

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



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DOS TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS DO TIPO NONILFENOL ETOXILADO NA PERMEABILIDADE DO REBOCO E NA PERDA DE FILTRADO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO EMULSIONADOS

AUTORES:

Agostinho Cavalcanti Bezerra Junior¹, Fabiola Dias da Silva Curbelo¹, Alfredo Ismael Curbelo Garnica¹, Giovanna Lais Rodrigues Leal¹, Heber Sivini Ferreira², Júlio César de Oliveira Freitas³.

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba. ²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba. ³ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

INFLUÊNCIA DOS TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS DO TIPO NONILFENOL ETOXILADO NA PERMEABILIDADE DO REBOCO E NA PERDA DE FILTRADO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO EMULSIONADOS

Abstract

Filtration and invasion of drilling fluids are events that occur during drilling activity, so it is necessary to study the behavior and quality of the cake, as this way it is possible to minimize these events, thus ensuring stability and well safety. Surfactants are important additives for drilling fluids, as well as ensuring good rheological properties, providing adequate viscosity for drilling activity, reducing permeability and directly influencing filtrate volume and cake formation. By studying the filtrate volume and the cake formation, it is possible to anticipate the drilling fluid behavior in the oil well, thus ensuring that there is no damage to the reservoir rock, allowing subsequent oil production. The objective of this work was to prepare drilling fluids, which form thin and impermeable cake using emulsions composed of different ethoxylated nonylphenol surfactants, in the following variations: NP40, NP60, NP100 and NP150. These emulsions, with previously defined composition, were prepared by a surfactant, an aqueous phase composed of water and glycerine (1: 1 by mass) and an oil phase (pine oil). The complementation of the fluids was performed by additive with calcite clay 2A (closite 20 A) and Bentonite Clay, in addition to other standard drilling fluid additives. The drilling fluid rheology was determined to analyze the essential variables in drilling activity such as viscosity. Then, the filtrate volume assays were performed. The formed cake after the filtration step was carefully collected and its average thickness determined. From the obtained data it was possible to qualitatively compare the drilling fluids and to evaluate the influence of the variations of the ethoxylated nonylphenol surfactant on the rheological properties of the fluid, the filtrate volume and the formed cake. As main results, low filtrate volume values were obtained for NP100 and NP150 additive fluids, less than 5 mL; a cake less than 2 mm thick; and low permeability, 0.05 mD. It was concluded that the drilling fluids made with surfactants NP100 and NP150 presented ideal parameters that are important to keep the well walls impermeable and to avoid the loss of fluid for formation. On the other hand, it was found that drilling fluids emulsified using surfactants NP40 and NP60 in the composition studied did not present satisfactory results and the fluid does not meet the requirements for use.

Key words: ethoxylated nonylphenol surfactants, drilling fluids, clay, permeability, filtrate volume.

Introdução

Na elaboração dos fluidos de perfuração, algumas características essenciais devem ser estabelecidas e condicionadas. De acordo com Thomas (2004), o fluido de perfuração deve ser estável quimicamente, promover a separação dos cascalhos na superfície, ser inerte com as rochas produtoras, ser capaz de receber tratamento físico e/ou químico, ser passível de bombeamento, e ainda deve apresentar baixo grau de corrosão e abrasão em relação à coluna de perfuração e a outros equipamentos, além de não ser agressivo ao meio ambiente.

Os fluidos de perfuração com base água apresentam custos reduzidos e são menos problemáticos em relação ao meio ambiente, no entanto, possuem baixa estabilidade com a elevação da temperatura e podem promover a corrosão de elementos metálicos na perfuração, além de comprometer a viscosidade com o tempo. Para minimizar os problemas ocasionados por um fluido com base aquosa, a Glicerina é um aditivo interessante a se agregar na fase aquosa, pois além de não apresentar toxicidade, melhora a viscosidade do fluido e permite a otimização do volume de filtrado, por fazer a ligação do oxigênio com a água. O óleo de pinho foi empregado de forma emulsionada por ser um óleo vegetal de baixo custo e facilmente degradável. (SOUSA, 2018).

Os nonilfenóis etoxilados funcionam como eficientes surfactantes e são tensoativos não-iônicos, de baixo valor econômico. Os nonilfenóis etoxilados apresentam em suas moléculas uma extremidade solúvel em água (hidrofílica), referente ao anel fenol, e outra extremidade não solúvel em água (hidrofóbica), proveniente da cadeia de óxido de etileno. Essa propriedade garante, portanto, a interação desses compostos tanto com substâncias polares (água) quanto com substâncias apolares (óleos, graxas, e sujeira), podendo agir como eficientes agentes emulsificantes (NONILFENÓIS, 2019). Além disso, os nonilfenóis etoxilados variam de acordo com o grau de etoxilação: quanto maior a proporção dos óxidos de etileno na reação, maior a sua característica hidrofílica, alterando assim as suas propriedades, como a solubilidade e a detergência. (GAO et al., 2017).

Os nonilfenóis etoxilados devido a sua alta produção global, se torna um agente emulsificante de baixo custo e viável para Fluidos de perfuração. Em contrapartida, de acordo com Zhang (2016), a larga utilização dessas substâncias químicas pode acarretar sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Uma vez comprovada a natureza instável dessas substâncias, é possível observar que essas substâncias podem apresentar alta toxicidade quando disseminadas ao meio ambiente. Uma vez dispersos no ambiente, os nonilfenóis etoxilados são degradados, gerando o nonilfenol e alguns compostos etoxilados de cadeias mais curtas. Esses compostos degradados apresentam maior toxicidade do que seus precursores e foram identificados como disruptores endócrinos (ZHANG, 2016). Tendo em vista seus efeitos negativos, este trabalho visou formular fluidos emulsionados com uma taxa mínima de tensoativo do tipo Nonilfenol etoxilado.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver diferentes fluidos de perfuração de base água utilizando como aditivos tensoativos do tipo nonilfenol etoxilado para verificar o desempenho desses na perda de filtrado, na espessura do reboco formado e permeabilidade. Esses parâmetros são essenciais para um Fluido de perfuração, pois interfere diretamente na estabilidade da atividade de perfuração

Metodologia

Ponto de Emulsão

Neste trabalho, criou-se emulsões compostas de uma fase aquosa de água-glicerina (1:1), uma fase oleosa constituída de óleo de Pinho e de um tensoativo do tipo Nonilfenol etoxilado, variando o tamanho da cadeia em quatro variações (NP40, NP60, NP100 e NP150).

Pretendeu-se formular fluidos de perfuração com base água utilizando o mínimo de tensoativo com a finalidade de minimizar os custos de produção. Dessa forma, fixou-se a composição de tensoativo em 10%. Escolheu-se, então, a composição da fase aquosa (Glicerina e Água 1:1) como sendo o dobro da fase oleosa (óleo de Pinho), mantendo os 10% de Tensoativo. Portanto, o ponto utilizado para a preparação de todos os fluidos de perfuração foi determinado como sendo: 60% de Fase Aquosa, 30% de Fase Oleosa e 10% de Tensoativo.

Preparação dos Fluidos de Perfuração

Oito fluidos de perfuração foram preparados, utilizando os tensoativos NP40, NP60, NP100 (Figura 1), no mesmo ponto de composição, para que fosse possível o comparativo nas propriedades reológicas, na perda de fluido (volume de filtrado) e na espessura do reboco formado.

Na preparação dos fluidos de perfuração, utilizou-se duas bases de argilas: a bentonita e a cloisite 20A. A Figura 1 apresenta o esquema simplificado dos fluidos de perfuração preparados.

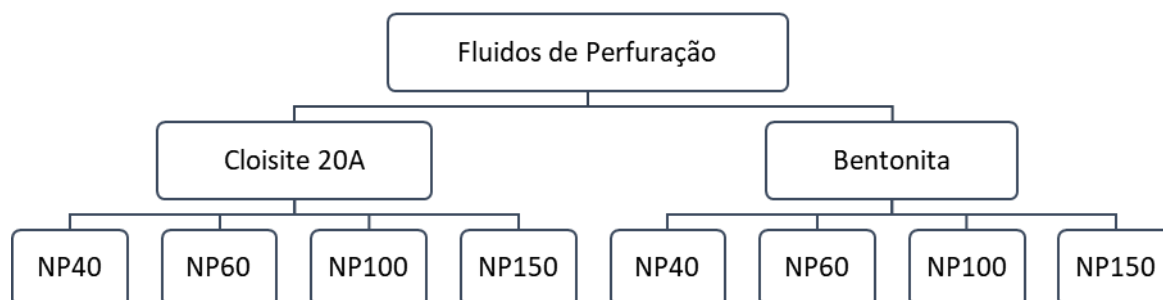


Figura 1 – Esquema simplificado dos fluidos de Perfuração preparados

Inicialmente, foram preparados 300 g de emulsão com 180 g de água-glicerina (1:1), 90 g de óleo de pinho e 30 g da variação do tensoativo (NP40, NP60, NP100 e NP150).

Para cada fluido de perfuração preparado, utilizou-se uma emulsão com tensoativo específico e aditivos, que foram: calcário, argila (Bentonita ou Cloisite 20A), HPA, goma xantana, e baritina, adicionados a cada 10 minutos. A mistura foi submetida a uma agitação constante e uniforme.

Estimativa das Propriedades Reológicas

Após a preparação do fluido, as propriedades reológicas foram estimadas utilizando o equipamento Fann viscosímetro modelo 35A. Com os resultados obtidos, foi possível calcular a viscosidade do fluido, assim como construir os gráficos reológicos.

Volume de Filtrado

O volume de filtrado foi realizado através da filtração estática em um Filtro Prensa API Pressurizado Fann, no qual foi aplicada, durante 30 minutos, uma pressão constante de 100 psi com ar comprimido à temperatura de, aproximadamente, 25°C. No total, utilizou-se 250 mL do fluido de

perfuração para o ensaio. A cada 0,2 mL de filtrado, medidos em um tubo de ensaio devidamente milimetrado, o tempo foi registrado para estimar o comportamento da perda de filtrado.

Reboco Formado

Após os ensaios de perda de filtrado, o papel filtro foi removido e, assim, o reboco formado foi recolhido para medida da espessura. Colocou-se o papel filtro com o reboco entre duas placas de vidro (Figura 2). Foram realizadas oito medições com o paquímetro, sendo duas em cada lado da placa. Calculou-se, então, a média de cada lado e, em seguida, os valores foram subtraídos da espessura total das duas placas. Dessa forma, foi possível determinar a espessura média do reboco formado.

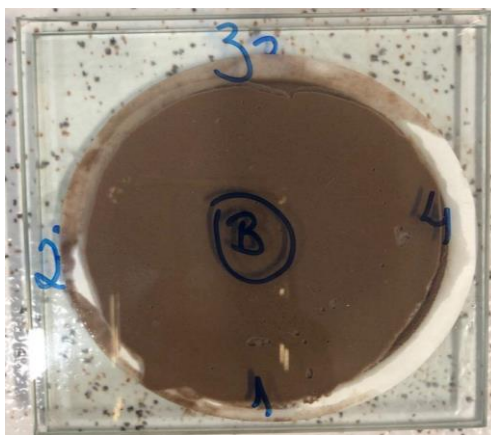


Figura 2 – Placas com o reboco formado para determinação da espessura média.

Permeabilidade do Reboco

A permeabilidade do reboco foi determinada através da equação (1) abaixo (Lomba, 2010).

$$K = Q_f \cdot \varepsilon \cdot \mu \cdot 8,95 \cdot 10^{-5} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que: K é a permeabilidade (em mD); Q_f é o volume de filtrado (em cm³); ε é a espessura do reboco (em mm) e μ é a viscosidade do fluido (em cP).

Resultados e Discussão

O ponto escolhido para os tensoativos NP40 e NP60 evidenciaram a formação de duas fases bem definidas, remetendo assim a uma região de Winsor II. A região de Winsor II é caracterizada como um sistema bifásico, constituído de uma fase aquosa em excesso e em equilíbrio com a fase microemulsionada. A fase aquosa em excesso se posiciona na parte inferior devido ao fato de sua densidade ser maior que a da microemulsão (FORMARIZ et al., 2005). Os fluidos de perfuração preparados com esses tensoativos tiveram uma separação agressiva e não foram adequados para se realizar a reologia e nem os ensaios de volume de Filtrado. Os tensoativos NP100 e NP150, no ponto escolhido, apresentaram uma mistura esbranquiçada, que se caracterizou como emulsão. A região de emulsão é definida como um sistema heterogêneo de dois líquidos imiscíveis que são temporariamente estabilizados devido à ação do tensoativo. Os fluidos de perfuração preparados com esses tensoativos tiveram bom comportamento e não houve separação após longo tempo de repouso.

Reologia

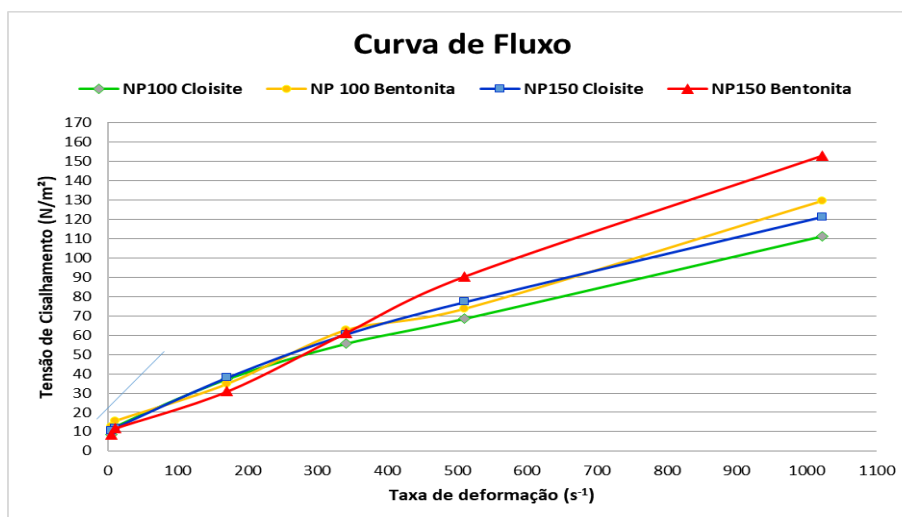
A Tabela 1 apresenta as viscosidades aparente e plástica dos fluidos formulados. As curvas de fluxo são apresentadas para se analisar o comportamento dos fluidos e seus respectivos modelos.

Tabela 1 – Resultados de Reologia dos Fluidos de Perfuração.

Fluido de Perfuração	Viscosidade Aparente (cP)	Viscosidade Plástica (cP)
NP100 com Argila Cloisite 20A	109	83,5
NP100 com Argila Bentonita	127	109,5
NP150 com Argila Cloisite 20A	119	86,5
NP150 com Argila Bentonita	150	122,5

A Figura 3 apresenta a curva de fluxo dos fluidos de perfuração, isto é, a tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação.

Figura 3 – Curvas de Fluxo para o NP150 e NP100, respectivamente.

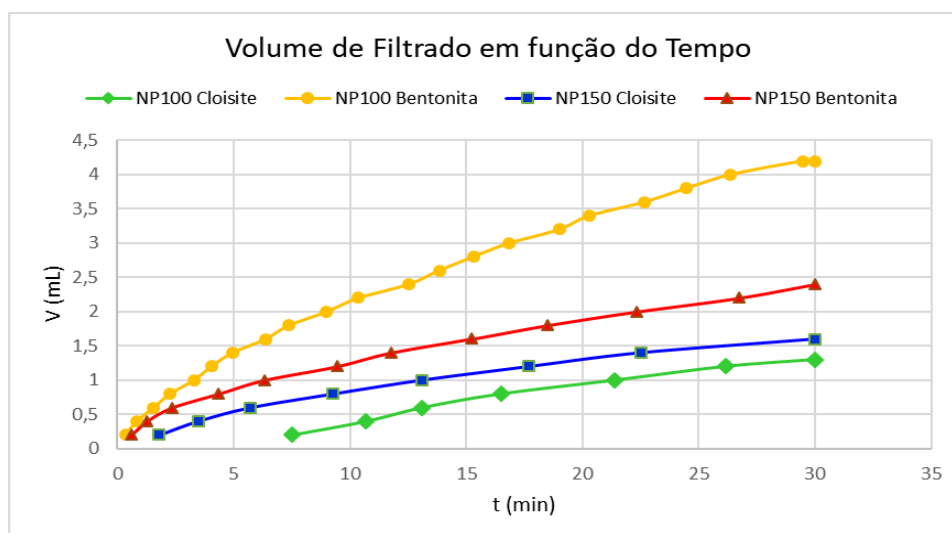


A Figura 3 mostra que os fluidos de perfuração formulados são fluidos não newtonianos e seguem o modelo proposto de Herschel-Bulkley. Também é possível observar que os fluidos de perfuração preparados com a Bentonita apresentaram uma maior resistência ao escoamento, devido aos maiores valores de viscosidade observados.

Volume de Filtrado

O volume de filtrado em função do tempo é apresentado na figura abaixo:

Figura 4 – Volume de Filtrado dos Fluidos de Perfuração



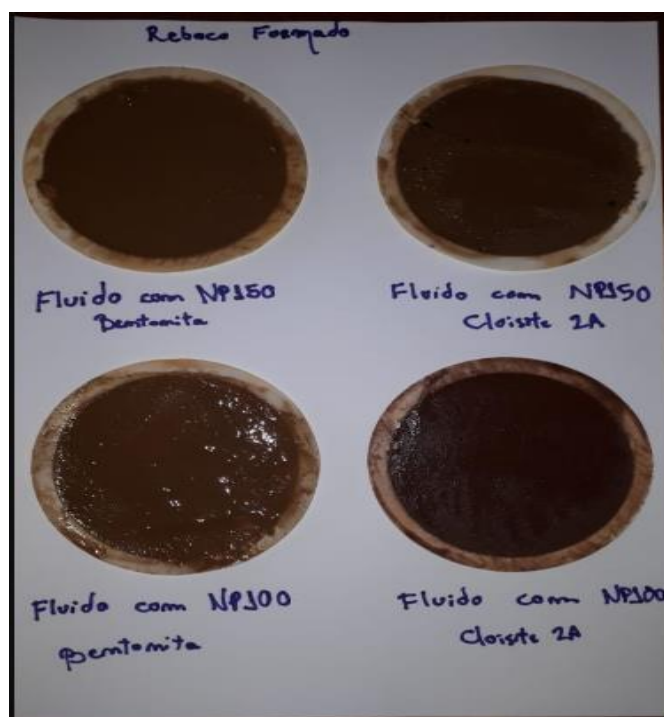
É possível observar, através da Figura 4, que os fluidos de perfuração elaborados com a Cloisite 20 A tiveram menor volume de filtrado, além de um comportamento tardio no início da perda de Fluido. O volume total de filtrado do fluido de perfuração com NP100 e Cloisite 20 A foi o menor e apresentou um total de 1,3 mL, já o fluido preparado com a mesma argila e NP150 apresentou uma perda um pouco maior, sendo 1,6 mL o total de volume de filtrado.

Os fluidos preparados com Bentonita apresentaram maior volume total de filtrado e grande perda inicial. O fluido constituído de NP100 apresentou o maior volume de filtrado de 4,2 mL e o fluido com NP150 alcançou 2,4 mL. Porém, de forma geral, todos os fluidos apresentaram volumes de filtrado baixos e satisfatórios.

Espessura do Reboco e Permeabilidade

A figura abaixo apresenta o reboco formado nos papéis de filtro que foram cuidadosamente coletados após os ensaios.

Figura 5 – Reboco formado após o ensaio de Volume de Filtrado.



A espessura média do reboco foi determinada e a Tabela 2 apresenta os resultados para cada fluido de perfuração.

Tabela 2 – Resultados de Espessura média do Reboco e Permeabilidade

Fluido de Perfuração	Espessura (mm)	Permeabilidade (mD)
NP100 Cloisite 20 A	1,105	0,0150
NP100 Bentonita	1,2125	0,0578
NP150 Cloisite 20 A	0,505	0,0086
NP150 Bentonita	1,485	0,0478

Com os resultados apresentados na Tabela 2, fica evidente que os fluidos em que se utilizou a Cloisite 20 A apresentaram menor permeabilidade. Esse resultado está de acordo com o volume de

filtrado apresentado na Figura 4, visto que a permeabilidade é diretamente proporcional ao Volume de Filtrado.

Deve-se constatar que os resultados de espessura e permeabilidade foram satisfatórios e indicam que a atividade de perfuração utilizando esses fluidos poderão permitir a estabilidade e segurança do poço, além de diminuir os riscos de prisão diferencial.

Conclusões

Os fluidos de perfuração emulsionados com NP40 e NP60 no ponto escolhido (60% Fase Aquosa, 30% Fase oleosa e 10% de Tensoativo) não apresentaram resultados satisfatórios para sua utilização. Isto é devido ao fato de que esses tensoativos possuem maior afinidade com o óleo e um fluido base água não se mostrou promissor. Os fluidos de perfuração utilizando NP100 e NP150 com as argilas Cloisite 20 A e Bentonita apresentaram excelentes resultados com baixo volume de filtrado, baixa permeabilidade e espessura média do reboco inferior a 3 mm.

Referências Bibliográficas

NONILFENÓIS e nonilfenóis etoxilados, presentes em muitos cosméticos e farmacêuticos são potencialmente perigosos. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/component/content/article/67-dia-a-dia/5690-nonilfenois-e-nonilfenois-etoxilados-presentes-em-diversos-artigos-de-cosmeticos-e-farmacuticos-sao-potencialmente-perigosos.html>. Acesso em: 12 set. 2019.

FORMARIZ, T. P. et al. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas: Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, Araraquara/SP, v. 41, n. 3, p.01-13, 2005.

GAO, Dawen; LI, Zhe; GUAN, Junxue; LIANG, Hong. Seasonal variations in the concentration and removal of nonylphenol ethoxylates from the wastewater of a sewage treatment plant. **Journal of Environmental Sciences**, [S. l.], v. 54, p. 217-223, 1 abr. 2017.

LOMBA, R. Fundamentos de filtração e controle das propriedades de filtração. Report, 2010.

SOUSA, ROXANA PEREIRA FERNANDES. **OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO FORMULADOS A PARTIR DE MICROEMULSÃO O/A E A/O**. Orientador: Profa. Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo. 2018. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2018.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2004.

ZHANG, Qingming; WANG, Feifei; XUE, Changhui; WANG, Caixia; CHI, Shengqi; ZHANG, Jianfeng. Comparative toxicity of nonylphenol, nonylphenol-4-ethoxylate and nonylphenol-10-ethoxylate to wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 131, p. 7-13, 1 set. 2016.