

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação de Emulsificantes para Fluidos de Perfuração Sintéticos

AUTORES:

Caline Alves Leal¹, Rosangela de Carvalho Balaban², R, Luciana Viana Amorim³

INSTITUIÇÃO:

¹PPG-CEMat/UAEMA/UFCEG, ²IQ/UFRN, ³DQ/UNIGRANRIO, ⁴PPGCEMat/UAEMA/UFCEG

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.

AVALIAÇÃO DE EMULSIFICANTES PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO SINTÉTICOS

Abstract

The emulsifiers are used in oil based drilling fluid (or base fluids Synthetic) to form water / oil emulsions (W / O) stable and, together with other additives, help filtration control. Several factors may influence the stability of emulsions, including The temperature was highlighted, the concentration of water, the type and concentration of emulsifier used. Several studies have been conducted in order to produce new emulsifiers, which give the the desired drilling fluid properties and which are less harmful to the environment. Thus, this study aimed to evaluate the performance of emulsifiers (Span 80, AO (Oleic acid) and AO + A (+ Arabinose Oleic acid)) to synthetic drilling fluid nparafina base. The emulsifier of the study was conducted in two stages: first, the evaluation of emulsifier according to standard EP-1EP-00028-A Petrobras and the second and final stage, dedicated to the evaluation of the emulsifier in the formulations industry, through the properties rheological (apparent viscosity (AV), plastic viscosity (PV), yield strength (LE) and strength gel (FG)), the electrical stability (ES) and the volume HPHT filtrate (VF). The studied emulsifier which showed better results was the AO + A when tested in standard EP-1EP-00028-A, but when he left for an industry of the emulsifier formulation resulting in better property was the AO. Probably the AO + The emulsifier did not support the submitted temperature, leading the fluid to a degraded state. In general, the studied emulsifiers (Span 80, AO and AO + A) influencing the rheological properties, electrical stability and filtration of fluids drilling.

Introdução

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. Do ponto de vista químico, podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes (THOMAS, 2001).

A composição do fluido é variável e depende das exigências particulares de cada operação de perfuração. Na medida em que os fluidos atravessam diversos tipos de formações, surge a necessidade de se recorrer a este ou àquele dos diversos tipos de fluidos de perfuração (LUCENA, 2011).

Segundo Borges (2006), os fluidos de perfuração podem ser formulados com três diferentes bases: base aquosa (FBA), base não aquosa (FBNA) e base gás. Os fluidos FBA são os mais utilizados devido a fatores como: facilidade de preparação, custo baixo, baixa toxicidade e alta biodegradabilidade. Em casos onde se esperam encontrar formações muito reativas, ou quando da necessidade de se construir um poço de grande inclinação, ou ainda, quando se faz necessário perfurar formações salinas, torna-se necessário utilizar os chamados fluidos sintéticos ou fluidos não aquosos (FBNA), os quais são emulsões e utilizam diversos produtos orgânicos como fase contínua, tais como: óleo diesel, n-parafinas, ésteres, olefinas internas, dentre outros, além de outros aditivos: orgânicos (surfactantes, polietoxilados, aldeídos, aminas, polissacarídeos, etc.) e inorgânicos (NaCl, KCl, NaOH, CaCO₃, etc.).

Desde a sua introdução no final de 1930, os FBNA melhoraram consideravelmente. Nas últimas três décadas tem sido o tipo preferido de fluido de perfuração para formações que necessitam de um fluido mais elaborado. Essa preferência ocorreu devido à introdução de fluidos de base sintética há vinte anos (FREDERICK, 2011).

Dentre os FBNA destacam-se os fluidos de perfuração sintéticos (FBS), que foram desenvolvidos para combinar as vantagens técnicas dos fluidos base óleo (FBO) com a baixa toxicidade dos fluidos base água (NEFF, 2000).

Em fluidos de perfuração vários aditivos são utilizados para conferir propriedades físicas desejadas, dentre eles, os tensoativos, geralmente empregados como agentes emulsificantes (DALMAZZONE et al, 2011).

Os emulsificantes são utilizados para emulsionar a água e para assegurar que os cortes sejam molhadas pelo óleo. Os produtos utilizados baseiam-se em condições de perfuração e são essencialmente os mesmos para os fluidos à base óleo e para os fluidos sintéticos (SKALLI et al, 2006).

Metodologia

Materiais

Para o desenvolvimento do emulsificante foram utilizados: ácido oléico e arabinose. Para fins comparativos será estudado o *Span 80*.

Para os fluidos de perfuração foram utilizados os seguintes aditivos: N-parafina; Emulsificantes; Viscosificantes (argila organofílica); Controladores de filtrado; Adensantes (barita – $\text{Ba}(\text{SO}_4)_2$); Agentes obturantes ($\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$); Salmoura de NaCl 250.000 mg/L; Salmoura de NaCl saturada e Cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Métodos

Formulações do Teste na Norma e nos Fluidos de Perfuração

O emulsificante produzido foi obtido por esterificação *in situ*, utilizando os reagentes, ácido oleico e arabinose no LAPET - Laboratório de Pesquisa em Petróleo da UFRN coordenado pela Professora Rosângela Balaban.

Os emulsificantes foram testados no fluido sintético de acordo com a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011), com formulação apresentada na Tabela 1.

Tabela 1- Quantidade dos componentes da amostra.

Componentes	Quantidade
N-Parfina, tipo C_{13}^+ , hydrogenada (mL)	239,0
Emulsificante (g)	12,8
Cal hidratada (g)	14,2
Salmoura (mL)	159,0
Calcário 2-44 μm (g)	232,0

Na Tabela 2 encontra-se a formulação de um fluido de perfuração de poços utilizados na indústria de petróleo. A partir desta formulação, foram preparados os fluidos variando o emulsificante.

Tabela 2 - Formulação de fluidos utilizados na indústria.

Formulação	Span 80	AO	AO + A
N-Parafina (mL)	199,5	199,5	199,5
Cal (g)	2,5	2,5	2,5
Span 80 (g)	9,0	-	-
Acido Oléico (g)	-	9,0	-
Acido Oléico + Arabinose (g)	-	-	9,0
Cal (g)	2,5	2,5	2,5
Solução de NaCl (mL)	136,5	136,5	136,5
Redutor de Filtrado (g)	1,0	1,0	1,0
Argila Organofílica (g)	2,0	2,0	2,0
Modificador Reológico(g)	1,0	1,0	1,0

Preparação dos Fluidos de Perfuração

Para a preparação dos fluidos de perfuração foram utilizados agitadores mecânicos de alta rotação da marca Hamilton Beach, modelo 936, na velocidade de 17.000 rpm.

Todos os aditivos foram adicionados ao copo sob agitação, em velocidade baixa. Após a adição de cada aditivo, a velocidade de agitação será mudada para alta, respeitando o tempo determinado de acordo com a norma da Petrobras EP-1EP-00028-A.

Envelhecimento dos Fluidos de Perfuração

Após a preparação dos fluidos de perfuração, os mesmos serão submetidos ao envelhecimento em forno Roller Oven modelo 705 ES da marca Fann, por 16 horas, a 200° F.

Ensaio do Emulsificante Sintetizado em Fluidos de Perfuração

Foram realizados os ensaios de estabilidade elétrica (V), volume de filtrado HPHT (mL) e leitura a 600 rpm.

Os requisitos da emulsão, composta pelo emulsificante, de acordo com a Norma EP-1EP-00028-A, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Requisitos das propriedades da emulsão.

Ensaio	Requisitos	
	Mínimo	Máximo
Estabilidade Elétrica (V)	200	-
Volume de Filtrado HTHP (mL)	-	10
Teor de Água no Filtrado (%V/V)	-	10
Leitura a 600 Rpm	50	120

Os valores obtidos da média aritmética dos 3 valores que restarão, após o descarte dos valores mínimo e máximo das 5 medidas efetuadas para a determinação de cada parâmetro.

Estabilidade Elétrica

Todos os fluidos foram submetidos a testes de estabilidade elétrica através do Medidor de estabilidade elétrica Fann, modelo 23 D. Os fluidos foram introduzidos em copo térmico e mantidos a uma temperatura de 135°F. Em seguida, as leituras foram realizadas através da introdução do eletrodo diretamente no fluido.

Estudo Reológico

Para o estudo reológico após envelhecimento, o fluido será agitado durante 5 minutos em agitador mecânico *Hamilton Beach* modelo 936 na velocidade de 17.000 rpm. Em seguida, o fluido será transferido para o recipiente do viscosímetro Fann modelo 35A. O equipamento será acionado na velocidade de 600 rpm durante 2 minutos e efetuado a leitura.

Para os fluidos testados de acordo com as normas EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011), as leituras da reologia foram realizadas sem o copo térmico. Para as leituras de reologia dos fluidos de uma formulação da indústria fez-se o uso do copo térmico sob temperatura de 135°F (57°C).

Determinação do Volume de Filtrado

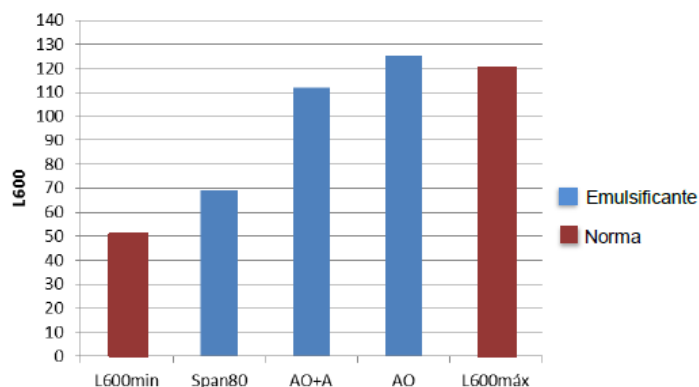
O volume de filtrado HPHT foi determinado em filtro prensa HPHT da marca Fann de acordo com a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011).

Resultados e Discussão

Formulações do Teste na Norma e nos Fluidos de Perfuração

Os emulsificantes estudados foram aprovados quanto aos valores de L600, com exceção do emulsificante AO, que apresentou leitura L600 de 125 um pouco acima de 120 (4,16%). De acordo com a Figura 1, pode-se perceber que o emulsificante produzido *in situ* (AO +A) apresentou valores dentro do exigido pela norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011). Esta reação *in situ* do Ácido Oléico (ácido graxo) com a Arabinose (açúcar) resultou em um éster, como ilustra a Figura 1, sendo este um tensoativo não-iônico, pois possui grupos hidrofílicos sem cargas ligados à cadeia graxa. Os fluidos preparados com o emulsificante (AO+A) e com o *Span 80* (emulsificante comercial) apresentaram valores de L600 dentro do exigido pela norma da Petrobras.

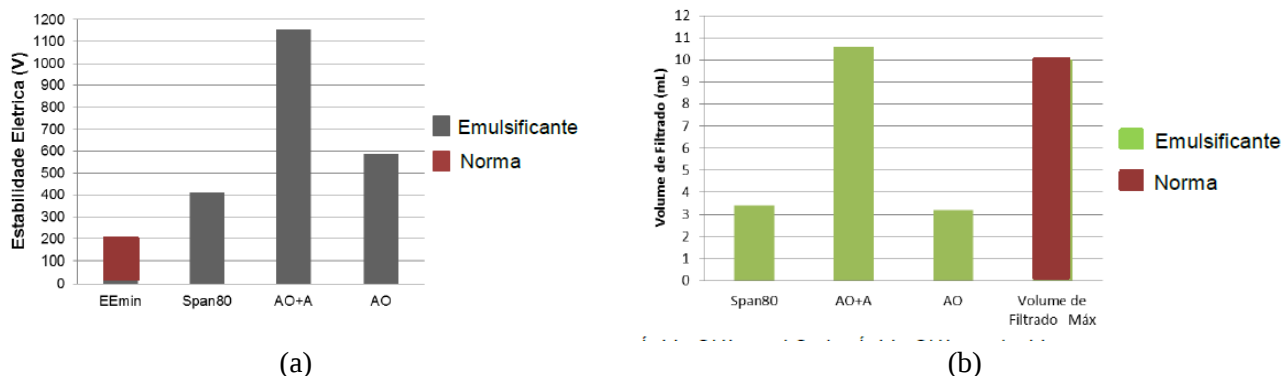
Figura 1- Valores de L600 para fluidos sintéticos contendo emulsificantes testados de acordo com a norma EP-1EP-00028-A.



Os resultados dos testes de estabilidade elétrica estão apresentados na Figura 2(a). Todos os emulsificantes estudados apresentaram valores acima dos valores estabelecidos na norma EP-1EP-

00028-A (PETROBRAS, 2011), sendo o fluido preparado com (AO+A) o que apresentou a maior estabilidade elétrica devido apresentar maiores forças eletrostáticas, resultado em uma emulsão mais forte, consequentemente, uma maior estabilidade elétrica.

Figura 2 - Valores de estabilidade elétrica (a) e volume de filtrado (b) para os fluidos com os emulsificantes testados de acordo com a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011).



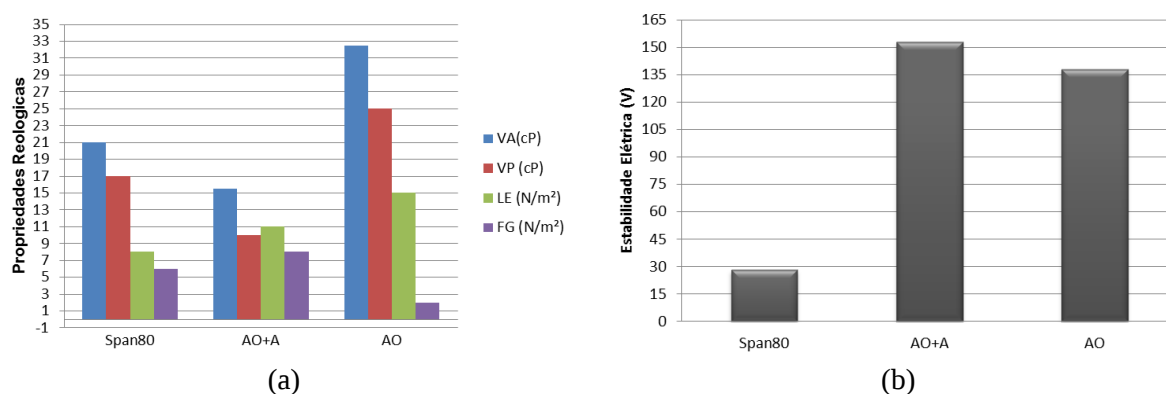
A Figura 2(b) representa os valores de volume de filtrado HPHT, na qual se pôde perceber que os fluidos preparados com os emulsificantes *Span 80* (comercial), bem como ácido oléico, apresentaram valores satisfatórios de acordo com a norma. Pode-se perceber também que o fluido preparado com o emulsificante (AO +A) apresentou um volume de filtrado um pouco acima do desejado, resultando em 6% a mais do permitido de acordo com a norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011). Muito provavelmente, este valor de volume de filtrado pode ser proveniente da presença de um açúcar (arabinose), este composto pode não ter suportado a temperatura de 93°C (200°F) vindo a degradar, resultando em água livre no fluido, consequentemente, um maior volume de filtrado.

Na Figura 2(b), encontram-se as leituras realizadas no viscosímetro Fann 35A a temperatura ambiente. Apartir dos resultados, observou-se que os emulsificantes estudados (AO e AO +A) apresentaram valores superiores ao emulsificante comercial *Span 80* utilizado para termos de comparação.

Formulações da Indústria

Analisando a Figura 3(a), pode-se perceber que o fluido preparado com o emulsificante AO apresentou valores de reologia (VA, VP, LE) superiores ao fluido preparado com o *Span 80*, e que o fluido preparado com o emulsificante AO+A apresentou valores de reologia inferiores ao fluido preparado com o emulsificante comercial (*Span 80*). Provavelmente esta diferença entre as propriedades reológicas dos fluidos preparados com os emulsificantes AO e AO+A, seja proveniente da sensibilidade da Arabinose a elevadas temperaturas. Como o fluido foi submetido a elevadas temperaturas, o mesmo, deve ter degradado resultando em uma diminuição significativa das propriedades reológicas. Ainda analisando a Figura 3(a), pode-se perceber que a propriedade força gel (FG) comportou-se de maneira distinta as demais propriedades reológicas, uma vez que o fluido preparado com o emulsificante AO+A apresentou maior força gel, ou seja, uma maior eficácia para sustentar os detritos presentes na perfuração do poço, quando necessário.

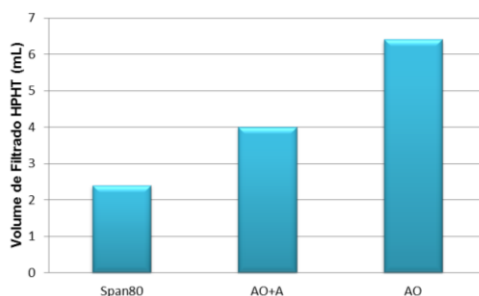
Figura 3- Variação das leituras reológicas dos fluidos preparados a partir de uma formulação da indústria.



Analisando os fluidos preparados com formulação da indústria apresentados da Figura 3(b), pode-se perceber que o fluido preparado com o emulsificante AO+A apresentou maior estabilidade elétrica quando comparado com os fluidos preparados com os emulsificantes *Span 80* e AO. Comparando os fluidos preparados com os emulsificantes AO e AO+A com o fluido preparado com o emulsificante comercial, pode-se perceber que os fluidos preparados com os emulsificantes estudados apresentaram valores superiores ao do fluido preparado com o emulsificante *Span 80* utilizado pela indústria.

Na Figura 4 encontram-se os valores do volume de filtrado HPHT dos fluidos preparados com os emulsificantes *Span 80*, AO e AO+A. Analisando a Figura 4, percebe-se que os fluidos preparados com os três emulsificantes apresentaram valores de volume de filtrado dentro da faixa especificada na norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011).

Figura 4 - Volume de filtrado HPHT (mL) dos fluidos preparados a partir de uma formulação da indústria.



Conclusões

O emulsificante estudado que mostrou melhores resultados foi o AO + A quando testado na norma EP-1EP-00028-A (PETROBRAS, 2011), mas que quando partiu para uma formulação da indústria o emulsificante que resultou em melhores propriedades foi o AO. Provavelmente o emulsificante AO+A não suportou a temperatura submetida, conduzindo o fluido a um estado degradado. De modo geral, os emulsificantes estudados (*Span 80*, AO e AO+A) influenciam as propriedades reológicas, de filtração e a estabilidade elétrica dos fluidos de perfuração.

Agradecimentos

Ao Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP pelo apoio financeiro, a Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis – ANP, ao PRH- 25 da UFCG, à Poland

Química Ltda e a Petrobras, pelo fornecimento dos aditivos estudados, ao LABDES pelo uso de suas instalações físicas.

Referências Bibliográficas

BORGES, F. A. T. **Biodegradação de fluidos base e de cascalhos oriundos da perfuração de poços de petróleo e gás**. 2006. 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

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.

FREDERICK B. GROWCOCK AND ARVIND D. PATEL, M-I SWACO. The Revolution in Non-Aqueous Drilling Fluids. AADE-11-NTCE-33, **AADE National Technical Conference and Exhibition held at the Hilton Houston North Hotel**, Houston, Texas, April 12-14, 2011.

LUCENA, D. V., **Desenvolvimento de fluidos de perfuração com alto grau de inibição ambientalmente corretos**. 2011. 142f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande, programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Campina Grande.

NEFF, J. M.; McKELVIE, S.; AYERS Jr., R. C. **A literature review of environmental impacts of synthetic based drilling fluids**. New Orleans, LA-USA: U.S. Dept of the Interior Minerals Management Service Gulf of Mexico OCS Office, 2000.

PETROBRAS. **Emulsificantes de água em base parafínica EP-1EP-00028-A**. Rio de Janeiro: E&P-ENGP, 2011. 10 p.

SKALLI, L., BUCKLEY, J.S., ZHANG, Y., AND MORROW, N.R., Surface and Core Wetting Effects of Surfactants in Oil-Based Drilling Fluids, **J. Pet. Sci. Eng.** (2006) 52, 253- 260.

THOMAS J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.