

Copyright 2005 - 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

FORMULAÇÃO DE UM FLUIDO DE FRATURAMENTO A BASE DE TENSOATIVO COM ALTO GRAU DE SUSTENTAÇÃO

Geraldine Angélica S. Nóbrega¹, Diego Angelo de A. Gomes¹, Roberta de Melo Pegado¹, Eduardo Lins de Barros Neto¹, Afonso Avelino Dantas Neto¹, Tereza Neuma de Castro Dantas²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Av. Sen. Salgado Filho - Campus Universitário. CEP 59.072-970 - Natal/RN - Brasil, dine@eq.ufrn.br, dieoangelo@eq.ufrn.br, rpegado@eq.ufrn.br, eduardo@eq.ufrn.br, aadantas@eq.ufrn.br

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Av. Sen. Salgado Filho - Campus Universitário. CEP 59.072-970 - Natal/RN - Brasil, tereza@eq.ufrn.br

Resumo – Os resíduos insolúveis deixados nas fraturas pelos fluidos de fraturamento danificam bastante os reservatórios. Atualmente pesquisas vêm sendo realizadas a respeito de uma nova classe de fluidos de fraturamento: géis a base de tensoativos. Por serem considerados géis limpos, devido à ausência de resíduos insolúveis em sua composição, este tipo de fluido de fraturamento tem o propósito de minimizar, ou eliminar, danos na formação rochosa. Desta forma, o presente trabalho visa à formulação de gel de fraturamento a base de tensoativos comerciais, bem como, a avaliação de suas propriedades reológicas, como a velocidade de sedimentação. Os ensaios reológicos (tensão de cisalhamento e taxa de deformação) foram realizados através de um reômetro (Brookfield RS 2000). A partir dos resultados da reologia, foi observado que os géis se quebram a 170 s^{-1} . Os géis foram obtidos a partir da construção de diagramas de fases ternários, utilizando tensoativos comerciais da linha RDG, hidrocarboneto (aguarrás) e água. Os diagramas de fases apresentaram as seguintes regiões: gel turvo, gel, emulsão, microemulsão e microemulsão com óleo em excesso. Nos ensaios de velocidade de sedimentação, foram feitas medidas da distância percorrida pelo propante no gel em função do tempo. Através desses resultados verificou-se que todos os géis apresentam ótima capacidade de sustentação do propante.

Palavras-Chave: fluido de fraturamento; gel base tensoativo; formulação

Abstract – The insoluble residues allowed in fractures for fracturing fluids deteriorate a reservoir. Actually researches have been accomplished about of a new surfactants class: surfactants based gels. For be considered clean gels, due an absence of insoluble residues in your composition, this kind of fracturing clean has purpose of decrease, or eliminate, damage in a rocky formation. Thus, the present paper intend formulate fracturing gel based commercial surfactants and evaluate its rheologicals properties, as settling rate. The rheologicals analyses (shear stress and shear rate) were make through of a rheometer (Brookfield RS 2000). Based in rheology of resulted, was observed that the gels break a 170 s^{-1} . The gels were obtained with an elaborate of ternary phase diagrams, utilizing commercial surfactant (RDG), hydrocarbons (Turpentine) and water. The phases diagrams will present follow regions: cloud gel, gel, emulsion, microemulsion and microemulsion with oil in excess. Settling rate experiments showed that all the studied gels presented good proppant supporting capacity.

Keywords: fracturing fluid, surfactant based gel, formulation

1. Introdução

O fraturamento hidráulico é uma técnica de estimulação que visa aumentar a produtividade de poços de petróleo ou gás. Nesta técnica, um fluido viscoso é bombeado para o fundo do poço a uma pressão suficientemente

elevada, visando à criação de uma fratura de alta condutividade na formação de interesse (Grothe, 2000). A fratura inicia-se junto à parede do poço e propaga-se em direção ao interior da formação à medida que o fluido é injetado. O fluido de fraturamento transporta sólidos responsáveis pela sustentação da fratura (areia, bauxita ou cerâmica), os quais asseguram a existência de um canal efetivo e permanentemente aberto ao fluxo de hidrocarbonetos após o fim do bombeio.

O fluido de fraturamento considerado ideal deve ser formar um reboco nas faces da fratura para diminuir a perda de fluido e simultaneamente minimizar o dano (redução de permeabilidade) no pacote de agente de sustentação (propante) e faces da fratura. A viscosidade deve ser baixa na coluna do poço para reduzir a perda de carga e deve ser alta durante a propagação e fechamento da fratura para evitar a decantação do agente de sustentação. Após o fechamento da fratura a viscosidade deve ser reduzida rapidamente para facilitar a limpeza do poço (Economides e Nolte, 1989).

Ao longo do tempo foram desenvolvidos vários tipos de fluidos de fraturamento para se adequarem aos diferentes reservatórios de petróleo existentes. Os tipos de fluidos de fraturamento incluem: fluidos base água, fluidos base óleo, fluidos multifásicos e fluidos a base de tensoativo. Os fluidos base água são os mais utilizados, mas como deixam resíduos insolúveis na rocha reservatório ou no próprio pacote de propante (agente de sustentação), surgiu a necessidade de se desenvolver fluidos mais limpos, como o fluido a base de tensoativo, considerado um fluido livre de sólidos insolúveis.

Este trabalho teve como objetivo principal obter e testar tensoativos, utilizando sistemas microemulsionados, para a obtenção de géis de fraturamento a base de tensoativo. Estes géis visam, principalmente, minimizar ou reduzir o dano à formação rochosa. Através da velocidade de sedimentação, que corresponde a uma propriedade dos géis a base de tensoativo, foi estudado o grau de sustentação dos géis formulados.

2. Tensoativos

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, as quais têm a característica de possuírem solubilidades diferentes quando presentes em meio aquoso. As moléculas anfifílicas são formadas por um grupo estrutural com afinidade por componente apolar, chamado de grupo hidrofóbico, ligado a outro que tem grande afinidade por componente polar, chamado de grupo hidrofílico. Estes grupos se comportam de maneira distinta. Usados para modificar um meio reacional, estes agentes permitem solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e, em alguns casos, a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico etc) e do tipo e forma (catiônica, aniônica etc) (Pelizzetti & Pramauro, 1985). Os tensoativos podem ser classificados de acordo com as características do grupo polar da molécula. Sendo eles: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos. As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de estruturas organizadas, também conhecidas como estruturas micelares (Weest & Harwell, 1992).

As micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica que, dinamicamente, se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma certa concentração denominada concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas. Abaixo da CMC o tensoativo está, predominantemente, na forma de monômeros, quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 1).

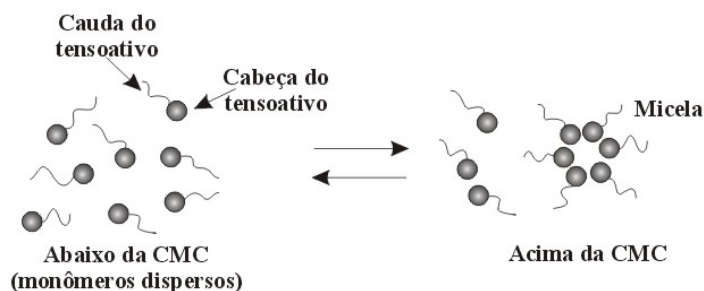


Figura 1. Formação do agregado micelar.

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, e são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC (Pelizzetti & Pramauro, 1985).

2.1. Microemulsões

As microemulsões são formadas por tensoativo e/ou cotensoativo na presença da fase apolar e polar, formando assim um filme misto que reduz a tensão interfacial a valores muito baixos. O cotensoativo é uma molécula não-iônica, associada ao tensoativo iônico e sua presença é facultativa, pois seu papel é ajudar na estabilização do sistema, quando o tensoativo possui uma grande parte polar. Na maioria dos casos, pode-se utilizar um álcool, apesar de aminas e ácidos

orgânicos desempenharem o mesmo papel. São consideradas misturas termodinamicamente estáveis, transparentes e, geralmente, compostas de quatro componentes: tensoativo, cotensoativo, composto polar e apolar.

As microemulsões podem ser formadas com várias configurações, dependendo de sua composição. Nas microemulsões ricas em óleo, a água é solubilizada sob a forma de pequenas gotículas envolvidas por uma membrana constituída pelas moléculas do tensoativo e do cotensoativo, como pode ser observado através da Figura 2. Estas estruturas são conhecidas como microemulsões água em óleo (A/O) e neste domínio ocorrem às micelas inversas, onde as moléculas anfifílicas nas membranas são orientadas com a parte lipofílica voltada para o óleo e a parte hidrofílica voltada para a água. Uma estrutura análoga é encontrada nas microemulsões óleo em água (O/A), sendo que neste domínio ocorrem em micelas do tipo direta, onde a cabeça polar do tensoativo é voltada para a fase contínua aquosa e a cauda apolar se dirige para o interior hidrófobo da micela.



Figura 2. Estrutura de microemulsão O/A e A/O.

3. Fluido a base de tensoativos

Com o objetivo de substituir os fluidos à base de polímeros, foram desenvolvidos os fluidos a base de tensoativo. Estes fluidos apresentam a vantagem de não deixar resíduos insolúveis no pacote de agente de sustentação ou na própria rocha reservatório. Nestes fluidos também não há necessidade da adição de alguns aditivos utilizados, especificamente, para fluidos poliméricos, tais como: bactericidas, ajustadores de pH, ativadores de reticulação, estabilizadores de gel para alta temperatura. Os quebradores de gel também não são necessários, pois o gel a base de tensoativo quebra-se quando em contato com o óleo e/ou água da formação.

3.1. Quebradores de gel

O gel é considerado quebrado quando apresenta viscosidade aparente inferior a $16 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a 170 s^{-1} . Em formações com temperaturas superiores a 107°C não é necessário o uso de quebradores de gel. São usados três tipos de quebradores: enzimas (alfa amilase), oxidantes (persulfatos) e ácidos (Garcia et al, 1997).

3.2. Funções do tensoativo

O tensoativo adicionado ao fluido de fraturamento tem várias funções, tais como: prevenir a formação de emulsão, no caso de fluidos não emulsionados; formar emulsão, no caso de fluidos de fraturamento emulsionados, para isto utiliza-se um tensoativo que estabilize a emulsão; evitar a formação de espumas, aumentar a tensão interfacial do meio; estabilizar as bolhas de fluidos que sejam espumas; impedir a proliferação de bactérias; impedir a migração de argilas; reduzir a tensão interfacial entre o óleo e a água para facilitar a limpeza do poço (Santanna, 2003).

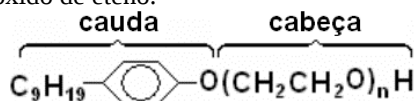
3.3. Agente de sustentação

O agente de sustentação tem a função de manter aberta a fratura criada durante o fraturamento hidráulico, além de fornecer a porosidade necessária para o fluxo do óleo e/ou gás. Muitos materiais são utilizados como agente de sustentação, tais como: areia, bauxita e cerâmica. A areia é o agente de sustentação mais usado devido a sua razoável resistência às tensões e, principalmente, devido ao seu baixo custo. A bauxita possui resistência à compressão superior a areia e a cerâmica, portanto quebra-se menos quando submetida a altas tensões, no entanto apresenta maior custo. A cerâmica é o material desenvolvido mais recentemente. Propriedades como resistência às tensões e custo encontram-se entre as da areia e bauxita (Santanna, 2003).

4. Materiais e métodos

4.1. Gel a base de tensoativo

Os produtos químicos usados para a preparação do gel a base de tensoativo foram: aguarrás (composto apolar), água destilada (composto polar) e tensoativo não-iônico comercial (RDG-70, RDG-100 e RDG-150). Estes tensoativos são derivados da reação de nonilfenol com óxido de eteno.



Sendo n o número de mols de óxido de eteno (grau de etoxilação).

Para preparar o gel à base de tensoativo, foi necessária a determinação da região de gel em diagrama de fase ternário. Os diagramas foram obtidos a temperatura de 26°C. As regiões do diagrama de fases foram descritas como: gel instável, gel turvo, gel, e ainda microemulsão e microemulsão com hidrocarboneto em excesso, também chamada de região de Winsor IV e Winsor I, respectivamente (Winsor, 1948). Winsor foi um pesquisador que propôs uma classificação baseada na natureza das fases envolvidas. Winsor IV (Win IV) corresponde a um sistema monofásico microemulsionado, em escala macroscópica, constituído por uma fase única, e Winsor I (Win I) correspondem a um sistema bifásico, constituídos de uma microemulsão e o outro composto apolar em excesso.

Para determinar as regiões no diagrama de fases ternário, a fase orgânica juntamente com tensoativo e a mistura foram tituladas com água destilada, com o intuito de observar as mudanças de fases. O volume de água usado foi determinado para cada mudança de região. O diagrama de fases ternário foi construído, plotando a quantidade de água, aguarrás, e tensoativo usados para cada experimento.

Obtido o diagrama de fases ternário com a região de gel delimitada, um ponto dentro da região de gel foi escolhido, sempre com a preocupação de escolher pontos com a mesma composição, ou pelos menos, com composição aproximadamente iguais para os três sistemas. Os géis foram preparados em um misturador Waring, onde todos os produtos químicos foram adicionados ao mesmo tempo e mantidos em agitação por 30 minutos (Castro Dantas et al, 2003).

4.2. Velocidade de sedimentação

Para a determinação da velocidade de sedimentação do propante, o mesmo foi adicionado ao gel durante a sua preparação. O propante utilizado foi a cerâmica 16/20 mesh, na concentração de 0,3 g/cm³. Em seguida, o gel com o propante foi transferido para uma proveta graduada de 250 mL, de onde foram feitas medidas da distância percorrida pelo propante em função do tempo, a partir do acionamento do cronômetro. A sedimentação do propante no gel foi observada durante 24 horas.

4.3. Medidas reológicas

Com o propósito de avaliar a viscosidade dos géis em função da taxa de deformação e da temperatura, medidas reológicas foram realizadas em um Reometro Brookfield RS 2000. No estudo, os géis foram submetidos a temperatura de 90°C com velocidade do spindle (CC-48) de 0 a 800 rpm. A temperatura constante e controlada através de banho termostático. Para os experimentos foram utilizados 50 mL de gel, pois este volume é suficiente para cobrir o spindle no vaso.

5. Resultados e discussões

5.1. Obtenção de diagramas de fases

Com o objetivo de identificar as regiões de gel, foram construídos os seguintes diagramas de fases ternários (Figuras 3 e 4), para os seguintes sistemas: fase orgânica: hidrocarboneto; fase aquosa: água destilada; e tensoativo: tensoativo não-iônico comercial (RDG-70, RDG-100 e RDG-150).

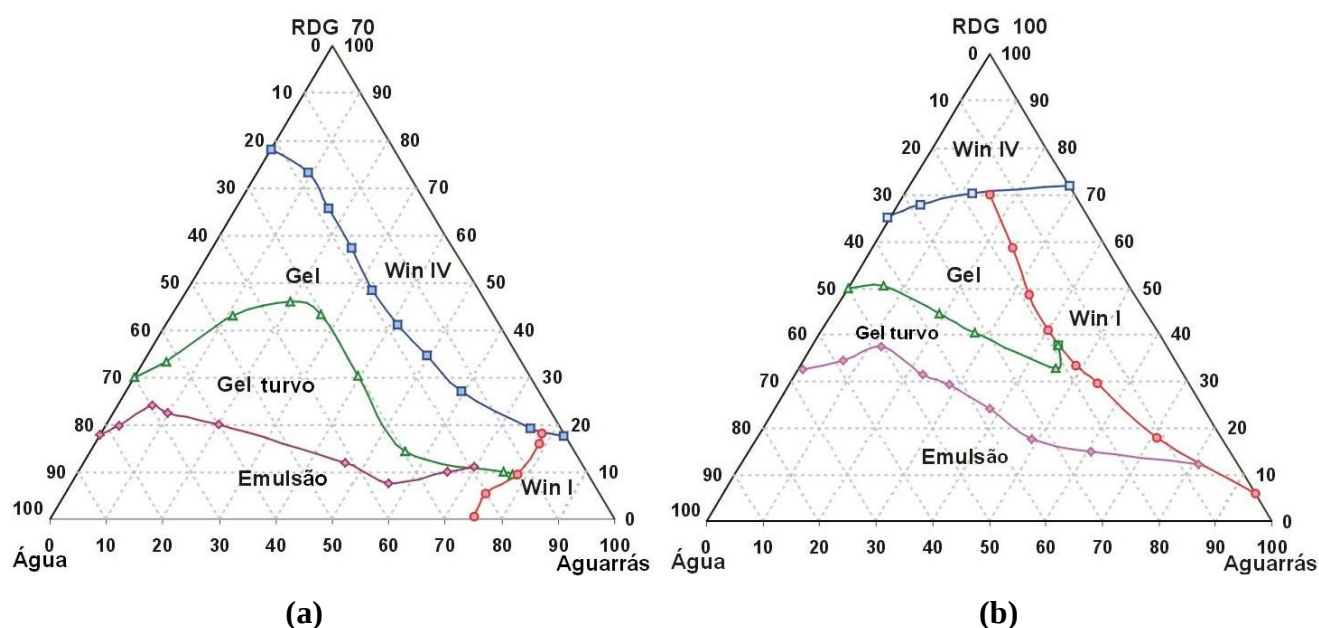


Figura 3. Diagrama de fases ternário para os sistemas: (a) aguarrás, RDG-70, água; (b) aguarrás, RDG-100, água; para determinação da região de gel (26°C).

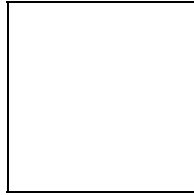


Figura 4. Diagrama de fases ternário para o sistema: aguarrás, RDG-150 e água, para determinação da região de gel (26°C).

Com base nas Figuras 3 e 4, pôde-se verificar que os tensoativos não se apresentam completamente solúveis em aguarrás. Isso é comprovada pela presença da região de Win I, que corresponde a um sistema bifásico, de microemulsão e fase orgânica (aguarrás) em excesso. A região de Win IV é apresentada em todos os sistemas, em particular de 100 a 20% em tensoativo RDG-70 e de 100 a 70%, aproximadamente, em tensoativo RDG-100 e RDG-150. O aparecimento da fase gel é devido à presença de água na mistura tensoativo-aguarrás. Quando que a concentração de água aumenta, tem-se um aumento na região de gel de 70 a 35% de tensoativo, aproximadamente. À medida que a concentração de tensoativo diminui (35 a 0%) e a de água aumenta, o gel torna-se turvo e apresenta instabilidade, porque a interação do tensoativo na estabilização entre as fases orgânica e aquosa é enfraquecida. Este fato diminui a capacidade de formação de micelas, pois muitas gotículas de água estão dispersas na aguarrás e para promover a estabilização é necessária alta quantidade de tensoativo.

5.2. Obtenção dos géis a base de tensoativo

A partir de pontos dentro das regiões de gel foi determinada a composição necessária para a preparação dos géis a serem estudados. Os géis foram preparados em um misturador Waring, onde todos os reagentes foram adicionados ao mesmo tempo e permaneceram em agitação por aproximadamente 30 minutos. A Tabela 1 apresentada à composição dos sistemas estudados.

Tabela 1. Composição dos sistemas estudados.

Gel	Tensoativo (%)	Aguarrás (%)	Água (%)
Gel RDG-70	35	40	25
Gel RDG-100	35	45	20
Gel RDG-150	35	35	30

5.3. Velocidade de sedimentação

Através do ensaio de velocidade de sedimentação, estudou-se a capacidade dos géis de manter em suspensão a

cerâmica 16/20 mesh em função do tempo. Determinou-se a velocidade de sedimentação () dos géis: Gel RDG-70, Gel RDG-100 e Gel RDG-150. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Velocidade de sedimentação dos géis.

Gel	(cm/min)
Gel RDG-70	≈ 0
Gel RDG-100	≈ 0
Gel RDG-150	≈ 0

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, verifica-se que os géis a base de tensoativo apresentam ótima capacidade de sustentação do propante. Logo, estes géis garantem o transporte eficiente do propante, sem que este sedimento dentro do poço durante operações de fraturamento hidráulico.

5.3. Quebra do gel

Através do ensaio reológico, foram determinadas as viscosidades dos géis, a taxa de deformação constante (170 s⁻¹) e a temperatura de 90°C, a fim de verificar a quebra do gel pela condição de viscosidade inferior a 16 mPas. Com base na Tabela 3, pode-se verificar a influência do grau de etoxilação na viscosidade dos géis, ou seja, a formação dos agregados micelares é mais resistente devido ao aumento da estrutura polar do tensoativo (grau de etoxilação).

Tabela 3. Viscosidade dos géis a taxa de deformação de 170 s⁻¹ e 90°C.

Gel	
	(mPas)
Gel RDG-70	1,0
Gel RDG-100	6,0
Gel RDG-150	14,0

6. Conclusões

Géis para fraturamento hidráulico foram formulados a partir de tensoativos não-iônico comercial (RDG-70, RDG-100 e RDG-150), aguarrás e água, numa faixa de 80 a 35% de tensoativo, aproximadamente. A aplicação de tensoativos não-iônicos, em sistemas microemulsionados, utilizando-se diagramas de fases ternários, mostrou-se de grande utilidade para a obtenção de géis de fraturamento hidráulico. Nos diagramas de fases observou-se a influência do grau de etoxilação dos tensoativos, ou seja, com o aumento do grau de etoxilação do tensoativo, houve uma diminuição da região de Win IV e aumento da região de Win I.

Não foi possível obter gel de com concentrações de tensoativos inferiores a 35%, pois a baixa concentração o tensoativo não promove a interação do tensoativo na estabilização entre as fases orgânica e aquosa. Ou seja, não há formação de micelas.

Com base nos testes de velocidade de sedimentação, verificou-se a capacidade dos géis de manter em suspensão a cerâmica 16/20 mesh. Isso é resultado da estrutura micelar definida pelos tensoativos na mistura aguarrás-água, com alto poder de sustentação, impedindo a permeação da cerâmica.

Através dos ensaios de quebra de gel, observou-se que todos os géis a base de tensoativo quebra a 90°C e esta quebra possibilita o retorno rápido do fluido para a superfície, facilitando a limpeza da fratura, no caso da aplicação dos géis em fraturamento hidráulico.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem FINEP/CTPetro através do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-ANP 14) pelo suporte financeiro concedido para a realização deste trabalho e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-UFRN).

8. Referências

- CASTRO DANTAS, T. N.; SANTANNA, V. C.; DANTAS NETO, A. A.; BARROS NETO, E. L.; ALENCAR MOURA, M. C. P. Rheological properties of a new surfactant-based fracturing gel *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 225, 129-135, 2003.
- DANTAS NETO, A. A.; SANTANNA, V. C.; CASTRO DANTAS, T. N. Fluidos de fraturamento Hidráulico: Realidade e Perspectivas. *Revista Técnica de Energia, Petróleo e Gás*, v. 1, 67-73, 2002.
- ECONOMIDES, M.J.; NOLTE, K.G. Reservoir stimulation. Schlumberger Educational Services - Houston, Texas, 1989.
- GARCIA, J.E.L.; PAULA, J.L.; FERNANDES, P.D.; MARTINS, J.A.S.; RODRIGUES, V.F.; FERREIRA, F.H. Fraturamento hidráulico. Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos Norte-Nordeste (CEN-NOR), Petrobrás, 1997.
- GROTHER, V.P. Estudo da filtração de fluidos reticulados em simulações físicas de fraturamento hidráulico. Dissertação (Mestrado), Engenharia de Petróleo, UNICAMP, Campinas – SP, 2000.
- PELIZZETTI, E., PRAMAURO, E.. Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta*, v. 169, 1-29, 1985.
- SANTANNA, V. C. Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal-RN, 2003.

- WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactants and subsurface remediation. *Environmental Science and Technology*. v. 26, p.2324-2330, 1992.
- WINSOR, P.A. Hidrotopy, solubilization and related emulsification processes I to VIII. *Transactions Faraday Society*, v. 44, 376, 1948.