

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DO TEOR DE CAL E DE EMULSIFICANTES NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE EMULSÕES INVERSAS DE BASE OLEFÍNICA

AUTORES:

Waleska Rodrigues Pontes da Costa¹, Mário Cesar de Siqueira Lima¹, Anna Carolina Amorim Costa¹, Karine Castro Nóbrega¹, Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento², Luciana Viana Amorim¹

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração (PeFLab), Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Campina Grande ²UACSA/Universidade Federal Rural de Pernambuco

ESTUDO DO TEOR DE CAL E DE EMULSIFICANTES NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE EMULSÕES INVERSAS DE BASE OLEFÍNICA

Abstract

The stabilization of invert emulsions, which compose the formulation of synthetic drilling fluids, occurs through the reaction of emulsifying agents in alkaline environment. In acidic media, drilling fluid performance is compromised as emulsions become weak and unstable. Therefore, it is necessary to use alkaline solutions, usually composed of lime, especially in areas where acid gases such as CO₂ and H₂S are encountered during drilling. Unfortunately, the addition of lime in emulsions is also related to some operational limitations. This study aims to analyze the physical properties of olefin-based invert emulsions using variations in lime and emulsifier contents. For this purpose, five emulsion samples were prepared using different combinations of lime (0, 5 and 10 grams) and emulsifier (6, 9 and 12 grams) contents. The samples were prepared using IKA T25 Ultra Turrax homogeneizer, at a speed of 12,400 rpm and 10 minutes of emulsification time. Emulsion properties were evaluated by means of gravitational separation (bottle test), rheology, optical microscopy images, and electrical resistance. The results showed that emulsions prepared without lime presented higher volumetric separation on bottle tests, evidencing the importance of this component for emulsifier reaction. The separated phases of the lime-free emulsions in the gravitational separation tests were darker (dark brown), indicating that a larger amount of emulsifier was separated from the emulsion. Still regarding the presence of lime, it was observed that there are no significant changes in the properties analyzed when the content varies from 5 to 10g. Finally, more stable emulsions with better viscosity and resistivity values and smaller dispersed phase droplet sizes are obtained with minimum emulsifier contents (6 g) in presence of lime.

Introdução

O processo de emulsificação está relacionado a dispersão de um líquido em outro, sob a forma de pequenas gotas. Para que a dispersão ocorra, faz-se necessário a diminuição da tensão interfacial por meio da adição de agentes emulsificantes. Como regra geral, quanto menor a tensão interfacial, menores serão as gotas da fase dispersa e mais estável será a emulsão (Harrison *et al.*, 1999).

Emulsões inversas, isto é, do tipo água em óleo, tem sido utilizadas na formulação de fluidos de perfuração sintéticos. Nesses sistemas, um composto orgânico sintetizado, essencialmente imiscível em água, constitui a fase contínua, enquanto a fase dispersa é composta por água ou salmouras (Ghalambor *et al.*, 2008). Na perfuração de poços profundos e ultra-profundos, as olefinas tem sido os compostos orgânicos mais utilizados para compor a fase contínua dessas emulsões, por apresentarem vantagens como menor custo, maior estabilidade a altas temperaturas e baixa toxicidade (Buckley e Morrow, 2006).

Para a formulação das emulsões aplicadas na composição dos fluidos de perfuração, além dos agentes emulsificantes, adiciona-se cal ou outros materiais alcalinos. A adição desses materiais tem o objetivo de manter uma reserva de alcalinidade no sistema, garantindo a estabilidade das emulsões (Harrison *et al.*, 1999). Assim, em meios ácidos, sobretudo em áreas em que gases ácidos, como CO₂ e H₂S, são encontrados durante a perfuração, o desempenho do fluido de perfuração pode ser comprometido, uma vez que as emulsões tornam-se fracas e instáveis (Patel e Ali, 2003).

Embora a adição de cal seja necessária para a garantia da estabilidade da emulsão, algumas limitações operacionais durante a operação de perfuração tem sido relacionadas a adição desse agente na formulação do fluido de perfuração. Patel (1999) destaca que, na presença de cal, fluidos de perfuração sintéticos base ester são hidrolisados a temperaturas superiores a 93°C. Harrison *et al.* (1999) discutem ainda que a interação entre a cal e o CO₂ dificulta a interpretação de perfis de lama para detecção do percentual de gás CO₂ da formação utilizando unidades convencionais de perfilagem.

Este trabalho tem como objetivo analisar as propriedades físicas de emulsões inversas de base olefínica utilizando variações nos teores de cal e emulsificantes utilizados na formulação das mesmas.

Metodologia

• Materiais

Olefina interna e salmoura saturada de cloreto de sódio foram utilizadas como fases contínua e dispersa, respectivamente, no preparo das emulsões. Cada amostra de emulsão recebeu a adição de diferentes teores de emulsificantes primário e secundário, adicionados na proporção 70/30, e de cal hidratada, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Teores de emulsificantes e cal adicionados em cada amostra de emulsão

Amostras	Teor de Emulsificante primário (g)	Teor de Emulsificante secundário (g)	Teor total de emulsificante (g)	Teor de Cal hidratada (g)
1	4,2	1,8	6	5
2	6,3	2,7	9	0
3	6,3	2,7	9	5
4	6,3	2,7	9	10
5	8,4	3,6	12	5

• Preparo das emulsões

As emulsões foram preparadas utilizando o agitador Turrax, modelo T25, na velocidade de 12.400 rpm. Os constituintes da emulsão foram adicionados na seguinte ordem: olefina, emulsificante primário, emulsificante secundário, cal hidratada e salmoura de NaCl. O intervalo de tempo entre a adição de cada componente foi de 5 minutos. Após a adição de todos os componentes, manteve-se a agitação durante 10 minutos.

• Separação Gravitacional

A separação gravitacional das fases das amostras de emulsão foi avaliada por meio de *bottle tests*, realizados com base na Norma ASTM D1401 – 18b (2018). Neste procedimento, 80 mL de cada amostra foram dispostos em provetas graduadas e mantidos a temperatura ambiente. O volume relativo da fase separada em cada amostra foi registrado nos intervalos de tempo: 0,5h, 3h, 24h, 48h, 72h, 96h e 120h.

• Microscopia

As imagens microscópicas das emulsões foram obtidas utilizando o microscópio óptico (Olympus CX31), com lente objetiva de aumento de 40X e câmera digital (Olympus LC-30) acoplada, e processadas usando o software *Stream Essentials*.

• Reologia

A viscosidade das emulsões foi medida em viscosímetro rotacional, modelo LVDV2T, marca Brookfield, usando o spindle SC4-18. As medições foram realizadas em velocidades variando de 2 a 120 rpm, com aumentos relativos de 2 rpm a cada medição. Para cada medição realizada foram registrados também os valores de taxa de cisalhamento correspondentes.

Os valores de viscosidade (μ), registrados para cada amostra, foram plotados em relação às correspondentes taxas de cisalhamento (γ) em gráficos do tipo log-log. Para cada curva obtida, obteve-se a linha de tendência e sua respectiva equação, cujos coeficientes correspondem ao índice de consistência (K) e ao índice de comportamento subtraído de 1 ($n - 1$), seguindo o modelo da potência, (Equação 1).

$$\mu = K(\gamma)^{n-1} \quad (1)$$

- **Resistência Elétrica**

A medição da resistência elétrica das emulsões foi realizada utilizando o multímetro digital da marca ICEL modelo MD-6130. Nesse ensaio, as pontas de prova do multímetro foram inseridas a uma distância fixa, de aproximadamente 1,5cm, em uma amostra de 50mL de emulsão, aquecida a uma temperatura aproximada de 50°C. Foram realizadas cinco medidas para cada amostra. Os valores de resistência elétrica considerados nesse estudo representam a média aritmética das cinco medidas.

Resultados e Discussão

- **Separação Gravitacional**

A Figura 1 apresenta o aspecto da fase separada no *bottle test*, registrado para cada emulsão após 72h de ensaio. Os volumes separados registrados para as emulsões analisadas nesse estudo estão apresentados no gráfico da Figura 2.

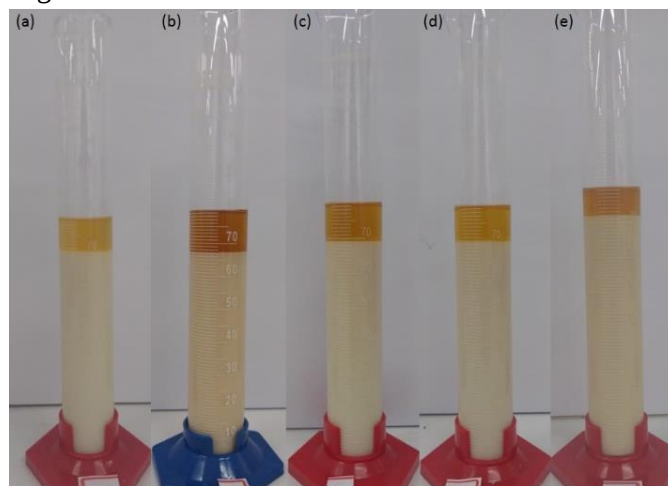


Figura 1. Aspecto visual do volume separado após 72h de teste para a emulsão 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) e 5 (e)

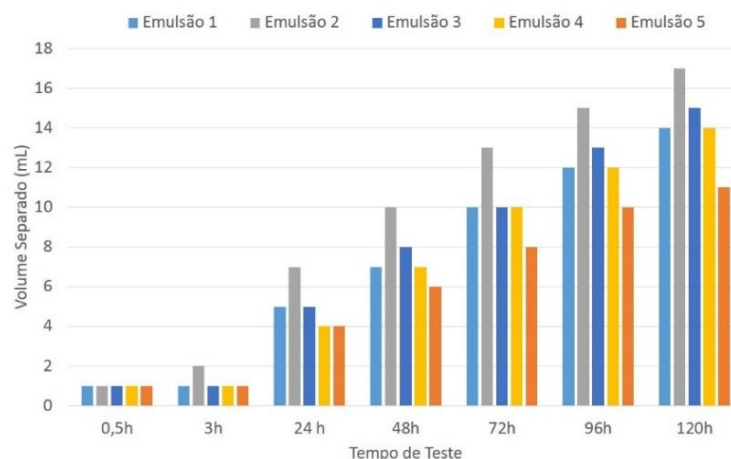


Figura 2. Volume separado das emulsões

O aspecto visual das amostras, apresentado na Figura 1, aponta para a separação gravitacional da fase contínua da emulsão composta por olefina. Deste modo, a fase separada para todas as amostras indica que o volume de olefina utilizado no momento do preparo não foi emulsionado em sua totalidade, registrando-se o início da separação dessa fase já nos primeiros 30 minutos de teste (Figura 2). Além

disso, a coloração apresentada pela fase separada pode estar correlacionada à presença dos emulsificantes, uma vez que as demais fases líquidas que compõem a emulsão são incolores.

A partir das primeiras 3 horas de ensaio percebe-se um maior volume separado para a amostra 2, preparada sem adição de cal. Além do maior volume, a observação do aspecto da fase separada apresentou uma diferença notável de coloração em relação às demais. A cor amarronzada observada na fase separada (Figura 2 (b)) é muito mais intensa para essa amostra, estando possivelmente relacionada à separação de um maior teor dos agentes emulsificantes. Esse aspecto pode estar relacionado à ausência da reserva de alcalinidade no sistema, que seria garantida pela adição de cal. Assim, o agente emulsificante pode não ter reagido em sua totalidade, havendo um desprendimento de parte significativa do teor adicionado à medida que ocorreu a separação de fase.

Os resultados obtidos neste teste para as emulsões preparadas com o mesmo teor de emulsificante e diferentes teores de cal (2, 3 e 4) confirmam a necessidade da existência do meio alcalino para reação do emulsificante e consequente estabilização da emulsão, uma vez que o volume separado foi inversamente proporcional ao teor de cal adicionado. No entanto, a diminuição do volume separado é pouco expressiva para as amostras 3 e 4, em que se utilizou 5 e 10g de cal, respectivamente. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que, para o teor máximo de cal analisado, o sistema pode ter chegado a sua saturação máxima, não havendo dissociação de parte da cal adicionada. Essa relação aponta, portanto, para a existência de um máximo de teor cal dissociável no volume aquoso disponível na emulsão, que teria ação favorável em garantir alcalinidade do meio e consequente reação do agente emulsificante. A adição de volumes de cal superiores a esse teor máximo resultaria na presença de cal como sólido em excesso na emulsão, não apresentando influência significativa na melhoria da sua estabilidade.

Ao comparar os diferentes teores de emulsificante utilizados (6, 9 e 12g), mantendo-se fixo o teor de cal em 5g, utilizados no preparo das amostras 1, 3 e 5, respectivamente, percebe-se que o teor máximo de emulsificante garantiu menor separação de fase da emulsão, apresentando menor separação da olefina em todos os intervalos de tempo analisados. Para o teor máximo de emulsificante, usado no preparo da amostra 5, o teor de cal de 5g pode ser considerado suficiente para garantir a alcalinidade do meio, promovendo a adequada reação do emulsificante.

• **Microscopia**

A microscopia ótica é uma das técnicas utilizadas para caracterização de uma emulsão quanto a distribuição do tamanho de gotas. Este parâmetro está relacionado à reologia da emulsão, além de exercer influência quanto aos mecanismos de desestabilização da emulsão, isto é, floculação, coalescência, *creaming* e sedimentação.

A Figura 3 apresenta as microscopias das quatro emulsões estudadas com aumento de 100x.

A tendência esperada para variação de emulsificante é de que se obtenha menores tamanhos de gota com o aumento da concentração desse agente, uma vez que há uma maior quantidade de emulsificante a cobrir cada nova gota formada, além das superfícies das gotas serem cobertas por uma camada de moléculas de surfactante com maior rapidez (Qian e McClements, 2011). No entanto, observou-se uma tendência contrária para as amostras analisadas. A amostra 1, com menor teor de emulsificante, apresenta os menores tamanhos de gota. Por outro lado, para o teor máximo de emulsificante, 12g, o tamanho de gota foi o maior observado dentre as amostras.

Segundo Qian e McClements (2011), o aumento do tamanho das gotas com o aumento do teor de emulsificante pode estar relacionado à desnaturação da molécula de emulsificante durante o processo de homogeneização, especialmente para emulsificantes proteicos. Nesses casos, altas concentrações do emulsificante poderiam resultar, por exemplo, na formação de multicamadas de emulsificante na interface de uma única gota ou promover a floculação por meio do aumento da hidrofobicidade da superfície das gotas. Assim, sugere-se estudos futuros com relação à composição molecular dos

emulsificantes primário e secundário utilizados para formulação das emulsões estudadas, além da correlação entre a estabilidade da molécula e as condições impostas no processo de homogeneização (taxa de cisalhamento, tempo de homogeneização e temperatura final atingida).

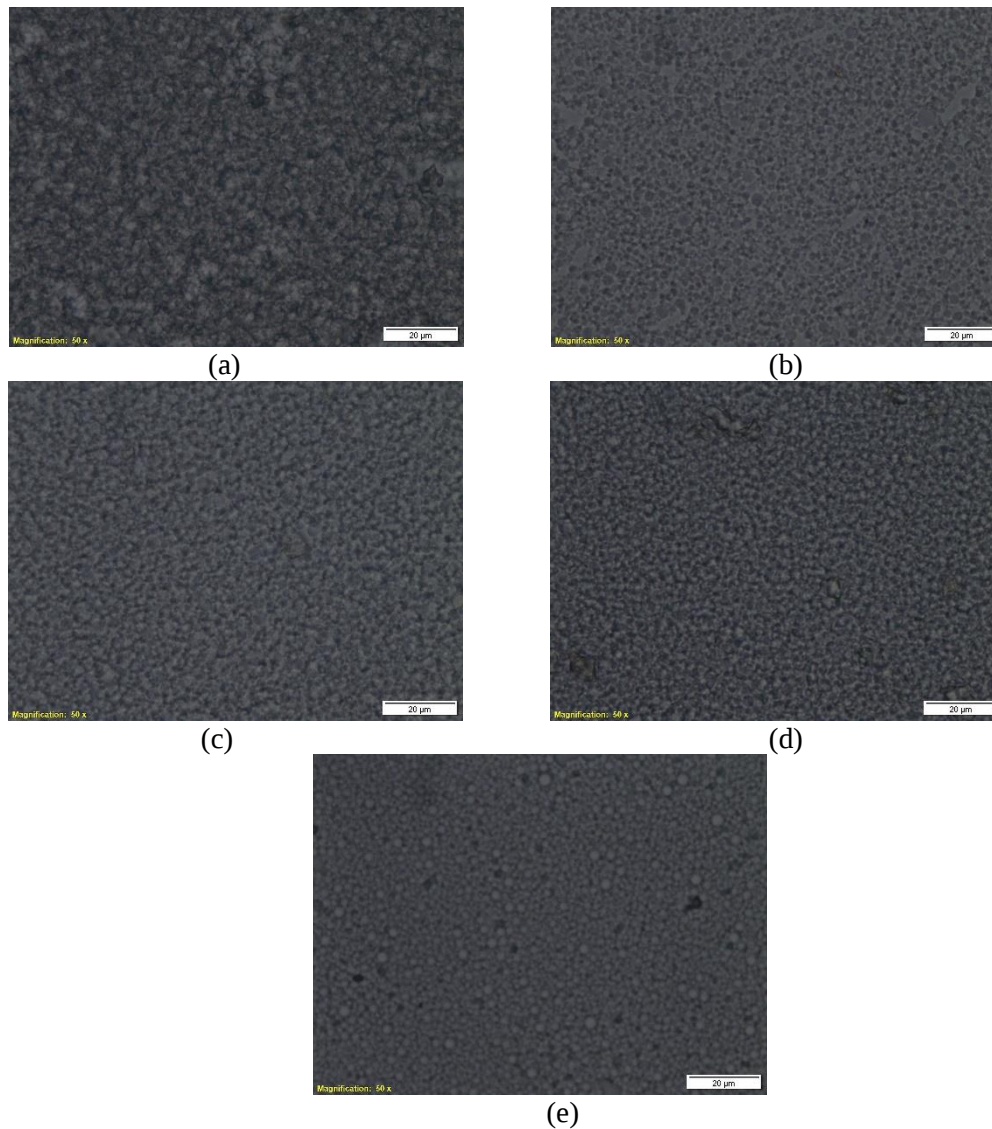


Figura 3 – Microscopia para as emulsões 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) e 5 (e) com aumento de 100x

- **Reologia**

A Tabela 3 apresenta os índices reológicos obtidos a partir das curvas de viscosidade x taxa de cisalhamento para cada amostra analisada.

Tabela 3 – Índices reológicos de acordo com o modelo da potência

Emulsão	K (cP)	n
1	598,40	0,403
2	432,24	0,416
3	339,50	0,469
4	354,40	0,471
5	480,65	0,441

Segundo Machado (2002), o índice de consistência K indica o grau de resistência de um fluido ao escoamento. Assim, fluidos que apresentam maiores valores de K, são considerados mais viscosos. O índice de comportamento n, indica o afastamento do fluido do modelo newtoniano.

Os índices de comportamento, e, conseqüentemente, a viscosidade das emulsões estudadas apresentaram variações significativas. Salager (2000) discute que aumentos de viscosidade estão relacionados ao decréscimo do tamanho de gotas médio, uma vez que o atrito entre gotas pequenas é maior em razão da alta área superficial. Essa relação condiz com o comportamento da emulsão 1, que apresenta maior viscosidade e tamanho de gota muito pequeno. Por outro lado, a emulsão 5, em que os tamanhos de gota são visivelmente maiores, não seguiu a tendência esperada, apresentando o segundo maior índice de comportamento. As emulsões preparadas com teor intermediário de emulsificante (2, 3 e 4), apresentaram índices de consistência médios com relação às demais, porém a emulsão 2 apresenta aumento expressivo deste índice. Esse aumento é confirmado pela imagem de microscopia 2 (b), que revela tamanhos de gota um pouco menores para essa emulsão, com relação às imagens obtidas para as amostras 3 e 4.

Quanto ao índice de comportamento, todas as emulsões analisadas apresentam afastamento bastante similar com relação ao modelo newtoniano. Esses valores, por se apresentarem no intervalo entre 0 e 1, evidenciam o comportamento pseudoplástico das emulsões. Desse modo, essas emulsões apresentam um decréscimo de viscosidade quando a taxa de cisalhamento é aumentada, garantindo sua aplicação em fluidos de perfuração, uma vez que, nas condições de fundo de poço, necessita-se de um aumento de velocidade do fluxo do fluido, após ser submetido a alta taxa de cisalhamento imposta pelos bocais da broca.

- **Resistência elétrica**

O gráfico da Figura 4 apresenta os valores de resistência elétrica obtidos para as emulsões analisadas.

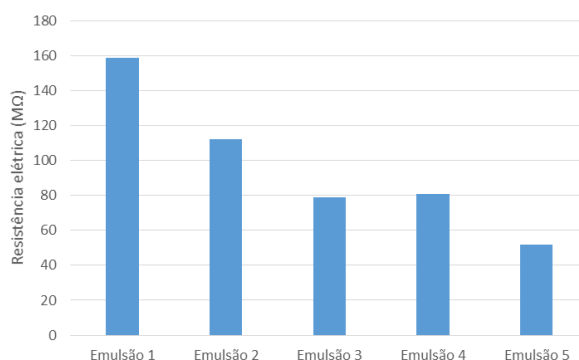


Figura 4 – Resistência elétrica das emulsões analisadas

A capacidade de condução de corrente elétrica de uma emulsão é considerada como parâmetro para previsão de sua estabilidade, uma vez que é influenciada por determinadas características, dentre as quais se destacam: tipo de líquido que compõe a fase contínua, fração volumétrica e tamanho de gota (Salager, 2000).

As emulsões preparadas nesse estudo são do tipo água-em-óleo, de modo que a fase dispersa, constituída por salmoura de cloreto de sódio, é muito mais condutiva que a fase contínua olefínica. Desse modo, espera-se que a condução de corrente elétrica ocorra com mais facilidade nas emulsões que apresentam maior tamanho de gota da fase dispersa, resultando em menores valores de resistência elétrica e, portanto, menor estabilidade. Essa relação é claramente observada para a emulsão 5, que apresentou o maior valor de resistência elétrica, confirmando a tendência de menor estabilidade desta emulsão, observada nas imagens microscópicas. O valor máximo de resistência elétrica observado no gráfico confirma também a melhor estabilidade apresentada pela emulsão 1, que apresenta menor tamanho de gota na microscopia.

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo analisar as propriedades físicas de emulsões inversas de base olefínica utilizando variações nos teores de cal e emulsificante utilizados na formulação das mesmas. A partir dos resultados obtidos conclui-se que:

- Os volumes de fase separados, observados nos ensaios de *bottle test*, foram significativamente mais expressivos para a emulsão preparada sem adição de cal;
- O uso de teor máximo de cal não resulta em melhorias consideráveis da estabilidade da emulsão com relação ao teor médio; e
- A emulsão com melhores propriedades de estabilidade foi preparada com teor mínimo de emulsificante e teor médio de cal.

Agradecimentos

Os autores agradecem a PETROBRAS, pelo apoio financeiro à pesquisa, por meio dos projetos TCs N^{os} 5850.0106843.18.9 e 5850.0109315.18.9

Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTS AND MATERIALS. **ASTM D1401 – 18b: Standard Test Method for water separability from petroleum oils and synthetic fluids**, West Conshohocken, PA, 2018.

GHALAMBOR, A.; ASHRAFIZADEH, S. N.; NASIRI, M. Z. Effect of Basic Parameters on Viscosity in Synthetic-based Drilling Fluids. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM AND EXHIBITION ON FORMATION DAMAGE CONTROL. Society of Petroleum Engineers, 2008.

HARRISON, J. R., STANSBURY, M., PATEL, J., CROSS, A. T., & KILBURN, M. Novel lime-free drilling fluid system applied successfully in Gulf of Thailand. In SPE/IADC DRILLING CONFERENCE. Society of Petroleum Engineers, 1999.

SALAGER, J. Formulation concepts for the emulsion maker and Emulsion Properties and Related Kwon-how to Attain Them In: Nielloud, F., Marti-Mestres, G. (Ed.). **Pharmaceutical Emulsions and Suspensions**. Marcel Dekker, 2000.

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

PATEL, A. D. Negative alkalinity invert emulsion drilling fluid extends the utility of ester-based fluids. IN: OFFSHORE EUROPE OIL AND GAS EXHIBITION AND CONFERENCE. Society of Petroleum Engineers, 1999.

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

QIAN, C.; MCCLEMENTS, D. J. Formation of nanoemulsions stabilized by model food-grade emulsifiers using high-pressure homogenization: factors affecting particle size. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 1000-1008, 2011.