

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DO TIPO DE SALMOURA NA ESTABILIDADE DE EMULSÕES OLEFÍNICAS

AUTORES:

Kharys Barbosa Moraes de Melo¹, Waleska Rodrigues Pontes da Costa¹, 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 DO TIPO DE SALMOURA NA ESTABILIDADE DE EMULSÕES OLEFÍNICAS

Abstract

In oil exploration, invert emulsions have been extensively used in drilling fluid formulation. In these emulsions, organic compounds make up the continuous phase and water or brine can be used as dispersed phase. Due to environmental requirements, olefin has been the most widely used organic compound, as it has low toxicity and good biodegradability. In addition, the lower cost and good stability at high temperatures ensure that this type of fluid can be applied to deep and ultra-deep wells. Currently, wells drilled in the Gulf of Mexico use olefinic fluids with CaCl_2 brine as the dispersed phase. Considering that NaCl has lower cost than CaCl_2 and was, for many years, used in brines of paraffinic fluids, this preliminary study aims to compare the performance of olefinic emulsions prepared with CaCl_2 and NaCl brines. For its development, a 60/40 oil/water ratio emulsion containing 9g of emulsifiers and 5g of lime was selected. Emulsions were prepared on IKA T25 Ultra Turrax shaker at a speed of 12,400 rpm, with emulsification time of 10 minutes. Emulsion performance was evaluated through bottle test and electrical resistivity, using an ICEL model MD-6130 digital multimeter. Microscopies were obtained from Olympus CX 31 microscope. The results showed that the emulsions prepared with NaCl brine presented better stability, with smaller electrical resistivity values and small droplet sizes. The separated phase volume of CaCl_2 brine, after 24 hours of testing, was higher when compared to the emulsion of NaCl . The larger volume of the separated phase is probably due to the size of the dispersed phase droplets. Since they are very big, when at rest, they form larger and heavier flakes when approaching. These, in turn, settle by gravity without compromising emulsion stability. In addition, gravitational separation tests showed that the emulsions have different colors, being the darkest CaCl_2 emulsion. Therefore, the coloration of the separate phases was also different; being NaCl emulsion clearer than that of CaCl_2 . This result indicates that NaCl emulsion obtained higher affinity with the emulsifier used than CaCl_2 emulsion.

Introdução

Os fluidos de perfuração são elementos fundamentais na perfuração de poços de petróleo e são classificados como aquosos e não aquosos, a depender da fase contínua. Devido às limitações técnicas dos fluidos aquosos, os fluidos sintéticos (não aquosos) são empregados em situações mais complexas, a exemplo da perfuração de folhelhos altamente reativos e rochas evaporíticas. Esse tipo de fluido consiste em emulsões inversas (emulsões água/óleo - A/O).

As emulsões compreendem uma mistura de dois líquidos imiscíveis, constituídas de uma fase dispersa, composta por pequenas gotículas, distribuídas na fase contínua (BIBETTE *et al.*, 2003). As emulsões inversas consistem em emulsões de água em óleo, na qual a fase dispersa é um fluido aquoso, enquanto a fase contínua é um fluido apolar sintético (a exemplo da olefina). Devido a ausência de afinidade química entre as fases, a emulsificação desses sistemas ocorre somente mediante a ação de agentes emulsificantes (ZANTEN, MILLER e BAKER, 2012).

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, no entanto, emulsões elaboradas mediante um projeto bem-sucedido podem apresentar estabilidade cinética por longos períodos de tempo (MCCLEMENTS e JAFARI, 2018). Essa estabilidade pode ser avaliada por um conjunto de ensaios, dentre estes, separação gravitacional (*bottle test*), resistividade elétrica e microscopia óptica.

A formulação dos fluidos de perfuração sintéticos deve obedecer aos requisitos ambientais, e para atendê-los é necessário o uso de uma base orgânica que se enquadre nesses parâmetros. Os principais compostos orgânicos utilizados como base nos fluidos sintéticos são as parafinas, olefinas, ésteres e acetatos (BUCKLEY e MORROW, 2006). O uso da base olefínica tem se mostrado preferível por apresentar vantagens como: alta estabilidade em condições de elevadas pressões e temperaturas, boa biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo custo (NEFF, MCKELVIE e AYERS, 2000).

Ao perfurar um poço de petróleo, há contato entre o fluido de perfuração e a formação rochosa, podendo esta ser reativa na presença de água. Assim, faz-se necessária a utilização de uma fase dispersa saturada, dificultando a reação do fluido com a formação geológica. As salmouras utilizadas nas emulsões podem ser soluções de cloreto de sódio (NaCl) ou cloreto de cálcio (CaCl₂).

O CaCl₂ tem sido empregado na salmoura da fase dispersa dos fluidos de perfuração no Golfo do México (LYONS e PLISGA, 2011). O seu uso deve-se à presença de gumbo, um tipo de xisto que ao entrar em contato com água torna-se viscido e adere agressivamente às superfícies (SCHLUMBERGER OILFIELD GLOSSARY, 2019). Em contraponto, o NaCl foi por muito tempo o sal empregado nas salmouras de fluidos parafínicos e apresenta baixo custo quando comparado ao CaCl₂.

Maaref e Ayatollahi (2018) obtiveram em seus resultados uma proporcionalidade entre a adição de NaCl e o aumento do tamanho das gotículas da emulsão. Os autores observaram que há uma força iônica suficientemente elevada da fase de salmoura que contribui para agregação e coalescência mais rápida das gotículas, tornando as emulsões instáveis ao longo do tempo.

Diversos autores têm abordado a formulação de emulsões cuja fase dispersa é composta por salmouras de NaCl e CaCl₂. Entretanto, na literatura não se encontra estudos que comparem a influência das mesmas na estabilidade das emulsões.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo estudar experimentalmente a influência do tipo de salmoura na estabilidade de emulsões olefínicas.

Metodologia

Preparação das Emulsões

Foram preparados dois tipos de emulsão, em triplicata, com razão óleo/água de 60/40 em alíquotas de 350mL. A olefina interna constitui a fase contínua da emulsão e a fase dispersa é composta por uma salmoura saturada de NaCl (E1) ou CaCl₂ (E2). Em cada emulsão foram adicionados 5g de cal hidratada, 6,3g de emulsificante primário e 2,7g de emulsificante secundário.

As emulsões foram preparadas em misturador Turrax, modelo T25, da marca Ika a uma velocidade de agitação de 12400rpm. Os componentes foram adicionados com intervalos de 5 minutos entre cada um deles e o tempo final de emulsificação foi de 10 minutos (após a adição de todos os componentes).

Ensaio Realizados

Microscopia

As microscopias das emulsões foram obtidas utilizando o microscópio óptico Olympus CX31, com lentes objetivas de aumento de 40X e 100X, e câmera digital Olympus LC-30. As imagens foram processadas usando o *software* Stream Essentials.

Separação Gravitacional

Para o estudo da separação gravitacional, as amostras de emulsão foram avaliadas por meio do *bottle test*, com base na Norma ASTM D1401 – 18b (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018). Nesse ensaio, as emulsões foram dispostas em provetas de 80mL e mantidas a temperatura ambiente. O volume da fase sobrenadante foi medido nos seguintes intervalos de tempo: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 180, 1440, 2880 e 4320 minutos.

Resistência Elétrica

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

Resultados e Discussão

Microscopia

O ensaio de microscopia foi utilizado para análise qualitativa do tamanho das gotas das fases dispersas das emulsões estudadas. A Figura 1 apresenta as imagens microscópicas das emulsões E1 e E2.

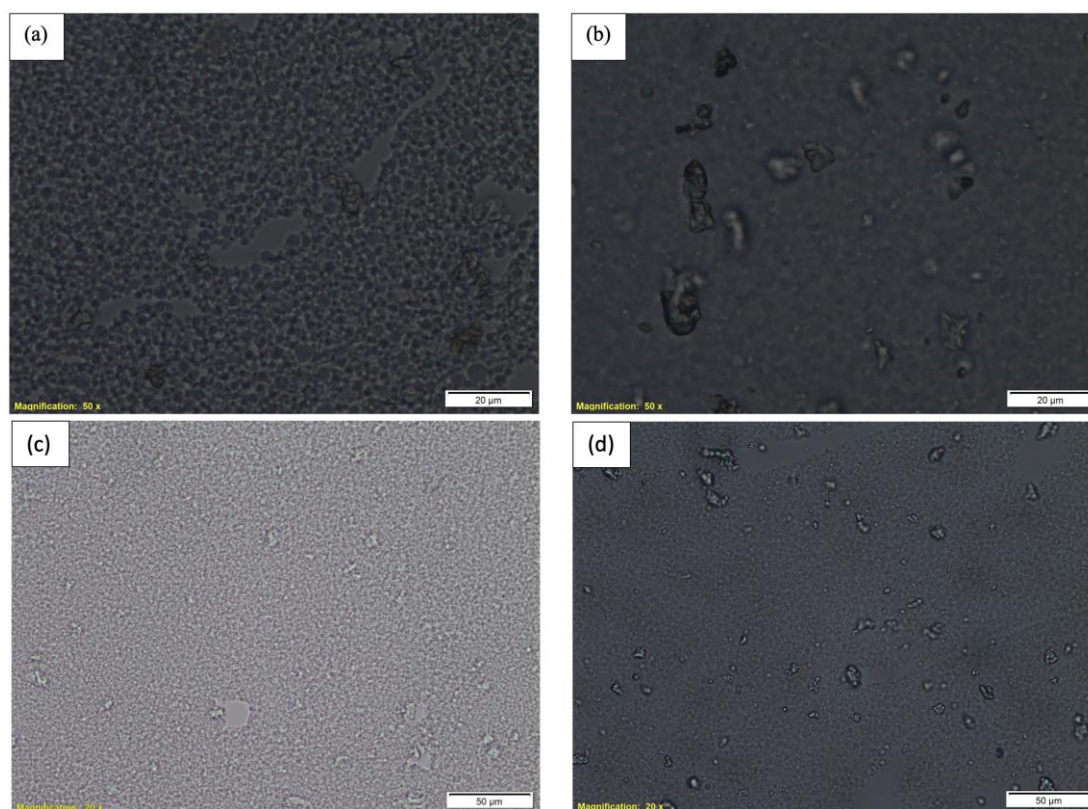


Figura 1. Microscopias das emulsões E1 (a) e (c) e E2 (b) e (d). A escalas representadas são de 20 e 30µm.

Ao analisar a taxa na qual uma gotícula esférica se move através de um líquido, descrita pela Lei de Stokes, observa-se que o raio da gota é diretamente proporcional a velocidade que ela se movimenta. Quando se tem maiores tamanhos de gotas, elas se movimentam em maior velocidade e menor é o espaço entre elas, favorecendo o seu choque e, posteriormente, a sua coalescência. Barros (2009) afirma que há várias metodologias para medição da distribuição do tamanho de gota de emulsões de petróleo, sendo a microscopia óptica um método de medição direta. Segundo Jurado *et al.* (2007), a distribuição do tamanho das gotículas influencia as propriedades da emulsão como a sua estabilidade.

Pode-se observar que a emulsão formulada com CaCl_2 (E2) apresentou, aparentemente, maior tamanho de gota e distribuição heterogênea. Em contraponto, a formulada com NaCl (E1), visivelmente, possuiu menor tamanho de gota e uma distribuição homogênea. Segundo McClements e Jafari (2018), o tamanho de gota irá depender da natureza do emulsificante utilizado na homogeneização da emulsão.

Acredita-se que o NaCl possui uma maior afinidade com o emulsificante utilizado, conferindo ao sistema menores tamanhos de gota. Por outro lado, tamanhos de gota maiores foram obtidos no uso da salmoura de CaCl_2 .

Separação Gravitacional

Um dos ensaios mais comumente utilizados para avaliar a estabilidade da emulsão é a separação gravitacional (KOKAL e WINGROVE, 2000). Esse método consiste na atuação da força gravitacional sobre o líquido em repouso. A separação das fases, em um curto período de tempo, indica a desestabilização da emulsão e ocorre pela influência da distribuição do tamanho das gotas da emulsão e do contraste de densidade entre as fases (MCCLEMENTS e JAFARI, 2018).

A Figura 2 apresenta a diferença entre os volumes separados das emulsões preparadas com NaCl (E1) e CaCl_2 (E2). Nos primeiros 30 minutos pode-se observar que o volume separado foi o mesmo para todas as amostras. A E2, a partir dos primeiros 90min, apresentou uma fase sobrenadante maior que o dobro da E1. Importante ressaltar que não houve separação da fase dispersa e sim da fase contínua da emulsão.

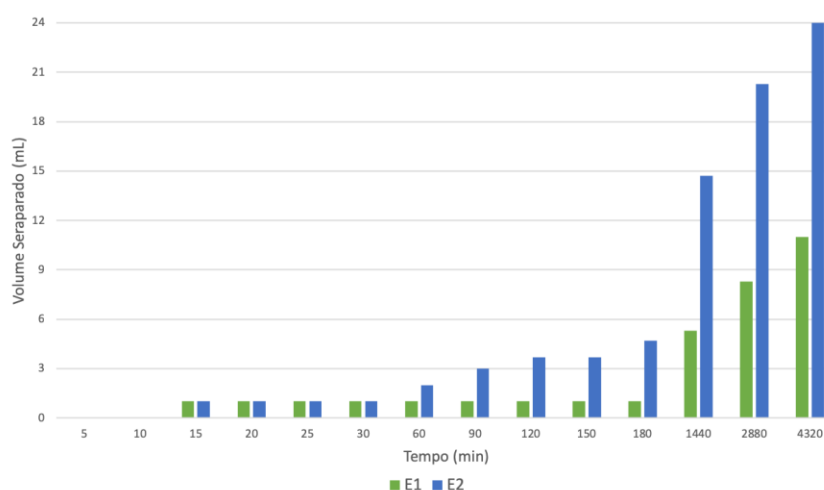


Figura 2. Volume Separado da fase sobrenadante durante as primeiras 72h de ensaio.

Segundo Petsev (2004), a floculação ocorre quando as gotículas se aproximam e aderem umas nas outras, formando agregados, devido à presença de uma mínima energia de interação. No entanto, as gotículas individuais permanecem separadas por um filme interfacial presente ao redor das gotas.

Percebeu-se que o maior volume separado da emulsão de CaCl_2 (E2) é consequência dos tamanhos de gota da sua fase dispersa, que sendo maiores que as gotas da (E1), se aproximam e floculam ao permanecerem em repouso, formando flocos de maior tamanho e maior peso. Esses, por sua vez, sedimentam por ação da gravidade sem comprometer a estabilidade da emulsão.

Durante o *bottle test* há muitos fatores que devem ser levados em consideração como a cor e aparência da emulsão (KOKAL, 2005). Como evidenciado na Figura 3, as emulsões E1 e E2 possuem diferentes colorações. A E1 apresenta coloração mais clara do que a de E2. Essa observação indica que provavelmente o NaCl possui uma maior afinidade com o emulsificante utilizado, dessa forma, uma maior concentração do emulsificante permaneceu nas interfaces das gotas. Entretanto, na E2, a emulsificação não ocorreu da mesma forma, conferindo a cor escura à emulsão.

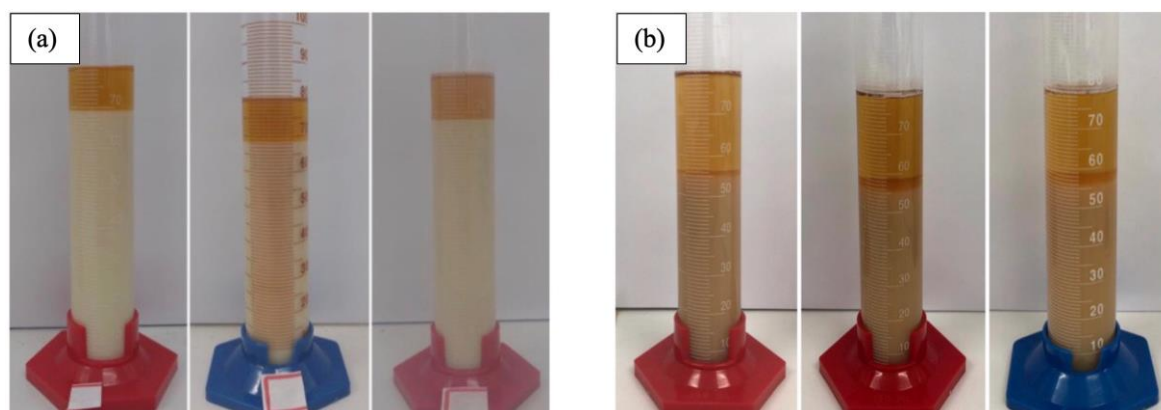


Figura 3. Aspecto visual dos volumes separados após 4320min de (a) E1 e (b) E2.

Resistência elétrica

A solubilidade de um sal é a capacidade que ele tem de dissolver em um soluto. O NaCl possui solubilidade de 0,36g/mL de água a 20°C e o CaCl_2 de 0,745g/mL. Quando um sal tem maior dificuldade de se solubilizar ele tende a deixar eletrólitos dispersos no soluto. O eletrólito, por estar dissolvido em água, origina íons, elementos condutores de corrente elétrica.

Pode-se observar que a E1 preparada com salmoura de NaCl apresenta uma menor resistência, consequência da sua maior quantidade de eletrólitos. No entanto, a salmoura de CaCl_2 , elemento mais solúvel, possui menos eletrólitos, portanto, uma maior resistência.

A resistência elétrica é um ensaio que consiste em medir a capacidade da emulsão de dificultar a passagem de corrente elétrica. Na Figura 4 são apresentados os valores de resistência elétrica para as emulsões E1 e E2.

De acordo com Sjöblom et al. (2003), a desemulsificação por eletro-coalescência é comum na indústria do petróleo. Esse processo consiste na aplicação de um campo elétrico na emulsão que faz com que as gotículas de água polarizem e se alinhem formando uma ponte. Ao atingir o campo elétrico crítico (CEC), ocorre a ruptura irreversível dos filmes interfaciais e as gotas coalescem. A força do campo elétrico necessária para causar a coalescência pode ser usada como uma medida de estabilidade da emulsão.

Dessa forma, a E2 por ser mais resistente eletricamente, irá impedir com maior eficácia a passagem de corrente quando comparada a E1, necessitando atingir um maior valor do CEC para coalescer.

Segundo Sjöblom *et al.* (2003), um dos fatores que influenciam na eletro-coalescência é o tamanho de gota da fase dispersa. Considerando o autor citado, era esperado que para um menor tamanho de gota houvesse uma menor resistência elétrica, sendo requerida assim, uma força maior do campo elétrico para haver coalescência. Portanto, acredita-se que a alta solubilidade do CaCl_2 foi suficiente para manter a resistência elétrica da emulsão.

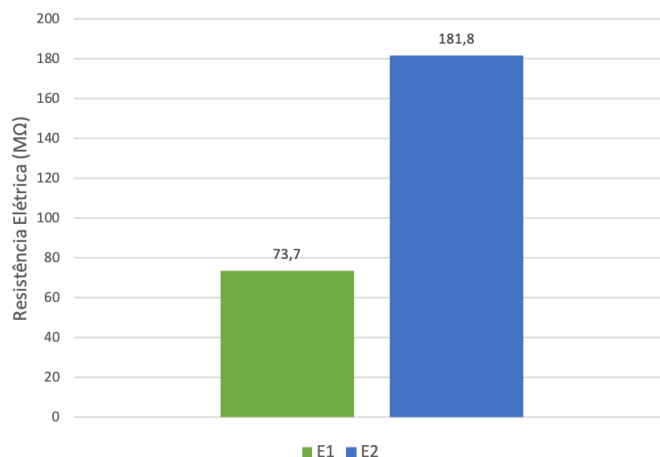


Figura 4. Resistência elétrica das emulsões E1 e E2.

Conclusões

Com o objetivo de estudar experimentalmente a influência do tipo de salmoura na estabilidade de emulsões olefinicas, concluiu-se que a salmoura de NaCl , em comparação com a de CaCl_2 , conferiu às emulsões melhor estabilidade, sendo esta representada pelo menor volume de fase separado nos ensaios de *bottle test*, bem como, conforme análise qualitativa de microscopias ópticas, menor tamanho de gota presente nas 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 TESTS AND MATERIALS. ASTM D1401 – 18b: Standard Test Method for water separability from petroleum oils and synthetic fluids, 2018.

BARROS, V. A. **Avaliação da influência do teor de água, salinidade e queda de pressão sobre a distribuição de tamanhos de gotas de emulsão de petróleo após despressurização em uma restrição.** 2015. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade Tiradentes. Programa de pós-graduação em engenharia de processos, Aracaju-Sergipe.

BIBETTE, J.; CALDERON, L. F.; SCHMITT, V.; POULIN, P. **Emulsion Science: basic principles. An overview.** Springer, 2003.

BUCKLEY, J. S.; MORROW, N. R. **Wettability and Prediction of Oil Recovery from Reservoirs Developed with Modern Drilling and Completion Fluids**. New Mexico Institute of Mining and Technology, 2006.

JURADO, E.; BRAVO, V.; CAMACHO, F.; VICARIA, M. J.; FERNÁNDEZ-ARTEAGA, A. Estimation of the distribution of droplet size, interfacial area and volume in emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 295, n. 1-3, p. 91-98, 2007.

KOKAL, S.; WINGROVE, M. Emulsion separation index: From laboratory to field case studies. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2000.

KOKAL, S. Crude oil emulsions: A state-of-the-art review. **SPE Production & facilities**, v. 20, n. 01, p. 5-13, 2005.

LYONS, W. C.; PLISGA, G. J. **Standard handbook of petroleum and natural gas engineering**. Elsevier, 2011.

MAAREF, S.; AYATOLLAHI, S. The effect of brine salinity on water-in-oil emulsion stability through droplet size distribution analysis: a case study. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 39, n. 5, p. 721-733, 2018.

MCCLEMENTS, D. J.; JAFARI, S. M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 251, p. 55-79, 2018.

NEFF, J. M.; MCKELVIE, S.; AYERS JR, R. C. Environmental impacts of synthetic based drilling fluids. 2000.

PETSEV, D. Chapter 8 Theory of emulsion flocculation. **Interface Science and Technology**, 2004.

SCHLUMBERGER Oilfield Glossary. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/g/gumbo.aspx>. Acesso em: 2 set. 2019.

SJÖBLOM, J.; ASKE N.; AUFLEM, H. I.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, E. T.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions.: Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100, p. 399-473, 2003.

ZANTEN, V. R.; MILLER, J. J.; BAKER, C. Improved stability of invert emulsion fluids. In: **IADC/SPE Drilling Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2012.