



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

APLICAÇÃO DE TENSOATIVOS NÃO IÔNICOS NA RECUPERAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO POLIMÉRICOS

Klismeryane Costa de Melo

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal / RN

Novembro / 2013

Klismeryane Costa de Melo

**APLICAÇÃO DE TENSOATIVOS NÃO IÔNICOS NA
RECUPERAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO
POLIMÉRICOS**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito necessário para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e coorientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal / RN

Novembro / 2013

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.
Catalogação da Publicação na Fonte.

Melo, Klismeryane Costa de.

Aplicação de tensoativos não iônicos na recuperação de fluidos de perfuração poliméricos. / Klismeryane Costa de Melo. – Natal, RN, 2013.
141 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Neuma de Castro Dantas.

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Fluidos de perfuração - Tese. 2. Sólidos ativos - Tese. 3. Tensoativos - Tese. 4. Separação de fases - Tese. 5. Adsorção - Tese. I. Dantas, Teresa Neuma de Castro. II. Barros Neto, Eduardo Lins de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. V. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.096.5

Melo, Klismeryane Costa de – Aplicação de tensoativos não iônicos na recuperação de fluidos de perfuração poliméricos. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Área de Concentração: Engenharia Química, Natal/RN, Brasil.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

RESUMO: O fluido de perfuração, utilizado para auxiliar na operação de perfuração de poços de petróleo, acumula sólidos inerentes a formação à medida que é circulado no poço durante a perfuração, interferindo no seu desempenho durante a operação. Assim, após o uso ele é descartado, gerando um dos passivos ambientais mais difíceis de recuperar em todo o mundo. O presente estudo tem por finalidade promover a separação da fase líquida de fluidos de perfuração que já foram circulados em poços de petróleos, habilitando seu uso para formulação de um novo fluido. Para isso, foram utilizados tensoativos não iônicos a fim de selecionar o que melhor atuasse na separação de fases. Foram utilizados cinco fluidos de perfuração base água, reais coletados diretamente nos campos de perfuração de poços de petróleo, classificados como fluidos poliméricos. A metodologia utilizada constitui-se basicamente em aditivar o fluido com o tensoativo e depois submetê-lo à um processo de centrifugação ou decantação. Os ensaios de decantação foram programados através do planejamento experimental 2^3 e 3^2 , utilizando como variáveis o % de tensoativo utilizado e o tempo de agitação em minutos. Os tensoativos utilizados foram o nonilfenol etoxilado e o álcool laurílico etoxilado, ambos com diferentes graus de etoxilação. A separação de fases foi acompanhada inicialmente por ensaios de estabilidade e, posteriormente, pela altura da interface em provetas de 100 mL. Os resultados obtidos mostraram que, dentre os tensoativos estudados, o álcool laurílico etoxilado, com 3 unidades de etoxilação, foi o que atuou de forma mais eficiente no processo de separação de fases dos fluidos de perfuração estudados. A aplicação de planejamentos estatísticos pode ser uma ferramenta de grande valor industrial no que diz respeito a programação de separação de fases em fluidos de perfuração. Concluiu-se que a fase líquida separada utilizando tensoativos pode ser reutilizada na formulação de um novo fluido de perfuração, com propriedades semelhantes a de um fluido novo, garantindo a eficácia do mesmo. Com a análise dos resultados sugere-se, ainda, que a adsorção é o mecanismo que governa a separação de fases, com o tensoativo adsorvendo-se nos sólidos ativos.

Palavras-chave: Fluidos de perfuração, Sólidos ativos, Tensoativos, Separação de fases, Adsorção.

Klismeryane Costa de Melo

**APLICAÇÃO DE TENSOATIVOS NÃO IÔNICOS NA
RECUPERAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO POLIMÉRICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em 29 de novembro de 2013.




Profª Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas
Orientadora - UFRN



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Co-orientador - UFRN



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
Membro Interno - UFRN



Dra. Maria Carlenise de Paiva de A. Moura
Membro Interno - UFRN



Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite
Membro Externo - UFRSA



Profª. Dra. Ana Cristina Morais da Silva
Membro Externo - UFBA



Profª. Dra. Vanessa Cristina Santanna
Membro Interno - UFRN

ABSTRACT

Application of Non-ionic Surfactants in the Recovery of Polymeric Drilling Fluids

The drilling fluid used to assist in the drilling operation of oil wells, accumulates solids inherent in the formation as it is circulated in the well, interfering in the fluid performance during operation. It is discarded after use. The disposal of these fluids causes one of the most difficult environmental problems in the world. This study aims to promote liquid phase separation of drilling fluids, which have circulated in oil wells, and enable this recovered liquid to formulate a new fluid. For this, non-ionic surfactants were used in order to select the best outcome in phase separation. Five real water-based drilling fluids were utilized, which were collected directly from the fields of drilling oil wells, classified as polymeric fluids. The methodology used consisted in combining the fluid with surfactant and then subjecting it to a process of centrifugation or decantation. The decanting tests were scheduled through experimental planning 2^3 and 3^2 , using as variables the percentage (%) of surfactant utilized and the stirring time in minutes. The surfactants used were ethoxylated nonylphenol and lauryl alcohol ethoxylated with different degrees of ethoxylation. Phase separation was monitored first by tests of stability, and subsequently by the height of the interface in beakers of 100 mL. The results showed that from the surfactants studied, the lauryl alcohol ethoxylated with 3 ethoxylation units has been the most effective in the phase separation process of the drilling fluids tested. The statistical tool used was of great industrial value regarding the programming phase separation in drilling fluids. In conclusion, the liquid phase separated using surfactant can be reused for a new formulation of drilling fluid with similar properties of a new fluid, assuring its efficiency. And in the resulting analysis it is also suggested that the adsorption is the mechanism that leads the phase separation, with surfactant adsorbing in the active solids.

Keywords: drilling fluids, recovery, surfactants, phase separation, adsorption.

*Aos meus pais
Cícera Alves Costa e
Francisco Pinheiro de Melo (in memoriam).
Aos meus irmãos
Wellington, Werton e Wilkson,
e, em especial,
a Luiz Ricardo Rodrigues Araújo.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter guiado os meus passos, ao longo de toda minha trajetória nessa universidade, me dando força para chegar até aqui.

À minha mãe pela dedicação, pelo apoio e a cima de tudo por sua força nos momentos mais difíceis. Minha mais profunda admiração e respeito. Ao meu pai Francisco Pinheiro de Melo (in memória), que nos deixou durante esse trabalho, mas que continua vivo em nossos corações.

Aos meus irmãos pela base familiar e pela certeza de que aconteça o que acontecer, nós sempre teremos uns aos outros.

A Luiz Ricardo Rodrigues Araujo pela contribuição singular dada para a construção desse documento, mas acima de tudo pela parceria, dedicação e paciência dedicadas a mim ao longo desse último ano.

A Professora Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas, não só pela orientação dada no desenvolvimento Do trabalho, mas acima de tudo por ter acreditado e não ter me deixado desistir.

Ao Professor Dr. Afonso Avelino Dantas pela confiança conferida a mim ao longo de todos esses anos.

Ao Professor Dr. Eduardo Lins de Barros Neto pelas orientações dadas em momentos decisivos da minha vida profissional.

Ao Prof. José Yvan Pereira Leite por me apresentar a Eng. Química e a pesquisa, quando eu era apenas uma menina.

À Tâmara Gonçalves e Marina Leal, pela dedicação e pelo compromisso assumido com responsabilidade para execução das tarefas práticas atreladas a essa pesquisa.

À minha amiga Marcionila de Oliveira (Nilão), pela torcida e pelo apoio dado em momentos difíceis ao longo de tantos anos de amizade.

Aos meus alunos queridos Kássia, Danyelle, Lidyane, Daniele, Rodrigo, Marcel, Helder e João Paulo.

Aos meus amigos do NUPEG, Luiz, Joselice, Patrícia, Izabelly, Senzano, Dival, Alessandro, Daniele Janaine e Wanessa, pela companhia quase que diária ao longo de todos esses anos.

E por fim, a Avelino Queiroga e Soégima Cristina pelo apoio dado para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Sumário

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Introdução..... | 2 |
| 2 | Aspectos teóricos e estado da arte | 5 |
| 2.1 | Fluido de perfuração | 5 |
| 2.1.1 | Propriedades dos fluidos de perfuração..... | 7 |
| 2.1.2 | Aditivos utilizados em fluido de perfuração | 11 |
| 2.1.3 | Polímeros utilizados em fluido de perfuração..... | 15 |
| 2.2 | Tensoativo | 17 |
| 2.2.1 | Tensoativos não iônicos | 21 |
| 2.2.2 | Tensoativos do tipo nonilfenol etoxilados..... | 22 |
| 2.2.3 | Tensoativos do tipo álcool laurílico etoxilado..... | 23 |
| 2.2.4 | Adsorção de tensoativos em interfaces sólido-líquido | 23 |
| 2.2.5 | Interação polímero/ tensoativo | 30 |
| 2.3 | Técnicas de Planejamento Experimental..... | 36 |
| 2.3.1 | Análise do modelo | 37 |
| 2.3.2 | Metodologia de superfície de resposta | 40 |
| 3 | Materiais e Métodos | 43 |
| 3.1 | Materiais | 43 |
| 3.1.1 | Reagentes..... | 43 |
| 3.1.2 | Fluidos de perfuração | 44 |
| 3.2 | Metodologia utilizada nos estudos realizados com o fluido FC01 | 44 |
| 3.2.1 | Análise de estabilidade | 45 |
| 3.2.2 | Recuperação da fase líquida separada do fluido de perfuração FC01..... | 46 |
| 3.3 | Metodologia utilizada nos estudos realizados com o fluido FC02..... | 47 |
| 3.3.1 | Matriz do planejamento Experimental 2^2 com réplica no ponto central | 47 |
| 3.3.2 | Reutilização da fase líquida separada (FLS02) na formulação do fluido FR02... .. | 48 |
| 3.4 | Metodologia utilizada nos estudos realizados com os fluidos FC03A e FC03 B..... | 49 |
| 3.4.1 | Planejamento Experimental 3^2 | 49 |
| 3.4.2 | Caracterização reológica das fases líquidas separadas dos fluidos FC03A e B | 50 |
| 3.4.3 | Análises de turbidez das fases líquidas separadas dos fluidos FC 03 A e B | 50 |
| 3.4.4 | Teor de sólidos das fases líquidas separadas dos fluidos FC03 A e FC03 B | 51 |
| 3.5 | Metodologia utilizada nos estudos realizados com o fluido FC04..... | 51 |
| 3.6 | Testes para determinação das propriedades dos fluidos de perfuração | 52 |
| 3.6.1 | Densidade | 52 |
| 3.6.2 | Parâmetros reológicos | 52 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.6.3 | Volume de filtrado..... | 53 |
| 3.6.4 | Teste de retorta: determinação do teor de sólidos, óleo e água..... | 54 |
| 3.6.5 | Teor de sólidos ativos (MBT)..... | 54 |
| 3.6.6 | Cloretos..... | 55 |
| 3.6.7 | Cálcio e Magnésio | 56 |
| 4 | Resultados e discussões | 59 |
| 4.1 | Seleção do tensoativo | 59 |
| 4.2 | Ensaio de estabilidade do fluido FC01 sem a presença de tensoativo..... | 59 |
| 4.3 | Influência da cadeia do tensoativo na separação de fases do fluido de perfuração.. | 60 |
| 4.3.1 | Estudo da influência do álcool laurílico etoxilado com diferentes graus de etoxilação na quebra da estabilidade do fluido FC01..... | 60 |
| 4.3.2 | Estudo da influência do nonilfenol etoxilado com diferentes graus de etoxilação na quebra da estabilidade do fluido FC01 | 65 |
| 4.4 | Efeito da concentração de tensoativo na separação de fases do fluido FC01..... | 70 |
| 4.4.1 | Efeito da concentração de UNT (EO=2) na separação de fases do fluido FC01 . | 70 |
| 4.4.2 | Efeito da concentração de UNT (EO = 3) na separação de fases do fluido FC01 | 74 |
| 4.4.3 | Efeito da concentração de RNX (EO = 4) na separação de fases do fluido FC01 | 78 |
| 4.5 | Recuperação da fase líquida separada (FLS01) do FC01..... | 82 |
| 4.6 | Estudo do efeito dos tensoativos UNT (EO = 3) e RNX (EO = 4) na quebra da estabilidade do fluido FC02..... | 84 |
| 4.6.1 | Análise estatística do tratamento do fluido FC02 com UNT (EO= 3)..... | 85 |
| 4.6.2 | Análise estatística do tratamento do fluido FC02 com RNX (EO= 4)..... | 90 |
| 4.7 | Reutilização da fase líquida obtida do fluido FC02. | 95 |
| 4.8 | Separação de fases de fluido de perfuração não inibido (FC03A) e inibido (FC03B) | 97 |
| 4.8.1 | Determinação das propriedades dos fluidos FC03A e B..... | 98 |
| 4.8.2 | Otimização da separação da fase líquida, dos fluidos FC03A e B, utilizando o planejamento experimental 3^2 | 99 |
| 4.8.3 | Análise estatística obtida pelo planejamento experimental dos fluidos FC03A e B | 100 |
| 4.8.4 | Análise da regressão | 100 |
| 4.8.5 | Estudo do tempo de separação de fases dos fluidos (FC03A) e (FC03B), tratados com 1,25% de UNT (EO= 3)..... | 109 |
| 4.8.6 | Caracterização reológica da fase líquida obtida para os fluidos (FC03A) e (FC03B), tratados com UNT (EO= 3)..... | 111 |
| 4.8.7 | Teor de sólidos ativos presentes nas fases líquidas obtidas dos fluidos FC03A e B | 112 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.8.8 | Turbidez..... | 113 |
| 4.8.9 | Teor de sólidos e óleo presentes na fase líquida separada dos fluidos FC03A e B 115 | |
| 4.9 | Separação de fases do fluido FC04..... | 116 |
| 4.9.1 | Determinação das propriedades do fluido de perfuração FC04 | 116 |
| 4.9.2 | Interações polímeros/tensioativo | 117 |
| 4.9.3 | Tratamento do fluido FC04 com argila | 120 |
| 5 | Conclusões..... | 123 |
| 6 | Referências Bibliográficas..... | 125 |
| | Apêndice I..... | 132 |