

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



TÍTULO DO TRABALHO:

EFICIÊNCIA DE EMULSIFICANTES APLICADOS A FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE BASE SINTÉTICA

AUTORES:

Leila Monteiro de Souza, Joaquim Helder Saraiva Girão, Maurício Rodrigues Borges, Rosangela de Carvalho Balaban*

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em Petróleo - LAPET Caixa Postal 1662, 59078-970, Natal/RN

*balaban@supercabo.com.br

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.

EFICIÊNCIA DE EMULSIFICANTES APLICADOS A FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE BASE SINTÉTICA

Abstract

In this work five new emulsifiers for drilling fluids were produced and tested in accordance with 2685 and 2686 Standard Methods from PETROBRAS. A widely used commercial emulsifier was also evaluated to serve as a comparison. The best of the new emulsifiers (EP1) that showed better rheology, electrical stability and filtration control was applied in a conventional formulation in substitution to the commercial emulsifier (EPC), and subjected to the same tests. The drilling fluids obtained from EP1 showed similar properties to the fluids prepared with the commercial surfactant, as well as significant improvements in some properties.

Introdução

Os tensoativos são compostos que possuem porções hidrofílicas e hidrofóbicas em suas estruturas e devido a essa característica tendem a se acumular nas interfaces, dando-lhes assim a capacidade de solubilizar materiais pouco solúveis. Por causa desse caráter anfifílico, os tensoativos têm uma grande variedade de aplicações em várias áreas, como na indústria farmacêutica, alimentícia e petrolífera (CSÁKI, 2011).

Na indústria petrolífera, muitos aditivos são utilizados na produção de fluidos de perfuração para conferir propriedades físicas desejadas, inclusive os tensoativos, geralmente empregados como agentes emulsificantes (DALMAZZONE et al, 2011; DUMONT et al, 2007). Os emulsificantes são utilizados em fluidos de perfuração à base de óleo (ou fluidos de base sintética) para formar emulsões água/óleo (a/o) estáveis e, juntamente com outros aditivos, ajudar no controle de filtração. A estabilidade das emulsões é influenciada por diversos fatores, como temperatura, concentração de água, tipo e concentração de emulsificante utilizado (GONÇALVES, 2005; et al GHOSH et al, 2010). Vários estudos têm sido realizados com o intuito de produzir novos tensoativos, que confirmam ao fluido de perfuração as propriedades desejadas e que sejam menos agressivos ao meio ambiente (DARDIR et al, 2010).

Metodologia

Os emulsificantes primários utilizados neste trabalho constituem-se em ácidos graxos sintetizados a partir de óleos vegetais comerciais “*food grade*”. Após sua purificação, os tensoativos foram submetidos aos procedimentos descritos nas normas 2685 e 2686 da PETROBRAS (especificação e método), em que fluidos de perfuração de composição bem definida foram aditivados com o tensoativo em teste e avaliados quanto ao comportamento reológico, estabilidade elétrica da emulsão formada e volume de filtrado.

Para os testes de reologia, foi utilizado o viscosímetro Fann 35 A, a 25°C. O teste de estabilidade elétrica foi feito no medidor de estabilidade Fann 23D, a 57 °C. Os ensaios de filtração foram feitos no filtro ATAP Fann 387, a 93°C e com variação de pressão de 500 Psi. O ácido graxo que apresentou maior potencial de uso, de acordo com a norma 2685, foi submetido a testes de eficiência em uma “formulação modelo”. Os critérios de elegibilidade do tensoativo pela norma 2685 são os seguintes: volume de filtrado total máximo igual a 10 ml e porcentagem máxima de água no filtrado igual a 10%; valores de estabilidade elétrica superiores a 200; valores de L600 compreendidos entre 50 e 120.

No “fluido modelo”, o ácido graxo que obteve melhores resultados pela norma foi utilizado como emulsificante primário, substituindo um produto comercial de larga aplicação, denominado nesse trabalho como EPC, e cujo desempenho foi investigado para servir como padrão de comparação.

A Tabela 1 apresenta as formulações preparadas utilizando o emulsificante primário comercial (EPC) para a seleção de um “fluido modelo”.

Nos testes de eficiência, os fluidos produzidos foram submetidos às mesmas condições de análise quanto à reologia, estabilidade elétrica e filtração. Os testes de reologia e estabilidade elétrica foram feitos a temperatura de 57°C e o filtrado foi coletado a 135°C.

Tabela 1- Fluidos fabricados para servir de padrão de comparação para os ácidos graxos testados

Aditivo	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12
Parafina (mL)	211,5	211,0	210,5	210,9	210,3	209,8	210,5	210,0	209,4	210,2	209,6	209,1
EPC (g)	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Ca(OH) ₂ (g)	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Salmoura (mL)	95,0	95,0	95,0	94,7	94,7	94,7	94,5	94,6	94,6	94,4	94,4	94,4
Argila organofílica comercial (g)	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0	5,0	5,0	5,0	6,0	6,0	6,0
Controlador de filtrado comercial (g)	1,0	1,5	2,0	1,0	1,5	2,0	1,0	1,5	2,0	1,0	1,5	2,0
Calcita fina (g)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Baritina (g)	67,5	67,4	67,4	66,4	66,3	66,2	65,8	65,8	65,7	65,3	65,2	65,1

Resultados e Discussão

Testes com a norma 2685-2686

Como mostrado na Figura 1, quase todos os emulsificantes foram aprovados quanto aos valores reológicos, sendo exceção o emulsificante primário “EP5”, que apresentou leitura acima de 120, a 600 RPM. O EPC é o produto comercial, que foi testado para obtenção de dados comparativos.

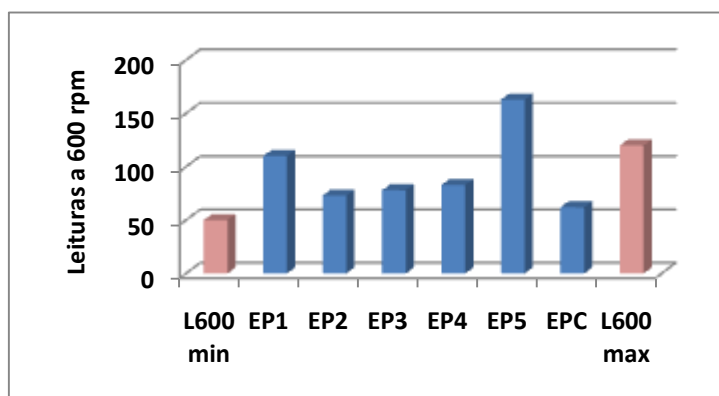


Figura 1- Valores de L600 para fluidos com ácidos graxos testados de acordo com a norma 2686

Os resultados dos testes de estabilidade elétrica são mostrados na Figura 2, onde se vê que os fluidos fabricados com os emulsificantes “EP2” e “EP4” não atingiram os valores mínimos estabelecidos na norma 2685, indicando que os mesmos não podem ser utilizados isoladamente, em sua forma pura, como emulsificantes primários.

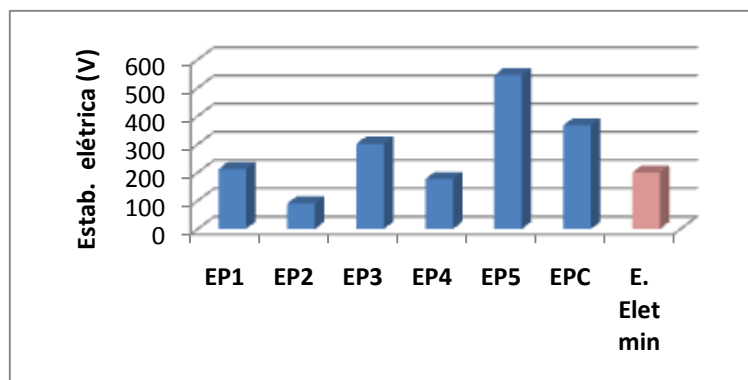


Figura 2- Valores de Estabilidade elétrica para os fluidos com ácidos graxos testados de acordo com a norma 2686

Os resultados dos ensaios de filtração são mostrados na Figura 3, onde se vê também os valores especificados na norma 2685. Nenhum dos ácidos graxos testados atingiu os valores exigidos por norma em todos os requisitos, sendo que o ácido graxo “EP1” aproximou-se mais dos valores desejados. Por isso, “EP1” foi selecionado para testes de eficiência, como descrito adiante.

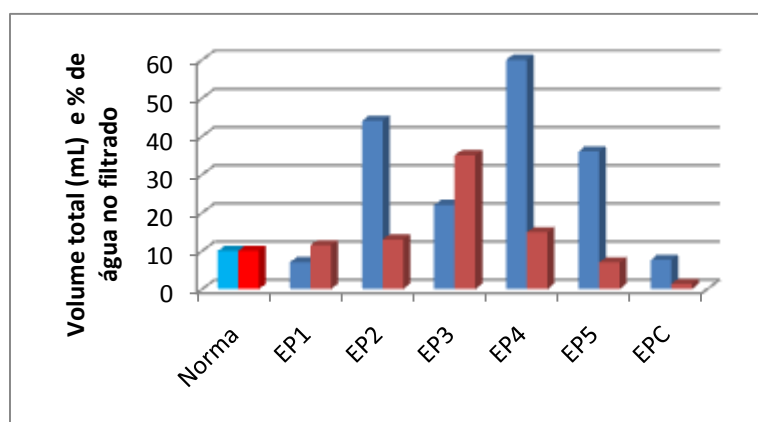


Figura 3- Valores de volume total de filtrado (●) e porcentagem de água no filtrado (●) para fluidos com ácidos graxos testados de acordo com a norma 2686

A Tabela 2 mostra um resumo dos resultados obtidos para todos os ácidos graxos nos testes com a norma 2686. Apenas o ácido graxo “EP1” apresentou valores satisfatórios. Apesar de não haver obtido a aprovação em todos os itens de acordo com a norma 2685, pode-se observar que o teor de água no filtrado foi relativamente baixo em relação ao máximo especificado na norma. Os resultados indicam ainda que estes ácidos graxos podem ser testados em misturas com outros aditivos orgânicos, já que alguns dos emulsificantes primários em uso no mercado de fluidos de perfuração são constituídos de misturas físicas de ácidos graxos e poliamidas ou outros produtos orgânicos nitrogenados.

Tabela 2- Propriedades dos fluidos contendo os ácidos graxos testados de acordo com as normas 2586 e 2686

Ácido graxo	L600 (grau)	Estabilidade elétrica (volt)	Volume de filtrado (mL)	Volume de água no filtrado (mL)	% água no filtrado (v/v)	Emulsão no filtrado (mL)
EP1	110	212	7	0,8	11,4	0,4
EP2	73	91	44	5,7	13	3
EP3	78	302	22	7,7	13	2
EP4	83	177	60	8,9	14	11
EP5	163	545	36	2,5	6,9	0
EPC	62	367	7,6	0,1	1,3	0,9
Valores estabelecidos na norma 2586						
L600 min (grau)			50			
L600 máx (grau)			120			
Estabilidade elétrica mínima (volt)			200			
Volume de filtrado máximo (mL)			10			
% Volume de água no filtrado máximo			10			

Testes com fluidos estabilizados com um emulsificante primário comercial

Visando investigar melhor o desempenho do ácido graxo “EP1” como emulsificante primário de um fluido à base de n-parafina, inicialmente foram fabricados e testados diversos fluidos com o EPC (Tabela 1), visando selecionar uma formulação para servir como padrão de comparação para o “EP1”.

Os resultados dos testes com os fluidos fabricados com EPC estão resumidos nas figuras a seguir. A Figura 4 mostra que houve um aumento de L600 e L3, com a concentração de argila organofílica comercial (AOC). Observou-se também que, abaixo de 4,0 lb/bbl de AOC, os valores de L3 são inferiores a 3, indicando baixa eficiência de limpeza do poço. A partir de 5 lb/bbl de AOC, obtiveram-se valores de L3 acima de 8. A formulação com 5,0 lb/bbl de AOC e 2,0 lb/bbl de controlador de filtrado comercial (CFC) resultou em L3 de 8 e L600 de 36. Por esse motivo, optou-se por esta combinação de viscosificante-controlador de filtrado, uma vez que a elevação da concentração do viscosificante para 6,0 lb/bbl, além de tornar o fluido mais caro, aumenta desnecessariamente sua viscosidade.

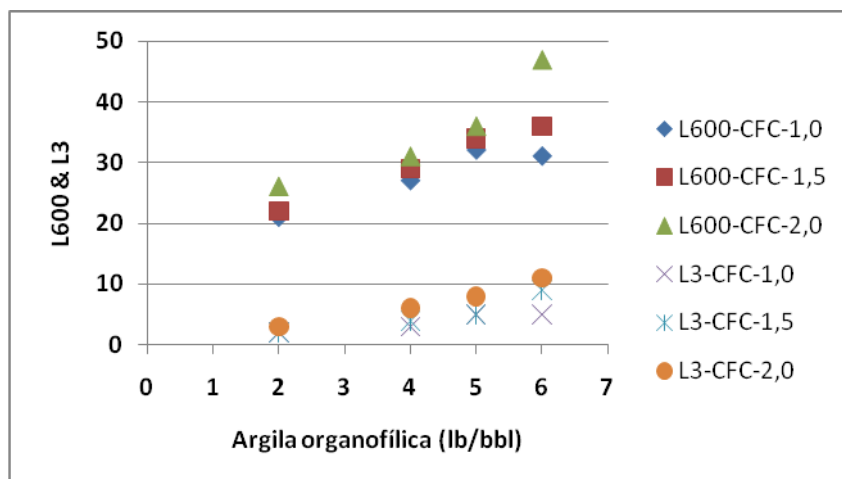


Figura 4 – Variação das leituras L600 e L3 de fluidos estabilizados com EPC em função do aumento da concentração de argila organofílica e controlador de filtrado

Os resultados dos testes de estabilidade elétrica são apresentados na Figura 5 e apontam o aumento da estabilidade com a concentração de viscosificante. Entretanto, com a variação da concentração de AOC de 5,0 para 6,0 lb/bbl, não se observou um incremento na estabilidade elétrica que justificasse o uso de 6,0 ppb deste aditivo, confirmando a escolha de 5,0 ppb.

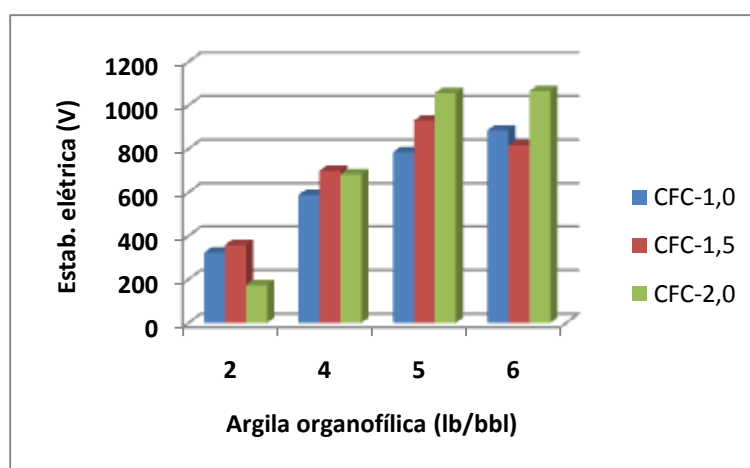


Figura 5- Variação da estabilidade elétrica com a concentração de viscosificante e controlador de filtrado para os fluidos estabilizados com EPC

Para confirmar a escolha da combinação selecionada, foram realizados testes de filtração ATAP. Os resultados podem ser vistos na Figura 6. É possível observar que as formulações com 5,0 e 6,0 lb/bbl de viscosificante e 2,0 lb/bbl de controlador de filtrado apresentaram volumes de filtrado inferiores a 4,0 mL e ausência de água. Entretanto, o fluido com 6,0 ppb de viscosificante gerou um volume de filtrado levemente superior ao fluido com 5,0 ppb, indicando mais uma vez que a concentração de 5,0 ppb é mais indicada para servir como padrão de comparação. Portanto, a formulação F9 da Tabela 1 foi a selecionada para a medição de eficiência do “EP1” como emulsificante primário de um fluido à base de n-parafina.

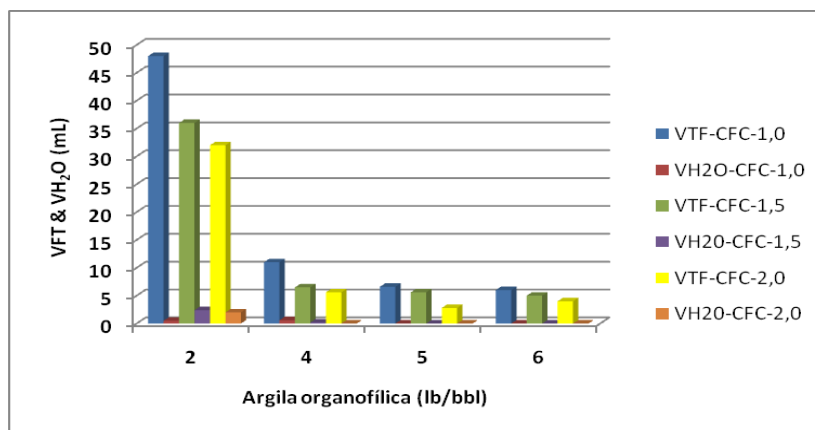


Figura 6- Variação do volume total e volume de água no filtrado em relação à concentração de viscosificante e controlador de filtrado

Testes comparativos EPC X EP1

Selecionada a formulação com CFC mais adequada, (F9 – Tabela 1), fabricou-se e testou-se, nas mesmas condições, uma formulação idêntica ao fluido F9, substituindo-se o EPC pelo EP1. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Comparação entre as formulações F9 preparadas com EPC e EP1

Propriedade	F9 com EPC	F9 com EP1
L600 (grau)	36	48
L3 (grau)	8	1
Estabilidade elétrica (V)	1057	600
Volume de filtrado total (mL)	2,8	1,6
Volume de água no filtrado (mL)	0	0

Pode-se observar que houve várias mudanças em relação às medidas reológicas. O viscosificante não atuou de forma semelhante na presença dos dois emulsificantes utilizados, resultando em uma diminuição brusca da leitura a 3 rpm e relativo aumento da leitura a 600 rpm, quando utilizado o EP1. Na formulação com EP1, também houve uma queda na estabilidade elétrica da emulsão, atingindo valor de estabilidade semelhante ao obtido na Formulação 4, onde foi utilizado 4,0 lb/bbl de viscosificante e 1,0 lb/bbl de controlador de filtrado. Com relação aos volumes de filtrado total e de água no filtrado, a formulação F9 com EP1 obteve resultados surpreendentes. O volume de água no filtrado atingiu valor igual ao obtido em F9 com EPC ($V_{H_2O} = 0$) e o volume total de filtrado coletado atingiu um valor de 1,6 mL, ou seja, 43% menor que o filtrado obtido na formulação com EPC (2,8 mL).

Conclusões

Dentre os tensoativos produzidos e testados, apenas o EP1 obteve resultados relativamente satisfatórios com relação às normas 2685 e 2686. Em relação ao teste de eficiência, quando o EP1 foi empregado na formulação F9, não foi possível manter os valores satisfatórios de reologia, havendo mudanças significativas nos parâmetros reológicos obtidos. Observamos também uma relativa diminuição da estabilidade elétrica da emulsão. Em compensação, o novo tensoativo apresentou valores ótimos de filtrado total e de teor de água no filtrado, o que significa que uma investigação mais detalhada deve ser realizada com a finalidade de tentar modificar os valores reológicos preservando as ótimas propriedades de filtração do fluido contendo EP1.

Referências Bibliográficas

CSÁKI, Katalin F. Synthetic surfactant food additives can cause intestinal barrier dysfunction. **Medical Hypotheses**, v.76, p. 676-681, 2011.

DARDIR, Mona M.; MAHMOUD, Soad A. Synthesis and Evaluation of a New Cationic Surfactant for Oil-Well Drilling Fluid. **J Surfact Deterg**, 2010.

DALMAZZONE, C; HAYET, A. Audibert . Surfactant system for water-based well fluids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 288, p.113-120, 2006.

DUMONT, Marie-Josée; NARINE, Suresh S. Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: Review on their characterization, extraction and utilization **Food Research International**,v. 40, p. 957-974, 2007.

GHOSH, Pallab; REDDY, S.M. Adsorption and coalescence in mixed surfactant systems: Water-hydrocarbon interface. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 4141-4153, 2010.

GONÇALES, José Thomas. **Fluidos não aquosos**, 2005.