

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo da Estabilidade Termo-oxidativa de um Fluido de Perfuração de Poços em Base Orgânica

AUTORES:

Janiele Costa de Jesus¹, Giselle Holanda Canuto², Samia Tássia Andrade Maciel³, João Paulo Lobo dos Santos¹, Acto de Lima Cunha¹, Sérgio Lucena², Gabriel Francisco da Silva¹

INSTITUIÇÃO:

¹Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe, ²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, ³Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

ESTUDO DA ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO DE POÇOS EM BASE ORGÂNICA

Abstract

The drilling fluids are complex combinations of several compounds that are used in oil activities to secure and to assist the oil exploration process. To ensure the success of the drilling, the fluid should exhibit good thermal and oxidative stability, because the exploratory technique wells is performed at elevated temperatures. Considering the importance of drilling fluids in oil industry and for the purpose to minimize the environmental impacts due to its composition, this work aims to study of a fluid organic base (biodiesel) and with high thermal and oxidative stability. For this were used three different fluid formulations. The study of thermal stability of drilling fluids presented five mass loss events attributed to degradation of its additives, where the fluid F2 showed the highest thermal stability when subjected to extreme temperatures (1000°C). However, in commercial terms, where the drilling fluid is used in normal wells which reach approximately 150°C, among the fluids analyzed until this temperature range, the fluid F3 obtained higher thermal stability showing the weight loss only 19,04%. The oxidative stability time for the fluids F1, F2 and F3 was 19,62; 27,44 and 26,71 hours, respectively, where it can be concluded that with increasing the ratio of ester and decrease of the water, there is a decrease in oxidative stability of the fluid. Besides the influence of water and ester, it was found that a higher concentration of primary emulsifier, the increasing of oxidative stability of fluid is favored. The thermo-oxidative analysis showed an efficient tool for the evaluation of oxidative and thermal behavior of the drilling fluid.

Keywords: drilling fluids; biodiesel; thermal and oxidative stability.

Introdução

Os fluidos de perfuração podem ser definidos como fluidos ou lamas, e são empregados em atividades petrolíferas para assegurar e auxiliar no processo de exploração do petróleo. O uso dos fluidos de perfuração têm sido cada vez mais frequente para exploração de petróleo em águas profundas e ultra profundas, por isso é fundamental ter conhecimento técnico dos problemas que podem envolver a extração de petróleo, como: estabilidade dos aditivos mediante a altas temperaturas (envelhecimento); controle da reologia e perda de filtração com elevado teor de sólidos (FARIAS et al., 2006; WENJUN et al., 2014).

Durante a perfuração de poços, os fluidos de perfuração são indispensáveis e, portanto, devem ser especificados para garantir uma perfuração rápida e segura. Deste modo, é desejável que o fluido apresente as seguintes características: ser estável quimicamente; facilitar a separação dos cascalhos na superfície; manter os sólidos em suspensão quando estiver em repouso; apresentar um baixo grau de corrosão e de abrasão em relação à coluna de perfuração e demais equipamentos dos sistemas de circulação (THOMAS, 2004). E as principais funções dos fluidos de perfuração são: remover os cascalhos gerados na perfuração; sustentar o controle dos fluidos contidos nas formações; estabilizar as paredes do poço; exercer pressão hidrostática sobre as formações, de modo a evitar o influxo de fluidos indesejáveis (kick); transmitir potência hidráulica à broca, turbinas e motores de fundo; não reagir com formação atravessadas; formar reboco fino e pouco permeável; resfriar a broca e lubrificar a coluna e a broca (THOMAS, 2004; ROCHA et al., 2008).

A classificação de um fluido de perfuração é feita de acordo com o constituinte principal da fase contínua ou dispersante, sendo classificados em: fluidos base de água, fluidos base de ar ou de gás e fluidos base de óleo. Os fluidos base água são economicamente mais viáveis e apresentam aumento da

viscosidade durante as paradas de circulação. São utilizados principalmente na perfuração das partes mais rasas de reservatórios profundos, em formações submetidas a pressões normais ou menores do que a pressão normal, em formações com baixa permeabilidade à água e também em folhelhos pouco sensíveis à água (THOMAS, 2004; ROCHA & AZEVEDO, 2009).

Fluidos à base de ar ou gás são utilizados como fluido circulante na perfuração rotativa. Em determinadas condições recomenda-se a utilização deste fluido de baixa densidade, onde possa ter zonas com perdas de circulação severas e formações produtoras com pressão muito baixa (THOMAS, 2004).

Os fluidos base óleo possuem vantagens em relação aos fluidos de base aquosa, como a lubricidade, a estabilidade de folhelhos reativos e o controle do volume de filtrado. Apesar de sua grande aplicabilidade os fluidos à base de óleo são os mais danosos ao meio ambiente, e embora tenham sido desenvolvidos para situações nas quais os fluidos à base de água são impróprios, há uma grande necessidade de encontrar alternativas para substituição desses tipos de fluidos. Nesse contexto, surgem os fluidos em base sintética, uma classe específica dos fluidos à base óleo, originados por compostos orgânicos, adquiridos mediante reações químicas (ésteres e acetais) ou cadeia ramificada de hidrocarbonetos sintéticos, onde fluido de perfuração contendo éster tem sido reconhecido por oferecer excelentes propriedades ambientais devido as características da elevada capacidade de ser biodegradável e de conter baixa toxicidade (FINK, 2012; DARDIR et al., 2014). O éster apresenta algumas vantagens como: lubricidade, proteção às formações de folhelhos sensíveis à água e possuem uma elevada estabilidade térmica. (ASSIS & FERREIRA, 2011).

Diante do exposto, este trabalho objetiva desenvolver fluidos de perfuração de poços a base óleo vegetal ou ésteres com alta estabilidade térmica e oxidativa para atingir exploração de petróleo em poços profundos e ultra profundos.

Metodologia

A metodologia foi dividida em três partes: o preparo dos fluidos de perfuração, avaliação de degradação mássica dos fluidos expostos à altas temperaturas através da técnica de análise térmica e, por fim, a avaliação da estabilidade oxidativa analisada no equipamento Rancimat.

Para o preparo dos fluidos, inicialmente, foi medida a base orgânica (Biodiesel - B100) em um béquer. A base orgânica foi submetida a uma agitação mecânica (marca Fisatom, modelo 715 com velocidade de 2500 rpm) onde foi adicionado o emulsificante primário (E. Primário) e emulsificante secundário (E. Secundário), ambos previamente aferidos. Em seguida, foi adicionada a essa solução, ainda em agitação, 50 % do volume total do saponificante, mantendo-a por cerca de 30 minutos em agitação. Ao fim dos 30 minutos e ainda em agitação, foi adicionada uma solução de salmoura (H₂O e NaCl) e, em sequência, a outra metade do saponificante, mantendo a agitação por mais 30 minutos. Por último, foi adicionado os aditivos restantes, o redutor de filtrado e a argila organofílica, nessa ordem, respectivamente, agitando por mais 15 minutos. Ao término dos 15 min, o agitador foi desligado e o fluido de perfuração, transferido para um recipiente plástico e armazenado à temperatura ambiente. Na Tabela 1, segue as composições e concentrações dos aditivos utilizados na formulação dos três fluidos de perfuração.

Tabela 1: Composição e Concentração dos aditivos nos três fluidos de perfuração.

Amostra	Éster (%)	Água (%)	NaCl (mg/L)	Argila Organolífica (lb/bbl)	Emulsificante Primário (lb/bbl)	Emulsificante Secundário (lb/bbl)	Óxido de Cal (lb/bbl)	Redutor de Filtrado (lb/bbl)
Fluido 1	70	30	260000	2	5	5	5	3
Fluido 2	60	40	260000	2	10	5	5	3
Fluido 3	70	30	260000	2	10	5	5	3

Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é definida como uma técnica em que as medições da perda ou ganho de massa de uma substância é monitorada em função temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (RIBEIRO, 2009). As análises termogravimétricas para a investigação da estabilidade térmica dos fluidos de perfuração foram realizadas numa termobalança Simultaneous DTA – TG Apparatus, modelo DTG – 60H da Shimadzu. As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas sob atmosfera inerte (N₂), fluxo de 100 mL.min⁻¹, para evitar a condensação de compostos voláteis no sistema, com uma massa de amostra de aproximadamente 9,0 mg, sendo esta, acondicionada em cadinhos de platina, em uma taxa de aquecimento de 10 oC min⁻¹, na faixa de temperatura 30 até 1000 oC.

Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa, definida como a resistência da amostra à oxidação, é expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação (SANTOS, 2008). Para este estudo, foi medido, aproximadamente, 3g de cada amostra em tubos de ensaio do 873 Biodiesel Rancimat (Metrohm) e, em seguida, o ensaio foi mantido à 110 °C com fluxo de gás de 10 L / h. O tempo até a detecção de um aumento súbito na condutividade, decorrente da presença dos compostos orgânicos voláteis de baixa massa molecular é denominado período de indução - PI. Segundo as especificações da ANP na Resolução nº 07/2008 o período de indução mínimo aceito deve ser superior a 6 horas.

Resultados e Discussão

Após a preparação dos fluidos, foram feitas análises termogravimétricas e análises da estabilidade oxidativa. A partir das análises termogravimétricas das amostras foi possível caracterizar o perfil de estabilidade térmica do fluido de perfuração. Para uma melhor avaliação e visualização dos eventos que ocorrem nas curvas de TG, foram plotadas curvas DTG. (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009). De acordo com as curvas TG referentes aos fluidos de perfuração (Figura 1), é apresentado o perfil de degradação da massa em função da temperatura.

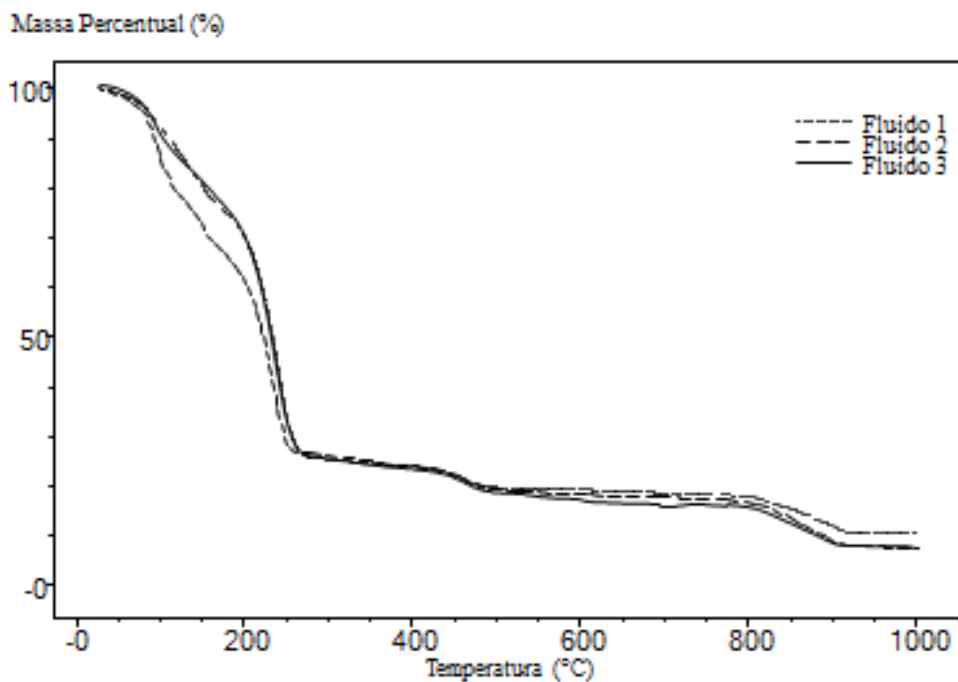


Figura 1: Curvas TG para os fluidos à um aquecimento de 30 a 1000 °C.

Os três fluidos de perfuração, como vistos nas curvas TG (Figura 1), apesar de possuírem concentrações dos aditivos em proporções diferentes, apresentaram um perfil de degradação semelhante. Além disso, foi observado que os fluidos diante da exposição à altas temperaturas (1000 °C), obtiveram uma conversão mássica de, aproximadamente, 100 %. A degradação mássica dos fluidos de perfuração é caracterizada pela presença de cinco eventos e são melhor visualizados através das curvas de DTG (Figura 2). Estes eventos, estão relacionados a degradação dos componentes que constituem estes fluidos.

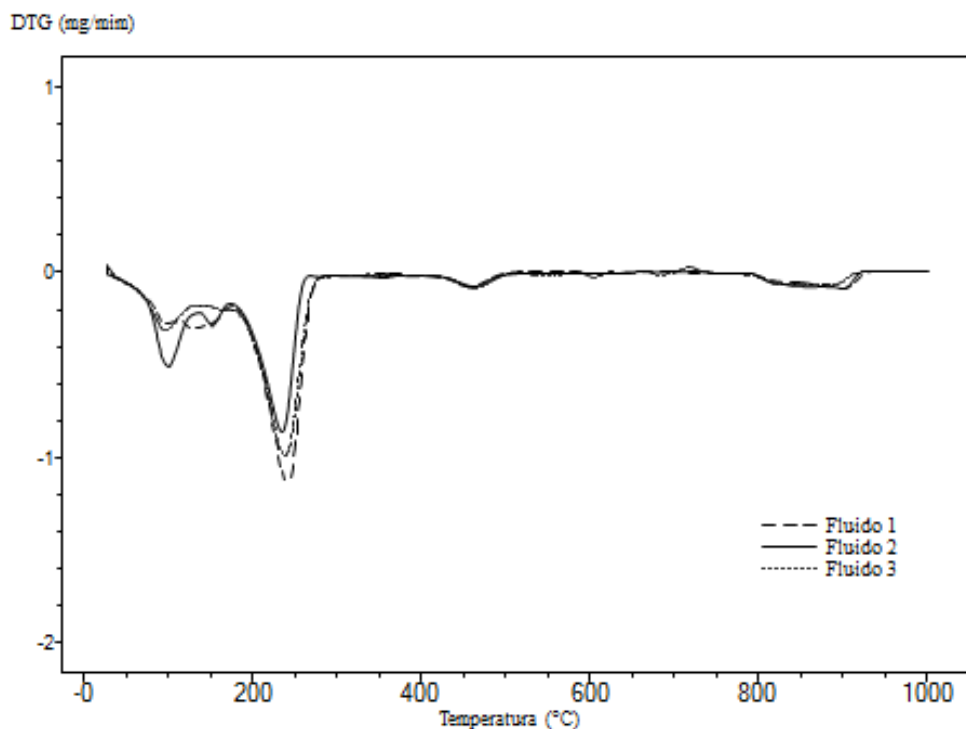


Figura 2: Curvas DTG para os fluidos de perfuração à um aquecimento de 30 a 1000 °C.

Para cada fluido de perfuração foi identificado e quantificado os cinco eventos de perda mássica. De modo qualitativo, é possível perceber que houve maiores perdas de massa, para os três primeiros eventos, que ocorrem em torno de três faixas de temperatura: 30 a 145 °C; 120 a 185 °C; 170 a 290 °C. Além disso, vale ressaltar a presença de dois eventos, menos significativos, que ocorrem nas faixas de 420 a 500 °C e 800 a 925 °C, onde são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Percentual de perda mássica para cada evento térmico.

Amostra	Eventos de Perda Mássica (%)				
	30 a 145 °C	120 a 185 °C	170 a 290 °C	420 a 500 °C	800 a 925 °C
Fluido 1	10,01	14,27	50,00	3,71	7,29
Fluido 2	22,27	9,90	40,25	3,94	9,17
Fluido 3	15,61	9,26	49,38	4,40	7,51

O primeiro evento, ocorrido entre de 30 a 145 °C, apresentou uma perda de mássica entre 10 e 22 %, sendo o Fluido 1 e o Fluido 2, os fluidos que obtiveram o menor e maior percentual, respectivamente. Este evento está atribuído a evaporação da água da salmoura (água + sal) que por estar associada a um sal, faz com que a sua temperatura de ebulição aumente com relação à da água pura. No segundo evento, com uma perda mássica de 9 a 14%, apresentando um percentual menor com relação ao primeiro evento. Esse estágio, pode ser atribuído a decomposição inicial de compostos orgânicos, como o B100, redutor de filtrado e emulsificante primário.

Para o terceiro estágio, foi observada uma perda aproximadamente de 40 a 50 %, sendo a etapa mássica mais significativa. Possivelmente, esse evento é justificado pela degradação do B100, redutor de filtrado, emulsificante primário e argila organofílica. No penúltimo e último evento, de 420 a 925°C, onde a degradação é consideravelmente menor quando comparada aos outros três eventos. Podem ser associados a degradação do emulsificante primário, redutor de filtrado, argila organofílica e cal hidratada, para o quarto evento e, degradação de alguns compostos inorgânicos, como o sal contido na salmoura, para o último evento. O percentual mássico desses eventos variou entre 7 e 9 %, devido a maior concentração da salmoura na formulação e, consequentemente, maior quantidade de sal (composto inorgânico) será degradada.

A estabilidade térmica de um fluido de perfuração é essencial para a sua empregabilidade comercial. Poços de petróleo normais que atingem temperaturas de aproximadamente 150 °C. Portanto, é importante que o fluido de perfuração seja o mais estável possível nessa faixa de temperatura. Avaliando os fluidos nessa faixa de aproximadamente de 150 °C, observou-se que o Fluido 1 teve o percentual de perda mássica (%) de 19,48, o Fluido 2 de 26,87 e o Fluido 3 de 19,04 e dentre essa faixa foi visto que o Fluido 3 apresentou o menor percentual de perda mássica (%). Logo, dentre os fluidos de perfuração estudados, é o fluido que mais manteve suas composições, apresentando assim, maior estabilidade térmica e sendo o mais viável comercialmente.

Elucidado o perfil de degradação mássica dos fluidos, assim como, a sua estabilidade térmica, foram realizadas as análises da estabilidade oxidativa, onde foram observadas uma diminuição do tempo de oxidação inversamente proporcional ao aumento da concentração de biodiesel nos fluidos, conforme apresentado na Figura 3.

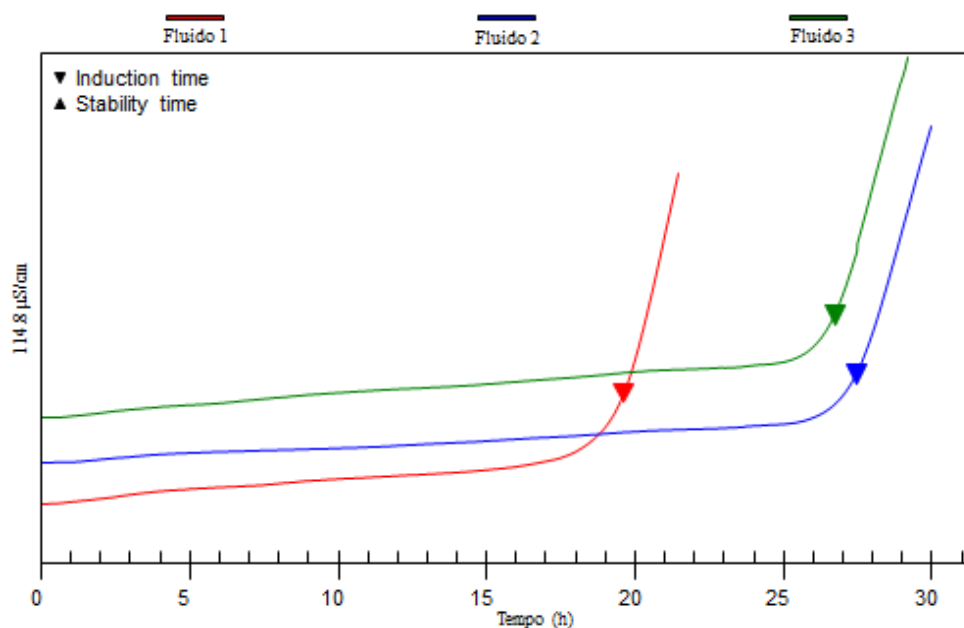


Figura 3. Curvas da estabilidade oxidativa dos fluidos de perfuração.

O tempo de estabilidade oxidativa para os Fluidos 1 (vermelho), Fluido 2 (azul) e Fluido 3 (verde) foi de 19,62; 27,44 e 26,71 horas, respectivamente, onde foi concluído que com o aumento da razão de éster e diminuição da razão água, ocorre uma diminuição da estabilidade oxidativa do fluido. Além da influência da água e éster, foi verificado que uma maior concentração do emulsificante primário, acarreta no aumento da estabilidade oxidativa do fluido.

Conclusões

A análise termo-oxidativa mostrou-se uma ferramenta eficiente para a avaliação do comportamento térmico e oxidativo dos fluidos de perfuração estudados neste trabalho. Os resultados foram satisfatórios para os fluidos do biodiesel B100, onde os fluidos ultrapassaram o tempo mínimo de 6 horas para o início da oxidação estabelecido pela norma da ANP. Além disso, foi observada a influência da concentração de óleo no tempo de oxidação dos fluidos. A partir da análise termogravimétrica, foi possível revelar e elucidar os eventos de decomposição mássica que ocorrem nos fluidos quando são expostos à uma temperatura de 1000 °C. Quanto a estabilidade térmica, o fluido 3 revelou resultados significativos até uma temperatura em torno de até 150 °C. Logo, em termos comerciais, onde a temperatura máxima de um poço normal é de aproximadamente 150 °C, este fluido tem mostrado bons resultados quando comparados aos demais fluidos estudados, pois houve uma menor degradação dos seus constituintes (aditivos) quando submetidos a temperaturas elevadas.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo financiamento do projeto e ao Laboratório de Tecnologias Alternativas – UFS.

Referências Bibliográficas

ASSIS, I.; FERREIRA, C. **Fluidos de Perfuração IV**. UNITBR, 2011.

DARDIR, M. M.; IBRAHIME, S.; SOLIMAN, M.; DESOUKY, S. D.; HAFIZ, A. A. **Preparation and Evaluation of Some Esteramides as Synthetic Based Drilling Fluids**. Egyptian Journal of Petroleum, v. 23, p. 35 – 43, 2014.

FARIAS, K. V.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C.; PEREIRA, E. **Estudo da reologia e espessura do reboco de fluidos de perfuração: influência de dispersantes e umectante aniônicos**. Cerâmica, v. 52, p. 307 - 314, 2006.

FINK, J. K. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids**. Editora, 2012.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. Artliber, 2009.

RIBEIRO, M. P. **Aplicação de termogravimetria acoplada à espectrometria de massas para a caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução de gás sulfídrico**. 2009. 110 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal-RN.

ROCHA, L. A. S.; AZEVEDO, C. T. **Projetos de Poços de Petróleo**. Interciência: PETROBRAS, 2009.

ROCHA, L. A. S.; AZUAGA, D.; ANDRADE, R.; VIEIRA, J. L. B.; SANTOS, O. L. A. **Perfuração Direcional**. Interciência: PETROBRAS: IBP, p. 69-70, 2008.

SANTOS, N. A. dos. **Propriedades Termo-oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (Orbignya phalerata)**. João Pessoa, 2008.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Interciência: PETROBRAS, p. 86, 2004.

WENJUN, S.; SHIXIAN, T.; FAN, F.; WEIMIN, Y.; ZHITAO, Z. **Research on the Drilling Fluid Technology for High Temperature over 240 °C**. Procedia Engineering, v. 73, p. 218-229, 2014.