

OBTENÇÃO DE UM NOVO GEL DE FRATURAMENTO HIDRAULICO A BASE DE TENSOATIVO

Geraldine Angélica S. da Nóbrega¹, Flávia Chris Pinheiro da Silva², Mayara Feliciano Gomes², Afonso Avelino Dantas Neto², Eduardo Lins de Barros Neto², Tereza Neuma de Castro Dantas²

¹ Centro Federal de Educação Tecnológica da Bahia. Unidade Simões Filho. Via Universitária, s/n, Pitanguinha, Simões Filho, Cep:43.700-000 Bahia – Brasil - Fone: (071)3396-8400 - Fax: (071)3396-7326
e-mail: dine@eq.ufrn.br

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, S/N
CEP 59072-970. Natal -RN–Brasil. Fone:(084)3215-3773 – Fax:(084)3215-3756
e-mail: aadantas@eq.ufrn.br

Os géis de fraturamento hidráulico a base de tensoativos são considerados géis limpos por não formarem resíduos insolúveis na produção. Este tipo de fluido foi desenvolvido com o propósito de minimizar, ou eliminar, danos nas fraturas da rocha. Para que o gel de fraturamento seja considerado ideal, este deve 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 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. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de formular gel de fraturamento hidráulico a base de tensoativos, obter suas propriedades reológicas e identificar o tipo de fluido. O estudo da viscosidade foi realizado em função da temperatura com o intuito de definir o comportamento lamelar do tensoativo. O gel formulado tem como composição uma fase orgânica, uma fase aquosa, e um tensoativo, pois esta formulação permite a formação de sistemas microemulsionados. Neste estudo foi usado: aguarrás, água destilada, e tensoativo não-iônico a mistura 1:1 de RDG 60, 70, 100 e 110 e AMD 60. Foram construídos diagramas ternários usando uma metodologia de titulação volumétrica na busca da formulação do gel de fraturamento. Neles foram identificadas as seguintes regiões: gel turvo, gel, emulsão, microemulsão e microemulsão com óleo em excesso. Em todos os diagramas foi observado um aumento na região de gel com o aumento da concentração de água e decrescente concentração de tensoativo até um limite mínimo onde os géis tornam-se turvos. Estudo reológico foi realizado em função da temperatura numa faixa de 30 a 70 °C, bem como uma análise do comportamento da viscosidade. Com base nos resultados, foram obtidos géis numa faixa de concentração de 20 a 80% de tensoativo, aproximadamente. Nos diagramas de fases observou-se também a influência do grau de etoxilação dos tensoativos, ou seja, com o aumento do grau de etoxilação do tensoativo RDG, houve uma diminuição da região de gel. Os resultados dos experimentos de taxa de deformação e tensão de cisalhamento em função da temperatura mostraram que o Gel RDG 60/AMD 60 apresentou comportamento dilatante para toda a faixa de temperatura estudada. O Gel RDG 70/AMD 60 apresentou comportamento pseudoplástico para a faixa de temperatura de 50 a 60°C, enquanto que para as demais temperaturas seu comportamento é dilatante. Os Géis RDG 100/AMD 60 e RDG 110/AMD 60 apresentaram comportamento pseudoplástico para toda a faixa de temperatura. Sabendo que a temperatura de trabalho para o fraturamento hidráulico é de aproximadamente 66 °C e que para esta temperatura os géis devem apresentar comportamento pseudoplástico, os RDG 100/AMD 60 e RDG 110/AMD 60 apresentam grande potencial a serem utilizados no fraturamento hidráulico.

Tensoativos, microemulsão, gel de fraturamento.

1. INTRODUÇÃO

A técnica de estimulação através do fraturamento hidráulico tem como objetivo 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.

Para que um fluido de fraturamento seja apropriado ele deve formar um reboco nas faces da fratura a fim de 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 determinar uma ou mais formulações de sistemas microemulsionados para utilização de géis de fraturamento, bem como definir seu comportamento reológico sob a influência da temperatura.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. 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). 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).

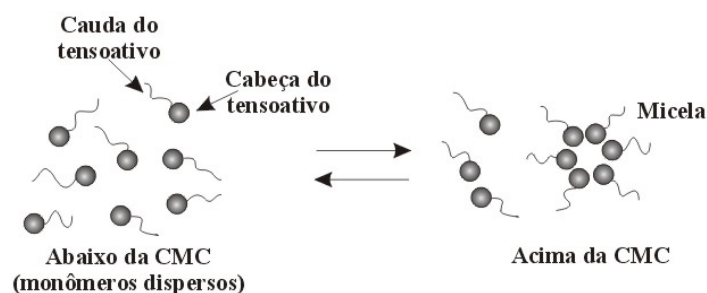


Figura 1. Formação do agregado micelar.

2.2. Microemulsões

Microemulsão é a mistura de água, óleo, tensoativo e/ou cotensoativo, que forma uma fase microheterogênea e transparente. As microemulsões são constituídas pela monodispersão de gotículas esféricas imersas na solução de fase contínua que formam um núcleo, composto pela fase dispersa, uma membrana formada por moléculas de tensoativo e a fase contínua, o cotensoativo divide-se entre o núcleo, a membrana e a fase contínua (Barros Neto, 1996).

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. 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.

2.4. Gel de Fraturamento

Os aspectos fundamentais que governam o estudo reológico de géis são descritos pela viscosidade, taxa de deformação, tensão de cisalhamento e energia de ativação, que são considerados parâmetros que representam o comportamento e a morfologia (Lee et al., 1996). Uma das propriedades reológicas mais importantes, a viscosidade, é influenciada por vários fatores como, por exemplo, a temperatura (Hassan et al., 1998). Geralmente, a elevação da temperatura ocasiona uma diminuição na viscosidade devido à existência de menos fricção molecular e ao enfraquecimento das forças hidrodinâmicas (Davis, 1995).

De acordo com a lei de Arrhenius pode-se obter uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade e o inverso da temperatura. A Equação 1 de acordo com a lei de Arrhenius, mostra a interferência não só da temperatura, mas também da energia de ativação sob a viscosidade.

$$\ln \eta = \ln A + (Ea/kT) \quad (1)$$

Sendo η a viscosidade (mPa s), k a constante de Boltzman, Ea é a energia de ativação (J), e T a temperatura absoluta (Kelvin).

Os modelos reológicos são úteis para relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas, como: concentração, temperatura, taxa de deformação e tensão de cisalhamento. A lei Newton estabelece a diferença entre um fluido newtoniano e um não-newtoniano baseando-se nesta lei, que tem a tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (Equação 2).

$$\tau = \eta \cdot \left(\frac{dV}{dy} \right)^n = \eta \cdot \gamma^n \quad (2)$$

Sendo a tensão de cisalhamento (Pa), a viscosidade (Pas), $dV/dy = \eta$ a taxa de deformação (s^{-1}) e n é o índice de comportamento. Diz-se que um fluido possui um comportamento newtoniano, quando sua viscosidade independe da taxa de deformação a que é submetido, logo, $n=1$. Enquanto que para um fluido não-newtoniano, verifica-se uma variação da viscosidade com a taxa de deformação. Quando $n<1$ o fluido é dito pseudoplástico e, dito fluido dilatante quando $n>1$ (Fox & McDonald, 2001).

3. METODOLOGIA

3.1. 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 mistura na proporção de 1:1 para os tensoativos não-iônicos (RDG 60/AMD 60, RDG 70/AMD 60, RDG 100/AMD 60 e RDG 110/AMD 60). Para preparar o gel a base de tensoativo, foi necessária a determinação da região de gel em diagrama de fase ternário. As regiões do diagrama de fases foram descritas como: gel turvo, gel, microemulsão (Win IV) e emulsão, (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.

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).

3.2. Medidas reológicas

Com o propósito de avaliar o comportamento reológico dos géis em função da taxa de deformação e da temperatura, medidas foram realizadas em um Reometro Brookfield RS 2000. No estudo, os géis foram submetidos à temperatura de 50 a 90°C com velocidade do spindle (CC-48) de 0 a 800 rpm. A temperatura constante e controlada através de banho termostático.

4. RESULTADOS

4.1. Obtenção de diagramas de fases

Com o objetivo de identificar as regiões de gel, foram construídos os seguintes diagramas de fases ternários (Figura 3), para os seguintes sistemas: fase orgânica: hidrocarboneto; fase aquosa: água destilada; e tensoativos: tensoativo não-iônico (RDG 60/AMD 60, RDG 70/AMD 60, RDG 100/AMD 60 e RDG 110/AMD 60).

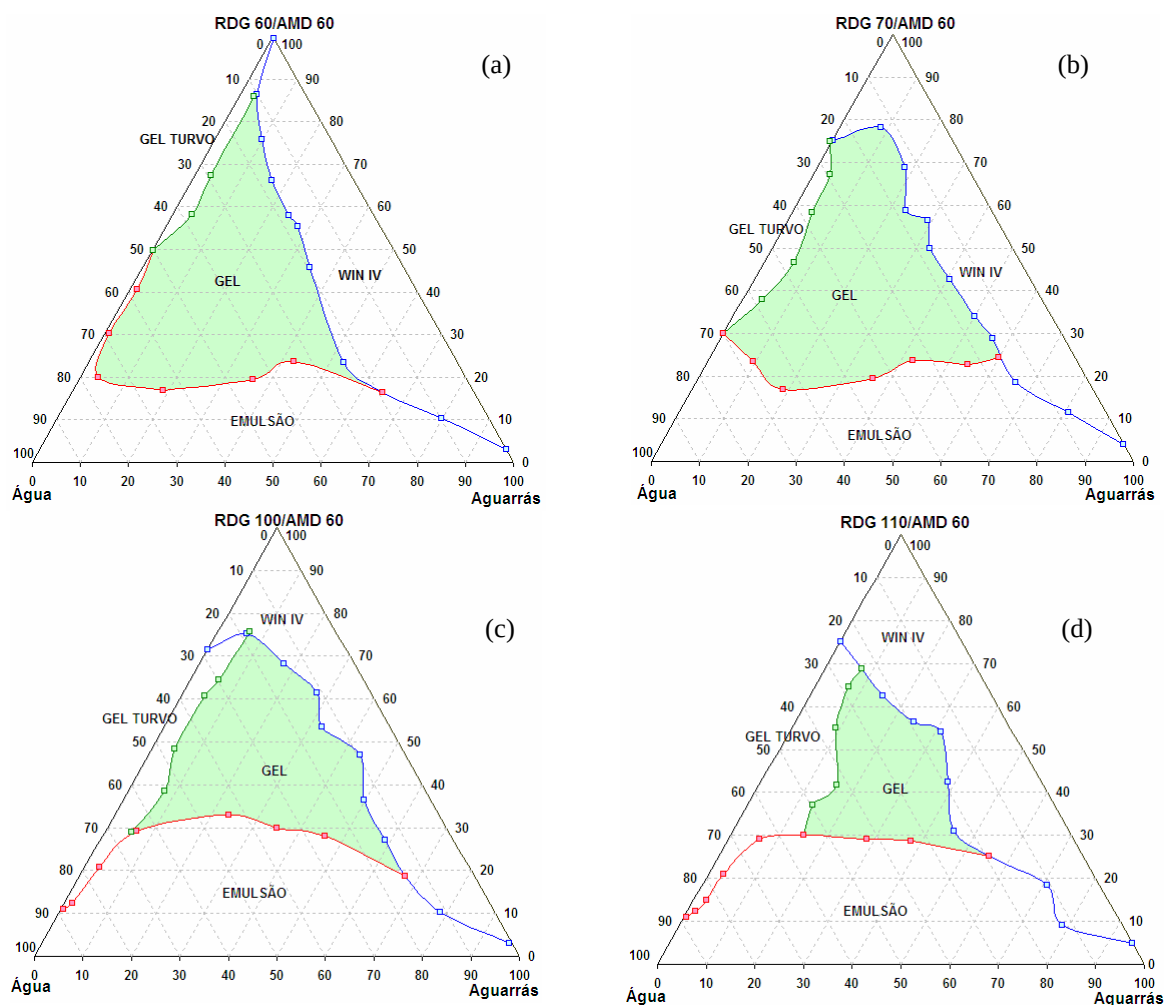


Figura 3. Diagrama de fases ternário com regiões de gel para os sistemas: aguarrás, água e (a) RDG 60/AMD 60, (b) RDG 70/AMD 60, (c) RDG 100/AMD 60 e (d) RDG 110/AMD 60 a 26°C.

Com base na Figura 3, pôde-se verificar que os tensoativos apresentam-se completamente solúveis na fase orgânica. A região de Win IV é apresentada em todos os sistemas na fase rica em aguarrás. O aparecimento da fase gel é devido à presença de água no sistema. À presença da região de gel turvo é devido à fraca interação do tensoativo na estabilização entre as fases orgânica e aquosa. A região de emulsão foi observada em todos os diagramas na região de baixa concentração de tensoativos. Isso porque para estabilização da água com aguarrás seria necessária uma maior concentração de tensoativo.

Para estudar o comportamento reológico, foi utilizada uma mesma composição para as quatro formulações dos géis, sendo: 40% de tensoativo (relação 1:1 de tensoativos), 30% de aguarrás e 30% de água destilada.

4.2. Caracterização do comportamento reológico dos géis

Com os gráficos mostrados nas Figuras 4, pode-se determinar o comportamento de cada fluido estudado com base na dependência da taxa de deformação com a tensão de cisalhamento para uma faixa de temperatura de 50 a 90°C.

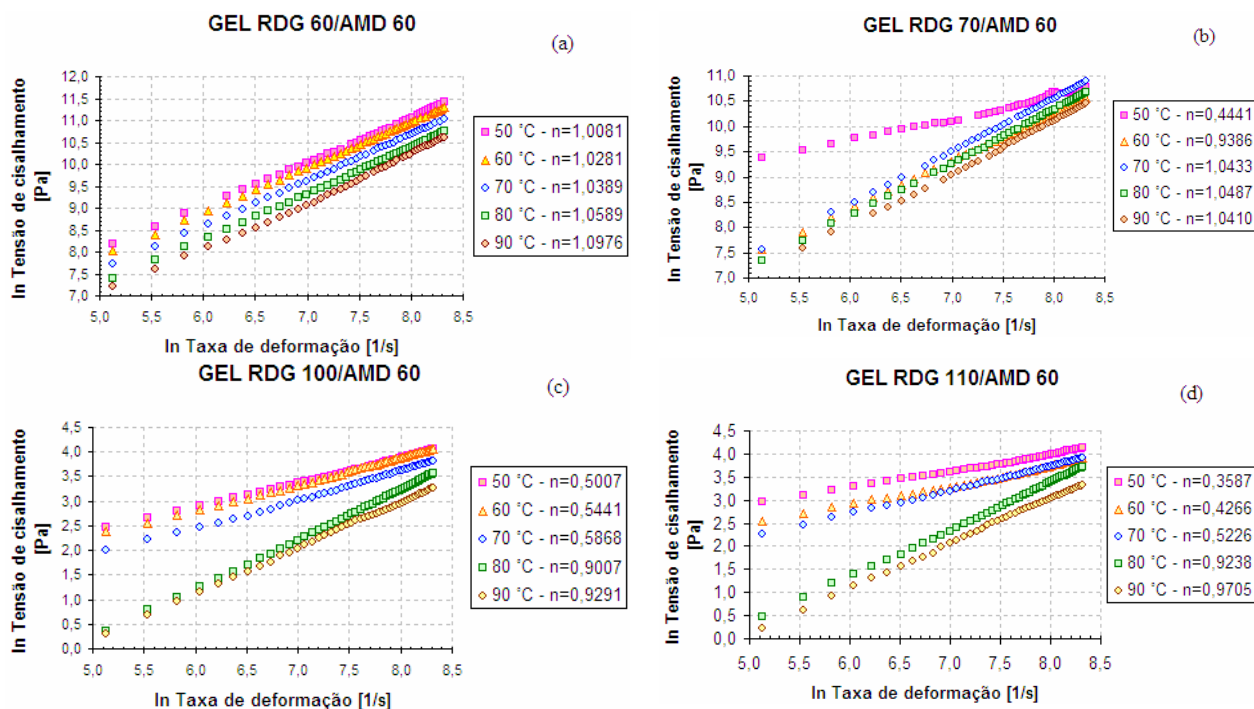


Figura 4. Relação entre o logaritmo da tensão de cisalhamento e taxa de deformação para os géis (a) RDG 60/AMD 60, (b) RDG 70/AMD 60, (c) RDG 100/AMD 60 e (d) RDG 110/AMD 60, nas temperaturas de 50 a 90°C.

Para ser considerado um fluido de fraturamento hidráulico, este deve apresentar comportamento pseudoplástico, pois durante as operações de fraturamento o fluido de fraturamento é submetido a altas taxas de cisalhamento. O comportamento dilatante não é adequado para este tipo de fluido, devido ao aumento da viscosidade com a taxa de deformação quando o fluido encontra-se ainda fora da fratura. Com base na Figura 4 o gel Gel RDG 60/AMD 60 apresentou comportamento dilatante para toda a faixa de temperatura. O Gel RDG 70/AMD 60 apresentou comportamento pseudoplástico para 50 a 60°C, enquanto que para as demais temperaturas seu comportamento é dilatante. Os Géis RDG 100/AMD 60 e RDG 110/AMD 60 apresentaram comportamento pseudoplástico para toda a faixa de temperatura.

Sabendo que a temperatura de trabalho para o fraturamento hidráulico é de aproximadamente 66 °C e que para esta temperatura os géis devem apresentar comportamento pseudoplástico, os Géis RDG 100/AMD 60 e RDG 110/AMD 60 apresentam grande potencial a serem utilizados no fraturamento hidráulico com base neste parâmetro.

5. CONCLUSÃO

Géis para fraturamento hidráulico foram formulados a partir de mistura de tensoativos não-iônico comercial (RDG 60, 70, 100, 110 e AMD 60), aguarrás e água, numa faixa de 80 a 20% de tensoativo, aproximadamente. A aplicação de tensoativos não-iônicos, em sistemas microemulsionados na forma de gel, mostraram-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 RDG, houve uma diminuição da região de gel.

Não foi possível obter gel a baixas concentrações de tensoativos (inferiores a 20%), pois sua baixa concentração não promove interação entre as fases, logo não há estabilização, favorecendo apenas a formação de emulsão.

Os resultados dos experimentos de taxa de deformação e tensão de cisalhamento em função da temperatura mostraram que o Gel RDG 60/AMD 60 apresentou comportamento dilatante para toda a faixa de temperatura estudada. O Gel RDG 70/AMD 60 apresentou comportamento pseudoplástico para a faixa de

temperatura de 50 a 60°C, enquanto que para as demais temperaturas seu comportamento é dilatante. Os Géis RDG 100/AMD 60 e RDG 110/AMD 60 apresentaram comportamento pseudoplástico para toda a faixa de temperatura.

Sabendo que a temperatura de trabalho para o fraturamento hidráulico é de aproximadamente 66 °C e que para esta temperatura os géis devem apresentar comportamento pseudoplástico, os Géis RDG 100/AMD 60 e RDG 110/AMD 60 apresentam grande potencial a serem utilizados no fraturamento hidráulico com base neste parâmetro.

6. 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).

7. REFERÊNCIAS

- BARROS NETO, E. L. Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem. 1996. Dissertação – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.
- CASTRO DANTAS T. N.; SANTANNA, V.C.; DANTAS NETO, A. A.; CURBELO, F. D.S.; GARNICA, A. I.C. Methodology to break test for surfactant-based fracturing gel. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. v.50. p. 293-298, 2006.
- COLBYA, L. G. R. H.; LIN, M. Y. AND DADO, G. P. Micellar structure changes in aqueous mixtures of nonionic surfactants. *Journal of Rheology*. v. 45. p. 1223-1243, 2001.
- DAVIS, E. A. Functionality of sugars: physiochemical interactions in foods. *American Journal of Clinical Nutrition*, v.62. p. 170-177, 1995.
- ECONOMIDES, M.J.; NOLTE, K.G. Reservoir stimulation. Schlumberger Educational Services - Houston, Texas, 1989.
- FOX, R. W.; MCDONALD, A. T. Introdução a mecânica dos fluidos. Livro Técnico e Científico, 2001.
- GROTHER, V.P. Estudo da filtração de fluidos reticulados em simulações físicas de fraturamento hidráulico. Dissertação (Mestrado), Engenharia de Petróleo, UNICAMP, Campinas – SP, 2000.
- HASSAN, P. A.; CANDAU, S. J.; KERN, F. AND MONAHAR, C. Rheology of wormlike micelles with varying hydrophobicity of the counterion. *Langmuir*. v. 14. p. 6025-6029, 1998.
- ISRAELACHVILI, J.N. *Intermolecular and surface forces*. 2. ed. London: Academic Press, 1991 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich, Hanser Publishers, 1999.
- LEE, H. M.; LEE, J. W. AND PARK, O. O. Rheology and dynamics of water-in-oil emulsions under steady and dynamic shear flow. *Journal of Colloid And Interface Science*. v. 185. p. 297-305, 1996.
- TANFORD, C. *The Hydrophobic Effect: Formation of micelles and biological membranes*, 2. ed., New York: Wiley, 1980 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich, Hanser Publishers, 1999.
- 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, p. 376, 1948.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.