ZHANG, Z.; SCHERER, G. W.; PRUD'HOMME, R. K. *Adhesion and bonding between steel pipe and cement/spacer/mud system*. In: 9th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures (FraMCoS-9). 2016.

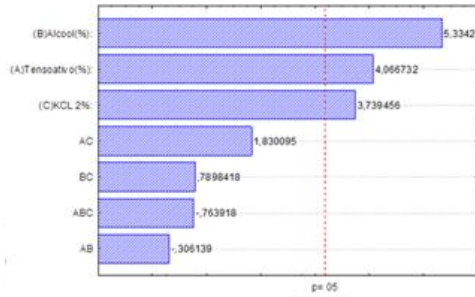
ZHANG, Z.; SCHERER, G. W.; PRUD'HOMME, R. K. *Properties of cement slurries contaminated by spacers in oil-field cementing*. Journal Petroleum Science Engineering, 2018.

ZHAO, X. Z.; LIAO, G.Z.; GONG, L. Y.; LUAN, H.X.; CHEN, Q.S; LIU, W.D.; et al. *New insights into the mechanism of surfactant enhanced oil recovery: Micellar solubilization and in-situ emulsification*. *Petroleum Science*, 870, 881, 2022.

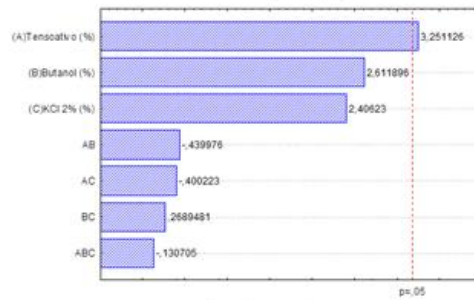
ZHOU, J.; NASR-EL-DIN, H. A.; SOCCI, D.; HOLCOMB, J. A. *Cost-Effective Application of New Surfactant/Oxidant System to Enhance the Removal Efficiency of Oil-Based Mud Filter Cake*. In: *SPE Western Regional Meeting*. Society of Petroleum Engineers, USA 2018.

APÊNDICE I

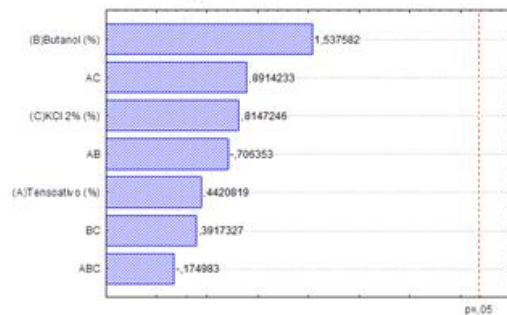
Figura I.1: gráficos de Pareto para teste de remoção do sistema SMA(B) na faixa de temperatura estudada (A) 30 °C, (B) 40 °C, (C) 50 °C e (D) 65 °C.



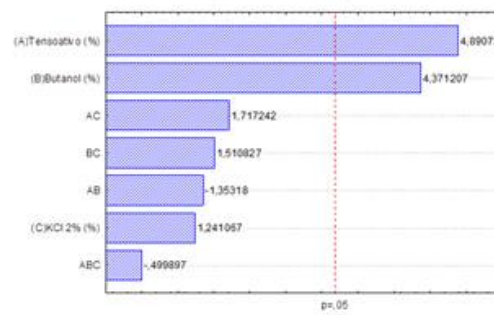
(A)



(B)



(C)



(D)

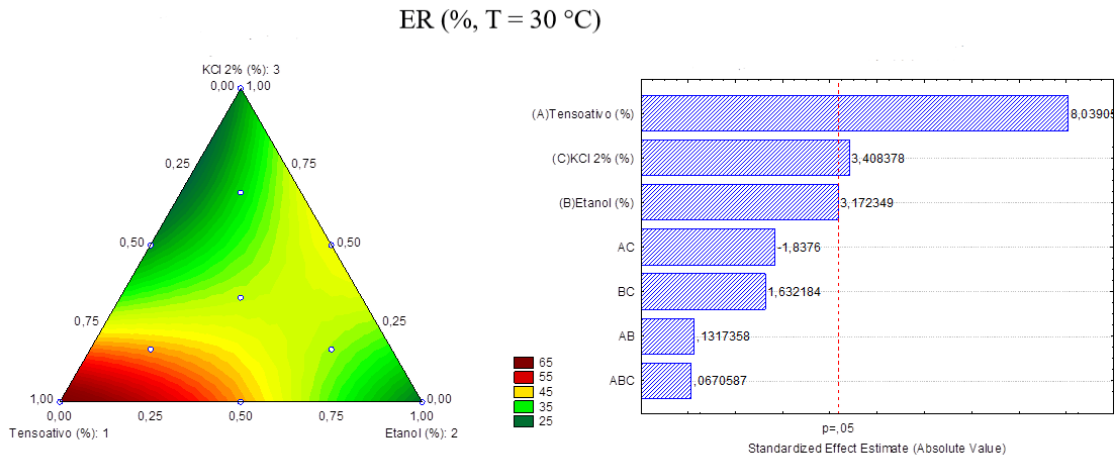
$$(A) \hat{Y} = 71,167X_A + 93,349X_B + 65,440X_C - 26,968 X_A X_B + 161,214X_A X_C + 69,578 X_B X_C - 443,647X_A X_B X_C \quad (10)$$

$$(B) \hat{Y} = 106,344X_A + 85,434X_B + 78,707X_C - 72,444 X_A X_B - 65,898X_A X_C + 44,283X_B X_C - 141,882X_A X_B X_C \quad (11)$$

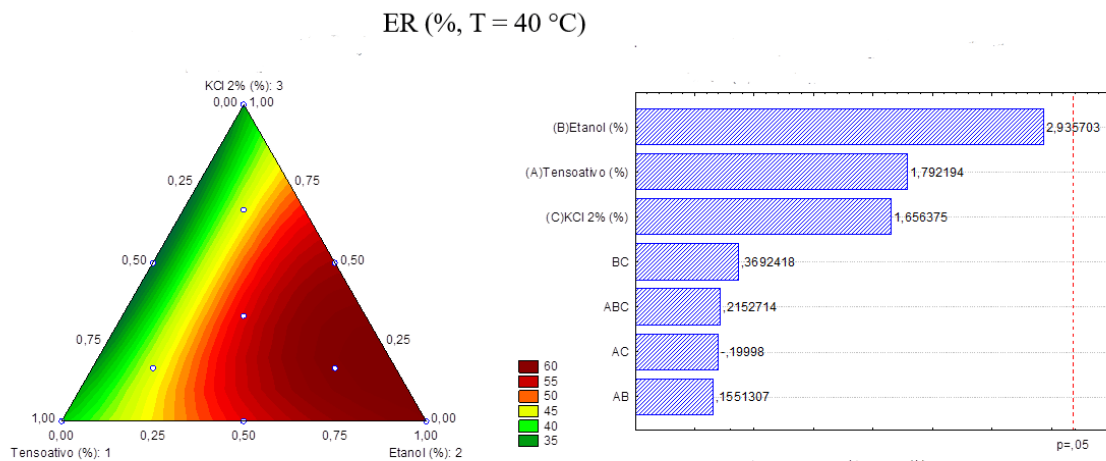
$$(C) \hat{Y} = 23,295X_A + 81,023X_B + 42,932X_C - 187,364 X_A X_B + 236,455X_A X_C + 103,909X_B X_C - 306,000X_A X_B X_C \quad (12)$$

$$(D) \hat{Y} = 102,697X_A + 91,787X_B + 26,060X_C - 143,032X_A X_B + 181,513X_A X_C + 159,695X_B X_C - 348,353X_A X_B X_C \quad (13)$$

Figura I.2: Superfícies de respostas e gráficos de Pareto para teste de remoção do sistema SMA(E) na rampa de temperatura estudada(30 a 65 °C).

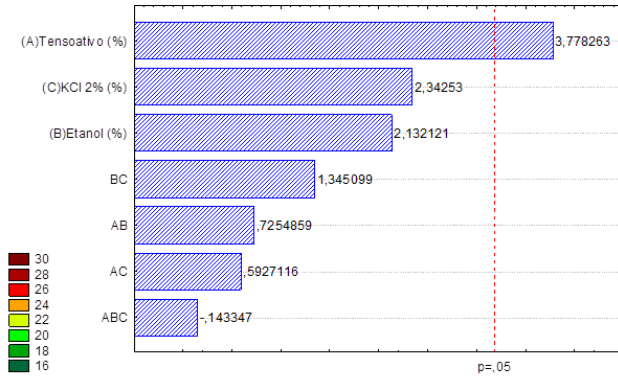
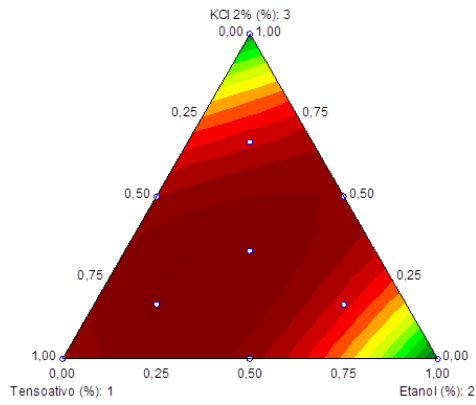


$$\hat{Y} = 65,0227X_A + 25,6591X_B + 27,5682X_C + 5,3636 X_A X_B - 74,8182X_A X_C + 66,4545 X_B X_C + 18,0000X_A X_B X_C \quad (14)$$



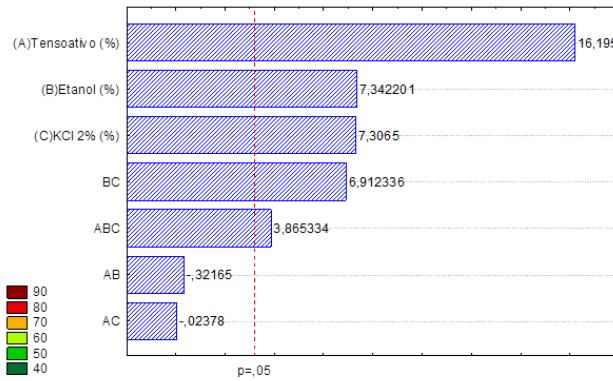
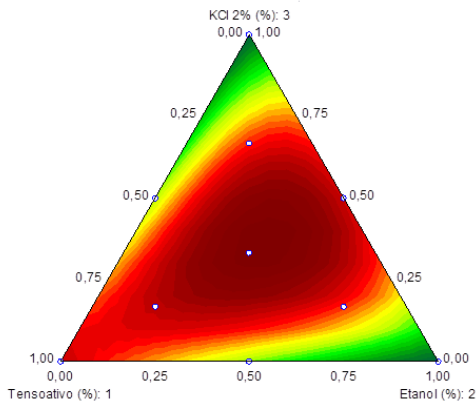
$$\hat{Y} = 37,1872X_A + 60,9144X_B + 34,3690X_C + 16,2032 X_A X_B - 20,8877X_A X_C + 38,5668 X_B X_C + 148,2353X_A X_B X_C \quad (15)$$

ER (% , T = 50 °C)



$$\hat{Y} = 27,7513X_A + 15,6604X_B + 17,2059X_C + 26,8235 X_A X_B + 21,9144 X_A X_C + 49,7326 X_B X_C - 34,9412 X_A X_B X_C \quad (16)$$

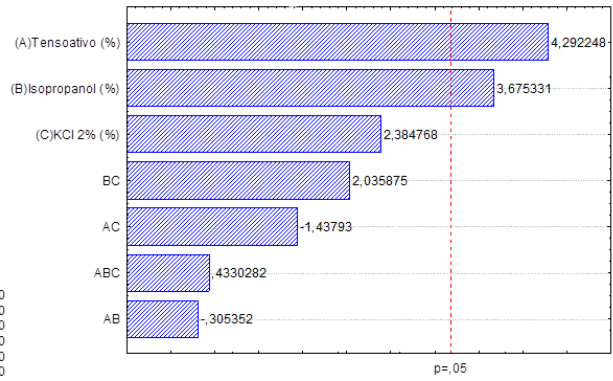
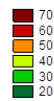
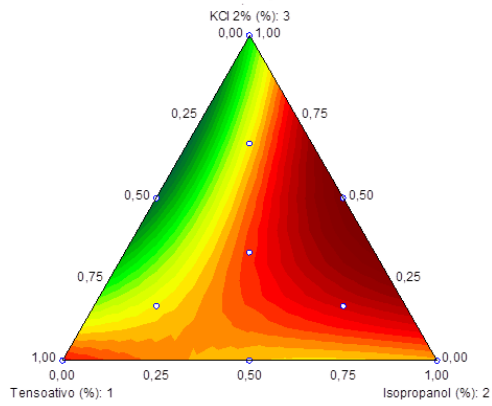
ER (% , T = 65 °C)



$$\hat{Y} = 82,4840X_A + 37,3930X_B + 37,2112X_C - 8,2460 X_A X_B - 0,6096 X_A X_C + 177,2086 X_B X_C + 653,2941 X_A X_B X_C \quad (17)$$

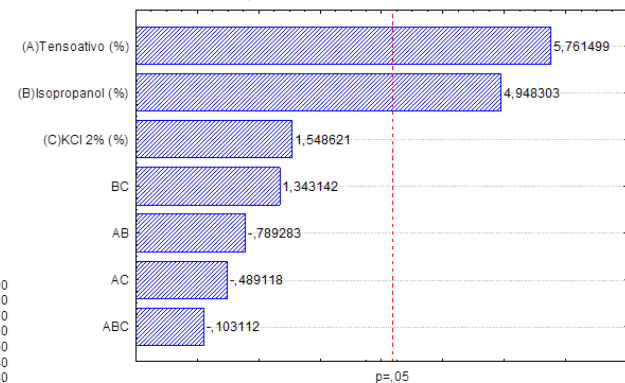
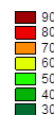
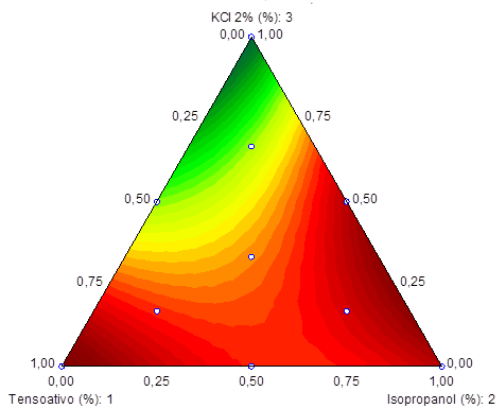
Figura I.3: Superfícies de respostas e gráficos de Pareto para teste de remoção do sistema SMA(I) na rampa de temperatura estudada (30 a 65 °C).

ER (% , T = 30 °C)



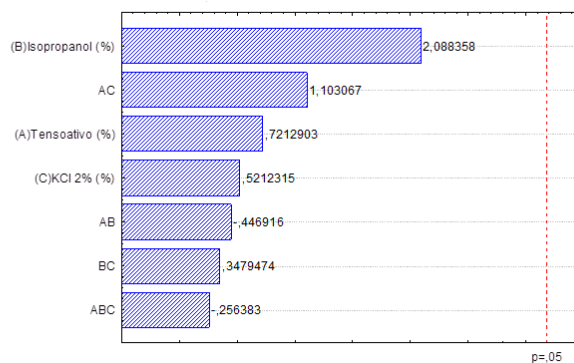
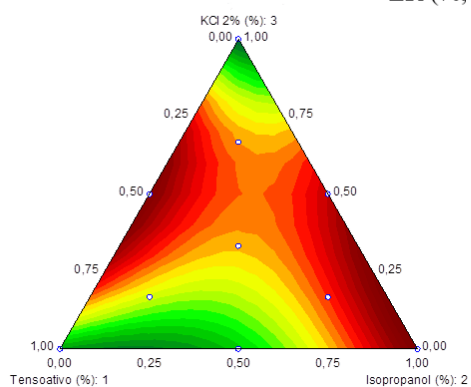
$$\hat{Y} = 55,0281X_A + 47,1190X_B + 30,5735X_C - 19,7059 X_A X_B - 92,7968X_A X_C + 131,3850 X_B X_C + 184,2353X_A X_B X_C \quad (18)$$

ER (% , T = 40 °C)



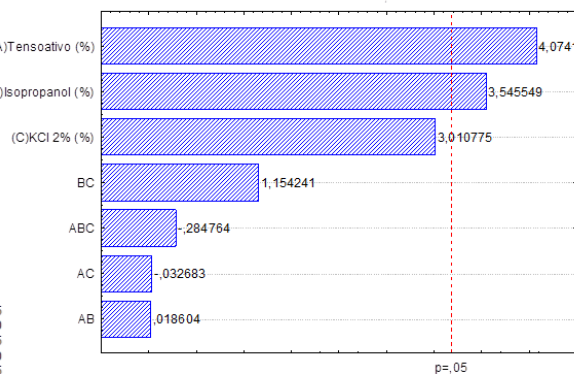
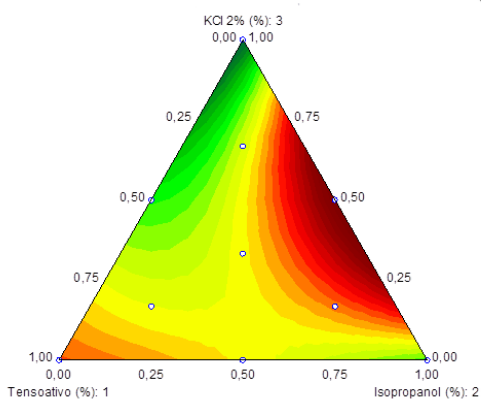
$$\hat{Y} = 99,8342X_A + 85,7433X_B + 26,8342X_C - 68,8449 X_A X_B - 42,6631X_A X_C + 117,1551 X_B X_C - 59,2941X_A X_B X_C \quad (19)$$

ER (% , T= 50 °C)



$$\hat{Y} = 21,632X_A + 62,632X_B + 15,632X_C - 67,471 X_A X_B + 166,529X_A X_C + 52,529 X_B X_C - 255,176X_A X_B X_C \quad (20)$$

ER (% , T = 65 °C)

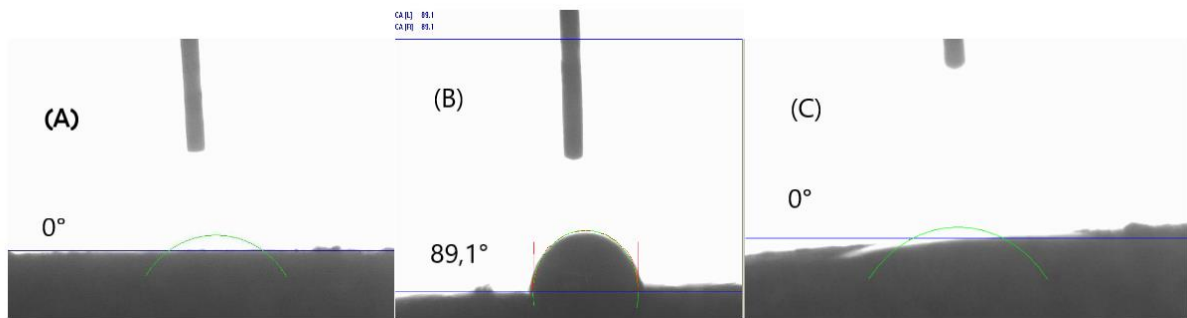


$$\hat{Y} = 60,255X_A + 60,255X_B + 44,528X_C + 1,385 X_A X_B - 2,433X_A X_C + 85,930 X_B X_C - 139,765X_A X_B X_C \quad (21)$$

APÊNDICE II

Ângulos de contato

Figura II.1: Ângulo de contato imediato da gota de água na superfície da rocha para (a) pastilha de carbonato sem nenhuma contaminação ou tratamento (b) pastilha contaminada com fluido de perfuração e (c) pastilha contaminada com fluido e tratada com a formulação SMA(B)10 na temperatura de 30 °C.



FiguraII.2: Ângulo de contato imediato da gota de água na superfície da rocha para (a) pastilha de carbonato sem nenhuma contaminação ou tratamento (b) pastilha contaminada com fluido de perfuração e (c) pastilha contaminada com fluido e tratada com a formulação SMA(B)10 na temperatura de 30 °C.

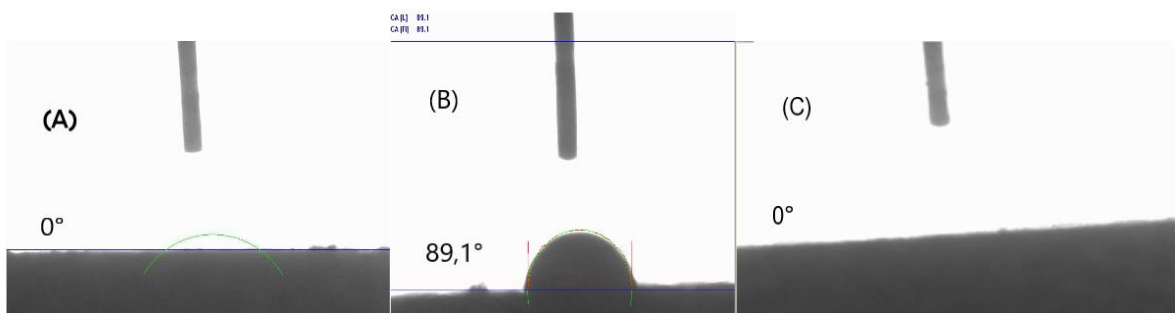


Figura II.3: Ângulo de contato imediato da gota de água na superfície da rocha para (a) pastilha de carbonato sem nenhuma contaminação ou tratamento (b) pastilha contaminada

com fluido de perfuração e (c) pastilha contaminada com fluido e tratada com a formulação SMA(B)10 na temperature de 30 °C.



Figura II.4: Ângulo de contato imediato da gota de água na superfície da rocha para (a) pastilha de carbonato sem nenhuma contaminação ou tratamento (b) pastilha contaminada com fluido de perfuração e (c, d, e, f e g) pastilha contaminada com fluido e tratada com a formulação de butanol 2% em solução de KCl 2% (m/v) na temperature de 30 °C.

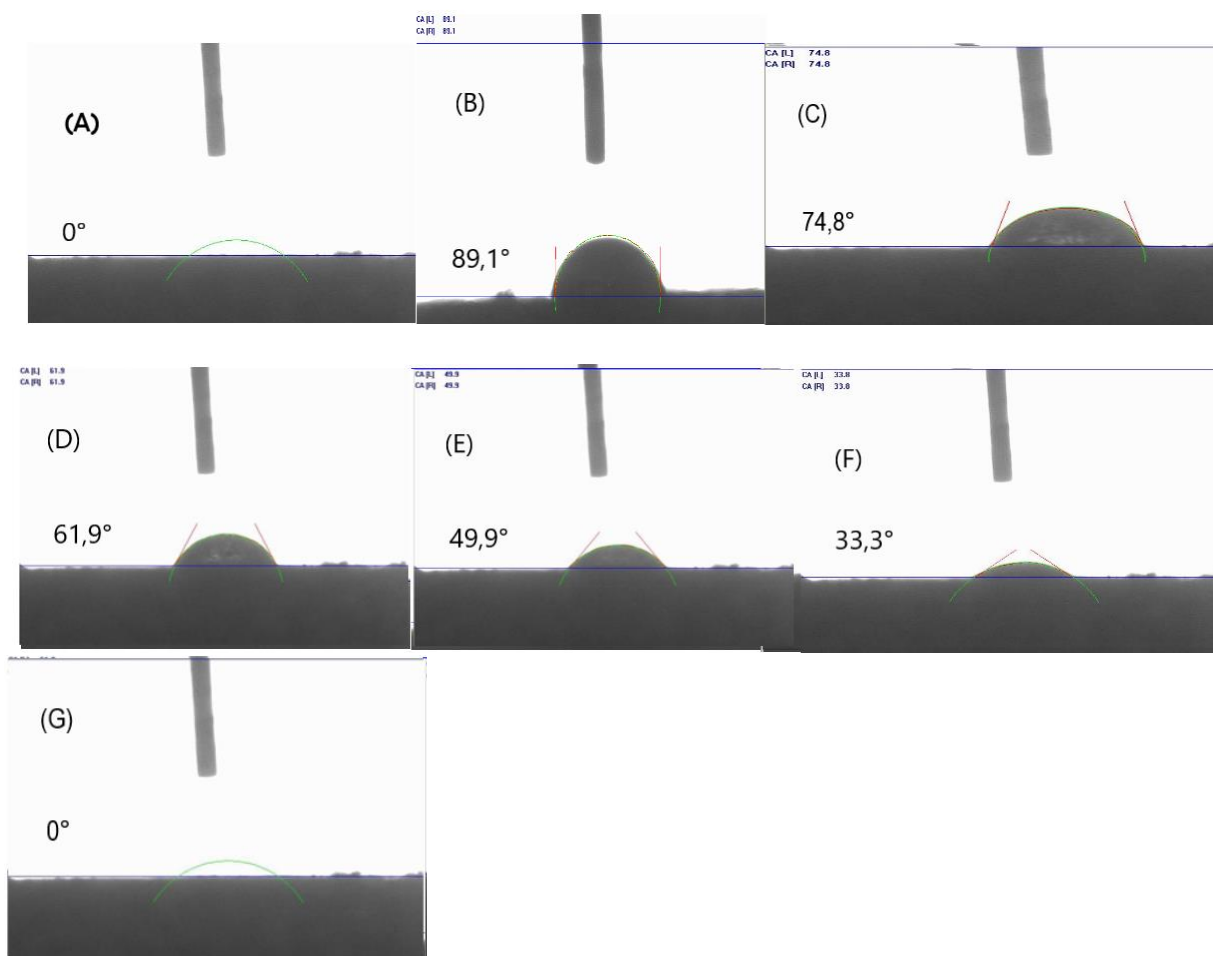
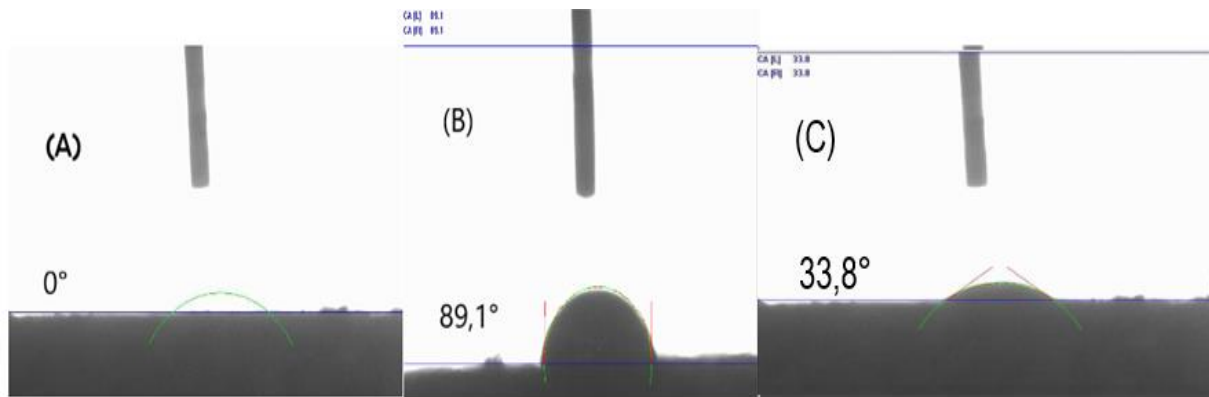


Figura II.5: Ângulo de contato imediato da gota de água na superfície da rocha para (a) pastilha de carbonato sem nenhuma contaminação ou tratamento (b) pastilha contaminada com fluido de perfuração e (c) pastilha contaminada com fluido e tratada com butanol na temperatura de 30 °C.



APÊNDICE III

Tabela III. 1: Concentrações dos Aditivos utilizados na formulação do fluido olefínico.

<i>Aditivo</i>	<i>Função</i>	<i>Concentração</i>
Olefina	Fase contínua	(60 a 80 %)
Água	Fase dispersa	(20 a 40 %)
Cloreto de sódio	Fase dispersa	25 %
Argila organofílica	Viscosificante	(1 a 2) lb/bbl.
Sal de ácido Graxo	Emulsificante	(1 a 8) lb/bbl.
Misturas de amidas e aminas de ácido graxo	Modificador reológico	1 lb/bbl.
Hidróxido de cálcio	Alcalinizante	6 lb/bbl.
Ácido policarboxílico	Redutor de filtrado	3 lb/bbl.
Carbonato de cálcio	Obturante	30 lb/bbl.
Baritina	Adensante	15 lb/bbl.

Fonte: (LIMA, 2019), adaptada.

O fluido foi preparado seguindo a Norma (API 13B-2 2005) no copo do agitador Hamilton Beach Fann, de acordo com a tabela III.2.

Tabela III.2: Metodologia para a obtenção do fluido de perfuração olefínico.

<i>Metodologia para a fabricação do fluido de perfuração olefínico</i>
<ol style="list-style-type: none">1. Adicionou-se olefina ao copo do Hamilton Beach;2. Seguido da adição dos emulsificantes primário e secundário, sob a rotação de 2500 rpm. Respeitou-se a agitação de 5 minutos para cada aditivo líquido e de 10 minutos para cada aditivo sólido;3. Após o tempo de agitação, adicionou-se cal hidratada e manteve-se vigorosa rotação por 10 minutos;4. Adicionou-se a salmoura preparada com NaCl e manteve-se agitação. Esses tempos de agitação foram essenciais para garantir a formação de pequenas gotículas que são fundamentais para formar uma emulsão estável;5. Por fim, foram adicionados os demais aditivos na seguinte ordem: Argila organofílica, redutor de filtrado, obturante e adensante.

Fonte: (LIMA, 2019), adaptada.

Tabela III.3: Análises para a caracterização do fluido de perfuração não aquoso.

<i>Análises</i>	<i>Resultados</i>
Teor de líquidos e de sólidos	(%)
Teor de óleo	58
Teor de água	35
Teor de sólidos	7
Densidade	9 lb/gal
Filtrado HTHP	1,6 mL

Fonte: AUTOR, 2023.

Tabela III.4: Formulação da pasta de cimento Portland

	Vol. Esp.	Conc. Campo	Lab. Massa(g)
Aditivo	(gal/lb)		
Cimento	0,0382	69,7	791,48
Água	0,1202	4,74	332,04
Antiespumante	0,1223	0,0150	1,03
Controlador	0,1997	0,600	4,75
Retardador	0,1020	0,04	3,32
Dispersante	0,1015	0,04	3,30

Fonte: PROCELAB

As tabelas III. 5, III. 6 e III. 7 mostram os resultados dos percentuais de remoção de reboco para as composições das soluções micelares alcólicas com etanol [SMA(B)], isopropanol [SMA(I)] e 1-butanol [SMA(B)] com Alkonat L 60, 1 e solução de KCl a 2 % (massa/volume).

Tabela III.5: Percentual de remoção de reboco para as composições com Alkonat L 60, n-butanol e solução de KCl a 2 % (massa/volume).

<i>Pontos</i>	<i>30 °C</i>			<i>40 °C</i>			<i>50 °C</i>			<i>65 °C</i>		
	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>
1	66	10	10	100	9:50	9:57	5 *	10	10	100	9:10	9:08
2	100	7:25	7:40	100	6:20	7:00	100	3:57	3:48	100	3:02	3:01
3	62	10	10	71	10	10	36*	10	10	19	10	10
4	77	10	10	86	10	10	6*	10	10	67	10	10
5	100	7:50	7:30	62	10	10	67	10	10	100	8:40	8:50
6	100	8:00	8:17	100	9:20	8:30	100	8:30	8:45	100	6:36	7:10
7	77	10	10	76	10	10	36	10	10	78	10	10
8	100	7:00	7:20	100	10:00	9:30	100	8:0	7:50	100	4:21	4:30
9	68	10	10	36	10	10	6*	10	10	60	10	10
10	100	9:20	9:18	100	9:51	9:25	100	9:35	9:55	100	8:50	9:01

*surfactante solidifica e se adsorve ao reboco sem removê-lo efetivamente.

Fonte: AUTOR, 2023.

Tabela III.6: Percentual de remoção de reboco para as composições com Alkonat L 60, isopropanol e solução de KCl a 2 % (massa/volume).

<i>Pontos</i>	<i>30 °C</i>			<i>40 °C</i>			<i>50 °C</i>			<i>65 °C</i>		
	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>
1	56	10	10	100	8:25	9:40	10*	10	10	66	10	10
2	51	10	10	93	10	10	67	10	10	65	10	10
3	25	10	10	22	10	10	15*	10	10	45	10	10
4	51	10	10	83	10	10	18*	10	10	60	10	10
5	15	10	10	48	10	10	48*	10	10	58	10	10
6	70	10	10	88	10	10	56	10	10	68	10	10
7	51	10	10	77	10	10	17*	10	10	68	10	10
8	42	10	10	72	10	10	78	10	10	35	10	10
9	48	10	10	57	10	10	41*	10	10	63	10	10
10	62	10	10	66	10	10	52*	10	10	50	10	10

*surfactante solidifica e se adsorve ao reboco sem removê-lo efetivamente.

Fonte: AUTOR, 2023.

Tabela III.7: Percentual de remoção de reboco para as composições com Alkonat L 60, etanol e solução de KCl a 2 % (massa/volume).

<i>Pontos</i>	<i>30 °C</i>			<i>40 °C</i>			<i>50 °C</i>			<i>65 °C</i>		
	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>	<i>E%</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>
1	67	10	10	36	10	10	25	10	10	84	10	10
2	27	10	10	68	10	10	15	10	10	38	10	10
3	27	10	10	35	10	10	19	10	10	35	10	10
4	50	10	10	59	10	10	25	10	10	60	10	10
5	29	10	10	30	10	10	27	10	10	59	10	10
6	44	10	10	65	10	10	30	10	10	80	10	10
7	48	10	10	73	10	10	25	10	10	95	10	10
8	38	10	10	41	10	10	40	10	10	79	10	10
9	32	10	10	33	10	10	30	10	10	74	10	10
10	32	10	10	36	10	10	23	10	10	83	10	10

Fonte: AUTOR, 2022

APÊNDICE IV

Tabela IV.1: eficiência de remoção do ponto ótimo (B224) com variação de temperatura utilizando solução 2% KCl como fase aquosa.

<i>Temperatura(°C)</i>	<i>Ponto Ótimo</i>	<i>Tempo(s)</i>	<i>E.R(%)</i>
30	2:2:4	480	100
40	2:2:4	555	100
50	2:2:4	440	100
65	2:2:4	570	100

Fonte: AUTOR, 2023.

Tabela IV.2: eficiência de remoção do ponto ótimo (B224) com variação de temperatura utilizando água da torneira como fase aquosa.

<i>Temperatura(°C)</i>	<i>Ponto Ótimo</i>	<i>Tempo(s)</i>	<i>E.R(%)</i>
30	2:2:4	600	83
40	2:2:4	600	83
50	2:2:4	600	82
65	2:2:4	600	78

Fonte: AUTOR, 2023.