

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



Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE EVAPORITOS NA ESTABILIDADE DE EMULSÕES OLEFÍNICAS

AUTORES:

Paulo Jedean da Silva Araújo¹, Ruth Luna do Nascimento Gonçalves¹, 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, ²Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Universidade Federal Rural de Pernambuco

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE EVAPORITOS NA ESTABILIDADE DE EMULSÕES OLEFÍNICAS

Abstract

Salt rocks or evaporites can be found in many oil basins. The chemistry can vary from simple NaCl (sodium chloride) to more complex mixtures of chlorides (sylvite, carnalite, tachydrate). Its origin is related to deposits formed under strong evaporation and precipitation conditions, in restricted, hot and subsident sedimentary basins. The deposition can occur in continental or marine areas, as long as there is periodic saltwater supply, such as lagoons located in tropical climates. The deposition of saline layers occurs in a sequence from the least soluble salts to the most soluble salts, for example, gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and anhydrite (CaSO_4) in the lower layers, halite (NaCl), sylvite (KCl) and carnalite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in the upper layers. Pre-salt layers, which hold the largest volumes of oil in Brazil, were deposited between 113 and 123 million years ago. Due to its mobility, evaporites impose difficulties during its drilling and the success in its exploration strongly depends on the type of fluid used in the drilling stages. Currently, invert emulsion synthetic fluids containing between 10% and 60% of the volume of emulsified water as a suspending agent and oil as a continuous phase may be used. As the drilling operation occurs, there is a gradual incorporation of solids from the formation itself into the emulsions, which were originated from the rock breakage by the drilling bit. To a certain extent, the incorporation is acceptable, but the excess may entail in several operational problems, leading to an increase of the process cost. This study aims to analyze the stability of olefin-based invert emulsions after the addition of evaporites. Therefore, two samples of emulsion were prepared, using different contents of evaporites (0, 2,5, 5 e 7,5%) in each one. The emulsions were prepared in an IKA T25 Ultra Turrax mixer at the speed of 12.400 rpm and emulsification time of 10 minutes. The emulsions stability was assessed through gravitational separation tests, by means of bottle test, viscosity, in a Brookfield LVDV viscometer and microscopy, in an Olympus CX31 microscope. The results showed that, larger amounts of evaporites added to the emulsions are responsible for properties changes, such as, an increase in viscosity. The difference in the separated volume between the two emulsions was insignificant, thus it is not possible to confirm if the evaporites exert any influence in the emulsion stability.

Introdução

Uma emulsão é uma mistura de dois ou mais líquidos imiscíveis, onde uma ou mais fases estão dispersas, em pequenas gotas, em outra fase que é contínua (ROUDSARI *et al.*, 2012).

Termodinamicamente, as emulsões são sistemas instáveis. Entretanto, apesar de sua instabilidade termodinâmica, muitas emulsões são cineticamente estáveis e não mudam consideravelmente por um período prolongado (SHAW, 1975). O tamanho das gotas tem um impacto significativo na estabilidade e reologia da emulsão (ROUDSARI *et al.*, 2012). A estabilidade de uma emulsão aumenta com o aumento da viscosidade da fase contínua, pois o número de colisões entre as gotículas é reduzido. Similarmente, a estabilidade diminui com o aumento da temperatura, pois o número de colisões aumenta (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

Existem dois principais tipos de emulsões: as chamadas óleo-em-água (o/w), onde a fase oleosa encontra-se dispersa na fase aquosa, e as chamadas água-em-óleo (w/o) ou emulsões inversas, onde a fase aquosa encontra-se dispersa na fase oleosa (SCHRAMM, 2005). As emulsões inversas possuem as mesmas características do fluido de base óleo, logo, são mais estáveis a temperatura, alcançam altas densidades específicas e proporcionam maior estabilidade ao poço, particularmente quando perfuração ocorre em folhelhos reativos e evaporitos (YOUNG e YOUNG, 1994).

O evaporito é uma rocha sedimentar que apresenta camadas de minerais salinos, sendo o principal a halita (mineral cloreto de sódio, NaCl). Estes são depositados diretamente de salmouras em

condições de forte evaporação e precipitação de bacias de sedimentação restritas, quentes e subsidentes. A precipitação do sal segue uma sequência bem definida, de acordo com as leis da química, com minerais se formando em função das diferentes solubilidades, existindo uma sequência ou sucessão de salinização progressiva da bacia de deposição, dos sais menos solúveis para os mais solúveis; por exemplo, gipsita (mineral sulfato de cálcio hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (mineral sulfato de cálcio anidro, CaSO_4) nas camadas inferiores e halita, silvita (mineral cloreto de potássio, KCl) e carnalita (mineral cloreto duplo de potássio e magnésio hidratado, $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nas camadas superiores (MOHRIAK, SZATMAN e ANJOS, 2008).

No Brasil, os maiores volumes de óleo encontram-se submersos por uma espessa camada de evaporitos, depositadas entre 123 e 113 milhões de anos (ESTRELLA, 2008). Segundo Bleler (1990) a utilização de fluidos de perfuração à base de água em rochas evaporíticas pode causar danos como a dissolução da rocha. Dusseault *et al.* (2004) destacam que os fluidos à base de óleo ou sintéticos são os indicados para perfuração de camadas salinas espessas, pois o risco de dissolução da rocha é menor e o fluido possui alta eficiência contra a fluência dessas rochas. Assim, o uso de emulsões de base orgânica, como as emulsões inversas, faz-se necessário para o sucesso da perfuração.

Atualmente, podem ser utilizados fluidos sintéticos de emulsões inversas, contendo de 10 a 60% do volume de água emulsionada como agente de suspensão e o óleo como a fase contínua (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011). Segundo Salager (2000), quando a fase interna constitui de 60 a 70% do volume, a maioria das emulsões tornam-se fluidos pseudoplásticos e sua viscosidade depende da taxa de cisalhamento aplicada.

À medida que ocorre a perfuração, existe uma incorporação gradual dos sólidos das próprias formações para as emulsões, originados da quebra da rocha pela ação da broca (BOURGOYNE *et al.*, 1986). Até certo ponto, esta incorporação é aceitável, mas seu excesso pode acarretar problemas operacionais diversos, tais como fratura das formações devido a um aumento da pressão hidrostática e desgaste de equipamentos, levando um aumento no custo do processo de perfuração.

Muitas pesquisas têm sido realizadas com foco na estabilidade das emulsões inversas com a incorporação de sólidos. Segundo Silva (2014) a presença de sólidos, como argila bentonitas e carbonato de cálcio, alteram os parâmetros reológicos, a densidade, a estabilidade elétrica, o volume de filtrado e as forças geais dos fluidos de perfuração sintético. No entanto, na literatura, não há trabalhos que relacionem a incorporações de sólidos evaporitos com estabilidade de emulsões inversas. Dessa forma, este estudo teve como objetivo analisar a estabilidade das emulsões inversas de base olefínica após a incorporação de evaporitos em diferentes teores (0, 2,5, 5 e 7,5%).

Metodologia

Preparação das Emulsões

Para a realização desse estudo, duas emulsões foram preparadas em misturador Turrax modelo T25 da marca IKA, a uma velocidade de 12.400rpm, com razão óleo/água 60/40 em alíquotas de 350mL. Inicialmente 203mL de olefina interna e 6,3g de emulsificante primário foram agitados durante 5 minutos. Os demais aditivos foram adicionados na seguinte ordem: 2,7g de emulsificante secundário, 5g de cal hidratada e 136,5mL de salmoura saturada de NaCl, com intervalo de 5 minutos entre cada adição. Ao final, as emulsões foram agitadas por 10 minutos.

Caracterização das Emulsões

Foram realizados ensaios para a obtenção da viscosidade e imagens microscópicas das duas emulsões estudadas, antes e após a adição de evaporitos. O teste de separação gravitacional foi realizado apenas quando as emulsões continham uma concentração de 7,5% de evaporitos incorporados.

A adição de evaporitos foi realizada em três etapas, com diferentes concentrações, para cada emulsão e agitada por 10 minutos, sendo a halita adicionada na emulsão 1 (E1) e a carnalita na emulsão 2 (E2). Na primeira etapa, os evaporitos foram adicionados a uma concentração de 2,5%. Na segunda e terceira etapa, foi adicionada a mesma quantidade de evaporitos de forma que a concentração aumentasse para 5 e 7,5%, respectivamente. Os ensaios foram repetidos para cada concentração.

A separação gravitacional das fases das emulsões foi obtida por meio de *Bottle Tests*, adaptado da norma ASTM D1401-18b (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018), onde 20mL de cada emulsão, com concentração de 7,5% de evaporito, foram colocados em provetas e mantidos à temperatura ambiente. O volume relativo da fase separada de cada amostra foi lido nos intervalos de tempo de 30, 60, 90, 120, 150, 180, 1440 e 2880 minutos.

A viscosidade das emulsões foi medida por meio de um viscosímetro rotacional da marca Brookfield, modelo LVDV2T, utilizando o *spindle* SC4-18. As medidas foram realizadas em velocidades entre 2 e 120rpm, ou até a velocidade permitida pelo aparelho para cada caso, com um aumento de 2rpm a cada leitura. A aquisição dos dados foi realizada através do *software* Rheocalc T 1.2.19.

As imagens microscópicas foram obtidas em um microscópio óptico Olympus CX31, com lente objetiva de aumento de 40X, equipado com uma câmera digital Olympus LC-30 e processadas usando o *software* Stream Essentials.

Resultados e Discussão

Separação gravitacional

A Figura 1 apresenta o volume separado das duas emulsões estudadas (E1 e E2) após o intervalo de 2880 minutos.

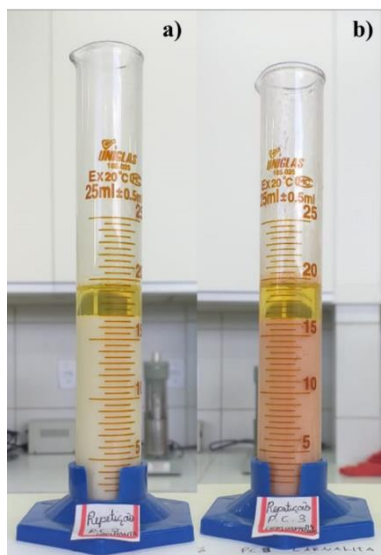


Figura 1. Volume separado após 2880 minutos para (a) E1 (halita) e (b) E2 (carnalita).

De acordo com Salager (2000), uma emulsão é considerada estável quando seu aspecto se mantém inalterado durante um intervalo de tempo de três anos, aproximadamente, e instável quando se apresenta completamente separada após alguns minutos. Para qualquer outro comportamento entre esses extremos, se faz necessária uma avaliação da evolução da emulsão com o tempo.

A Figura 2 apresenta o gráfico do volume separado de fase para as duas emulsões estudadas, nos intervalos de tempo determinados na metodologia.

Como pode ser observado, a E2 apresentou um processo de separação mais rápido em relação a E1, começando a separar após 60 minutos de repouso. Entretanto, o volume de fase separado para as duas emulsões se manteve praticamente o mesmo nos primeiros 180 minutos de repouso. Após esse tempo, o volume separado de fase foi um pouco maior, chegando a 5 e 6mL após 2880 minutos, para a E1 e E2, respectivamente. Como a diferença do volume separado entre as duas emulsões foi muito pequena ao final do teste (1mL), acredita-se que, a natureza dos evaporitos adicionados não exerceu nenhuma influência na separação gravitacional.

Segundo Schuessler (1957), as emulsões inversas são, geralmente, estáveis à contaminação por íons, normalmente encontrados durante a perfuração, e toleram a saturação por evaporitos como, por exemplo, a halita, sem que sofram efeitos muito danosos.

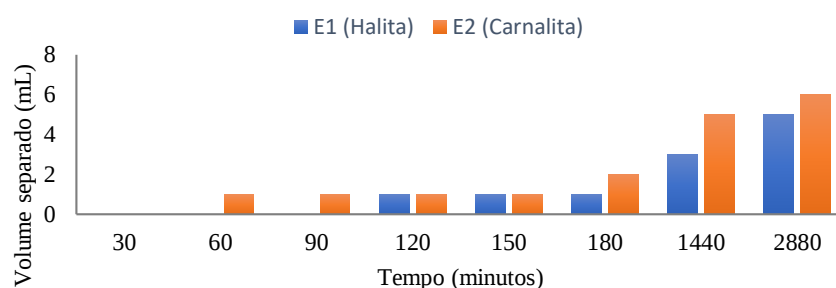


Figura 2. Volume de fase separado após 2880 minutos de repouso.

Viscosidade

As curvas de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para as emulsões 1 e 2 estão apresentadas na Figura 3.

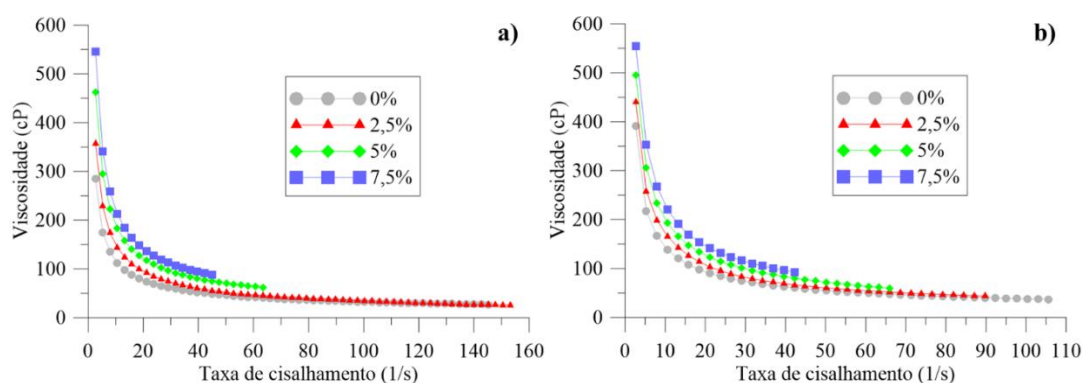


Figura 3. Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento para (a) E1 com diferentes concentrações de halita e para (b) E2 com diferentes concentrações de carnalita.

Pode-se observar, para ambas as emulsões, o comportamento pseudoplástico, visto que, a viscosidade apresentou decréscimo com o aumento da taxa de cisalhamento.

De acordo com Zhu *et al.* (2018), o aumento da concentração sólidos pode levar a um aumento da viscosidade da emulsão. Esse comportamento pode ser observado a partir da análise das curvas apresentadas na Figura 3. Além disso, é possível observar que o aumento da viscosidade foi mais pronunciado com o aumento da concentração de halita. Segundo Hite (1972), a deposição da halita ocorre antes da carnalita, pois este último mineral evaporítico é mais solúvel. Assim, pode-se inferir que o aumento da concentração de halita resultou em uma fração dispersa que possivelmente se comportou como sólido, ocasionando um maior aumento na viscosidade.

Microscopia

As Figuras 4 e 5 apresentam as imagens microscópicas, capturadas com um aumento de 40X, para diferentes concentrações de halita e carnalita, respectivamente.

Conforme análise da Figura 4 pode-se notar a presença da halita, que possui hábito usualmente cúbico. A partir de uma análise qualitativa, pode-se inferir que a fração dispersa da mesma aumenta com o aumento da concentração, ou seja, acredita-se que a halita não se solubiliza completamente, o que corrobora com os resultados obtidos a partir das curvas de viscosidade. O mesmo pode ser observado analisando a Figura 5, onde é possível observar a presença de sólidos dispersos com o aumento da concentração de carnalita, porém com menor tamanho.

Pode-se perceber ainda que o tamanho das gotículas é aparentemente muito pequeno e por isso não é possível visualizá-las com clareza nas micrografias. Segundo Kokal (2002), quanto menor o tamanho médio das gotículas de água dispersas, maior seria o tempo necessário para a separação de fases, ou seja, mais estável será a emulsão. Dessa forma, as imagens estão de acordo com os resultados obtidos através do *bottle test*, o que pode indicar que ambas as emulsões apresentam nível de estabilidade semelhante.

O tamanho das gotículas também afeta a viscosidade da emulsão. Pal (1996) verificou que, com o decréscimo no tamanho das gotículas a viscosidade tende a aumentar. Assim, com base nos resultados experimentais e na análise das imagens microscópicas, pode-se deduzir que possivelmente as duas emulsões obtiveram distribuição de tamanho de gotas semelhante, e dessa forma, o aumento da concentração dos evaporitos foi o principal fator atuante na variação da viscosidade.

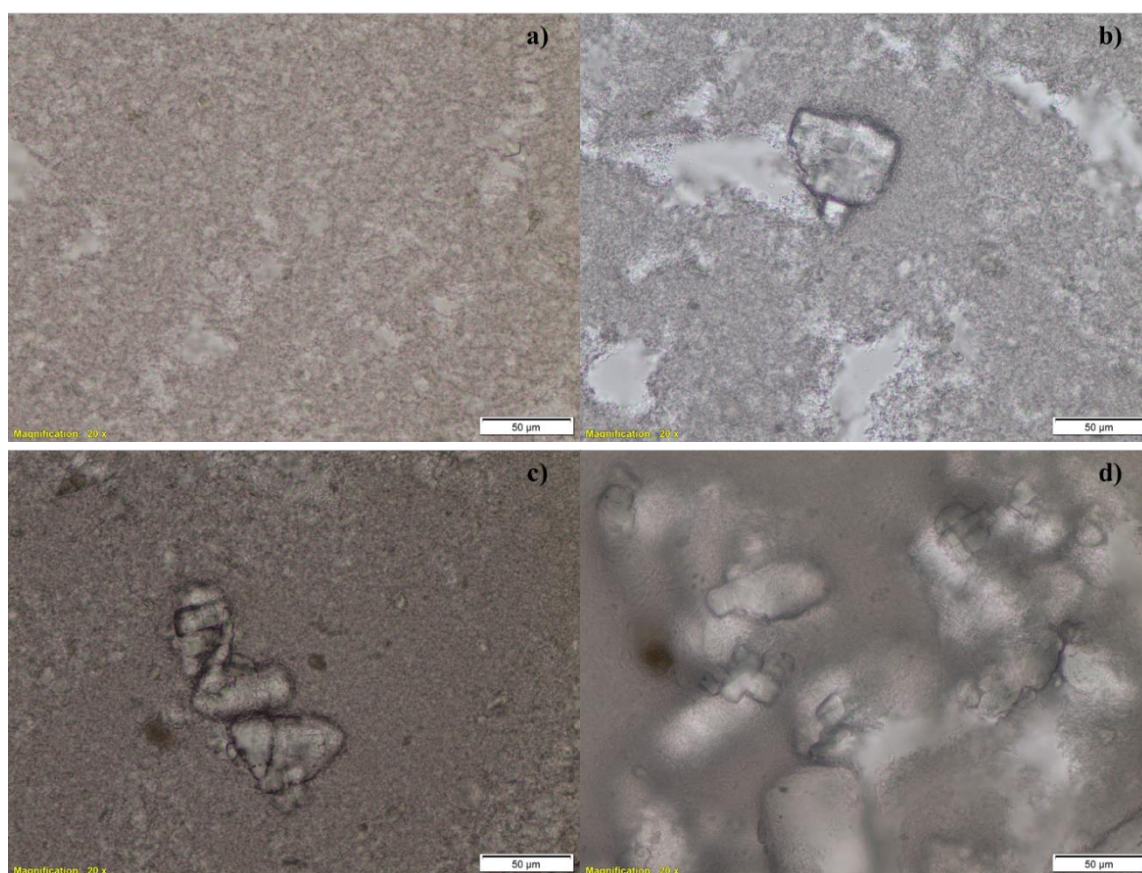


Figura 4. Imagens microscópicas da E1 com (a) 0%, (b) 2,5%, (c) 5% e (d) 7,5% de halita.

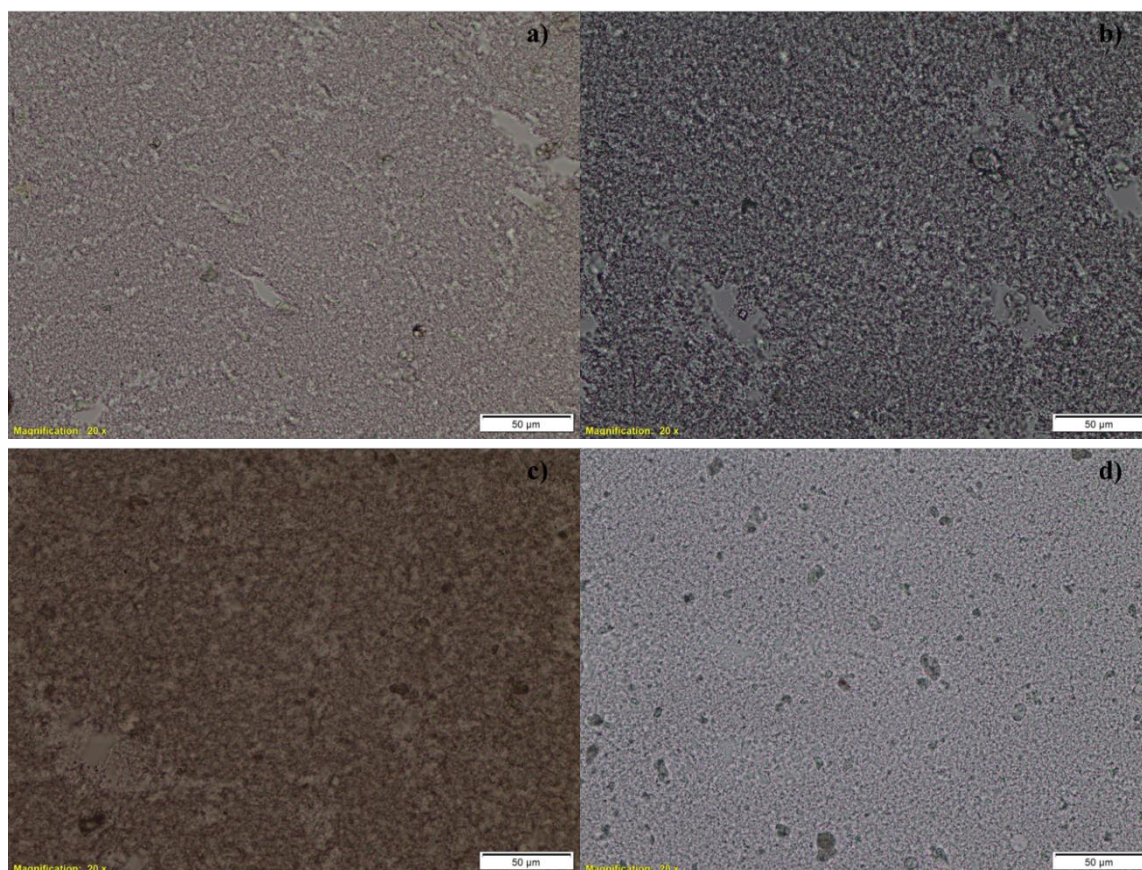


Figura 5. Imagens microscópicas da E2 com (a) 0%, (b) 2,5%, (c) 5% e (d) 7,5% de carnalita.

Conclusões

Com objetivo de analisar a estabilidade das emulsões inversas de base olefínica após a incorporação de evaporitos em diferentes teores (0, 2,5, 5 e 7,5%), conclui-se que:

- A natureza dos evaporitos, aparentemente, não exerceu influência na separação gravitacional das emulsões;
- O aumento da concentração de evaporitos resultou em um aumento nos valores de viscosidade das emulsões;
- Aparentemente os minerais de halita e carnalita não se solubilizaram completamente e possivelmente apresentaram comportamento de sólidos dispersos na emulsão;
- As imagens microscópicas da emulsão incorporada com halita confirmaram a suspeita de que os sólidos evaporíticos influenciaram o aumento pronunciado dos valores de viscosidade;
- O tamanho das gotículas dispersas aparentemente é muito pequeno para ambas as emulsões, e a diferença no volume de fase separado foi considerado insignificante, o que pode indicar que elas apresentam nível de estabilidade semelhante.

De modo geral, a adição de evaporitos ocasionou mudanças na reologia (aumento da viscosidade), porém não foi possível afirmar se a natureza dos mesmos exerce influência na separação gravitacional e, conseqüentemente, na estabilidade das emulsões.

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

BLELER, R. Selecting a Drilling Fluid. *Journal of Petroleum Technology*. p. 832-834. 1990.

BOURGOYNE, A. T.; CHENEVERT, M. E.; MILLHEIM, K.; YOUNG, F. S. *Applied Drilling Engineering*. 1 ed. Richardson: SPE Textbook series. Vol. 2, 510p, 1986.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. 6 ed. Waltham: Gulf Professional Publishing. 720p, 2011.

DUSSEAUT, M.B., MAURY, V.; SANFILIPPO, F., SANTARELLI, F. *Drilling Around Salt: Risks, Stresses, And Uncertainties*, 6 th North American Symposium: Rock Mechanics Across Borders and Disciplines, NARMS, Houston, YX, USA, 2004.

ESTRELLA, G. O. Pré-Sal: Conhecimento, Estratégia E Oportunidades. In: Fórum Nacional/INAE, 20., Edição Extraordinária, Rio de Janeiro, 3 dez. 2008.

HITE, R. J. Potassium and Magnesium in Cretaceous Evaporites of Northeast Brazil. *AAPG Bulletin*, S.l., v. 56, n. 3, p.627-627, mar. 1972.

KOKAL, S. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, [s.l.], p.5-13, 2002.

MOHRIAK, W., SZATMAN, P., ANJOS, S. M. C. *Sal: Geologia e Tectônica; Exemplos nas Bacias Brasileiras*. 1 ed. São Paulo: Beca Edições Ltda. Petrobrás. 2008.

PAL, R. Effect Of Droplet Size On The Rheology Of Emulsions. *Aiche Journal*, [s.l.], v. 42, n. 11, p.3181-3190, nov. 1996.

ROUDSARI, S. F.; TURCOTTE, G.; DHIB, R.; EIN-MOZAFFARI, F. CFD Modeling Of The Mixing Of Water In Oil Emulsions. *Computers & Chemical Engineering*, [s.l.], v. 45, p.124-136, out. 2012.

SILVA, C. H. Influência da incorporação de sólidos nas propriedades de fluidos de perfuração sintéticos. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

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

SCHRAMM, L. L. *Emulsions, Foams, and Suspensions - Fundamentals and Applications*, Weinheim: Wiley, 2005.

SCHUESSLER, A. G. Drilling Fluids and Emulsifiers Therefor. US Pat. 2793189^a, 21 maio. 1957.

SHAW, D. J. *Introdução a química dos coloides e de superfícies*. São Paulo: Edgard Blücker, 1975.

YOUNG, S.; YOUNG, A. Recent Field Experience Using an Acetal Based Invert Emulsion Fluid. In: *Proceedings Volume. IBC Technical Ltd. Prevention of Oil Discharge from Drilling Operations- the Options Conference*, Aberdeen, Scotland, June 15-16, 1994.

ZHU, Z.; LI, R.; ZHANG, C.; GONG, S. Preparation and Properties of High Solid Content and Low Viscosity Waterborne Polyurethane—Acrylate Emulsion with a Reactive Emulsifier. *Polymers*, [s.l.], v. 10, n. 2, p.154-171, 6 fev. 2018.