



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

AVALIAÇÃO DE TENSOATIVOS COMERCIAIS COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO AGENTES DIVERGENTES

Fernanda C. Lechuga¹, Claudia R. E. Mansur¹, Marcos S. Figueiredo¹, Luiz César F. Barbosa²,
Maria Carmem M. Bezerra² e Elizabete F. Lucas¹

¹ Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ). Centro de Tecnologia, Bloco J, Ilha do Fundão, Caixa Postal: 68525, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ.

E-mail: celias@ima.ufrj.br, elucas@ima.ufrj.br

² Centro de Pesquisas da PETROBRAS (CENPES). Ilha do Fundão, Q.7, CEP: 21949-900, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: mariacmb@petrobras.com.br

Resumo – Substâncias tensoativas que proporcionam propriedades viscoelásticas quando presentes na formulação de fluidos aquosos são muito úteis em diversas operações tais como, recuperação avançada de petróleo, fraturamento hidráulico, escavação subterrânea, perfuração de poços, controle de produção de água, operações de acidificação e no tratamento de incrustações. Devido à amplitude das formações rochosas, grande parte do fluido injetado pode migrar para regiões indesejadas. Assim, são usados fluidos viscosos que modificam a permeabilidade de certas regiões da formação rochosa. Os produtos que, adicionados aos fluidos, proporcionam tal característica são denominados agentes divergentes. Existe uma grande variedade de produtos comerciais que podem ser utilizados com este objetivo, entretanto os fluidos preparados devem apresentar propriedades especiais. Deste modo, é de fundamental importância que os produtos sejam previamente avaliados. Neste trabalho, propriedades físico-químicas de tensoativos comerciais foram avaliadas com a finalidade de identificar produtos com potencial aplicação como agentes divergentes. Para isso, o comportamento reológico de formulações comerciais foi avaliado considerando condições de reservatório quanto à temperatura e pH.

Palavras-Chave: tensoativos; agentes divergentes; viscosidade.

Abstract – Surface agents able to provide viscoelastic properties to aqueous fluids formulations are very useful in several operations such as secondary petroleum recovery, hydraulic fracturing, subterranean excavation, well drilling, water production control and acidification, as well as in scale treatment. In view of the extension of the rock formations, a huge part of the injected fluid can migrate to undesirable areas. Thus, viscous fluids are used, which modify the permeability of certain areas of the rocky formation. Products, which upon addition to the fluids convey such feature are called diverting agents. There are a great variety of commercial products that can be employed for that purpose, however, the prepared fluids should bear specific properties. In this way, it is of paramount importance that the products are previously evaluated. In this work, physical chemical properties of commercial surface agents were assessed aiming at identifying products having a potential application as diverting agents. To that goal, the rheological behavior of commercial formulations has been evaluated based on reservoir conditions as for temperature and pH.

Keywords: surfactants, diverting agents, viscosity.

1. Introdução

A produção do petróleo requer a utilização de diferentes processos com propósitos variados. Muitos desses processos dizem respeito à injeção de fluidos no meio poroso onde o petróleo encontra-se alojado. Frequentemente, reservatórios de hidrocarbonetos apresentam-se como camadas de diferentes permeabilidades devido a fenômenos naturais ou por invasão de lama. Assim, ao simplesmente injetarmos nos poros da rocha o fluido de interesse, este irá migrar preferencialmente para as zonas de maior permeabilidade do poço, deixando intactas as que mais necessitam de tratamento. Torna-se então necessário o uso de uma técnica que induza a divergência do fluido para as zonas de baixa permeabilidade, permitindo uma distribuição mais uniforme desse fluido entre as zonas do poço. Isso é alcançado através da obstrução temporária das zonas de alta permeabilidade por meio do uso de um outro fluido contendo aditivos denominados agentes divergentes, o que permite a realização do tratamento nas zonas de baixa permeabilidade.

Na maioria das aplicações da técnica de divergência de fluido, uma formulação é injetada no reservatório, como uma solução de baixa viscosidade. Ao alcançar a zona desejada, a solução deve apresentar elevada viscosidade, o que provocará a redução da permeabilidade de uma determinada região do reservatório. Esta viscosidade pode ser alcançada pela obtenção de um gel, o qual pode ser formado espontaneamente ou por indução química.

As condições de reservatório são relativamente agressivas para certas substâncias nele injetadas devido às variações de temperatura, salinidade e pH entre outras. Atualmente, encontram-se disponíveis poucos géis que podem ser usados sob condições adversas. Essas soluções frequentemente devem apresentar um comportamento não-newtoniano, isto é, a viscosidade é dependente da taxa de fluxo, mais especificamente, da taxa de cisalhamento. O comportamento mais comum apresentado por essas soluções poliméricas é o pseudoplástico, no qual a viscosidade da solução diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Em certos casos, a solução apresenta-se com baixa viscosidade quando flui através da tubulação e durante a injeção na direção dos poros da formação rochosa. Quando a solução migra radialmente através da formação, a taxa de fluxo e a taxa de cisalhamento associada decrescem e a viscosidade da solução aumenta. Em muitas aplicações no campo de petróleo, a elevação na viscosidade, devida à redução na taxa de fluxo, cria um gel suficientemente forte para o seu propósito.

Na literatura, é relatado o uso de tensoativos viscoelásticos baseados em sistemas de fluidos aquosos úteis como agentes espessantes em várias aplicações, por exemplo, para suspender partículas produzidas durante a escavação de formações geológicas. Os tensoativos usados são iônicos mistos ou anfotéricos, tais como dihidroxil alquil glicinato, alquil acetato ou propionato, alquil betaína, alquil amidopropil betaína e alquilamino mono- ou di- propionatos, derivados de certas ceras, gorduras e óleos. O agente espessante é usado em conjunto com sais inorgânicos, ácidos orgânicos e sais de ácido orgânico ou com combinações entre estes aditivos. O tensoativo deve ser capaz de formar micelas em meio aquoso, as quais dão origem a uma estrutura que contribuirá para a elevação da viscosidade do líquido, porém o fluido viscoso perde a sua viscosidade quando em contato com hidrocarbonetos. Os fluidos viscosos obtidos, segundo esse método, são estáveis a temperaturas de pelo menos 200°F e também ao cisalhamento, apresentando pouca ou nenhuma histerese.

O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento reológico, em função da variação do cisalhamento, temperatura e pH, de formulações comerciais contendo como matéria-ativa um tensoativo iônico misto e um tensoativo anfótero, com a finalidade de identificar produtos com potencial aplicação como agentes divergentes.

2. Experimental

2.1. Materiais

As formulações comerciais selecionadas possuem como matéria-ativa um tensoativo iônico misto do tipo sultaine (Formulação A) e outra contendo um tensoativo anfótero do tipo aminopropionato (Formulação B).

A variação de pH foi realizada adicionando-se às formulações pequenas quantidades de solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 40%, para obtenção de valores de pH acima de 7, e pequenas quantidades de ácido clorídrico (HCl), 40%, para obtenção de valores de pH abaixo de 7.

2.2. Métodos

A avaliação reológica das formulações comerciais foi realizada em viscosímetro Brookfield, modelo DV-II+, utilizando o sistema de medidas S31 (intervalo de taxa de cisalhamento: 0,1 a 34 s⁻¹) e o sistema de medidas S18 (intervalo de taxa de cisalhamento: 0,4 a 132 s⁻¹). Além deste, as formulações foram também analisadas em reômetro RS600, da Haake, utilizando-se o sistema de medidas DG41 e o acessório cone-placa, com diâmetro de 35mm e ângulo de 1°. Os sistemas de medidas utilizados em ambos os reômetros foram escolhidos de acordo com a viscosidade da formulação a ser analisada.

3. Resultados e discussão

As primeiras análises reológicas foram realizadas em viscosímetro Brookfield nas temperaturas de 27, 70 e 80°C. Os gráficos obtidos para as Formulações A e B são mostrados nas Figuras 1a e 1b, respectivamente.

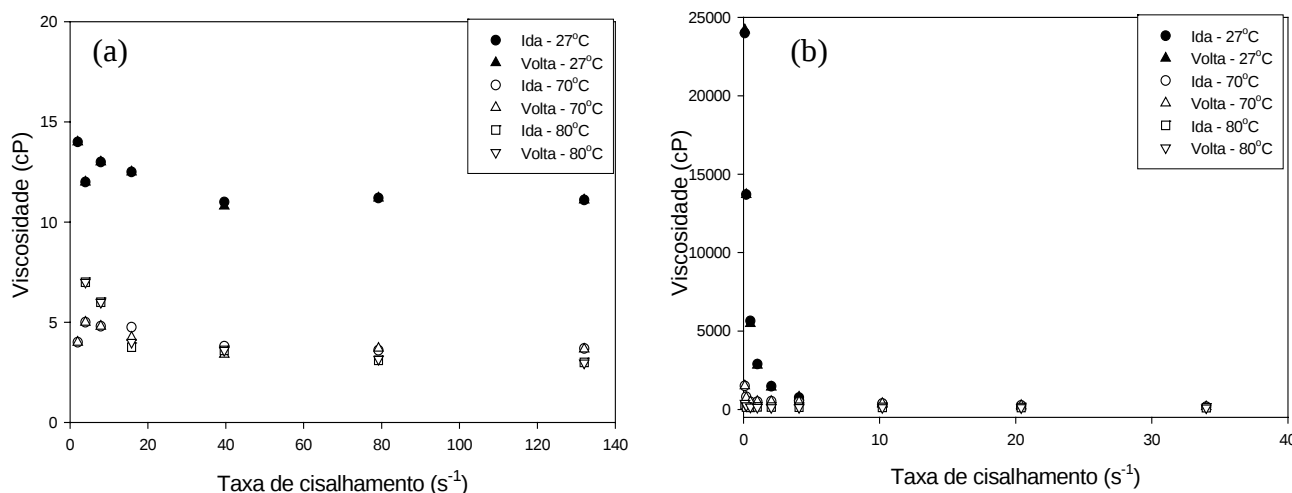


Figura 1. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a temperaturas de 27, 70 e 80°C, das formulações: (a) A (pH=6) e (b) B (pH=6).

Os valores de viscosidade das formulações foram obtidos fazendo-se um ciclo de medidas: primeiro, foi feita uma varredura em função do aumento da taxa de cisalhamento, seguida de uma varredura em função da redução da taxa de cisalhamento e, novamente, uma varredura em função do aumento da taxa de cisalhamento. Estas duas últimas análises foram plotadas em gráfico e nomeadas como volta e ida, respectivamente. Para todas as formulações avaliadas foi observado o mesmo comportamento: com o aumento da taxa de cisalhamento há uma redução nos valores de viscosidade e uma recuperação dessa viscosidade com a redução da taxa de cisalhamento.

À temperatura de 27°C foi observado que a formulação contendo o tensoativo anfótero (Formulação B) apresenta altos valores de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (valores em torno de 25000 cP a 0,1 s⁻¹), sendo observado que estes valores diminuem significativamente com o aumento da taxa de cisalhamento chegando a valores de 200cP, a taxa de cisalhamento de 34 s⁻¹. Os valores de viscosidade observados para a formulação contendo o tensoativo iônico misto (Formulação A) foram bem menores: estes valores variaram em torno de 15 a 12 cP. O aumento das temperaturas de medida para 70 e 80°C causou redução nos valores de viscosidade para as duas formulações avaliadas. A formulação contendo o tensoativo anfótero apresentou os seguintes intervalos de valores de viscosidade: a 70°C a variação foi de 1500cP para 200cP e na temperatura de 80°C a variação foi de 400cP para 100cP. Para a Formulação A as variações da viscosidade nas temperaturas de 70 e 80°C foram semelhantes, reduzindo de 5 para valores em torno de 3cP.

Os valores de pH das duas formulações foram variados no intervalo de 1 a 14 e foi observado que as curvas obtidas apresentam perfis semelhantes às obtidas anteriormente (Figuras 1a e 1b): com o aumento da taxa de cisalhamento, há uma redução nos valores de viscosidade e uma recuperação dessa viscosidade com a redução da taxa de cisalhamento. A fim de se avaliar a influência da variação de pH nos valores da viscosidade das formulações, foram construídos gráficos de viscosidade em função do pH da solução, em duas taxas de cisalhamento: 0,2 e 34 s⁻¹, ou seja, à baixa e a mais alta taxa de cisalhamento, nas temperaturas de 27, 70 e 80°C. A Figura 2 mostra os resultados obtidos para a Formulação B. Estas curvas mostram que não há variação significativa nos valores de viscosidade em função do pH da solução, quando avaliados à mesma taxa de cisalhamento. Além disso, como já observado anteriormente, altos valores de viscosidade (em torno de 13000 cP) foram obtidos na temperatura de 27°C, a baixa taxa de cisalhamento (0,2 s⁻¹). Valores de viscosidade mais baixos foram obtidos para baixas taxa de cisalhamento, na temperatura de 70°C (variando entre 650 a 850 cP), sendo as demais viscosidades compreendidas no intervalo de viscosidade entre 100 e 200cP. Analisando-se os resultados obtidos para a Formulação A foi observado que não houve variação significativa nos valores de viscosidade em função do pH da solução, quando avaliados à mesma taxa de cisalhamento.

Segundo a literatura (Stalker et al., 2003), formulações consideradas boas para a aplicação como fluidos divergentes devem possuir, entre outros fatores, valores de viscosidade compreendidos entre 10 a 20cP, a 50°C, a taxas de cisalhamento em torno de 70s⁻¹. Além disso, com a diminuição da taxa de cisalhamento para 10s⁻¹, a viscosidade da formulação não deve variar drasticamente (podendo ser de cerca de 60cP), sendo o comportamento desejado a de um fluido moderadamente pseudoplástico. Diante disso, pode-se concluir que a formulação A, que contém cerca de 50% de matéria-ativa de tensoativo iônico misto, não atende às necessidades específicas quando se avalia a viscosidade desta formulação a baixas taxas de cisalhamento. Enquanto isso, a Formulação B, que contém cerca de 1,5% de um

tensoativo anfótero em sua composição, apresenta valores muito altos de viscosidade em todos os valores de pH avaliados. Visando a obtenção dos valores de viscosidade requeridos, a Formulação B foi diluída e a concentração de matéria ativa em torno de 0,4% os valores de viscosidade, a 50°C, foram: 63 e 20cP, a taxas de cisalhamento 10 e 70 s⁻¹, respectivamente.

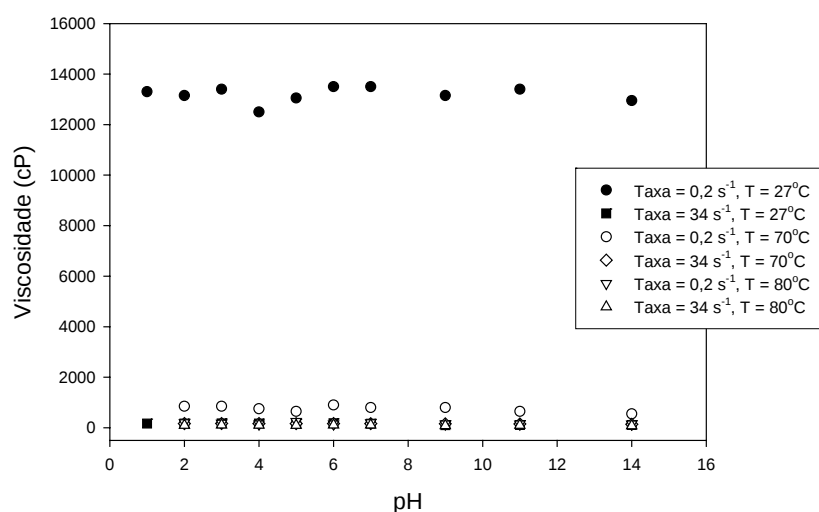


Figura 2. Curvas de viscosidade em função do pH da Formulação B, em diferentes taxas de cisalhamento: 0,2 e 34 s⁻¹. Temperaturas: 27, 70 e 80°C.

Considerando que a Formulação B apresentou o melhor resultado, foram realizadas outras análises reológicas para a verificação de sua estabilidade. O primeiro ensaio diz respeito à avaliação quanto ao seu comportamento tixotrópico, o qual foi realizado por meio do monitoramento da viscosidade da formulação, a taxas de cisalhamento constantes e iguais a 10, 70 e 500 s⁻¹, durante 30 minutos. A Figura 3 mostra que a formulação apresentou uma característica levemente tixotrópica, principalmente quando se analisa sob taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹. Porém, a partir de cerca de 60 segundos, a viscosidade da formulação não apresenta variação significativa nos valores de viscosidades, demonstrando uma boa resistência ao cisalhamento aplicado.

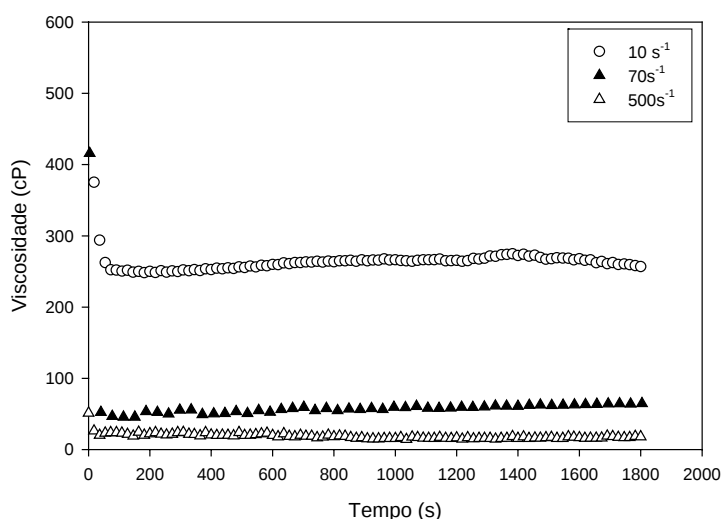


Figura 3. Curvas de viscosidade em função do tempo da Formulação B, em diferentes taxas de cisalhamento: 10, 70 e 500 s⁻¹. Temperatura: 27°C.

Os primeiros ensaios para determinação das propriedades viscoelásticas da formulação B foram realizados a frequência de 1Hz, variando-se a amplitude das medidas (Figura 4). O gráfico mostra a região de viscoelasticidade linear, ou seja, a região onde não ocorre a destruição da estrutura viscoelástica do material (até a tensão de 1 Pa). Além

disso, é observado que a componente elástica é muito maior que a componente viscosa, o que é esperado quando se trata de um gel.

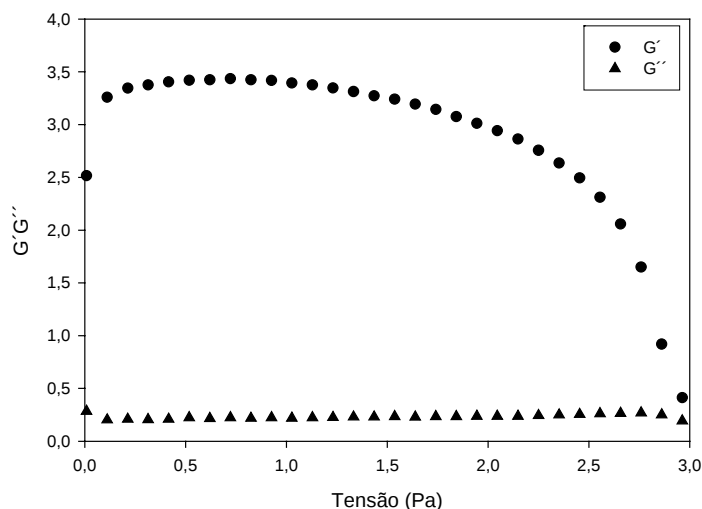


Figura 4. Curvas de G' e G'' em função da tensão da formulação B. Temperatura: 25°C.

A partir destes resultados, foi realizado o ensaio de Creep-recovery, do qual são obtidas informações a respeito da estabilidade do material, além de determinar o η_0 (viscosidade da amostra à cisalhamento nulo). Este ensaio é realizado aplicando-se uma tensão constante no material a um determinado intervalo de tempo, sendo esta tensão escolhida na região de viscoelasticidade linear. Após este tempo, a tensão aplicada é retirada (tensão = zero) e é observada a recuperação do material à deformação sofrida. Os ensaios da formulação B foram realizados aplicando-se tensões de 0,1 e 0,3 Pa, por 30 segundos e com tempo de recuperação do material em 10 e 30 minutos, respectivamente. A Figura 5 mostra as curvas obtidas.

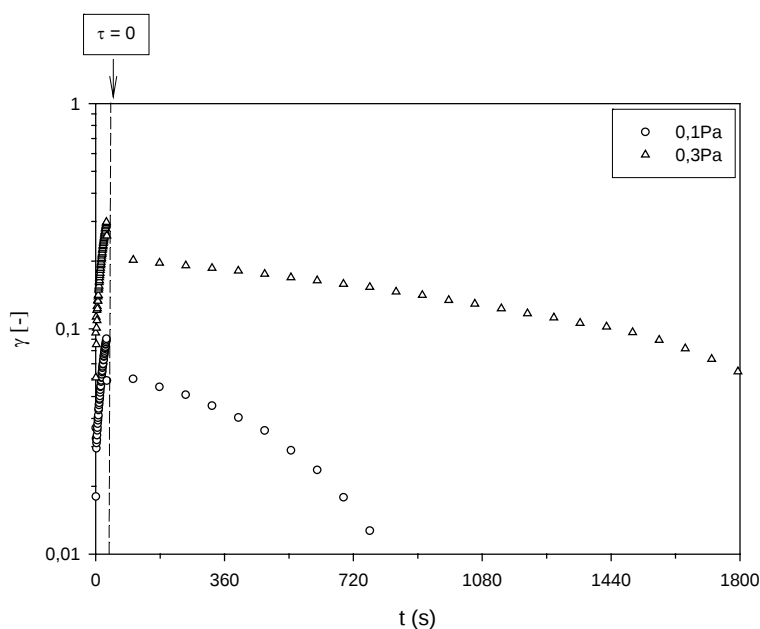


Figura 5. Teste de creep-recovery para a Formulação B, a 25°C.

Os valores de η_0 calculados para tensões aplicadas de 0,1 e 0,3 Pa foram iguais a 46.270 e 44.140 cP, respectivamente, sendo estes valores concordantes entre si. Além disso, foi observado o tempo de recuperação da deformação sofrida pela Formulação B, a tensões diferentes. Quando se aplicou a tensão de 0,1 Pa, por 30 segundos, a

deformação sofrida pela Formulação foi recuperada quase totalmente após cerca de 10 minutos. Enquanto que, à tensão de 0,3 Pa, por 30 segundos, a deformação foi recuperada em um tempo maior, em cerca de 30 minutos.

4. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que as Formulações A e B apresentaram boa estabilidade quanto à resistência à temperatura e ao pH. Porém, a Formulação B é a que apresenta a melhor curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento visando sua aplicação como agente divergente. Este comportamento pode estar associado à possível estrutura anfótera do tensoativo-base contido nesta formulação. Além disso, a Formulação B apresenta uma boa resistência a cisalhamento, na faixa de taxa de cisalhamento compreendido entre 10 a 500 s⁻¹.

5. Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ e RHODIA.

6. Referências

- Dahanayake, M.S., Yang, J., Niu, J.H.Y., Derian, P.J., Dino, D., Li, R. Fluido contendo tensoativo viscoelástico e método para uso do mesmo. *PI 9810023-8 A*, 2002.
- Moradi-Araghi, A. A review of thermally stable gels for fluid diversion in petroleum production". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 26, p. 1-10, 2000.
- Purvis, D.L., Cramer, D.D., Smith, D.D., Walton, D.L. Diversion treatment method. *US 6,367,548*, 2002.
- Qu, Q. Compositions containing aqueous viscosifying surfactants and methods for applying such compositions in subterranean formations. *US 6,435,277*, 2002.
- Schramm, L.L., Kutay, S.M., Mikula, R.J., Munoz, V.A. The morphology of non-equilibrium foam and gelled foam lamellae in porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 23, p.117-132, 1999.
- Siddiqui, S., Talabani, S., Yang, J., Saleh, S.T., Islam, M.R. An experimental investigation of the diversion characteristics of foam in Berea sandstone cores of contrasting permeabilities. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.37, p. 51-67, 2003.
- Stalker, R., Graham, G.M., Oliphant, D., Smillie, M. Potential application of viscosified treatments for improved bullhead scale inhibitor placement in long horizontal wells – a theoretical and laboratory examination. *Society of Petroleum Engineers*, v. 87439, p.1-16, 2003.