

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE NOVO EMULSIFICANTE E PRODUTOS COMERCIAIS NA ESTABILIDADE DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO À BASE DE ÉSTER.

Giselle Pereira Moreira ¹ (UFRN), Marta Costa ² (UFRN), Ruza Gabriela de Medeiros Araújo (UFRN), Joaquim Helder Saraiva Girão (UFRN), Rosângela Balaban Garcia (UFRN)

¹UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, DQ, CCET, Av. Senador Salgado Filho, 3000. Lagoa Nova- Natal- RN – Brasil, CEP: 59078-970 e-mail: gisellepereira@yahoo.com.br, ²martacosta@quimica.ufrn.br

Este trabalho descreve o estudo comparativo entre três surfactantes, um novo produto (NS) e dois produtos comerciais (SC1 e SC2), como emulsificante primário em formulações de fluidos de perfuração à base éster. O desempenho dos produtos foi avaliado através das propriedades reológicas, volume de filtrado, estabilidade elétrica e separação de fase. Os testes laboratoriais mostraram que o novo emulsificante promove a estabilidade mecânica e térmica e reduz o volume de filtrado.

Fluidos de perfuração, Surfactantes, Reologia.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, em função de uma legislação ambiental cada vez mais severa e de modo a minimizar passivos ambientais, existem várias restrições de uso de produtos químicos no processo de exploração e produção de óleo. Como consequência, observa-se uma grande motivação no desenvolvimento de substâncias/formulações mais seguras que possam substituí-los. Fluidos de perfuração são dispersões complexas (sólidos, líquidos e gases) constituídas de duas fases, dispersante (aquosa ou orgânica) e dispersa. De modo geral, são classificados em fluido à base água ou base óleo, dependendo da fase contínua. Nas perfurações feitas em alto mar, os fluidos a base de água, são os que causam menores danos ambientais, sendo os cascalhos normalmente descarregados no próprio ambiente. Em contraste, as descargas dos resíduos dessas perfurações, em terra, apresentam diferentes tipos de impacto e o sal contido nessas emulsões pode ser um problema maior do que o conteúdo de hidrocarbonetos. No caso de formações sensíveis, a interação do fluido com a rocha pode provocar o inchamento das argilas. Nesses casos, recorre-se a fluidos à base de óleo, principalmente, éster. Fluidos de perfuração a base éster ocupa posição de destaque devido à biodegradabilidade de sua fase contínua, o que facilita a deposição final de cortes contaminados. Essas formulações apresentam, porém, tendência de quebra da emulsão, evidenciando a necessidade de desenvolvimento de novos tensoativos, que promovam a estabilidade à emulsão, não somente a temperatura ambiente, mas também nas altas temperaturas existentes no fundo do poço.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os fluidos de perfuração são dispersões complexas de sólidos, líquidos e gases constituídas de duas fases, uma dispersante (aquosa ou orgânica) e outra dispersa, cuja complexidade depende da natureza dos produtos dispersos (TERZAGHI et al, 1998) sendo empregados para auxiliar no processo de perfuração de poços. Do ponto de vista químico, eles podem apresentar aspectos de suspensões, dispersões coloidais ou emulsão, dependendo dos constituintes presentes (THOMAS, 2001).

Os fluidos de perfuração são classificados, de acordo com o principal constituinte da fase contínua, em fluidos à base de água (water based mud – WBM), fluidos a base de óleo (oil based mud – OBM) e fluidos de perfuração sintéticos (synthetic based muds – SBM) (NEFF et al, 2000). Fluidos de perfuração cuja base oleofílica é derivada de petróleo (diesel e mineral) têm excelente desempenho, mas quando descarregados no mar podem afetar a fauna e flora marinha. Como consequência, em várias partes do mundo, os órgãos ambientais têm imposto severas restrições às campanhas petrolíferas para descarte de cascalhos contaminados com esses fluidos. Assim, novas bases oleofílicas (éter, éster, acetais e etc.) surgiram em substituição aos derivados de petróleo; estas apresentam não somente bom desempenho como, também, menor toxicidade e maior biodegradabilidade. No caso de perfurações em alto mar, os fluidos WBM causam menores danos ambientais e os cascalhos produzidos podem normalmente ser descartados no próprio ambiente. Quando em terra, as descargas dos resíduos podem provocar algum tipo de impacto; devido sua grande mobilidade, o sal presente nessas emulsões podem contaminar rios e lençóis freáticos constituindo maiores problemas que a contaminação por hidrocarbonetos.

Em fluidos de perfuração a base de óleo, uma solução salina é normalmente dispersa na fase oleosa e a emulsão é mantida pela adição de um emulsificante, agente de superfície que adsorve na interface e facilita a formação da emulsão por abaixamento da tensão interfacial (GARTI, 1999). Esse emulsificante deve garantir estabilidade da emulsão, não somente à temperatura ambiente, mas também nas altas temperaturas existentes no fundo do poço. O ajuste do balanço hidrofílico/hidrofóbico, que garanta a estabilidade do fluido, depende não somente da estrutura do emulsificante, mas também da temperatura, salinidade e tipo de fase oleofílica (MILLER et al, 2001). Os emulsificantes hidrofóbicos, comercialmente disponíveis, a base sorbitol são sensíveis a temperatura. Por isso, emulsificantes termicamente estáveis com grupos hidroxilas livres estão sendo sintetizados (ISTRATOV et al, 2003 e MULLER et al, 1991).

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação dos fluidos de perfuração

Neste trabalho foram preparadas doze (12) formulações de fluidos a base éster, sendo que seis formulações de proporções (O/A) 70/30 e as outras seis de 60/40. As formulações designadas por F2, F5, F8 e F11 foram fabricadas com o novo surfactante (NS) purificado, já as formulações F3, F6, F9 e F12 foram formuladas com um surfactante comercial-2 (SC2). As demais formulações foram produzidas com o uso do surfactante comercial-1 (SC1). Os aditivos utilizados em cada formulação estão listados na Tabela 1.

Em um recipiente adequado foram introduzidos as substância, nas proporções e tempos correspondentes, mostrada na tabela 1. O conjunto foi levado ao misturador Hamilton Beach modelo N 5000, onde cada substância foi misturada sob agitação contínua a 17.000 rpm.

Tabela 1: Constituição das formulações (F1 à F12) de fluidos à base éster.

	70/30	60/40	70/30	60/40	
Fluidos	F1, F2, F3	F4, F5, F6	F7, F8, F9	F10, F11, F12	Tempo de agitação
Fase oleofílica-1	219 mL	187 mL	-	-	-
Fase oleofílica-2	-	-	219 mL	187 mL	-
Surfactantes	6 g	6 g	6 g	6 g	5 min
R. F. Ecotrol	1g	1g	1g	1g	5 min
Salmoura 40 g/L	96,5 mL	128,7 mL	96,5 mL	128,7 mL	20 min
Argila organofílica (VG-69)	3 g	3 g	3 g	3 g	10 min
Calcário Fino (mesh 325)	40 g	40 g	40 g	40 g	5 min
Baritina	50 g	50 g	50g	50g	20 min

3.2. Análises dos fluidos de perfuração

Após a fabricação, foram feitas leituras reológicas, antes e depois do envelhecimento, estabilidade elétrica, peso específico e filtração a ATAP. Os fluidos foram envelhecidos por 16 h em forno rotativo, **Fann Roller over modelo 704 ES**, a 200°F.

3.2.1. Leituras reológicas

As análises reológicas dos fluidos foram realizadas a 135°F (57,2°C), usando um copo térmico da IANN e um viscosímetro rotativo da FANN modelo 35 A. O fluido de interesse foi adicionado ao copo térmico, este foi colocado em elevador até que o fluido alcançasse a marca localizada na parte superior do rotor, imergindo assim o rotor até a profundidade apropriada.

Agitou-se o fluido a velocidade de 600 rpm até que atingisse a temperatura desejada. Em seguida, efetuou-se a leitura da taxa de cisalhamento a 600 rpm. Este mesmo procedimento foi realizado para as rotações de 300, 200, 100, 6 e 3 rpm.

Após serem efetuadas todas as leituras da taxa de cisalhamento para determinação das propriedades reológicas, viscosímetro foi ligado a 600 rpm e o fluido foi submetido a agitação por um minuto. Então, a alavanca de velocidade foi colocada na posição média e desligado o motor. Após dez segundos o motor foi ligado a 3 rpm em Low e realizada a leitura da maior deflexão do indicador, o valor lido corresponde ao gel inicial G_i . Novamente foi acionado o motor a 600 rpm, e o fluido foi submetido a agitação por um minuto, após foi colocada na posição média e o motor desligado, o fluido foi deixado em repouso por dez minutos. Após este tempo, o motor foi ligado a 3 rpm e foi feita a leitura da maior deflexão do indicador. O valor foi anotado como sendo o gel final G_f .

3.2.2. Medida de filtrado

Após os testes reológicos, foram medidos os volumes dos filtrados num filtro-prensa ATAP Baroid, Modelo 302. Cerca de uma hora antes de iniciar a análise de filtrado, a jaqueta térmica foi ligada e ajustada para atingir a temperatura de 200°F.

A célula foi preenchida com 200 mL do fluido a ser analisado, sendo observado se os anéis “oring” e a parte interna da tampa de vedação estavam devidamente limpos. A válvula de saída foi fechada, a célula foi assentada dentro da jaqueta térmica, e introduzido um termômetro metálico no orifício existente na parte superior da célula. Na válvula de saída foi colocada proveta graduada de ponta cônica para leitura volumétrica do filtrado.

Depois de encaixado o conjunto de pressurização na válvula de entrada e regulada a pressão, através da válvula do diafragma para 300 psi, foi dada meia volta para abertura da válvula de entrada. A pressão foi mantida em 300 psi até que a temperatura de 200 °F foi alcançada e estabilizada. Quando isto ocorreu, foi aumentada a pressão para 500 psi.

A válvula de saída foi aberta, dando-lhe meia volta. Marcado o tempo de 30 minutos. Completados os 30 minutos, as válvulas de entrada e saída foram fechadas e os volume de água e óleo foram anotados. A pressão do sistema de pressurização foi liberada, através da válvula de alívio. O conjunto de pressurização foi retirado.

4. RESULTADOS

Os comportamentos reológicos dos fluidos descrito em 3.1 são mostrados em curvas de fluxo, Figuras 1 e 2, onde os dados foram inseridos com auxílio do Microsoft Excel verificando-se o melhor modelo e equação através dos melhores resultados dos coeficientes de correlação ($R^2 \approx 1$).

A Figura 1 mostra as curvas de fluxos para formulações fabricadas com a fase oleofílica-1 (FO-1). Os fluidos produzidos com o surfactante comercial-1 (SC1) (F1 e F4) apresentaram comportamento Binghamianos não importando a razão água/óleo. Para as formulações fabricadas com o novo surfactante (NS) e surfactante comercial-2 (SC2) tiveram variação no seu comportamento ao aumentar a porcentagem de água, passando de Binghamianos (70/30) para Pseudo-plásticos (60/40).

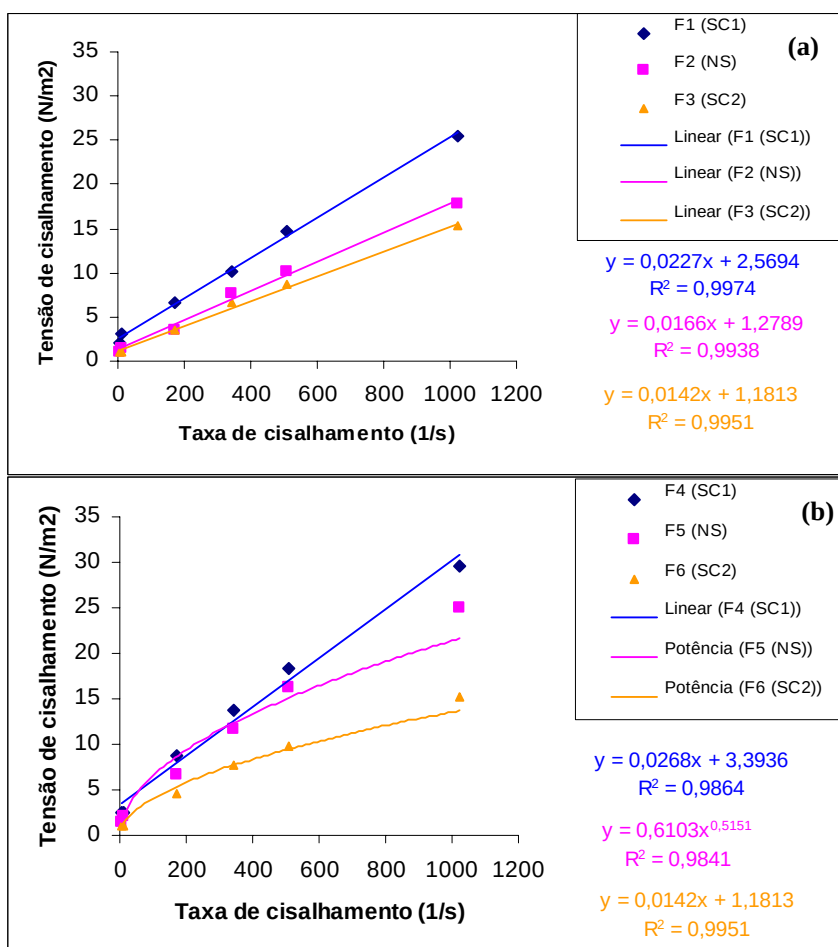


Figura 1. Curvas de fluxos para fluidos fabricados com fase oleofílica-1 nas proporções: 70/30(a) e 60/40 (b).

A Figura 2 apresenta os comportamentos dos fluidos preparados com a fase oleofílica-2 (FO-2). Os fluidos fabricados com NS (F8 e F11) descreveram comportamento de fluidos Binghamianos não importando a razão água/óleo. Já para formulações fabricadas com SC1 (F7 e F10) e SC2 (F9 e F12) apresentaram mudança de comportamento ao variar a concentração de água, passando de Binghamianos (a) para Pseudo-plásticos (b).

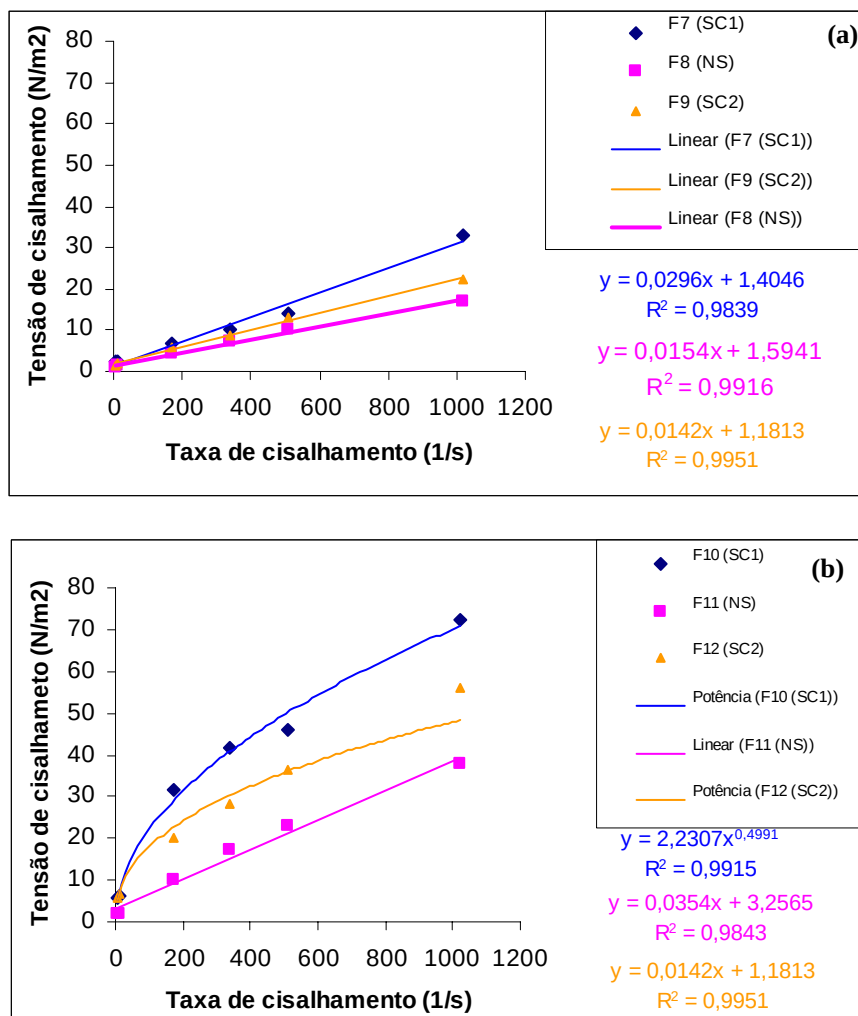


Figura 2: Curvas de fluxos para as formulações fabricadas com a fase oleofílica-2; razão água/óleo: 70/30 (a) e 60/40 (b).

De acordo com os dados mostrados acima sobre os modelos de comportamento dos fluidos, verificou-se que todas as formulações apresentaram comportamento característico de fluidos de perfuração usados em campo (Não Newtonianos).

Para uma melhor avaliação das características dessas formulações é necessário analisar detalhadamente os dados da tabela 2. Observam-se na tabela 2, os valores das leituras obtidas a 135 °F, no viscosímetro rotativo modelo FANN 35A (L600, L300, L200, L100, L6 e L3), juntamente com os dados de estabilidade, leituras de filtrados e separação de fases dos fluidos avaliados.

Quando se trata da aplicação de fluidos à base de óleo ou sintéticos, que são constituídos de emulsões inversas, é necessária uma especial atenção aos parâmetros relacionados com a estabilidade da emulsão, pois a quebra da mesma resultaria em graves danos à perfuração, podendo resultar até mesmo na perda do poço. Os principais parâmetros do fluido ligados à estabilidade da emulsão formada são: Estabilidade elétrica; presença de água no filtrado ATAP e porcentagem de volume de fase oleofílica separada em repouso.

Conforme se vê na tabela 2, os fluidos que apresentaram menor volume de fase água no filtrado foram aqueles fabricados com o novo surfactante (NS), independentemente do tipo de éster utilizado no fluido ou da razão óleo-água do mesmo. Isto implica que os fluidos formulados com este tensoativo são mais estáveis dentre os testados, pois além de resultarem em menores volumes de filtrado, apresentaram menores volumes de água no filtrado. Em termos de volume de filtrado e presença de água, os fluidos fabricados com surfactante comercial-1

foram os que resultaram em maiores valores, indicando que as emulsões foram menos estáveis. Isto foi confirmado também pelas altas porcentagens de separação de fase contínua, apesar dos altos valores de estabilidade elétrica, apresentados por algumas formulações. É importante ressaltar que os fluidos fabricados com o surfactante comercial-2 e fase oleofílica-2 formaram emulsões com boa estabilidade, o que se confirmou pela baixa segregação de fase óleo, a menor que ocorreu, e baixos volumes de filtrado (apenas um pouco superiores aos volumes medidos para as formulações fabricadas com o NS).

Como discutido anteriormente, a estabilidade da emulsão é um fator de grande importância para a boa qualidade de um fluido de emulsão inversa. Uma boa estabilidade da emulsão é identificada por um baixo volume de filtrado e, principalmente pela ausência de água no mesmo, ou ainda por um baixo volume de fase água no filtrado. Alta estabilidade elétrica e baixa taxa de separação de fase contínua durante um período de tempo em repouso são também ótimos indicativos de que o fluido é formado por uma emulsão estável.

De acordo com Machado (2002), o valor da deflexão a 600 rpm, no viscosímetro Fann, está relacionado com a perda de carga que ocorre durante a circulação de um fluido de perfuração. Altos valores de L600 geram maiores perdas, pois isto implica em maiores valores de viscosidade aparente ($VA=L600/2$). A leitura a 3 rpm, L3, é de fundamental importância, quando se deseja avaliar a capacidade de limpeza do poço. É desejável, portanto, que fluido apresente valores de L3 mais elevados para garantir uma boa capacidade de transporte e sustentação dos cascalhos no interior do poço. Durante a utilização dos fluidos, dá-se a incorporação de sólidos perfurados ao mesmo, o que resulta no aumento dos valores reológicos. Assim, é comum iniciar-se a perfuração de uma dada fase com baixos valores de L600 e de L3 (fluido novo) e perceber-se o contínuo aumento dos mesmos com o avanço da perfuração.

Observa-se, tabela 2, que as viscosidades aparentes dos fluidos ($L600 \div 2$) variaram de acordo com as formulações. Para fluidos fabricados com fase oleofílica-1, o menor valor de L600 foi obtido para as formulações com o SC2, independente da concentração de água. O fluido contendo o NS apareceu logo em seguida, sendo que para as formulações 70/30 houve uma pequena diferença nos valores de L600 e para as formulações 60/40 a diferença entre os valores L600 foi mais pronunciada. Os fluidos mais viscosos foram os fabricados com o SC1. Por isso, eles apresentaram também maiores valores de L3, o que nos induz a pensar, que seriam mais eficientes na limpeza do poço. Esta afirmativa não é, contudo, categórica, uma vez que os fluidos fabricados com SC1 foram realmente mais viscosos. Para os fluidos fabricados com os tensoativos NS e SC2, os valores de L3 foram muito baixos, como estes apresentaram baixos valores de L600, é possível aumentar estes valores, fazendo-se uso da argila organofílica.

Para fase oleofílica-2, observou-se comportamento similar para os valores de L600 e L3, entretanto os menores resultados foram medidos para fluidos formulados com NS. Tal como sugerido para fase oleofílica-1, adição de argila organofílica aos fluidos fabricados com NS seria uma opção para aumentar os valores de L3, melhorando a capacidade de limpeza do fluido.

Independente do tipo de éster disponível foi possível fabricar fluidos, utilizando o NS, como tensoativo primário, obtendo-se valores reológicos compatíveis com os dados apresentados por formulações fabricadas com aditivos comerciais.

Tabela 2: Parâmetros dos fluidos a base de ésteres testados.

Formulação	ROA	Éster	Surfactante	L600	L3	Est. Elét.	Filtrado mL		Separação F. Óleo
-	%	Tipo	Tipo	Grau		Volt	O	A.	%
F1	70/30	FO-1	SC1	50	4	98	20	12	60
F2	70/30	FO-1	NS	35	2	194	7,9	0,1	42,3
F3	70/30	FO-1	SC2	30	2	110	12	1	54,5
F4	60/40	FO-1	SC1	58	5	165	22	9	76
F5	60/40	FO-1	NS	49	3	102	8,9	0,3	23,1
F6	60/40	FO-1	SC2	30	2	71	11,0	2,0	33,3
F7	70/30	FO-2	SC1	65	5	403	8	1	40
F8	70/30	FO-2	NS	33	2	306	5	1	34,7
F9	70/30	FO-2	SC2	44	3	305	6,8	1,2	16
F10	60/40	FO-2	SC1	142	11	103	16	7	37,5
F11	60/40	FO-2	NS	74	4	199	6,9	0,1	10
F12	60/40	FO-2	SC2	110	11	90	7,8	0,3	6

5. CONCLUSÃO

Levando em consideração ao comportamento das formulações fabricadas nesse trabalho podemos concluir que as formulações produzidas com o novo surfactante (NS) apresentaram comportamento similar com as formulações fabricadas com surfactantes comerciais usadas em campo.

Ao analisar os parâmetros reológicos, estabilidade elétrica e volume de filtrado conclui-se que independente do tipo de éster (fase oleofílica) disponível foi possível fabricar fluidos, utilizando produto NS, como tensoativo primário, obtendo-se valores reológicos compatíveis com os dados apresentados por formulações fabricadas com aditivos comerciais e emulsões com estabilidade igual ou superior aos fluidos fabricados com produtos comerciais.

6. AGRADECIMENTOS

Ao PRH-ANP/MCT pelo apoio financeiro

7. REFERÊNCIAS

- GARTI, N.; What can nature offer from an emulsifier point of view: trends and progress? **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Volume 152, Issues 1-2, 15 July 1999, 125-146.
- ISTRATOV, V.; KAUTZ, H.; KIM, Y.-K.; SCHUBERT, R.; FREY, H.; Linear-dendritic nonionic poly(propylene oxide)-polyglycerol surfactants. **Tetrahedron** 59, 2003, 4017-4024.
- MILLER, D. J.; HENNING, T.; GRÜNBEIN, W.; Phase inversion of W/O emulsions by adding hydrophilic surfactant – a technique for making cosmetics products. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 183-185, 2001, 681-688.
- MULLER, H.; HEROLD, C.-P.; LANG, F.; Use of selected ether-based emulsifiers in oil-based inverted emulsion. **Canadian Patent N° 2.075.208, 1991.**
- NEFF, J.M.; MCKENLVIE, S.; AYERS, JR.; **R.C. Environmental impacts of synthetic based drilling fluids.** Report prepared for MMS by Robert Ayers & Associates, Inc. August 2000. U.S. Department of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, LA. OCS Study MMS 2000-064. 118 pp.
- TERZAGHI, C.; BUFFAGNI, M.; CANTELLI, D.; BONFANTI, P.; CAMATINI, M.; Physical-chemical and ecotoxicological evaluation of water based drilling fluids used in Italian off-shore. **Chemosphere**, Vol. 37, Nos 14 15, pp. 2859-2871, 1998.
- THOMAS, J. E.; **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

COMPARATIVE STUDY BETWEEN NEW SURFACTANT AND COMMERCIAL PRODUCTS IN THE STABILITY OF ESTER BASED DRILLING FLUIDS.

This work describes the comparative study between three surfactant, a new product (NS) and two commercial product (SC1, SC2), as to how primary surfactant in formulation of ester based drilling fluid. The performance of product was evaluated through rheological properties, filtrate volume, electric stability and phase separation. The laboratory tests showed that new surfactant promoted mechanical stability, thermal and small filtrate volume.

Drilling fluids, surfactant, Rheological.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.