

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DIAGRAMAS DE FASES DE SURFACTANTES POLIMÉRICOS COM POTENCIAL DE APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

AUTORES:

Pedro Jacques de Castro^{1,*}, Ana Clara Vêras Barros¹, Aline Luiza Machado Carlos², Jorge de Almeida Rodrigues Junior²

INSTITUIÇÃO:

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

DIAGRAMAS DE FASES DE SURFACTANTES POLIMÉRICOS COM POTENCIAL DE APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Resumo

Fluidos de perfuração são sistemas líquidos multifásicos que desempenham inúmeras funções na perfuração de poços de petróleo, tais como assegurar o equilíbrio das pressões no poço, lubrificar a broca e a coluna de perfuração, controlar a perda de filtrado e viabilizar a limpeza de poço, carreando os cascalhos gerados para a superfície quando em fluxo, mas mantendo-os em suspensão durante as pausas. Frequentemente utilizam-se polímeros hidrossolúveis nas formulações de fluidos de base aquosa. No entanto, é comum estes polímeros apresentarem limitações de aplicação em faixas amplas de temperatura, devido à degradação térmica, variação nas propriedades reológicas ou formação de géis irreversíveis que levam a danos ao poço. Nesse contexto, surfactantes se apresentam como uma alternativa interessante, posto que dependendo de suas características, podem formar sistemas associativos micelares que resultam em fluidos viscoelásticos ou mesmo em géis rígidos reversíveis, em função de variáveis como concentração, temperatura, salinidade ou a presença de cossurfactantes. Surfactantes convencionais apresentam uma cabeça polar (iônica ou não) e um segmento hidrofóbico. Surfactantes poliméricos consistem essencialmente em oligômeros em bloco, onde cada bloco (ou segmento) pode ser hidrofílico ou hidrofóbico. Este trabalho apresenta um estudo de sistemas aquosos contendo surfactantes poliméricos termossensíveis, onde são obtidos e avaliados diagramas de fases em função de concentração, salinidade, presença de cossurfactantes e temperatura. Foram avaliados três surfactantes comerciais, A, B e C. O comportamento reológico dos sistemas mostrou ser fortemente dependente da temperatura. A presença de NaCl favorece a formação de gel em temperaturas inferiores aos sistemas em água doce, enquanto que o efeito da presença de cossurfactante depende da natureza do surfactante utilizado na formulação. Através do presente estudo, foi possível identificar formulações/condições nas quais sistemas apresentam significativo potencial de aplicação em fluidos de perfuração, seja como modificadores reológicos ou mesmo como agentes para perda de circulação.

Palavras-chave: sistemas associativos, surfactantes, géis termossensíveis, fluidos de perfuração.

Abstract

Drilling fluids are complex systems that play several functions in drilling operations, such as maintaining balanced wellbore pressures, lubricating the drill bit and drilling string, controlling the filtrate, and facilitating wellbore cleaning by carrying the generated cuttings to the surface during flow, while keeping them suspended during pauses. Water-based fluids often contain water-soluble polymers in their formulations. However, these polymers frequently face application limitations across wide temperature ranges due to thermal degradation, variations in rheological properties, or irreversible gel formation, which can result in formation damage. In this context, surfactants emerge as an intriguing alternative because, depending on their characteristics, they can form micellar associative systems resulting in viscoelastic fluids or even reversible rigid gels. Conventional surfactants typically consist of a polar (ionic or non-ionic) head and a hydrophobic segment. Polymeric surfactants consist essentially of block oligomers, where each block (or segment) can be either hydrophilic or hydrophobic. This study presents an investigation of aqueous systems containing thermoresponsive polymeric surfactants, where phase diagrams were developed and evaluated based on concentration, salinity, presence of cossurfactants, and temperature. Three commercial surfactants, A, B, and C, were evaluated. The rheological behavior of the systems was found to be highly temperature-dependent. The presence of NaCl favors gel formation at temperatures lower than in fresh water, while the effect of the presence of cosurfactant depends on the nature of the surfactant used in the formulation. Through

the present study, it was possible to identify formulations/conditions in which systems have significant potential for application in drilling fluids, either as rheology modifiers or even as lost circulation materials.

Keywords: self-assembly systems, surfactants, thermo-responsive gels, drilling fluids

Introdução

Fluidos de perfuração são sistemas líquidos multifásicos que desempenham inúmeras funções na perfuração de poços de petróleo, tais como assegurar o equilíbrio das pressões no poço, lubrificar a broca e a coluna de perfuração, controlar a perda de filtrado para as formações, bem como viabilizar a limpeza de poço, carreando os cascalhos gerados para a superfície quando em fluxo, mas mantendo-os em suspensão durante as pausas. Frequentemente utilizam-se polímeros naturais hidrossolúveis de cadeia longa nas formulações de fluidos de base aquosa como modificadores reológicos, agentes para controle de filtrado e/ou inibidores de reatividade de argilas, ou mesmo como hidrogéis reticulados para perda de circulação (Davoodi *et al.*, 2024).

A exploração de petróleo em águas ultra profundas e no pré-sal tem demandado ajustes nos fluidos tradicionais para se alcançar propriedades adequadas a essas condições tão específicas. Dentre as propriedades requeridas nesta nova geração de fluidos de perfuração encontram-se a estabilidade térmica dos aditivos, devido às variações bruscas de temperatura de trabalho, e a capacidade de manter as propriedades reológicas do fluido ajustadas (Saboorian-Jooybari *et al.*, 2016)

Os fluidos de perfuração de base aquosa, na maioria das vezes, contêm polímeros em sua formulação, o que confere vantagens significativas em relação aos fluidos de base óleo tradicionais. Entre essas vantagens podemos destacar a enorme facilidade em obter sistemas pseudoplásticos e tixotrópicos, além de serem em grande parte ecologicamente amigáveis.

Entre os polímeros hidrofílicos utilizados em formulações de fluidos de base aquosa, temos os sintéticos, os naturais e os naturais modificados. Polímeros sintéticos possuem vantagens em relação aos polímeros naturais uma vez que oferecem flexibilidade em sua obtenção. Seu tamanho e composição química, por exemplo, podem ser ajustados durante a síntese para fornecer propriedades que atendam aos objetivos funcionais dos poços, diferentemente dos polímeros naturais modificados (Ali *et al.*, 2022). No entanto, como desvantagem ainda possuem baixa estabilidade térmica, como os polímeros naturais, o que pode levar à perda das propriedades reológicas desejadas (Moghaddam *et al.*, 2022).

Nesse contexto, sistemas de surfactantes se mostram como uma alternativa promissora para que sejam atingidas as propriedades reológicas requeridas para fluidos de perfuração. Dependendo das características do surfactante, podem ser obtidos sistemas associativos micelares com diferentes geometrias e propriedades reológicas. Um tipo comum são as micelas tipo minhoca (*wormlike*), obtidos a partir dos chamados surfactantes viscoelásticos (VES). Esses sistemas apresentam comportamento pseudoplástico, como desejado em fluidos, porém com temperatura crescente apresentam queda progressiva de viscosidade, limitando seu uso (Shang *et al.*, 2023). Chu *et al.* (2010), contudo, estudou um tipo de surfactante de cadeia muito longa, proveniente do ácido erúico, com reologia consideravelmente estável com a temperatura.

Uma classe particular de surfactantes é constituída de blocos de oligômeros que respondem a mudanças de temperatura, no que diz respeito à afinidade dos blocos com o meio aquoso, resultando em sistemas micelares cujas estruturas e comportamento reológico são variáveis. Nesses sistemas, dependendo da temperatura podem ser obtidos tanto fluidos viscoelásticos como géis rígidos (Al Khateb *et al.*, 2016).

Ainda, alguns polímeros como poli(N-isopropilacrilamida) – PNIPAM tem sido estudados em sistemas termossensíveis formadores de géis. Cong *et al.* (2014) sintetizaram copolímeros tribloco dos polímeros poli(N-isopropilacrilamida)-poli(N-vinilpirrolidona)-poli(N-

isopropilacrilamida) para avaliar o comportamento de gelificação termorresponsiva em soluções aquosas e potencial uso destes como hidrogéis injetáveis para biomateriais.

Blkooor *et al.*, (2022) avaliaram o uso de SDS na modificação de fluido de perfuração a base de polietilenoglicol e nanopartículas de sílica. O SDS foi incorporado à formulação com o intuito de melhorar as propriedades reológicas e de filtração do fluido. Os fluidos modificados com SDS apresentaram alta estabilidade térmica, reduzindo pela metade a perda de filtrado, mesmo em temperaturas acima de 120°C, quando comparados às formulações sem SDS. A formulação contendo SDS também apresentou maior controle nas propriedades reológicas e na filtração.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo de sistemas aquosos contendo surfactantes poliméricos termossensíveis, onde são obtidos e avaliados diagramas de fases em função de concentração, salinidade, presença de cossurfactantes e temperatura. Foram avaliados três surfactantes poliméricos comerciais, A, B e C.

Metodologia

Foi preparada uma série de sistemas aquosos contendo os surfactantes termossensíveis A, B e C, de modo a avaliar a temperatura de gelificação em função de parâmetros como concentração de surfactante, presença e concentração de cossurfactantes e de NaCl.

Os sistemas foram preparados nas concentrações de 20%*m/m* e 30%*m/m* dos surfactantes poliméricos comerciais A, B ou C em água doce ou em solução salina contendo 3%*m/m* ou 6%*m/m* de NaCl. Foi também avaliado o efeito da presença de cossurfactantes. Para tal, foram utilizados os cossurfactantes cs1 e cs2, sendo o primeiro comercial e o segundo sintetizado pelo grupo, em concentrações de até 5%*m/m*. As formulações foram mantidas em banho com temperatura controlada, variando entre 25 e 75°C, com monitoramento em tempo real, utilizando água destilada como comparativo de variação de temperatura. A alteração de viscosidade/formação de gel dos sistemas foi monitorada visualmente. Para alguns sistemas, em que a temperatura de gelificação era inferior à temperatura ambiente, utilizou-se um banho de gelo para fluidizar o sistema e acompanhou-se o aumento progressivo da temperatura até ambiente, de modo a identificar a temperatura de gelificação. A partir destes resultados, foi possível obter diagramas de fases, pelos quais foi avaliada a influência de cada variável no comportamento reológico dos sistemas aquosos produzidos.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foi avaliado o efeito da adição do surfactante comercial cs1 em sistemas contendo os surfactantes poliméricos A, B e C em solução de NaCl a 3%*m/m*. Esta concentração de sal foi empregada de modo a mimetizar as condições de aplicação, onde comumente se utiliza água do mar. A concentração do surfactante polimérico foi estabelecida em 30% massa/massa. A Figura 1 apresenta o comportamento encontrado para os sistemas em função da temperatura e concentração do cossurfactante cs1. Para fins de comparação, os gráficos que serão apresentados neste trabalho estão todos na mesma escala.

Nos diagramas apresentados neste trabalho, considera-se que, acima das linhas traçadas, para cada sistema, tem-se a presença de géis rígidos (*hard gel* – HG); enquanto que abaixo das linhas os sistemas se apresentam como fluidos. Os sistemas contendo o surfactante A apresentou temperatura de gelificação praticamente constante em torno de 40°C em concentrações de cossurfactante de 0 a 1%*m/m*. Acima dessa concentração, não foi observada a gelificação e os sistemas se mantiveram fluidos em toda a faixa de temperatura estudada. Os sistemas contendo os surfactantes B e C apresentaram temperaturas de gelificação próximas e com valores abaixo de 10°C para todas as concentrações do cossurfactante testadas, de modo que não se mostram

interessantes para a aplicação, visto que se apresentam como géis rígidos já em temperatura ambiente, na concentração estudada.

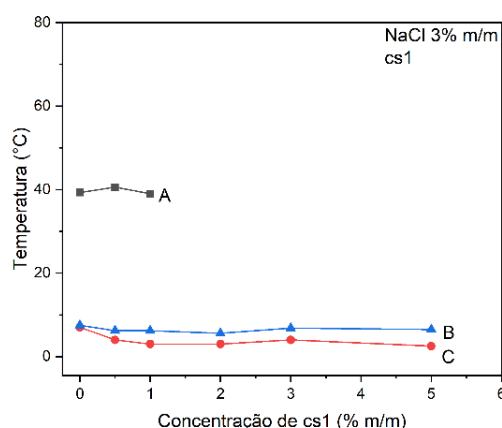


Figura 1. Diagrama de fase dos sistemas obtidos com os surfactantes A, B e C 30% m/m em solução salina de NaCl 3% m/m variando a concentração do cossurfactante cs1.

Desta forma, a fim de se avaliar o efeito da concentração dos surfactantes no fenômeno da gelificação, os sistemas contendo os surfactantes poliméricos A e B foram selecionados para novos testes com concentração reduzida a 20% m/m, em solução salina a 3% m/m de NaCl. Os resultados mostraram que os sistemas produzidos com o surfactante A com concentração de 20% não apresentaram gelificação na faixa de temperatura estudada para nenhuma concentração de cossurfactante. A Figura 2 mostra um comparativo do efeito da concentração nos sistemas preparados com o surfactante B. Os resultados mostraram que, ao reduzir a concentração do surfactante, a gelificação ocorre em temperaturas mais elevadas, no entanto, ainda dentro da faixa de temperatura ambiente para as concentrações de cs1 de 0 a 2% m/m. Em concentrações de cs1 acima de 2%, o efeito de gelificação é totalmente suprimido pela presença do cossurfactante.

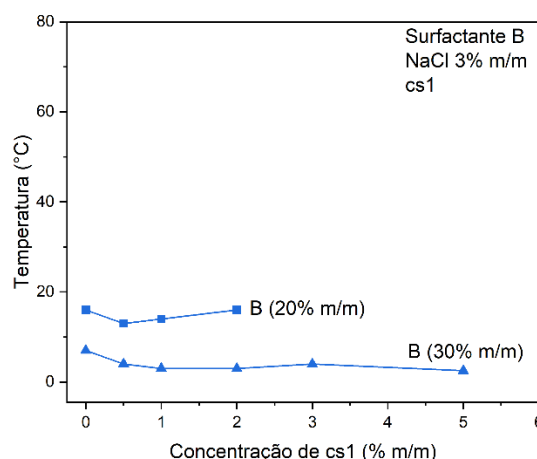


Figura 2. Diagrama de fase dos sistemas obtidos com o surfactante B em 20 e 30% m/m em solução salina de NaCl 3% m/m, variando a concentração do cossurfactante cs1.

Outro parâmetro avaliado foi a influência da presença de sal nos sistemas. Para isso, os sistemas contendo os surfactantes A e B a 30% m/m foram avaliados em solução salina a 6% m/m, 3% m/m e 0% m/m de NaCl. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos nesta etapa. Observa-se que o aumento da concentração de NaCl reduz a temperatura de gelificação para ambos os

surfactantes. No caso do surfactante B à 6%*m/m* de NaCl, a temperatura de gelificação foi reduzida de tal modo que não foi possível determinar a temperatura de transição fluido-gel antes de o sistema congelar por completo. Por outro lado, nos sistemas contendo o surfactante A, não foi possível determinar a temperaturas de gelificação nos sistemas sem NaCl, neste caso por serem mais altos que a faixa de temperatura trabalhada (até 75°C).

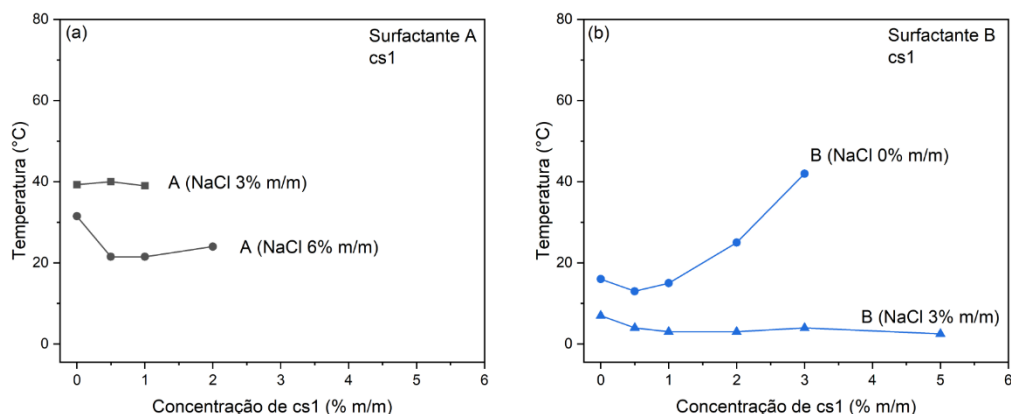


Figura 3. Diagramas de fases dos sistemas obtidos com os surfactantes A (a) e B (b) a 30%*m/m* em solução de NaCl 6%*m/m*, 3%*m/m* e 0%*m/m* (sem NaCl), variando a concentração do cossurfactante cs1.

Uma vez que os sistemas contendo o surfactante A apresentaram as maiores temperaturas de gelificação, mais compatíveis com a aplicação em campo, este produto foi selecionado para dar continuidade ao estudo. De modo a aprimorar seus resultados, na tentativa de aumentar ainda mais a temperatura de gelificação, foram avaliados novos sistemas contendo o surfactante A com um novo cossurfactante, cs2, que foi desenvolvido e sintetizado pelo grupo, não sendo, portanto, comercial. A Figura 4 apresenta o efeito de ambos os cossurfactantes (cs1, comercial, e cs2, desenvolvido pelo grupo) na temperatura de gelificação dos sistemas preparados com o surfactante A.

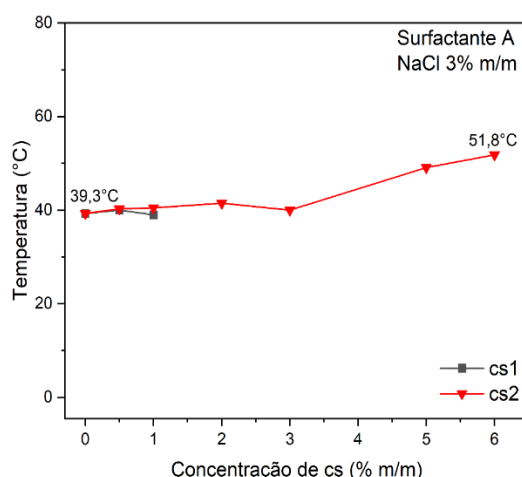


Figura 4. Diagramas de fases dos sistemas obtidos com os surfactantes A a 30% *m/m* em solução salina de NaCl 3%*m/m*, variando a concentração dos cossurfactantes cs1 e cs2.

Como discutido anteriormente na Figura 1, a presença do cossurfactante cs1 até 1%/m não interfere significativamente na temperatura de gelificação (T_G), ao passo que, em valores acima de 1% de cs1, a gelificação é suprimida e o sistema se mantém fluido em toda a faixa de temperatura estudada. Já o aumento da concentração do cossurfactante cs2 aumenta gradativamente a temperatura de gelificação. Este comportamento somente fora observado anteriormente nos sistemas contendo o surfactante B na ausência de NaCl (Figura 3. b).

Alguns sistemas de surfactantes em altas concentrações em meio aquoso podem formar estruturas líquido cristalinas em gel do tipo cúbica de corpo centrado (CCC), que são altamente dependentes da temperatura. Essas estruturas possuem características marcantes e facilmente detectáveis, como o fato de serem rígidas a ponto de permanecerem imóveis mesmo quando o tubo que as contém é invertido (Hamley *et al.*, 1998). Além disso, ao colidir o tubo com a amostra contra um material rígido, como um bastão, o sistema emite um som característico, um tilintar. Estes dois fenômenos foram de fato observados nos sistemas aqui identificados como *hard gel*. Em muitos trabalhos da literatura verificou-se também que a presença de sal pode afetar diretamente tanto a concentração micelar crítica (cmc) quanto a temperatura de gelificação de sistemas de surfactantes poliméricos. No caso de NaCl o que se observa é uma redução da cmc e também da temperatura de gelificação (Jorgensen, 1997), do mesmo modo que foi observado neste trabalho. Já a presença de cossurfactante, por outro lado, mostrou uma tendência oposta, levando a um aumento da T_G ou em alguns casos à supressão do efeito de gelificação, sem que houvesse um aumento gradual da T_G antes da gelificação cessar por completo.

Conclusões

O comportamento reológico dos sistemas estudados/desenvolvidos mostrou ser fortemente dependente da temperatura. A presença de NaCl leva, dependendo da concentração do surfactante, ao aumento de viscosidade (ou formação de gel) em temperaturas inferiores aos sistemas em água doce, enquanto o efeito da presença de cossurfactante ocorre no sentido oposto, de dificultar ou mesmo inviabilizar a formação de gel, dependendo da natureza do surfactante utilizado na formulação.

Através do presente estudo, foi possível identificar formulações/condições nas quais fluidos viscoelásticos e géis rígidos podem ser obtidos. Estes sistemas apresentam significativo potencial de aplicação em fluidos de perfuração, seja como modificadores reológicos e principalmente como agentes para perda de circulação, em que o fluido poderia ser injetado em temperatura baixa ou ambiente apresentando baixíssima viscosidade e, portanto, facilmente bombeável. Contudo, ao atingir a região de interesse formaria um gel rígido, atuando como barreira mecânica. Vale destacar que os fluidos estudados/desenvolvidos são sistemas associativos e, portanto, completamente reversíveis em função de variações nas condições do meio, o que confere uma versatilidade particular aos sistemas desenvolvidos.

O sistema contendo o surfactante A com 30%/m e preparado em solução salina a 3%/m se mostrou altamente promissor para a aplicação desejada, dada sua temperatura de gelificação. O cossurfactante cs2, desenvolvido e sintetizado pelo grupo mostrou ser competitivo ao cossurfactante comercial cs1, uma vez que sua utilização possibilitou que se atingisse temperaturas de gelificação ainda mais elevadas, próximas a 50°C mesmo na presença de NaCl a 3%/m. Considerando que na aplicação temperaturas ambientes podem chegar próximas a 40°C, isso inviabilizaria o bombeio de um fluido que já se apresentasse como gel nesta temperatura. Contudo, com a utilização do novo surfactante cs2, a prática seria viável, e o fluido gelificaria apenas ao atingir a zona de interesse, e não na superfície, mesmo em um dia mais quente.

Agradecimentos

Agradecemos ao CENPES – Petrobras, pelo financiamento da pesquisa.

Referências Bibliográficas

- AL KHATEB,K., OZHMUKHAMETOVA,E.K, MUSSIN,M.N. *et al.* In situ gelling systems based on Pluronic F127/Pluronic F68 formulations for ocular drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*,502, 70-79, abril de 2016.
- ALI, I., AHMAD M., GANAT, G. Biopolymeric formulations for filtrate control applications in water-based drilling muds: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 210, 110021, março de 2022.
- ALAM, M. M; SUGIYAMA, Y.; WATANABE, K.; ARAMAKI, K. Phase behavior and rheology of oil-swollen micellar cubic phase and gel emulsions in nonionic surfactant systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 341 267–272, 2010.
- BLKOOOR, S.O., MOHD NORDDIN, M.N.A., ISMAIL, I. *et al.* Amphipathic anionic surfactant modified hydrophilic polyethylene glycol-nanosilica composite as effective viscosifier and filtration control agent for water-based drilling muds. *Arabian Journal of Chemistry*, 15, 103741, abril de 2022.
- CHU, Z., FENG, Y., SU, X. *et al.* Wormlike Micelles and Solution Properties of a C22-Tailed Amidosulfobetaine Surfactant. *Langmuir*, 26, 7783-7791, 2010.
- CONG, H., LI, J., ZHENG, S. Thermoresponsive gelation behavior of poly(N-isopropylacrylamide)-block-poly(N-vinylpyrrolidone)-block-poly(N-isopropylacrylamide) triblock copolymers. *European Polymer Journal*, 61, 23-32, dezembro de 2014.
- DAVOODI, S., AL-SHARGABI, M., WOOD, D.A., *et al.* Synthetic polymers: A review of applications in drilling fluids. *Petroleum Science*, 21, 475-518, fevereiro de 2024.
- HAMLEY, I.W.; POPLER, J.A.; AMERI, M.; ATTWOOD, D.; BOOTH, C. Cubic gels and lamellar crystals in concentrated solutions of an amphiphilic diblock copolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 145, 185–190, 1998.
- JORGENSEN, E. B.; HVIDT, S.; BROWN, W.; SCHILLÉN, K. Effects of Salts on the Micellization and Gelation of a Triblock Copolymer Studied by Rheology and Light Scattering. *Macromolecules* 30, 2355-2364, 1997.
- HECHT, E., MORTENSEN, K. GRADZIELSKI, M, *et al.* Interaction of ABA Block Copolymers with Ionic Surfactants: Influence on Micellization and Gelation. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 4866-4874, 1995.
- MOGHADDAM, A.K., DAVOODI, S., RAMAZANI, A.S.A, *et al.* Mesoscopic theoretical modeling and experimental study of rheological behavior of water-based drilling fluid containing associative synthetic polymer, bentonite, and limestone. *Journal of Molecular Liquids*, 347, 117950, fevereiro de 2022.
- SABOORIAN-JOOYBARI, H., DEJAM, M., CHEN, Z. Heavy oil polymer flooding from laboratory core floods to pilot tests and field applications: Half-century studies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 142, 85-100, junho de 2016.
- SHANG, Y., WANG, J., DOUTCH, J. *et al.* Saturated C22-tailed cationic surfactant in concentrated brine: Structural evolution of wormlike micelles and rheological properties. *Journal of Molecular Liquids*,378, 121561, 2023.