



Avaliação da estabilidade de emulsões olefinicas com salmouras de NaCl e CaCl₂ pelo uso da Técnica de Atenuação de Raios Gama

FLÁVIA M. FAGUNDES^{1*}, NARA B. C. SANTOS¹, ADAM BASÍLIO¹, JOÃO JORGE R. DAMASCENO¹, FÁBIO O. AROUCA¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química
*e-mail: flaviamfagundes@gmail.com

RESUMO – Fluidos de perfuração que apresentem eficiência operacional de perfuração e atendam aos requisitos ambientais vem impulsionando o desenvolvimento de novas formulações. Emulsões inversas de salmouras dispersas em olefina têm constituído a fase externa de fluidos não aquosos. Nesse contexto, esse trabalho objetivou avaliar a estabilidade de emulsões inversas de olefina com salmouras de NaCl e CaCl₂. Para isso, realizaram-se ensaios reológicos e de sedimentação em batelada não destrutível. Observou-se que a emulsão CaCl₂ apresentou estabilidade superior devido à sua elevada viscosidade e menor região de líquido clarificado nos testes de sedimentação, indicativos de menor quebra de emulsão.

INTRODUÇÃO

Fluidos de perfuração são formulados para atender demandas específicas para a construção do poço e, posteriormente, viabilizar a extração do petróleo. Eles são compostos por diferentes materiais, como: agentes adensantes, viscosificantes, emulsificantes, controladores de pH, obturantes, estabilizantes, entre outros, e por uma base, que pode ser aquosa ou não aquosa. Um exemplo de base não aquosa é a olefínica. Este é um material sintético desenvolvido para melhorar as condições de perfuração do poço e para diminuir os danos causados ao meio ambiente, pois é biodegradável e apresenta menor grau de toxicidade quando comparada com a base parafínica (American Chemistry Council, 2006).

A olefina está presente no fluido de perfuração em forma de emulsão inversa, ou seja, são encontradas pequenas gotículas de solução aquosa na olefina. A olefina emulsionada pela esta fase é utilizada para permitir que o fluido de perfuração apresente

comportamento reológico pseudoplástico, que é adequado ao processo (Petrobras, 2001). Este comportamento é necessário para facilitar a injeção de fluido de perfuração no interior da broca e, conseqüentemente, promover a limpeza da coluna por meio do carreamento das partículas para o sistema de limpeza, composto por hidrociclones, centrífugas e outros equipamentos; e para dificultar a sedimentação das mesmas partículas quando em paradas operacionais. Caso a sedimentação seja pronunciada, danos como prisão da coluna e aumento do torque necessário para a retomada da perfuração podem ocorrer (Moreira *et al.*, 2017).

Adicionalmente, sais são encontrados nos fluidos de perfuração. Eles são utilizados para formar salmouras e constituir a fase dispersa da emulsão inversa, sendo as mais comuns as formadas com cloreto de sódio (NaCl) e com cloreto de cálcio (CaCl₂) (Petrobras, 2001). Sua utilização se baseia no princípio de osmose. O fluido de perfuração tende a permear os canais da rocha por conter sais em maior concentração do que no fluido

presente nos poros da formação rochosa. Este fenômeno é facilitado pelo peso do fluido conferido pelo agente adensante. Já o agente obturante estanca este fenômeno a partir da formação de uma fina camada de reboco nas paredes do poço. Além disso, as salmouras diminuem a atividade da fase dispersa, diminuindo a possibilidade de interação entre a fase dispersa e a argila mineral da formação rochosa (Petrobras, 2001).

Nas situações em que o fluido de perfuração e, portanto, a emulsão, fica parada dentro do poço, tende a ocorrer a quebra da emulsão, provocando a separação das fases que a constitui (Tadros, 2016). Este processo é indesejável para a retomada da perfuração do poço (Al-Sabagh et al., 2011), pois altera as características do fluido (Skalle, 2015). Na quebra da emulsão, o meio menos denso desloca-se para a região superior do fluido enquanto que o mais denso desloca-se para o fundo do recipiente que o contém.

Dentre os métodos possíveis para o estudo da estabilidade de uma emulsão tem-se a Técnica de Atenuação de Raios Gama (TARG), que é um método não destrutivo. Esta técnica possibilita o monitoramento da variação da concentração volumétrica de sólidos em fluidos de perfuração formulados com diferentes concentrações e tipo de viscosificantes, adensantes, e obturantes. Sendo assim, nos trabalhos de Santos et al. (2018) e (2020), Fagundes et al. (2018) e (2020), Arouca (2007), Moreira et al. (2017) e Damasceno (1992) foi possível comprovar o diferencial da TARG.

Portanto, diante da importância da manutenção da estabilidade da emulsão para que o fluido de perfuração permaneça o mais próximo possível do fluido formulado para a região com a perfuração em andamento, tem-se este estudo cujo objetivo é avaliar a influência da salmoura na estabilidade de emulsões em função do tempo e da posição vertical do material em uma vidraria de testes utilizando a TARG.

METODOLOGIA

Este estudo foi realizado com emulsões de razão olefina/água (ROA) de 60/40, preparadas e cedidas pela Petrobras. As

amostras se diferenciavam pelo tipo de salmoura, sendo a preparada com cloreto de sódio denominada NaCl, e a preparada com cloreto de cálcio chamada de CaCl₂.

As emulsões foram caracterizadas quanto à massa específica, curva de viscosidade aparente e reograma a 25°C.

Os ensaios reológicos foram realizados no viscosímetro Brookfield, modelo DV2TLV, usando o *spindle* do cone-prato SC4-18, e o *software* RheocalcT. Eles foram realizados em triplicata e a temperatura foi controlada através do banho termostático da marca Despa.

Inicialmente as emulsões foram pré-cisalhadas a 264 s⁻¹ durante 1 min para quebrar possíveis estruturas gelificadas presentes no meio. Elas foram, em seguida, deixadas em repouso por 1 min e, por fim, cisalhadas em taxas constantes de deformação até que o estado estacionário de viscosidade aparente e de tensão cisalhante fosse alcançado. Devido à limitação do viscosímetro que deve operar com torque dentro da faixa de 10 a 100%, as taxas constantes aplicadas foram 5, 10, 25, 50, 75 e 100 s⁻¹.

Os resultados experimentais de reologia foram ajustados ao modelo de *Power-law* (Equação 1).

$$\tau = m\gamma^n \quad (1)$$

sendo m e n os índices de consistência e de comportamento, respectivamente, τ a tensão de cisalhamento e γ a taxa de deformação.

Para o monitoramento da variação da fração volumétrica de olefina foi utilizada a técnica de atenuação de raios gama por 25 dias.

A unidade experimental (Figura 1) era composta por uma estrutura metálica com uma plataforma elevatória que permitiu que o sistema de direcionamento e detecção de raios gama fosse posicionado em diferentes alturas da emulsão em análise.

Como fonte de raios gama foi utilizado o Amerício-241 e o sistema de detecção era formado por um cristal cintilador de iodeto de sódio ativado por tálio, que detectou os feixes de raios gama e os transformou em fótons, e pelo equipamento Digibase, que os converteu em sinal elétrico e, em seguida, em pulsos que foram lidos pelo *software* Maestro.

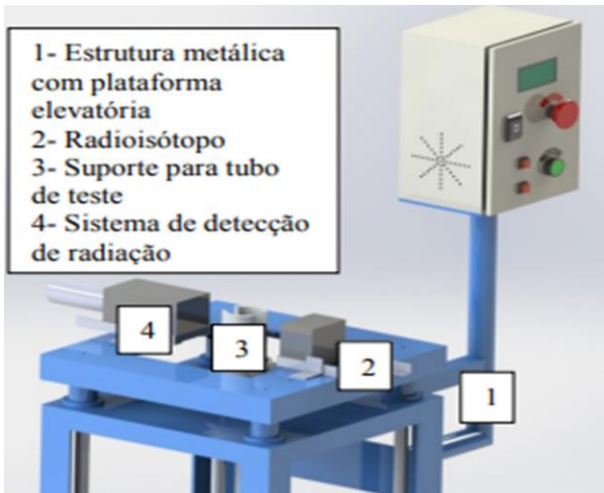


Figura 1- Unidade experimental.

Como fonte de raios gama foi utilizado o Amerício-241 e o sistema de detecção era formado por um cristal cintilador de iodeto de sódio ativado por tálio, que detectou os feixes de raios gama e os transformou em fótons, e pelo equipamento Digibase, que os converteu em sinal elétrico e, em seguida, em pulsos que foram lidos pelo software Maestro.

Para cada análise com a TARG foram utilizados 500 mL de emulsão vertidos em um tubo de teste posicionado no centro da unidade experimental. Durante o experimento foram coletados dados de intensidade de radiação não atenuados pelo meio nas seguintes alturas $z = 0,5, 2, 4, 8, 12, 16, 18, 20$ e 23 cm acima da base do tubo de testes. Para cada altura, em cada dia de monitoramento, foram feitas 6 medidas com duração de 20 segundos cada.

A conversão das intensidades de radiação detectadas (I) em contagens corrigidas de pulsos (R) foi obtida pela Equação 2 (Gardner e Ely Jr, 1967):

$$R = I/(1 - tI) \quad (2)$$

em que t ($1,69 \cdot 10^{-4}$ s) é o tempo de resolução determinado experimentalmente para o sistema de direcionamento e detecção de raios gama.

Utilizando os valores obtidos de contagem corrigida dos pulsos foi possível avaliar a variação da fração volumétrica de olefina (ε) no sistema (Equação 3).

$$\ln\left(\frac{R_0}{R}\right) = \beta\varepsilon + a \quad (3)$$

Sendo R_0 a intensidade de radiação corrigida pelo tempo morto, mas antes da passagem pelo meio em estudo, e β e a parâmetros experimentais do sistema obtidos por meio de ajuste dos pontos fração de olefina versus $\ln\left(\frac{R_0}{R}\right)$ a uma equação de reta no instante inicial da separação (emulsão homogênea e com ROA conhecida) e na região de líquido clarificado na finalização do experimento.

RESULTADOS

A emulsão de CaCl_2 apresentou maior massa específica em relação a de NaCl , conforme Tabela 1. Isso ocorreu devido as salmouras utilizadas em fluidos de perfuração serem compostas por soluções saturadas de seus sais e o sal CaCl_2 apresentar valores superiores de massa molar e solubilidade em água. Similar caracterização foi reportada por Friaça *et al.*, (2019).

Tabela 1- Densidade das emulsões.

Emulsão	Densidade (g/cm^3)
NaCl	0,962
CaCl_2	0,973

A Tabela 2 lista os valores dos índices de consistência e comportamento e o coeficiente de determinação, r^2 , do ajuste do modelo de *Power-law* aos resultados experimentais.

Tabela 2- Índices e coeficientes de determinação do modelo de *Power-law* ajustado aos resultados experimentais.

Emulsão	m (Pa s^n)	n (-)	r^2
NaCl	0,161	0,519	0,998
CaCl_2	0,199	0,531	0,975

As emulsões apresentaram comportamento pseudoplástico caracterizado pelo índice de comportamento inferior a unidade (Chhabra e Richardson, 2008). A pseudoplasticidade está associada à interação olefina-salmoura.

O comportamento pseudoplástico das emulsões foi ratificado pelos reogramas. O aumento da taxa de deformação ocasionou um aumento não linear da tensão cisalhante, como

ilustram as Figuras 2 e 3 para as emulsões NaCl e CaCl₂, respectivamente.

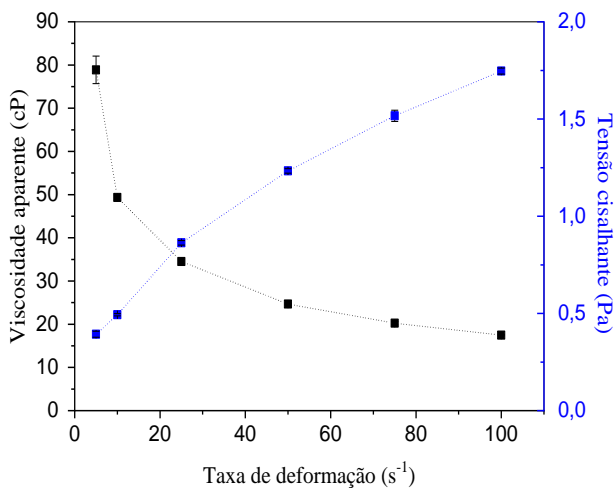


Figura 2- Viscosidade aparente e reograma para a emulsão NaCl.

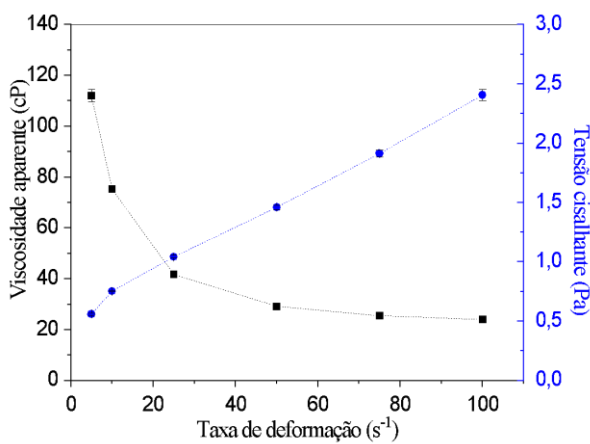


Figura 3- Viscosidade aparente e reograma para a emulsão CaCl₂.

O coeficiente de comportamento, por sua vez, está associado à resistência de escoamento do fluido quando submetido à deformação. Diversos estudos na literatura mostram que a depender do tipo e da concentração de emulsificantes, salmouras de CaCl₂ tendem a apresentar gotas menores e mais uniformemente distribuídas na fase dispersante tanto em emulsões diretas (Dogan *et al.*, 2020) quanto inversas (Friaça *et al.*, 2019). Gotas menores estão espacialmente distribuídas em distâncias menores entre si na matriz dispersante, aumentando a possibilidade de interações hidrodinâmicas entre elas. Isso resulta no aumento parcial da concentração da fase dispersa e, conseqüentemente, da viscosidade da emulsão

(Pal, 1996). Os valores superiores de viscosidade aparente da emulsão de CaCl₂ em relação a de NaCl são evidenciados pelas curvas de viscosidade aparente das emulsões (Figuras 2 e 3).

A determinação da variação da fração volumétrica de olefina em função do tempo foi realizada após o cálculo dos parâmetros experimentais da Equação 3 e estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros experimentais.

Emulsão	$\beta(-)$	$\alpha(-)$
NaCl	-1,127	1,127
CaCl ₂	-1,885	1,885

As Figuras 4 e 5 apresentam a fração volumétrica de olefina em uma determinada posição ao longo do tempo para cada emulsão. As posições indicadas nos gráficos tem como referência o fundo da vidraria de teste.

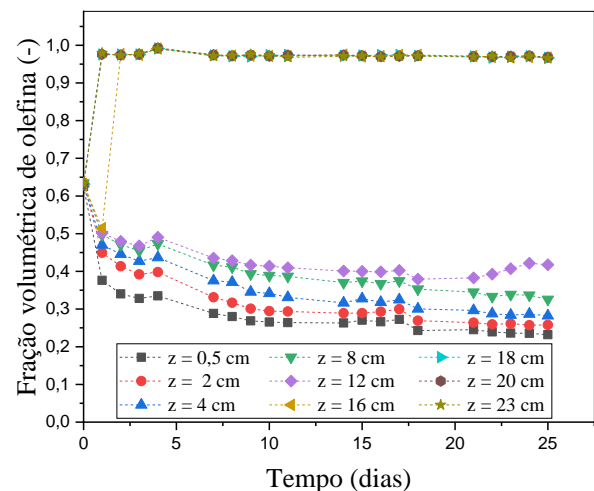


Figura 4- Distribuição da fração volumétrica de olefina na emulsão de NaCl.

Embora tenha sido adicionado emulsificante durante a formulação das emulsões para torná-las mais estáveis, os resultados mostraram que houve uma rápida separação de parte da olefina nos primeiros dias de monitoramento com a TARG para ambas as emulsões. No entanto, em razão das duas emulsões apresentarem a mesma fração de olefina no início do monitoramento, pode-se dizer, ao observar os dados da posição $z = 16$ cm, que a emulsão de CaCl₂ é mais estável do que a da NaCl, pois só foi possível observar o aumento da fração de olefina na emulsão formulada com CaCl₂ após 8 dias de teste,

enquanto que na emulsão de NaCl foi possível observar este aumento a partir do terceiro dia.

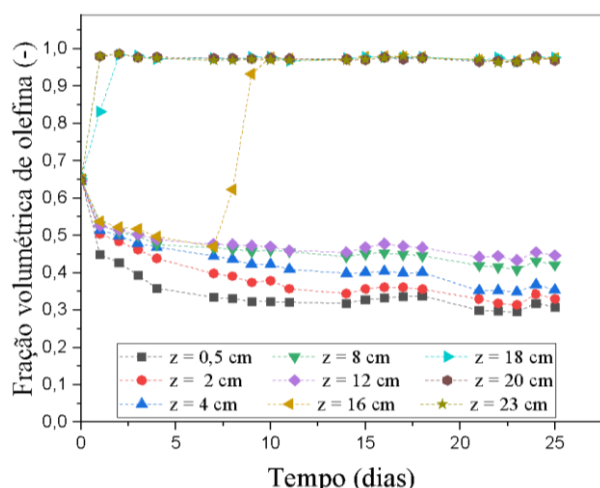


Figura 5- Distribuição da fração volumétrica de olefina na emulsão de CaCl₂.

Outro fato que corrobora a afirmativa da emulsão de CaCl₂ apresentar menor coalescência das gotículas de salmoura refere-se a fração de olefina na emulsão no final do experimento. Enquanto que na emulsão de CaCl₂ a fração de olefina nas posições mais próximas da base do tudo de teste apresentar cerca de 30% de olefina, na emulsão de NaCl este valor é menor (aproximadamente 23%).

Esses resultados estão em concordância com os apresentados no estudo de Friaça *et al.* (2019), no qual as emulsões olefínicas preparadas com CaCl₂ também apresentaram maior estabilidade em comparação com as emulsões de salmoura de NaCl. Adicionalmente, segundo os autores, a indústria petrolífera, ao substituir as emulsões formuladas com base parafínica por emulsões preparadas com olefina por razões ambientais, trocou o sal utilizado. Fluidos parafínicos eram formulados com NaCl e fluidos olefínicos são preparados com CaCl₂.

Dogan *et al.* (2020) e Marquéz *et al.* (2010) também apresentaram resultados semelhantes. Segundos esses autores, o potencial zeta das emulsões de CaCl₂ é superior ao de NaCl, já que a valência de Ca⁺² é duas vezes maior do que a de Na⁺ e potenciais zetas elevados aumentam a repulsão eletrostática entre as gotas da fase dispersa, evitando sua coalescência. Logo, a estabilidade da emulsão de CaCl₂ é superior ao de NaCl.

CONCLUSÃO

Esse trabalho objetivou avaliar a estabilidade de emulsões inversas de olefina como o agente dispersante e salmouras de NaCl e CaCl₂ como a fase dispersa.

As emulsões NaCl e CaCl₂ apresentaram comportamento reológico do tipo pseudoplástico. A emulsão CaCl₂ apresentou viscosidade aparente superior à emulsão NaCl a 25°C. A elevada viscosidade aparente da emulsão CaCl₂ foi atribuída a gotas de salmoura menores e distribuídas de maneira uniforme na fase olefínica.

A maior estabilidade da emulsão de CaCl₂ em relação à NaCl também foi observada nos ensaios de sedimentação em batelada.

NOMENCLATURA

a	(-)	Parâmetros experimentais
β	(-)	Parâmetros experimentais
CaCl ₂	(-)	Cloreto de cálcio
I	(s ⁻¹)	Intensidade de radiação
m	(Pa s ⁿ)	Índice de consistência do modelo de <i>Power-law</i>
n	(-)	Índice de comportamento do modelo de <i>Power-law</i>
NaCl	(-)	Cloreto de sódio
R_0	(s ⁻¹)	Intensidade de radiação corrigida antes da passagem pelo meio
R	(s ⁻¹)	Intensidade de radiação corrigida após a passagem pelo meio
t	(s)	Tempo de resolução do sistema
TAR	(-)	Técnica de atenuação de Raios Gama
G	(-)	Raios Gama
τ	(Pa)	Tensão cisalhante
γ	(s ⁻¹)	Taxa de deformação

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer aos órgãos CAPES, CNPq, FAPEMIG e à empresa Petrobras pelo apoio financeiro e à Faculdade

de Engenharia Química pela infraestrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- AL-SABAGH, A.M.; KANDILE, N.G.; EL-DIN, M.R.N. (2011), Functions of Demulsifiers in the Petroleum Industry. Separation Science and Technology, Vol.46, p.1144-1163.
- AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL (2006), A Comparison of the Environmental Performance of Olefin and Paraffin Synthetic Base Fluids (SBF).
- AROUCA, F. O. (2007), Uma contribuição ao Estudo da Sedimentação Gravitacional em Batelada. PPGEQ/UFU – Uberlândia – MG, (tese doutorado).
- CHHABRA, R.P.; RICHARDSON, J.F. (2008), Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications, Butterworth-Heinemann.
- DAMASCENO, J. J. R. (1992), Uma contribuição ao estudo do espessamento contínuo. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, (tese doutorado).
- DOGAN, M.; SARAÇ, M.G.; TURKER, D.A. (2020), Effect of salton the inter-relationship between the morphological, emulsifying and interfacial rheological properties of O;W emulsions at oil/water interface. Journal of Food Engineering. Vol. 275.
- FAGUNDES, F.M.; SANTOS, N.B.C.; DAMASCENO, J.J.R.; AROUCA, F.O. (2018), Study on the stability of a shear-thinning suspension used in oil well drilling. Oil & Gas Science and Technology, Vol. 73.
- FAGUNDES, F.M.; SANTOS, N.B.C.; FAIM, J.G.P.; DAMASCENO, J.J.R.; AROUCA, F.O. (2020), Study of the effect of particle size and mixture on sediment formed in the solid-liquid separation process in polymeric fluid through the gamma-ray attenuation technique. Separation Science and Technology, p. 2-9.
- FRIAÇA, F.G.; PEREIRA, M.S.; ATAÍDE, C.H. (2019), Estabilidade e reologia da emulsão inversa de olefina linear com solução saturada de 75% de NaCl e 25% de CaCl₂. XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Belém – PA.
- GARDNER, R.P; ELY-JR R.L. (1967), Radioisotope measurement applications in engineering. EUA. Reinhold Publishing Corporation.
- MOREIRA, B.A; AROUCA F.O; DAMASCENO J.JR. (2017) Analysis of suspension sedimentation in fluids with rheological shear-thinning properties and thixotropic effects. Power Technology. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.034>
- PAL, R. (1996), Effect of droplet size on the rheology of emulsions. AIChE Journal. Vol 42 (11).
- PETROBRAS (2001), Manual de fluidos/Engenharia de Poço, Rio de Janeiro.
- SKALLE, P. (2015), Drilling fluid engineering, BookBoon.
- SANTOS, N.B.C.; FAGUNDES, F.M.; AROUCA, F.O.; DAMASCENO, J.J.R. (2018), Sedimentation of solids in drilling fluids used in oil well drilling operations. Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 162, p. 137–142.
- SANTOS, N.B.C.; FAGUNDES, F.M.; FAIM, J.G.P.; SÁ, L.F.R.; SOUZA, E.A.; DAMASCENO, J.J.R.; AROUCA, F.O. (2020), Evaluation of the settling behavior of hematite in an olefin-based drilling fluid using gamma-ray attenuation technique. Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 192.
- TADROS, T.F. (2016), Emulsions: Formation, stability, industrial applications. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.