

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Influência do modificador reológico nas propriedades de fluidos de perfuração e determinação de C^* por potenciometria.

AUTORES:

¹Diogo Rodrigues Silva, ¹Ricardo Fernandes dos Santos, ¹Marta Costa, ¹Suzan I. G. de Medeiros

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Química - DQ, Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Laboratório de Química Orgânica Aplicada - LAQOA, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

Influência do modificador reológico nas propriedades de fluidos de perfuração e determinação de C* por potenciometria.

Abstract

In this work was evaluated a important parameter of polymers by potentiometric titrations, the Critical Overlap Concentration(COC) that describe the point where the solution change its behavior passing of dilute to semi dilute state (SADICOFF, B. L., 2001). To observe this parameter in PAC LV was realized titrations using a solution of this polymer with different values of pH obtaining curves analyzed by mathematics analytics methods. To evaluate the influence of the polymer concentration in drilling fluids were carried six formulations using different polymer concentrations and measured the rheological parameters of the fluids.

Key words: *PAC LV, polymer, critical overlap concentration, titration, pH, rheology.*

Introdução

A literatura relata o uso de polímeros como modificador reológico, especialmente poliácridamida de massa molar elevada, na faixa de 10^6 - 10^7 . Muitos desses estudos descrevem o controle e modificação dos parâmetros viscosos em sistemas contendo copolímeros de acrilamida e acrilato dispersos em fase aquosa, cuja viscosidade é controlada por adição desses polieletrólitos (BIGGS, S. *et al*, 1991). Em solução, esses materiais exibem reologia acentuada e um comportamento incomum, dependendo de sua massa molar e grau de hidrólise. Em função de suas propriedades e baixo custo, esses polímeros apresentam importante papel como agente espessante em formulações farmacêuticas, como hidrogéis fertilizantes na agricultura (EL-SAIED, H. *et al*, 2004), no tratamento de água e nos processos de recuperação melhorada de petróleo. Também atuam como controladores de filtrado, floculantes e estabilizadores de argilas em fluidos de perfuração (R. CAENN, G. V. CHILLINGAR, 1996).

Os fluidos de perfuração vêm sendo amplamente estudados nos últimos anos, sobretudo por sua importância na área de Upstream da indústria do petróleo. São dispersões complexas de sólidos, líquidos e gases constituídas de duas fases; uma dispersante, que pode ser aquosa ou orgânica, e outra dispersa, cuja complexidade é função da natureza dos constituintes dispersos (TERZAGHI *et al*, 1988), sendo empregados para auxiliar o processo de perfuração de poços na indústria petrolífera (THOMAS, J. E, 2001). Polímeros são amplamente utilizados na composição desses fluidos cujo comportamento reológico pode ser avaliado através das curvas de fluxo (MACHADO, J. C. V, 2002). Assim, os valores relacionados à concentração polimérica por barril de fluido podem influenciar nas leituras reológicas e do volume de filtrado.

Observa-se que, durante a circulação do fluido de perfuração no interior do poço, os polímeros empregados nas formulações são submetidos a altas temperaturas e/ou altas taxas de cisalhamento e sofrem degradação, o que pode ocasionar a diminuição da viscosidade. Quando em repouso, onde a taxa de cisalhamento inexistente, ocorre a formação de uma estrutura tridimensional, proveniente das interações intramoleculares do fluido, denominada força GEL (MACHADO, 2002).

Os copolímeros de acrilamida (hidrofobicamente modificados ou não) exibem viscosidade aumentada a partir de uma dada concentração, denominada concentração crítica, na qual se verifica a

transição do regime de concentração diluído para o semi-diluído (BRANHAM, K. D., 1996). Seu comportamento em solução depende, dentre outros parâmetros, da massa molar, grau de hidrólise, etc. Para obtenção dessas propriedades emprega-se de diferentes técnicas (espectroscopia na região do infravermelho, RMN ^1H e ^{13}C), análises de viscosidade e comportamento reológico. Tais análises demandam equipamentos sofisticados e de alto custo que nem sempre estão disponíveis.

Este trabalho propõe a aplicação de metodologia alternativa (titulação potenciométrica), acessível, de baixo custo, fácil interpretação para determinação do parâmetro concentração crítica (C^* , ponto em que a solução polimérica passa do regime diluído para semi diluído), em soluções aquosas do polímero PAC LV utilizado em campo como controlador de filtrado e modificador reológico.

Metodologia

Preparo de soluções

Na preparação da solução do polimérica a 1% massa/volume, pesou-se 5 g do polímero. Acrescentou-se gradativamente a massa pesada à um béquer de um litro com 0,5 L de água destilada, agitando-se com o auxílio de um agitador mecânico Fisatom Mod. 712 durante 3h, para evitar a formação de aglomerado polimérico e assim garantir sua perfeita homogeneização.

As soluções de Ácido clorídrico foram preparadas através da diluição de uma solução 1M de HCl com pH igual a zero, previamente preparada, através de diluição de ácido clorídrico P.A. Inicialmente foi efetuado o cálculo de concentração de hidrogênio a partir do pH desejado, como o ácido é forte, ou seja, 100% ionizável, a concentração do ácido é igual a de hidrogênio $[\text{H}^+]$. De posse do valor da concentração final, torna-se possível determinar a alíquota de ácido clorídrico 1M necessária para obtenção de um litro de solução com o pH desejado, através da método de diluição. Foram preparados soluções com pH's iguais a: 1.66, 1.84, 2.06, 2.23, 2.39 e 2.63.

Medidas Potenciométricas

Para analisar o comportamento do polímero em relação ao pH foi tomada uma alíquota de 30 mL da solução do polímero com a concentração 1% (massa/volume), com o auxílio de uma bureta de 50 mL, foi titulado com HCl em determinado valor de pH, inicialmente 1.66 até 2.39. Com o auxílio de um pHmetro OAKTON serie pH 510 foram efetuadas leituras do potencial hidrogeniônico, antes do início da titulação e durante cada ponto da mesma, até que o pH da solução do analito se aproximasse do valor do pH do titulante. O procedimento foi realizado em triplicata para cada titulação efetuada, depois obtido valores médios através do Microsoft Office Excel.

Cálculo da concentração crítica C^*

Para obtenção da concentração crítica foram obtidas curvas de comportamento do polímero em relação ao pH, foram realizadas titulações de soluções de HCl com diferentes valores de potencial de hidrogênio (pH) em soluções de PAC LV a 1% (massa/volume). Inicialmente foi observado o comportamento do polímero titulando-o com uma solução de HCl pH igual 1.66, e posteriormente com soluções de valores de pH crescentes, até que se chegue a um valor de pH igual a 2.39, para tal, as soluções do ácido foram formuladas com incremento no pH da ordem de 2×10^{-1} entre cada solução, até que se chegasse no ultimo valor de pH. Cada titulação foi realizada em triplicata obtendo como resultante uma curva média entre concentração de hidrogênio (H^+) *versus* volume total (V) através do aplicativo Microsoft Office Excel, e a partir dessas curvas obteve-se o volume de equivalência e valor da C^* através do método da intersecção entre retas.

Preparação dos fluidos à base água.

Neste trabalho foram preparadas seis formulações de fluido à base água, todas as formulações F1, F2, F3, F4, F5 e F6 foram fabricadas contendo polímeros como principais aditivos, variando-se de 0,75 a 1,5 g/350 mL (1lb/bbl) as concentrações do PAC LV. Os aditivos utilizados em cada formulação estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Constituição das formulações F1 a F6 de fluidos poliméricos base água.

Fluidos	F1, F2	F3, F4	F5, F6	Tempo de agitação
Goma Xantana	1g	1g	1g	10 min
Amido HP	3,5g	3,5g	3,5g	10 min
PAC LV	0,75g	1g	1,5g	10 min
Carboximetilcelulose	2,5g	2,5g	2,5g	10 min
NaCl	15g	15g	15g	10 min
CaCO₃	15g	15g	15g	10 min
MgO	1g	1g	1g	10 min
Polímero Catiônico	6mL	6mL	6mL	5 min
Triazina	1mL	1mL	1mL	5 min

Em um recipiente adequado foram introduzidas as substâncias, nas proporções e tempos correspondentes, mostrada na Tabela 1. O conjunto foi levado ao misturador Hamilton Beach Comercial modelo HMD200-UK (Figura 1), onde cada substancia foi misturada sob agitação contínua a 17.000 rpm.

Após a fabricação as formulações foram colocadas para envelhecer por 16h em forno rotativo, Fann Roller modelo 704 ES, a 180°F (Figura 2).

**Figura 1:** Hamilton Beach Comercial Modelo HMD200-UK**Figura 2:** Forno rotativo Modelo Fann Roller modelo 704 ES

Medidas e Parâmetros reológicos dos fluidos

As análises reológicas dos fluidos foram realizadas a 120°F (48,9°C) utilizando copo térmico da FANN e um viscosímetro rotativo da FANN modelo 35 A (Figura 3).



Figura 3: Viscosímetro rotativo FANN Modelo 35 A e copo térmico da FANN.



Figura 4: Filtro prensa SERIES 300 da FANN

Foi adicionado o fluido de análise em um 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 uma velocidade de 600 rpm até que atingisse a temperatura desejada, após efetuou-se a leitura a taxa de cisalhamento de 600 rpm, este mesmo procedimento foi realizado para as rotações de 300, 200, 100, 6 e 3 rpm.

Medidas dos volumes de filtrado

Após os testes reológicos, foram medidos os volumes de filtrado utilizando o filtro prensa SERIES 300 da FANN (Figura 4), de acordo com o seguinte procedimento: Os fluidos em análise foram deixados esfriar até a temperatura ambiente, logo depois transferido para o copo do filtro e submetidos a uma pressão de 100 psi por 30 minutos, então anotado o valor do filtrado.

Resultados e Discussão

Cálculo de C* a partir das titulações potenciométricas

Para a obtenção do parâmetro concentração crítica foi utilizado o método da intersecção entre retas, a partir das curvas provenientes da titulação potenciométrica de ácido clorídrico com determinado pH em 30 mL solução aquosa de PAC LV 1% massa/volume (polímero utilizado em campo). O método consiste na obtenção do ponto onde a curva gerada apresenta mudança de comportamento, para tal utiliza-se de duas retas, uma antes da região de concentração crítica, onde há mudança de perfil de comportamento e outra após essa região. O ponto onde as duas retas se interceptam, ou seja, onde os valores do “x” e “y” para as duas retas são iguais, é o ponto onde a solução passa do estado semi-diluído para o diluído (SADICOFF, B. L., 2001). Este ponto também pode ser entendido como o ponto onde a concentração mínima do polímero é capaz de prover viscosidade mínima a solução. Estão apresentados, nos gráficos potenciométricos de 1 a 5 a seguir, as curvas obtidas, eles são uma média de triplicatas, cada faixa de pH analisado foi determinado em três curvas de titulação do HCl em PAC LV 1% massa/volume.

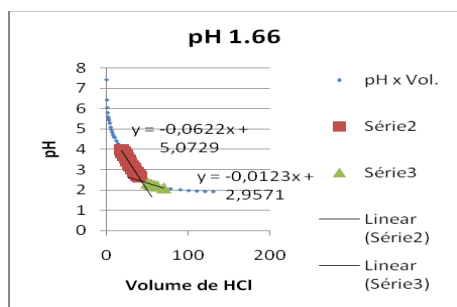


Gráfico 1: Titulação potenciométrica HCl pH 1.66 em PAC LV 1% m/V

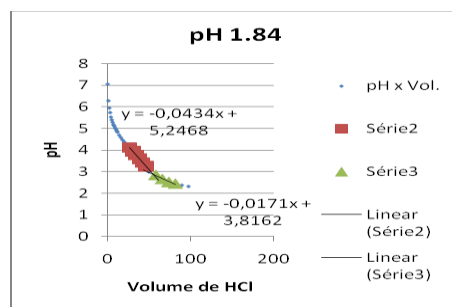


Gráfico 2: Titulação potenciométrica HCl pH 1.84 em PAC LV 1% m/V

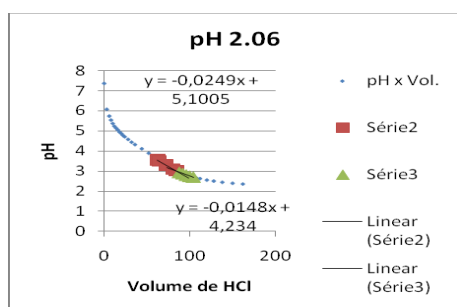


Gráfico 3: Titulação potenciométrica HCl pH 2.06 em PAC LV 1% m/V

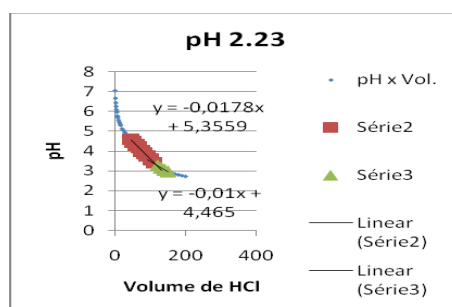


Gráfico 4: Titulação potenciométrica HCl pH 2.23 em PAC LV 1% m/V

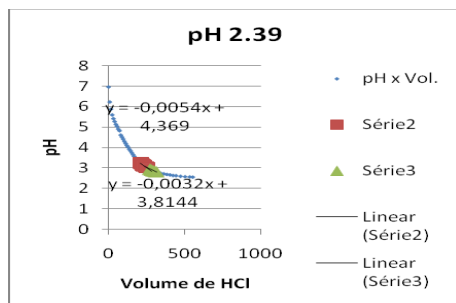


Gráfico 5: Titulação potenciométrica HCl pH 2.39 em PAC LV 1% m/V

As concentrações críticas (C^*) e volumes de equivalência (V_E) para cada pH de ácido titulante estão listadas na Tabela 2, de acordo com a tabela a concentração crítica é influenciada pelo pH do titulante, com o aumento do pH é observado uma diminuição não linear na concentração crítica. Esse comportamento nos permite concluir que a concentração polimérica mínima necessária para conferir viscosidade a uma solução aquosa é inversamente proporcional ao pH, ou seja, com incremento do pH se faz necessária cada vez mais uma quantidade menor de polímero para que a solução apresente um comportamento viscoso mínimo.

Tabela 2: Valores de C^* e V_E obtidos a partir de titulações potenciométricas com HCl na faixa de pH.

pH	V_E (mL)	C^* (g/L)
1.66	53,97	3,57
1.84	54,39	3,55
2.06	85,79	2,59
2.23	114,22	2,08
2.39	252,09	1,06

Medidas e Parâmetros reológicos dos fluidos

Neste estudo foram realizadas seis formulações descritas na tabela 1, as variações na concentração de PAC LV foram avaliadas com o anseio de observar a influência da concentração do polímero no controle do volume filtrado e das medidas reológicas, sobretudo as leituras baixas de L3 e altas de L600, que influenciam na limpeza do poço e perda de carga que ocorre quando o fluido é colocado em circulação.

Para as formulações F1 a F6 foram apresentadas medidas reológicas e de filtrado de acordo com a tabela 3. De posse da tabela podemos inferir que o aumento da concentração do PAC LV, teve maior influência para as leituras reológicas mais altas, que estão relacionadas as perdas de cargas do fluido, quanto maior a leitura de L600 maior a perda de carga apresentada pelo fluido. Já as leituras reológicas mais baixas não sofreram variações significativas com o aumento da concentração polimérica. Em relação aos valores de filtrado podemos observar que para os fluidos F1, F2, F3, F4, F5 e F6 a variação da concentração do PAC LV não influenciou de forma significativa nos valores de filtrado, e que os valores observados para o filtrado apresentaram-se na faixa dos observados para a perfuração em campo.

Tabela 3. Leituras reológicas e controle dos volumes de filtrado para as formulações F1 a F6.

Formulações	L3	L6	L100	L200	L300	L600	Filtrado (mL)
F1 e F2	6	8	22	30	37	51	5,2
F3 e F4	7	9	27	37	44	61	5,1
F5 e F6	7	9	27	38	46	66	5,0

Conclusões

Através da técnica de análise potenciométrica de HCl em solução de polímero foi possível estimar o parâmetro da concentração crítica polimérica em diferentes valores de pH. A técnica se mostrou bastante consistente, pois de acordo com a tabela 2 os valores de C^* são inversamente proporcional ao pH. Como nos fluidos de perfuração o pH se encontra na faixa de 9, concluímos que a esse potencial a concentração crítica deverá está bem abaixo dos valores utilizados para a concentração do PAC LV usado em campo. O parâmetro que apresentou maior influência significativa com o aumento da concentração polimérica foi o das leituras reológicas. Sobretudo para leituras reológicas mais altas, onde a perda de carga do fluido é mais significativa (Tabela 3), porém as leituras

mais baixas não apresentaram variações tão significativas com o aumento da concentração polimérica do PAC LV, demonstrando assim ser um modificador reológico que a partir de certa concentração não é capaz de alterar as propriedades reológicas, a taxas cisalhantes baixa, de forma muito significativa.

Agradecimentos

Ao PRH-30 ANP pelo apoio e investimento, aos membros do LAQOA pela companhia e em especial ao amigo Ricardo Fernandes pela parceria constante.

Referências Bibliográficas

- EL-SAIED, H.; WALEY, A. I.; BASTA, A. H.; *Polym-Plast.Technol. Eng.*; v. 43: 779, 2004.
- R. CAENN; G.V. CHILLINGAR; *Journal of Petroleum Science and Engineering*; v. 14: 221-230, 1996.
- BIGGS, S., SELB, J.; CANDAU, F.; *Polymer*; v. 34: 580, 1991.
- BIGGS, S.; HILL, A.; SELB, J. & CANDAU, F.; *J. Phys. Chem.*; v. 96: 1505, 1992.
- BRANHAM, K. D.; SNOWDEN, H. S. & MCCORMICK, C. L. *Macromolecules*, v. 29, 254, 1996.
- SCHULZ, D. N.; BOCK, J.; VALINT, P. L. JR.; MAURER, J.; TURNER, S. R.; DUVDEVANI, I. & KOWALIK, R. M.; *Polymer Preprints*; v. 32, 86, 1991.
- TERZAGHI, C; BUFFAGNI, M; CANTELLI, D; BONFANTI, P; CAMATINE, M; Physical-chemical and ecotoxicological evaluation of water based drilling fluids used in Italian off-shore; *Chemosphere*; V. 37, N. 14 15; 2859-2871, 1998.
- THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia do Petróleo*; Editora Interciência; Rio de Janeiro; 2001.
- MACHADO, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos, Ênfase na indústria do petróleo*; Editora Interciência; Rio de Janeiro; 2002.
- YAMAZAKI, A.; SONG, J. M.; WINNIK, F. M.; BRASH, J. L. *Macromolecules*. V. 31, 109, 1998.
- SADICOFF, B. L.; BRANDÃO E. M.; LUCAS E. F. Copolimerização micelar de poli(acrilamida-g-óxido de propileno). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 2: 41-50, 2001.
- MOREIRA, G. P. *Obtenção e caracterização de tri-éster lipofílico a partir do ácido cítrico e sua aplicação como tensoativo em fluidos de perfuração a base éster*. Monografia(Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.