

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO SINTÉTICOS
FORMULADOS COM EMULSIFICANTE NATURAL

AUTORES:

José Carlos M. Mendonça, Renalle C. A. de M. Nascimento, Luciana V. Amorim

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO SINTÉTICOS FORMULADOS COM EMULSIFICANTE NAUTRAL

Abstract

The oil sector, more specifically the exploration and production areas, nowadays has its efforts mainly applied in the new horizons producers, as the case of the pre-salt, deep wells with high pressures and high temperatures and that cross reactive saline formation. For the drilling of such wells, a fluid is required capable, among other requirements, to withstand the conditions of the environment and not to react with the rock formation, so the category of drilling fluid suitable for this operation is the synthetic-based one. However, the use of these fluids is highly criticized by environmental agencies for their toxic character, it is necessary to review their formulation and components so that the aggressiveness of this fluid is the minimum possible. One of the components present in the synthetic fluid formulation is the emulsifier, which acts to keep the solution water-in-oil stable, and this additive is generally produced from synthetic and toxic compounds. Natural emulsifiers made from vegetable oils are designed to replace those currently used by industry, but they need to have better or equivalent performance that maintains the desirable characteristics of the fluid. This work aimed to evaluate the use of a natural emulsifier produced from soybean oil sludge in the formulation of synthetic fluids and to compare them with fluids produced with commercial emulsifier. For this purpose, synthetic fluids of 70% oil and 30% water were formulated with both emulsifiers, varying the amount of this additive and also of the viscosifying component, in order to verify the existence of a relation between the two compounds, and were made rheology, electrical stability and HPHT filtration tests. Better values of the rheological and electrical stability parameters were observed for fluids with higher amount of viscosifier, the smaller amount of emulsifier was enough to present satisfactory results and the fluids with natural emulsifier had good performance in the tests made, similar to the fluids with commercial emulsifier. Thus, the natural emulsifier may be used for the formulation of synthetic drilling fluids in the industry standard amount, while this results in the incorporation of necessary characteristics into the fluid equivalent to the commercial emulsifier.

Introdução

Dentre os diversos materiais da indústria petrolífera, o fluido de perfuração é um dos itens essenciais para a operação, pois apresenta várias finalidades que contribuem para a perfuração de um poço estável, seguro e otimizado para a posterior completação.

Os fluidos de perfuração podem assumir, do ponto de vista químico, aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes (Thomas, 2001). Ainda, como afirma Machado (2002), do ponto de vista físico, estes fluidos assumem comportamento de fluidos não-newtonianos, de forma que a relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação não é constante.

Em cada campo petrolífero, e ainda para cada poço específico, existem condições físicas e litológicas diferentes que necessitam de uma composição específica do fluido que se adeque às exigências do processo de perfuração. Dentre os tipos de fluidos, os de base sintética se destacam por serem propícios à utilização em condições extremas, quando comparado à utilização de outros fluidos, como o uso em poços de alta pressão e temperatura, poços direcionais, formações de folhelhos reativos ou zonas de sal. O fluido sintético, tido como a imagem da nova geração de fluidos de perfuração, possui um alto custo, porém devido a suas especificações, este vem sendo uma alternativa

viável para a utilização nas condições já citadas, estas encontradas com grande frequência na indústria atualmente, devido aos horizontes atuais da perfuração.

Atualmente, um fluido de perfuração sintético é constituído basicamente por uma fase orgânica, uma fase aquosa (salmoura), um emulsificante, um redutor de filtrado, um agente espessante e um agente adensante. Foco deste trabalho, os emulsificantes são utilizados em fluidos de perfuração de base sintética para formar emulsões água/óleo (A/O) estáveis e, juntamente com outros aditivos, ajudar no controle de filtração. Vários fatores podem influenciar na estabilidade das emulsões, dentre eles destacam-se a temperatura, a concentração de água, o tipo e a concentração de emulsificante utilizado (Ghosh e Reddy, 2010).

Os agentes emulsificantes tem papel fundamental na estabilização de emulsões, como afirma Oliveira *et al.* (2004), diminuindo a tensão interfacial entre o óleo e a água presente nas emulsões. Entretanto, estes compostos não conseguem diminuir a tensão interfacial a ponto de reduzir totalmente a energia livre de superfície provocada pelo aumento da área interfacial. Desta forma, as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis e, no desenvolvimento tecnológico, procura-se utilizar de meios que possam retardar pelo maior tempo possível a separação das fases.

Atualmente o emulsificante de uso comercial é produzido a partir de amidas e imidazolinonas, os quais são compostos tóxicos. Portanto, busca-se a fabricação de um emulsificante menos nocivo ao Meio Ambiente, como no caso de um composto natural a base de óleos vegetais. Dentre estes, figura o óleo de soja, que em seu processo de fabricação tem como subproduto uma borra com os mesmos traços de composição do óleo em si, ou seja, alto teor de ácidos graxos, muito propícia à utilização para a produção de emulsificante, além de ter reduzido valor econômico e alta quantidade na indústria.

Segundo Leal (2015), estudos feitos com emulsificante baseado na borra do óleo de soja, o mesmo a ser utilizado neste trabalho, mostraram que este é formado a partir de ácidos graxos com ligações dos tipos C-H, C-O, C=O e C=C, com picos de intensidades e posições semelhantes ao óleo de soja puro, apresentando três etapas de decomposição térmica. Logo, esta borra de óleo de soja apresenta características semelhantes ao próprio óleo de soja, o que a enquadra nos desejados estudos sobre emulsificantes a partir de óleos vegetais *food grade*.

O objetivo deste trabalho foi avaliar por meio de testes especificados por norma apropriada a influência do uso de emulsificante natural produzido a partir da Borra de Óleo de Soja nos parâmetros reológicos, de estabilidade elétrica e de filtração de fluidos de perfuração sintéticos.

Metodologia

Foram estudadas seis formulações diferentes de fluidos de perfuração sintético com emulsificante EBO com razão óleo/água 70/30 e estas se encontram na Tabela 1 abaixo.

O emulsificante natural utilizado foi produzido a partir do subproduto borra da indústria de óleo de soja, possui alto teor de ácidos graxos e apresenta aparência de uma graxa com elevada viscosidade. Para comparação dos resultados, foi utilizado um emulsificante comercial para produção de fluidos tidos como referência. Este emulsificante é o Liomul, produto sintetizado a partir de amidas e imidazolininas, amplamente utilizado na indústria.

Estas mesmas formulações apresentadas na Tabela 1 foram confeccionadas com o emulsificante comercial Liomul e os resultados destes fluidos serão apresentados com a letra “P” para indicação de fluidos-padrão.

Os fluidos foram preparados adicionando os aditivos sob agitação mecânica a velocidade para 17.000 rpm. Após a preparação dos fluidos, estes foram testados em três momentos: 1º antes da adição

da baritina, 2º após a adição da baritina e 3º após o envelhecimento térmico. Os fluidos foram envelhecidos termicamente em forno RollerOven da marca Fann, modelo 705ES, por 16 horas, a 200°F.

Tabela 1: Fórmulas dos fluidos de perfuração 70/30 com emulsificantes EBO estudadas.

Componentes	F1	F2	F3	F4	F5	F6
n-parafina (mL)	238	238	238	238	238	238
Cal Hidratada (g)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Emulsificante (g)	8,0	10,0	12,0	8,0	10,0	12,0
Cal Hidratada (g)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Salmoura (mL)	101,5	101,5	101,5	101,5	101,5	101,5
Redutor de Filtrado (g)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Argila Organofílica (g)	2,0	2,0	2,0	3,0	3,0	3,0
Baritina (g)	qsp*	qsp*	qsp*	qsp*	qsp*	qsp*

*qsp: Quantidade suficiente para alcançar o peso do fluido de 10 lb/gal.

As propriedades reológicas foram obtidas através do uso de viscosímetro da marca Fann, modelo 35A juntamente com copo térmico a temperatura de 65,6°C (150°F). Com os dados obtidos nas leituras feitas no viscosímetro, foram calculados os valores de viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE) e força gel (FG) segundo a norma EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011) seguindo as equações próprias para tais parâmetros.

A estabilidade elétrica foi obtida utilizando o copo térmico à temperatura de 65,6°C (150°F) e o medidor de Estabilidade Elétrica da marca Fann, modelo 23D. Foram realizadas cinco medições e o valor adotado como resultado final foi uma média estatística dentre as medições feitas, retirando o menor e o maior valor dentre estas. A filtração *HPHT* foi feita utilizando filtro-prensa *HPHT* da marca Fann. Este teste é feito a uma temperatura de 93,3°C (200°F) e à pressão de 500 psi, e o volume de filtrado é coletado em proveta graduada.

A avaliação do fluido de perfuração sintético com o emulsificante EBO foi feita a partir destes parâmetros obtidos pelos testes citados e comparados com os resultados obtidos dos fluidos formulados com o emulsificante comercial.

Resultados e Discussão

A média dos resultados obtidos a partir dos testes feitos nas duplicatas dos fluidos formulados com o Emulsificante EBO e com o emulsificante Liomul será mostrada a seguir. A Tabela 2 apresenta os resultados de viscosidade aparente, plásticas, limite de escoamento e força gel dos fluidos sintéticos estudados.

É possível observar, para todos os fluidos, um aumento da VA com a adição da Baritina. Apesar de este aditivo ser classificado como agente adensante, as partículas desta ao se dispersar no fluido melhora a interação dos aditivos presentes contribuindo para aumento da VA. Quanto às diferentes composições de fluidos, pode-se observar um aumento da viscosidade aparente para todos os fluidos equivalentes quando a quantidade de argila organofílica aumenta de 2 para 3 gramas

(Fluidos 1 e 4; 2 e 5; 3 e 6), o que está de acordo com o caráter viscosificante deste aditivo. Observa-se também um aumento da viscosidade com o aumento da quantidade de emulsificante de 8 para 10 e de 10 para 12 gramas deste componente. O aumento da quantidade de aditivos aumenta a viscosidade da emulsão e, além disto, este fenômeno pode ocorrer devido a uma maior dispersão das partículas emulsionadas de água com a presença maior do emulsificante, deixando-as em maior quantidade e menor tamanho.

Tabela 2: Valores de viscosidade aparente, plástica, limite de escoamento e força gel dos fluidos estudados.

Fluidos	VA			VP			LE			FG		
	1º	2º	3º	1º	2º	3º	1º	2º	3º	1º	2º	3º
F1	5,0	10,5	10,5	4,0	11,0	9,0	2,0	-1,0	3,0	0,0	0,0	0,0
F1 _p	5,0	11,0	10,5	4,0	11,0	11,0	2,0	0,0	-1,0	0,0	0,0	1,0
F2	6,0	11,0	11,0	4,0	12,0	10,0	4,0	-2,0	2,0	0,0	0,0	0,0
F2 _p	5,5	11,0	11,0	3,0	10,0	11,0	5,0	2,0	0,0	1,0	0,0	0,0
F3	6,5	12,5	11,0	5,0	12,0	10,0	3,0	1,0	2,0	1,0	2,0	0,0
F3 _p	5,5	11,5	11,0	3,0	11,0	10,0	5,0	1,0	2,0	2,0	0,0	0,0
F4	6,0	11,5	12,0	4,0	13,0	12,0	4,0	-3,0	0,0	1,0	0,0	1,0
F4 _p	5,5	12,0	11,5	4,0	12,0	11,0	3,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
F5	7,0	12,0	12,0	5,0	12,0	12,0	4,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0
F5 _p	6,0	12,0	12,0	4,0	12,0	12,0	4,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
F6	7,0	13,0	12,0	6,0	12,0	10,0	2,0	2,0	4,0	0,0	0,0	0,0
F6 _p	6,0	12,0	12,0	4,0	12,0	10,0	4,0	0,0	4,0	0,0	0,0	1,0

Sendo na Tabela 2, 1º os testes com fluido não-adensado, 2º com fluido adensado e 3º com fluido envelhecido.

Para VP, observou-se que a adição da baritina, devido ao acréscimo na concentração de sólidos no fluido. Quanto às diferentes formulações de fluidos, houve um aumento, na maioria dos valores encontrados, da viscosidade plástica com o aumento da quantidade de argila organofílica, fenômeno ocorrido usualmente segundo Silva (2014). Quanto à quantidade de emulsificante, não foi observada variação apreciável.

Observa-se que os fluidos estudados, em sua maior parte, apresentaram o mesmo comportamento para os valores encontrados de VP em relação aos de VA ao comparar os diferentes emulsificantes, possivelmente com as mesmas causas para tais tendências.

Valores incoerentes foram observados para o LE, uma vez que valores negativos não são observados em fluidos newtonianos e não newtonianos. Os valores abaixo de zero mostrados nos

resultados de LE podem ter sido causados por um erro de leitura devido a variação do valor a ser medido em virtude do fenômeno de escorregamento, desde que fluidos sintéticos são altamente lubrificantes por causa da base sintética oleosa.

Embora este parâmetro não tenha apresentado um padrão claro, a maior parte dos valores de limite de escoamento diminuiu com a adição da baritina e aumentou após o tratamento de envelhecimento térmico. Silva (2003) afirma que o limite de escoamento pode ser diminuído com afinidades ou reduzindo o teor de sólidos e a adição de sólidos, a quebra de sólidos em pedaços menores, a introdução de contaminantes, inadequado tratamento químico e a instabilidade à temperatura pode aumentar o limite de escoamento. O processo de envelhecimento também pode ter contribuído com este aumento, devido à melhoria nas propriedades alcançadas, obtendo-se uma maior viscosidade que consegue manter melhor as partículas pesadas de baritina em suspensão.

Ao comparar os fluidos com EBO e Liomul, é possível observar que, na maioria dos resultados, os valores encontrados para o emulsificante comercial foram de menor LE, o que pode ser devido a uma melhor afinidade deste emulsificante com os outros aditivos dos fluidos.

Para a FG, observa-se nos resultados desta pesquisa que a maioria dos valores encontrados é de uma força gel igual à zero, o que caracteriza um flat gel. Segundo Hyne (2014), a força gel não aumenta ou diminui com o tempo, neste caso, fenômeno desejável para fluidos de perfuração e comum nos fluidos base óleo e emulsão invertida. Ainda de acordo com Silva (2014), uma força gel zero ou próximo de zero significa que sob condições estáticas não existe força de atração entre as partículas constituintes do fluido.

A figura 1 apresenta a estabilidade elétrica dos fluidos sintéticos estudados.

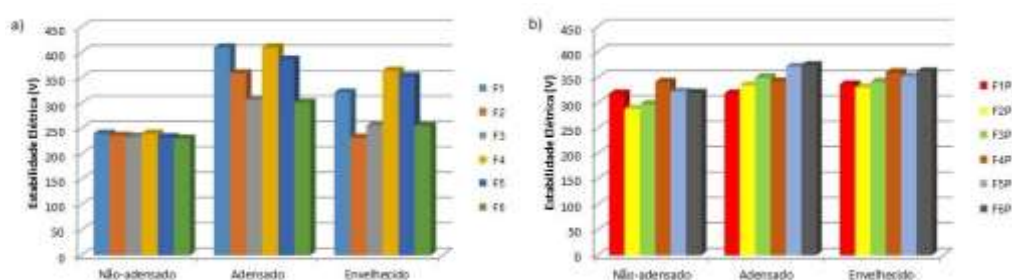


Figura 1: Estabilidade elétrica medida para os fluidos formulados com: a) emulsificante EBO e b) emulsificante comercial.

Quanto às etapas do experimento, é possível observar um aumento considerável dos valores do parâmetro após a adição da baritina, o que pode ser explicado pela ação secundária da baritina como emulsificante. Segundo Gonçalves (2003), a baritina, as argilas organofílicas e os próprios sólidos perfurados finamente divididos irão ajudar a estabilizar a emulsão, pois desde que convenientemente molhados por óleo eles irão ser absorvidos na interface entre as gotículas de água e a fase contínua. Após o tratamento de envelhecimento térmico, ocorre uma diminuição dos valores deste parâmetro, na maioria dos casos, porém estes ainda continuam maiores que os primeiros obtidos antes da adição da baritina.

Quanto às diferentes formulações dos fluidos, o aumento na quantidade de argila organofílica apresentou, na maioria dos valores encontrados, um aumento na estabilidade elétrica, o que pode ser explicado pela mesma razão mencionada da adição da baritina.

Já o aumento da quantidade de emulsificante mostrou uma diminuição neste parâmetro com o aumento da quantidade de emulsificante, isto pode ocorrer devido a esta razão óleo/água apresentar

uma quantidade menor de água, o que requer menos emulsificante, logo este se encontra em excesso na emulsão e, segundo Minaev *et al.* (2014), este excesso na fase dispersa acarreta a ocorrência do fenômeno de envelhecimento de Ostwald, o qual faz com que as partículas emulsionadas desestabilizem e coalesçam. No geral, a análise deste parâmetro resultou em valores de melhor estabilidade elétrica para os fluidos com 8 ou 10 gramas de emulsificante, o que mostra que a quantidade indicada como padrão pela indústria, de 9 gramas, é aceitável para alcançar um ótimo valor deste parâmetro.

Resultados apresentaram valores melhores de estabilidade elétrica para os fluidos com emulsificante comercial Liomul, o que significa que este possui uma maior capacidade de estabilização da emulsão em relação ao EBO. Ainda assim, os fluidos com EBO apresentaram valores deste parâmetro bem satisfatórios, sendo todos superiores a 200V, valor referência segundo normas da indústria.

A Figura 2 apresenta o volume de filtrado dos fluidos sintéticos estudados.

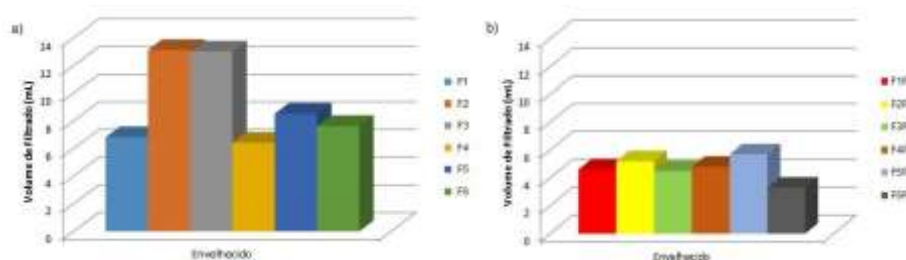


Figura 2: Volumes de filtrado medidos para os fluidos formulados com: a) emulsificante EBO e b) emulsificante comercial.

Quanto a formulação do fluido, o teor de argila organofílica não apresentou interação apreciável com este parâmetro, ainda assim os únicos valores fora das especificações da norma foram encontrados nos fluidos com 2 gramas deste aditivo, enquanto a variação do teor de emulsificante resultou, no geral, em melhores valores para os fluidos formulados com 8g deste aditivo. É possível observar que os fluidos com EBO apresentaram uma variação grande entre 6 e 13 ml. Melhores valores foram obtidos para os fluidos com 8 gramas deste emulsificante e corroborou, assim, a ideia apresentada nas discussões sobre a estabilidade elétrica quanto à ocorrência do fenômeno de envelhecimento de Ostwald. Os fluidos com Liomul foram avaliados com valores entre 3 e 6 ml.

Dentre os resultados encontrados para os fluidos com EBO, os mais promissores, neste caso os menores, são os valores encontrados para a quantidade de 8 gramas de emulsificante. Boa parte dos valores encontrados está dentro das especificações impostas pela PETROBRAS e tiveram porcentagem de água presente no filtrado entre 0% e 8%, com exceção do fluido F5P que apresentou 11% de água no filtrado. A norma PETROBRAS EP-1EP-00011-A (2011) exige o máximo de 10% de água no filtrado e a grande maioria dos resultados encontrados foi de 0 a 4%.

Conclusões

A partir dos resultados observados neste estudo é possível concluir que: os parâmetros reológicos tiveram aumento com a adição de Baritina e estes apresentaram uma boa equivalência entre os fluidos com diferentes emulsificantes; os valores dos parâmetros estabilidade elétrica e volume de filtrado mostraram que a quantidade de emulsificante utilizada como padrão pela indústria de Petróleo, 9 gramas, é aceitável também para o Emulsificante EBO, tendo o valor de 8 gramas estudado alcançado resultados promissores ao conseguir boas propriedades, assim um teor ainda menor deste emulsificante é aceitável para utilização; boa parte dos valores encontrados para todos os parâmetros

se encontram dentro das normas impostas pela PETROBRAS para a avaliação de um Emulsificante a ser utilizado para Fluidos de Perfuração Sintéticos, logo o EBO pode ser utilizado para tal finalidade com bons resultados.

Agradecimentos

À PETROBRAS e à ANP pelo apoio financeiro e incentivo a trabalhos de pesquisa por meio do Programa de Recursos Humanos - PRH-42/UFCG, ao LABDES, ao grupo de estudos em Fluidos de Perfuração da UFCG – PeFLab e à própria Universidade Federal de Campina Grande pela infraestrutura cedida para a realização de estudos laboratoriais.

Referências Bibliográficas

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

GONÇALVES, J.T. *Fluidos não aquosos*. Apostila, p.72. 2003.

HYNE, N. *Dictionary of petroleum exploration, drilling & production*. 2nd ed., 2014.

LEAL, C.A. *Avaliação de emulsificante baseado na borra de óleo de soja para fluidos de perfuração sintéticos*. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2015.

MACHADO, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos – Ênfase na indústria do petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2002.

MINAEV, K.; EPIKHIN, A.; NOVOSELTSEV, D.; ANDROPOV, M.; YANOVSKY, V.; ULYANOVA, O. *Research of inverted emulsions properties on the base of new emulsifiers*. In: XVIII International Scientific Symposium in Honor of Academician M. A., 2014.

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. *Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos*. Química Nova, 2004.

PETROBRAS. *Viscosificante para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás EP-1EP-00011-A*. Rio de Janeiro: E&P-ENGP, 2011.

SILVA, C. T. *Desenvolvimento de fluidos de perfuração a base de óleos vegetais*. Natal: PRH ANP-14, 2003.

SILVA, C. H. *Influência da Incorporação de Sólidos nas Propriedades de Fluidos de Perfuração Sintéticos*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2014.