

## *Tese de Doutorado*

# **OBTENÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE UM NOVO FLUIDO DE FRATURAMENTO HIDRÁULICO BIOCOMPATÍVEL**

**VANESSA CRISTINA SANTANNA**

**Natal, 2003**

**OBTENÇÃO E ESTUDO  
DAS PROPRIEDADES DE UM NOVO FLUIDO  
DE FRATURAMENTO HIDRÁULICO  
BIOCOMPATÍVEL**

*Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal do Rio Grande  
do Norte para a obtenção do título  
de Doutor em Engenharia Química.*

**VANESSA CRISTINA SANTANNA**

SANTANNA, Vanessa Cristina. Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da ANP em Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural – PRH14.

Orientadores: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

---

## RESUMO

Os resíduos insolúveis deixados nas fraturas pelos fluidos de fraturamento têm sido objeto de estudo por muitos autores, uma vez que estes resíduos danificam os reservatórios. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um novo gel de fraturamento a base de tensoativo com o propósito de minimizar ou eliminar o dano à fratura. Os géis foram obtidos a partir da utilização de alguns tensoativos (sintetizados em laboratório e outros comerciais) e representados em diagramas pseudoternários. Inicialmente, foram selecionados os géis que apresentaram características visuais (translucidez e viscoelasticidade) semelhantes aos géis de HPG, que foram utilizados como géis de referência. Os ensaios realizados foram: reologia, perda de fluido, velocidade de sedimentação, quebra de gel e condutividade. A partir dos resultados de viscosidade aparente, decidiu-se dar continuidade aos ensaios experimentais com os géis que apresentaram comportamento pseudoplástico e viscosidade superior ou igual ao gel de HPG, na temperatura de interesse (66 °C). A partir da análise dos resultados de perda de fluido, em filtração estática, com a adição da uréia em solução, como redutor de filtrado, verificou-se que a utilização desta solução na concentração de 3% mostrou-se eficiente na redução do volume de filtrado dos géis estudados, pois apresentaram coeficientes bem próximos ao coeficiente do gel de HPG. Através do ensaio de velocidade de sedimentação verificou-se que todos os géis apresentam ótima capacidade de sustentação do propante. Quanto aos ensaios de quebra de gel, pode-se verificar que um dos géis estudados apresentou melhores resultados de quebra, pois sua viscosidade reduziu-se a 10 mPa.s nas primeiras 6 horas de ensaio. Nos ensaios de condutividade pode-se verificar a eficiência dos géis a base de tensoativo na limpeza dos testemunhos. Também foi realizada uma rápida avaliação econômica dos géis, onde os géis obtidos apresentaram custos inferiores ao gel de HPG.

---

## PALAVRAS-CHAVE

- |                                     |                              |
|-------------------------------------|------------------------------|
| - Fluido de fraturamento hidráulico | - Viscosidade                |
| - Gel a base de tensoativo          | - Perda de fluido            |
| - Quebra de gel                     | - Velocidade de sedimentação |

## BANCA EXAMINADORA

- Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas (DQ/UFRN) - Presidente
- Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto (DEQ/UFRN)
- Prof. Dr. Tarcílio Viana Dutra Júnior (DEQ/UFRN)
- Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (DEQ/UFRN)
- Prof. Dr. Paulo Dore Fernandes (CENPES/Petrobrás)
- Prof. Dr. Abelardo de Sá Neto (DEI/UFRJ)

Data da apresentação: 29 de setembro de 2003

## ABSTRACT

Insoluble residues left in fractures by fracturing fluids have been the object of many studies developed by several authors, once these residues can damage petroleum reservoirs. The aim of this research was to develop a new surfactant-based fracturing gel with the purpose to minimize, or even eliminate, fracture damage caused by these fluids. The gels were obtained through the use of different surfactants (synthesized in laboratory and others in commercially available) and represented in pseudoternary diagrams. Initially, the gels that presented visual characteristics (translucency and viscoelasticity) similar to HPG gels (used as reference gels) were selected. The following experiments were developed: rheology, fluid loss, settling rate, gel break, and conductivity. From the obtained results for apparent viscosity, it was decided to give continuity to the experiments using the gels that presented pseudoplastic behavior and viscosity values similar or greater than the values obtained with HPG gel, at the temperature of interest (66 °C). Through the analysis of the results that are obtained in fluid loss experiments, in static filtration mode, adding urea in solution as fluid-loss additive, it was verified that the use of 3% urea solution in gel formulation showed to be an efficient way to control fluid loss of the studied gels, presenting fluid-loss coefficients very close to the one obtained with HPG gel. Settling rate experiments showed that all the studied gels presented good proppant supporting capacity. According to gel break experiments, it was verified that one of the studied gels presented better break results, because its viscosity was reduced to 10 mPa.s in the first 6 hours. In conductivity experiments, the surfactant-based gels showed efficiency in cleaning sandstone cores. A quick economic evaluation of the obtained gels was also accomplished, where can be observed that the obtained gels presented lower costs than the HPG one.

*Dedico este trabalho ao meu  
pai Claudio Santanna Rodrigues  
(in memoriam). À minha mãe Maria  
Aparecida S. Rodrigues e ao  
meu marido Aldemir B. Marreiros.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus;

Aos Professores **Tereza Neuma de Castro Dantas** e **Afonso Avelino Dantas Neto** pelos conhecimentos transmitidos, compreensão e confiança;

Aos Professores **Eduardo Lins** e **Tarcílio Viana** pelas valiosas sugestões e esclarecimentos prestados;

À **ANP PRH 14** e ao **CNPq** pela ajuda financeira;

A **Paulo Dore Fernandes** e **Edimir M. Brandão** do CENPES/Petrobrás, pelas informações prestadas;

Aos meus amigos **Fabiola** e **Alfredo** que tanto me ajudaram na finalização deste trabalho;

Aos meus amigos **Patrícia, Marciano, Keila, Cátia, Carlenise, Everlane, Verônica, Mônica** e **Luciana Galvão**, pela preciosa amizade;

Aos meus queridos bolsistas **Sergina** e **Heraldo**, pela grande cooperação que deram na realização deste trabalho;

A todos os meus colegas de laboratório, pelo companheirismo durante todos esses anos;

Ao LAPET (Laboratório de Petróleo) da UFRN;

A todos que direta ou indiretamente ajudaram a realizar este trabalho.

## ÍNDICE

<b>Lista de Figuras</b>	i
<b>Lista de Tabelas</b>	vii
<b>Nomenclatura e Símbolos</b>	viii
<b>I - Introdução</b>	2
<b>II - Revisão Bibliográfica</b>	5
<b>II.1 - Fraturamento hidráulico</b>	5
<b>II.2 - Fluido de fraturamento</b>	6
<b>II.2.1 - Fluidos base água</b>	6
<b>II.2.1.1 - Polímeros</b>	7
<b>II.2.1.1.1 - Goma Guar</b>	9
<b>II.2.1.1.2 - Hidroxipropilguar (HPG)</b>	10
<b>II.2.1.1.3 - Goma Xantana</b>	11
<b>II.2.1.1.4 - Poliacrilamida</b>	11
<b>II.2.1.1.5 - Carboximetilhidroxipropilguar (CMHPG)</b>	12
<b>II.2.1.1.6 - Derivados da celulose</b>	12
<b>II.2.2 - Fluidos base óleo</b>	13
<b>II.2.3 - Fluidos multifásicos</b>	14
<b>II.2.3.1 - Espumas</b>	14
<b>II.2.3.2 - Emulsões</b>	15
<b>II.2.4 - Fluidos a base de tensoativo</b>	16
<b>II.3 - Aditivos químicos utilizados em fluido de fraturamento polimérico</b>	17
<b>II.3.1 - Ajustadores de pH/Ativadores de reticulação</b>	17

<b>II.3.2 - Bactericidas</b>	17
<b>II.3.3 - Estabilizadores de gel para alta temperatura</b>	18
<b>II.3.4 - Quebradores de gel</b>	18
<b>II.3.5 - Redutores de filtrado</b>	18
<b>II.3.6 - Tensoativos</b>	18
<b>II.3.7 - Estabilizadores de argilas</b>	19
<b>II.4 - Dano em formação rochosa</b>	19
<b>II.5 - Agente de sustentação</b>	21
<b>II.6 - Tensoativos</b>	22
<b>II.6.1 - Definição e Generalidades</b>	22
<b>II.6.2 - Classificação</b>	23
<b>II.6.2.1 - Tensoativos catiônicos</b>	23
<b>II.6.2.2 - Tensoativos aniônicos</b>	24
<b>II.6.2.3 - Tensoativos anfóteros</b>	24
<b>II.6.2.4 - Tensoativos não-iônicos</b>	24
<b>II.6.3 - Propriedades</b>	25
<b>II.6.3.1 - Micelização</b>	25
<b>II.6.3.2 - Adsorção às interfaces</b>	28
<b>II.6.3.3 - Ponto de Kraft</b>	29
<b>II.7 - Diagrama de fases</b>	30
<b>II.7.1 - Diagramas ternários</b>	30
<b>II.7.2 - Diagramas quaternários</b>	31
<b>II.7.3 - Diagramas pseudoternários</b>	32
<b>II.8 - Aspectos gerais sobre microemulsão</b>	32
<b>II.8.1 - Classificação de Winsor</b>	33



<b>II.8.2 - Fatores que influenciam no comportamento das regiões de microemulsão</b>	34
<b>II.8.2.1 - Temperatura</b>	34
<b>II.8.2.2 - Salinidade</b>	35
<b>II.8.2.3 - Natureza do óleo</b>	35
<b>II.8.2.4 - Influência da razão cotensoativo/tensoativo</b>	36
<b>II.8.2.5 - Natureza e concentração do cotensoativo</b>	37
<b>II.9 - Reologia e Viscoelasticidade</b>	38
<b>II.9.1 - Fluidos de potência</b>	40
<b>II.9.2 - Fluidos dilatantes</b>	41
<b>II.9.3 - Efeito da temperatura no comportamento reológico</b>	41
<b>II.10 - Filtração de Fluidos de Fraturamento</b>	42
<b>II.10.1 - Introdução</b>	42
<b>II.10.2 - Aspectos gerais de filtração</b>	43
<b>II.10.3 - Mecanismo da filtração</b>	45
<b>II.10.4 - Taxa de cisalhamento no interior da fratura</b>	46
<b>II.10.5 - Redutores de filtrado</b>	47
<b>II.11 - Velocidade de sedimentação do propante</b>	48
<b>II.12 - Condutividade e quebra de gel</b>	48
<b>III - Metodologia Experimental</b>	53
<b>III.1 - Introdução</b>	53
<b>III.2 - Reagentes</b>	53
<b>III.3 - Equipamento</b>	53
<b>III.4 - Caracterização dos tensoativos</b>	54
<b>III.4.1 - Determinação da umidade do tensoativo</b>	55

III.4.2 - Determinação da cmc dos tensoativos	55
III.5 - Obtenção dos diagramas de fases	56
III.6 - Obtenção dos géis a base de tensoativo	57
III.7 - Preparação do gel de HPG	58
III.8 - Estudo reológico do gel	58
III.9 - Ensaio de perda de fluido	59
III.10 - Velocidade de sedimentação	60
III.11 - Ensaio de condutividade e quebra de gel	61
<b>IV - Resultados e Discussão</b>	66
IV.1 - Introdução	66
IV.2 - Caracterização dos tensoativos	66
IV.3 - Obtenção de diagramas de fases	69
IV.4 - Escolha dos sistemas para obtenção dos géis	86
IV.5 - Composição dos géis selecionados	87
IV.6 - Ensaio Reológicos	88
IV.6.1 - Viscosidade em função da temperatura	88
IV.6.2 - Caracterização do comportamento reológico dos géis	92
IV.6.3 - Ensaio de perda de fluido	97
IV.6.3.1 - Filtração em célula API	97
IV.6.3.1.1 - Adição da sílica-flour	99
IV.6.3.1.2 - Adição da uréia em solução	100
IV.6.3.2 - Filtração em célula HPHT	101
IV.6.3.2.1 - Adição da sílica-flour	102

IV.6.3.2.2 - Adição da uréia em solução	106
IV.6.4 - Velocidade de sedimentação	110
IV.6.5 - Ensaios de quebra de gel e condutividade	110
IV.6.6 - Propriedades reológicas do gel S1B	115
IV.6.6.1 - Introdução	115
IV.6.6.2 - Composição dos géis	116
IV.6.6.3 - Estudo comparativo das propriedades do S1B	116
IV.6.7 - Estimativa rápida de avaliação econômica dos géis	124
IV.6.7.1 - Introdução	124
IV.6.7.2 - Estimativa de custos	125
IV.6.7.3 - Modelo de um Programa de Fraturamento Hidráulico	126
IV.6.7.4 - Custo do fraturamento hidráulico	128
<b>V - Conclusões</b>	131
<b>Referências Bibliográficas</b>	136
<b>ANEXO A - REOLOGIA E VISCOELASTICIDADE</b>	
<b>ANEXO B - ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY</b>	
<b>ANEXO C - ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA TÉCNICA DE ENERGIA, PETRÓLEO E GÁS</b>	
<b>ANEXO D - ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA COLLOIDS AND SURFACES A</b>	
<b>ANEXO E - ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO NA REVISTA INDUSTRIAL &amp; ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH</b>	

## Lista de Figuras

Figura II.1 - Técnica de fraturamento hidráulico.	5
Figura II.2 - Volume aproximado de gás após 6000 dias de produção.	8
Figura II.3 - Fluxo aproximado de gás nos primeiros 20 dias de produção.	8
Figura II.4 - Progressão de um fluido menos viscoso através de um pacote de propante contendo um fluido mais viscoso.	21
Figura II.5 - Representação esquemática de uma molécula tensoativa.	22
Figura II.6 - Representação esquemática dos tipos de tensoativos.	23
Figura II.7 - Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.	25
Figura II.8 - Representação esquemática de micelas diretas e inversas.	26
Figura II.9 - Diferentes estruturas micelares formadas pelos tensoativos: (a) estrutura esférica, (b) estrutura cilíndrica, (c) bicamadas ou lamelar, (d) estrutura bicontínua, (e) estrutura esférica invertida e (f) vesícula esférica (Evans e Wennerström, 1994).	27
Figura II.10 - Diferentes estruturas micelares formadas em um diagrama de fases ternário.	27
Figura II.11 - Determinação da cmc do dodecilsulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas.	28
Figura II.12 - Representação esquemática de atividades de moléculas anfifílicas.	29
Figura II.13 - Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Kraft.	30
Figura II.14 - Diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema de três constituintes.	31
Figura II.15 - Representação da região de microemulsão no diagrama quaternário.	31

Figura II.16 - Diagrama pseudoternário com razão cotensoativo/tensoativo constante.	32
Figura II.17 - Sistemas de Winsor.	34
Figura II.18 - Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura e salinidade.	35
Figura II.19 - Influência da natureza do hidrocarboneto, (a) dodecano, (b) benzeno, (c) tolueno, sistema SDS (dodecilsulfato de sódio)/água/hidrocarboneto.	36
Figura II.20 - Influência da razão C/T, (a) 0,5, (b) 1, (c) 2, para o sistema tensoativo aniônico/água/álcool iso-amílico/óleo vegetal.	37
Figura II.21 - Influência do álcool na região de microemulsão, (a) n-butanol, (b) n-hexanol, (c) n-heptanol, sistema SDS (dodecilsulfato de sódio)/água/dodecano/álcool.	38
Figura II.22 - Associação em série de mola e amortecedor.	39
Figura II.23 - Gráfico de volume acumulado de filtrado em função da raiz quadrada do tempo.	46
Figura III.1 - Diagrama pseudoternário mostrando a delimitação de uma região de Winsor.	57
Figura III.2 - Célula de filtração API.	60
Figura III.3 - Sistema de quebra de gel e condutividade.	61
Figura III.4 - Procedimento para o isolamento do testemunho.	62
Figura IV.1 - Concentração micelar crítica do tensoativo TL.	68
Figura IV.2 - Concentração micelar crítica do tensoativo TA.	68
Figura IV.3 - Concentração micelar crítica do tensoativo TC.	69

Figura IV.4 - Sistema S1A: água destilada, TA, óleo de pinho, álcool etílico (26 °C).	71
Figura IV.5 - Sistema S1B: água destilada, TA, óleo de pinho, álcool iso-amílico (26 °C).	72
Figura IV.6 - Sistema S2A: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool iso-amílico, C/T = 0,5 (26 °C).	73
Figura IV.7 - Sistema S2B: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool iso-amílico, C/T = 1 (26 °C).	73
Figura IV.8 - Sistema S2C: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool iso-amílico, C/T = 2 (26 °C).	74
Figura IV.9 - Sistema S3A: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool etílico, C/T = 0,5 (26 °C).	75
Figura IV.10 - Sistema S3B: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool etílico, C/T = 1 (26 °C).	76
Figura IV.11 - Sistema S4A: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool butílico, C/T = 0,5 (26 °C).	77
Figura IV.12 - Sistema S4B: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool butílico, C/T = 1 (26 °C).	77
Figura IV.13 - Sistema S5A: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool octílico, C/T = 0,5 (26 °C).	79
Figura IV.14 - Sistema S5B: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool octílico, C/T = 1 (26 °C).	79
Figura IV.15 - Sistema S6A: água destilada, TL, óleo de mamona, álcool iso- amílico, C/T = 0,5 (26 °C).	81
Figura IV.16 - Sistema S6B: água destilada, TL, óleo de mamona, álcool iso-	

amílico, $C/T = 1$ (26 °C).	81
Figura IV.17 - Sistema S6C: água destilada, TL, óleo de mamona, álcool iso-amílico, $C/T = 2$ (26 °C).	82
Figura IV.18 - Sistema S7A: água destilada, TC, óleo de coco, álcool iso-amílico, $C/T = 0,5$ (26 °C).	83
Figura IV.19 - Sistema S7B: água destilada, TC, óleo de coco, álcool iso-amílico, $C/T = 1$ (26 °C).	83
Figura IV.20 - Sistema S7C: água destilada, TC, óleo de coco, álcool iso-amílico, $C/T = 2$ (26 °C).	84
Figura IV.21 - Sistema S8: água destilada, TC, óleo de coco, álcool etílico, $C/T = 0,5$ (26 °C).	85
Figura IV.22 - Sistema S9: água destilada, TC, óleo de pinho, álcool iso-amílico, $C/T = 0,5$ (26 °C).	86
Figura IV.23 - Viscosidade dos géis S1A e S1B comparada ao gel de HPG, em função da temperatura.	89
Figura IV.24 - Viscosidade dos géis S2A, S3A, S4A e S5A comparada ao gel de HPG, em função da temperatura.	91
Figura IV.25 - Viscosidade do gel S9 comparada ao gel de HPG, em função da temperatura.	92
Figura IV.26 - Comportamento reológico dos géis.	93
Figura IV.27 - Comportamento reológico do gel S1A.	94
Figura IV.28 - Comportamento reológico do gel S1B.	95
Figura IV.29 - Comportamento reológico do gel S9.	96
Figura IV.30 - Comportamento reológico do gel S5A.	97
Figura IV.31 - Resultado da perda de fluido obtido na célula API para o gel de	

HPG e S1B.	98
Figura IV.32 - Influência da sílica-flour como redutor de filtrado no ensaio de perda de fluido em célula API.	99
Figura IV.33 - Influência da uréia em solução como redutor de filtrado no ensaio de perda de fluido em célula API.	100
Figura IV.34 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT para os géis.	101
Figura IV.35 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT com a adição da sílica-flour no gel de HPG.	102
Figura IV.36 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT com a adição da sílica-flour no gel S1A.	103
Figura IV.37 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT com a adição da sílica-flour no gel S1B.	104
Figura IV.38 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT com a adição da sílica-flour no gel S9.	105
Figura IV.39 - Resultados da perda de fluido, obtidos em célula HPHT, com a adição da sílica-flour nos géis S1A, S1B e S9 comparados ao gel de HPG.	106
Figura IV.40 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT com a adição da uréia em solução no gel S1A.	107
Figura IV.41 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT com a adição da uréia em solução no gel S1B.	108
Figura IV.42 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT com a adição da uréia em solução no gel S9.	109
Figura IV.43 - Resultados da quebra do gel S1A.	112



Figura IV.44 - Resultados da quebra do gel S9.	112
Figura IV.45 - Resultados da quebra do gel S1B.	113
Figura IV.46 - Comportamento reológico do gel S1B a várias concentrações.	117
Figura IV.47 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para o gel S1B com 27% de C/T.	118
Figura IV.48 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para o gel S1B com 30% de C/T.	118
Figura IV.49 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para o gel S1B com 32% de C/T.	119
Figura IV.50 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para o gel S1B com 34% de C/T.	119
Figura IV.51 - Viscosidade do gel S1B a várias concentrações em função da temperatura.	122
Figura IV.52 - Logarítmico da viscosidade em função da temperatura absoluta para diferentes concentrações de C/T.	123

## Lista de Tabelas

Tabela II.1 - Reologia das espumas.	15
Tabela II.2 - Faixas de taxas de cisalhamento.	47
Tabela III.1 - Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.	54
Tabela IV.1 - Propriedades físico-químicas dos tensoativos estudados.	67
Tabela IV.2 - Composição dos sistemas estudados.	70
Tabela IV.3 - Composição dos géis selecionados.	88
Tabela IV.4 - Velocidade de sedimentação dos géis.	110
Tabela IV.5 - Parâmetros dos testemunhos.	114
Tabela IV.6 - Valores de mobilidade da salmoura nos testemunhos.	115
Tabela IV.7 - Composição dos géis.	116
Tabela IV.8 - Tempo de relaxação em função da concentração de C/T.	120
Tabela IV.9 - Energia de ativação para diferentes concentrações de C/T.	124
Tabela IV.10 - Custo dos reagentes utilizados em géis a base de tensoativo.	125
Tabela IV.11 - Custo dos géis.	126
Tabela IV.12 - Custo de um fraturamento hidráulico utilizando os géis a base de tensoativo.	129

## Nomenclatura e Símbolos

API	American Petroleum Institute	
CMC	Carboximetilcelulose	
CMHPG	Carboximetilhidroxipropilguar	
C/T	Cotensoativo/Tensoativo	
HEC	Hidroxietilcelulose	
HPC	Hidroxipropilcelulose	
HPG	Hidroxipropilguar	
HPHT	High Pressure High Temperature	
TA	Tensoativo aniônico comercial	
TC	Tensoativo aniônico de cadeia curta	
TL	Tensoativo aniônico de cadeia longa	
$\gamma_0$	Amplitude máxima de deformação	m
$\phi$	Ângulo de distorção	°
$C_v, C_c, C_w$	Coefficientes de filtração	$m/s^{1/2}$
L	Comprimento	cm
A	Área	$cm^2$
cmc	Concentração Micelar Crítica	%
k	Constante de Boltzmann	J/K
$\gamma$	Deformação cisalhante	Pa
$\gamma$	Tensão superficial	mN/m
$\Delta P$	Diferencial de pressão	$kgf/cm^2$
Ea	Energia de ativação	J/K
F	Força tensora	N

$n$	Índice de comportamento	adimensional
$K$	Índice de consistência	Pa s <sup>n</sup>
$\lambda$	Mobilidade	mD/cP
$ G^* $	Módulo complexo	Pa
$G'$	Módulo de armazenamento	Pa
$E$	Módulo de elasticidade longitudinal	N/m <sup>2</sup>
$G''$	Módulo de perda	Pa
$G$	Módulo de rigidez	Pa
$\delta$	Mudança de fase	°
$K$	Parâmetro material	N/m
$K$	Permeabilidade	mD
$\phi$	Porosidade	%
$\tan \delta$	Tangente de perda	adimensional
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação	1/s
$T$	Temperatura absoluta	K
$t$	Tempo	s
$\tau_r$	Tempo de relaxação	s
$\tau$	Tensão cisalhante	Pa
$\tau_0$	Tensão máxima	Pa
$Q$	Vazão	cm <sup>3</sup> /s
$\omega$	Velocidade angular	1/s
$v_s$	Velocidade de sedimentação	cm/min
$\eta$	Viscosidade aparente	mPa·s

$\mu$	Viscosidade dinâmica	mPa·s
$\eta^*$	Viscosidade complexa	mPa·s
$V_L$	Volume de filtrado	m <sup>3</sup>
$V_p$	Volume de poro	cm <sup>3</sup>
$V_v$	Volume de vazios	cm <sup>3</sup>
$V_{SP}$	Volume inicial de filtrado	m <sup>3</sup>
$V_t$	Volume total do testemunho	cm <sup>3</sup>
$\lambda_i$	Mobilidade intermediária	mD/cP
$\lambda_f$	Mobilidade final	mD/cP

# CAPÍTULO I

---

## **INTRODUÇÃO**

---

## I - Introdução

O petróleo, como fonte energética não renovável mais utilizada no mundo, vem induzindo cada vez mais ao estudo de processos para exploração e produção desta matéria-prima. Logo, as companhias petrolíferas têm investido bastante no aumento da produtividade e na recuperação de poços considerados anteriormente antieconômicos. Uma das técnicas utilizadas para esta finalidade é o fraturamento hidráulico de rochas reservatório.

O fraturamento hidráulico ocorre através de um elevado diferencial de pressão, transmitido pelo fluido de fraturamento, e aplicado contra a rocha reservatório, até a sua ruptura. A fratura, que é iniciada no poço, propaga-se através da formação rochosa pelo bombeio de um certo volume de fluido, a uma pressão superior à tensão que tende a fechar a mesma. Para evitar que essa fratura feche totalmente, depois de cessado o diferencial de pressão aplicado, é bombeado o agente de sustentação (areia, bauxita ou cerâmica) junto com o fluido de fraturamento. Desta maneira, cria-se um caminho preferencial, o qual facilita o fluxo dos fluidos do reservatório para o poço.

Ao longo do tempo foram desenvolvidos vários tipos de fluidos de fraturamento para se adequarem aos diferentes reservatórios de petróleo existentes. Os tipos de fluidos de fraturamento incluem: fluidos base água, fluidos base óleo, fluidos multifásicos e fluidos a base de tensoativo. Os fluidos base água são os mais utilizados, mas como deixam resíduos insolúveis na rocha reservatório ou no próprio pacote de propante (agente de sustentação), surgiu a necessidade de se desenvolver fluidos mais limpos, como o fluido a base de tensoativo, considerado um fluido livre de sólidos insolúveis.

Este trabalho teve como objetivo principal obter e testar tensoativos, utilizando sistemas microemulsionados, para a obtenção de géis de fraturamento a base de tensoativo. Estes géis visam, principalmente, minimizar ou reduzir o dano à formação rochosa. Os géis também

devem apresentar propriedades compatíveis aos géis a base de polímero, além de baixo custo. Os géis obtidos são biocompatíveis porque são desenvolvidos a partir de matéria-prima biodegradável e compatível com o meio ambiente, em condições de descarte.

A caracterização das propriedades dos géis a base de tensoativo foi determinada através da realização de ensaios reológicos, perda de fluido, velocidade de sedimentação, condutividade e quebra de gel.

Para uma melhor compreensão, o presente trabalho está dividido em cinco capítulos. Esta introdução corresponde ao Capítulo I. O Capítulo II abrange a revisão da literatura, compreendendo tópicos teóricos, métodos aplicados e resultados obtidos por outros autores com relação aos fluidos de fraturamento.

No Capítulo III descreve-se a metodologia experimental aplicada para a caracterização dos géis obtidos, através da descrição dos ensaios reológicos, perda de fluido, velocidade de sedimentação, condutividade e quebra de gel.

Os resultados obtidos experimentalmente são apresentados e discutidos no Capítulo IV e serviram como base para as conclusões descritas no Capítulo V. No Capítulo IV, a discussão dos resultados foi baseada comparando-os com as propriedades de um gel a base de polímero (HPG). Neste capítulo também consta uma rápida avaliação econômica dos géis obtidos.

Como este foi o primeiro trabalho do grupo utilizando sistemas microemulsionados para a obtenção de géis de fraturamento hidráulico, verificou-se que muitos outros estudos podem ser realizados envolvendo outros sistemas com microemulsão, o que fica como sugestão para outras pesquisas.



## **CAPÍTULO II**

---

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## II - Revisão Bibliográfica

### II.1 – Fraturamento hidráulico

O fraturamento hidráulico é uma técnica de estimulação que visa aumentar a produtividade de poços de óleo ou gás. Nesta técnica, um fluido viscoso é bombeado para o fundo do poço a uma pressão suficientemente elevada, visando à criação de uma fratura de alta condutividade na formação de interesse (Grothe, 2000). A fratura inicia-se junto à parede do poço e propaga-se em direção ao interior da formação à medida que o fluido é injetado. O fluido de fraturamento transporta sólidos responsáveis pela sustentação da fratura (areia, bauxita ou cerâmica), os quais asseguram a existência de um canal efetivo e permanentemente aberto ao fluxo de hidrocarbonetos após o fim do bombeio. A Figura II.1 esquematiza a operação de fraturamento hidráulico.

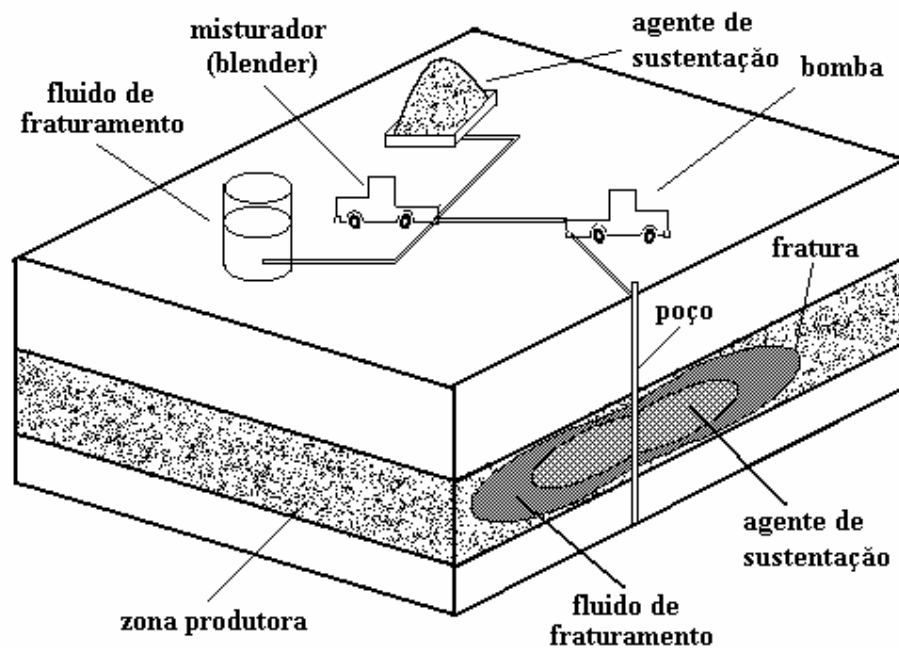


Figura II.1 – Técnica de fraturamento hidráulico.

## **II.2 - Fluido de fraturamento**

O Fluido de fraturamento ideal deve formar reboco nas faces da fratura para diminuir a perda de fluido e simultaneamente minimizar o dano (redução da permeabilidade) no pacote de agente de sustentação e faces da fratura. A viscosidade deve ser baixa na coluna do poço para reduzir a perda de carga e deve ser alta durante a propagação e fechamento da fratura para evitar a decantação do agente de sustentação. Após o fechamento da fratura a viscosidade deve ser reduzida rapidamente para facilitar a limpeza do poço (Economides e Nolte, 1989).

Muitos tipos de fluidos de fraturamento já foram desenvolvidos. Os primeiros fluidos utilizados foram os base óleo, em 1948 (Economides e Nolte, 1989). Posteriormente vieram os fluidos base água com o polímero goma guar. Em 1969, foi utilizado o fluido base água com goma guar reticulada. Preocupações com prevenção ao dano na formação rochosa levaram ao uso do polímero hidroxipropilguar (HPG) devido ao seu baixo teor de resíduos. Recentemente surgiu uma nova categoria de fluidos de fraturamento, os fluidos a base de tensoativo.

### **II.2.1 - Fluidos base água**

Os fluidos base água são os mais utilizados atualmente, entretanto, estes fluidos causam dano em formações rochosas sensíveis à água ou no pacote de agente de sustentação, devido a polímeros não quebrados (Economides e Nolte, 1989).

### II.2.1.1 - Polímeros

Na formulação dos fluidos base água podem ser utilizados vários tipos de polímeros, os quais apresentam características próprias que se ajustam de acordo com o tipo de fluido desejado.

Muitos polímeros solúveis em água podem ser adicionados à água para tornar o fluido viscoso e capaz de manter em suspensão o agente de sustentação.

Os polímeros formam soluções viscosas à temperatura ambiente, sendo que com o aumento da temperatura, estas soluções perdem a viscosidade. Se aumentar a concentração do polímero para recuperar a viscosidade, o sistema torna-se inviável economicamente. Portanto, os reticuladores são usados para aumentar a massa molar efetiva do polímero, aumentando a viscosidade da solução. Neste caso, os íons metálicos borato, titânio (IV), alumínio (III), antimônio (V) e Zr (IV) são os mais utilizados como reticuladores (Conway *et al.*, 1980).

Um fluido com baixa concentração de polímero foi otimizado para ser utilizado como fluido de fraturamento a baixas temperaturas (Powell *et al.*, 1999). O fluido otimizado combina um tampão com um reticulador, resultando em um único componente, para ajustar o pH do fluido em um valor ótimo para reticulação do polímero, facilitando a aplicação em campo. Powell *et al.* (1999) realizaram ensaios reológicos e o fluido apresentou viscosidade similar a fluidos convencionais, mas com 30 a 40% menos polímero. Em ensaios de perda de fluido, este fluido também apresentou valores de coeficientes de filtrado similares a fluidos convencionais.

Através da utilização de simuladores, os efeitos de um fluido de fraturamento não-quebrado foram verificados no desempenho de poços de gás. Voneiff *et al.* (1996) utilizaram um fluido com 10.000 mPa·s de viscosidade para representar o gel reticulado não-quebrado, e

concluíram que estes géis podem reduzir as reservas de gás em 30% (Figura II.2), reduzir o fluxo inicial de gás em 80% (Figura II.3), e retardar a limpeza do poço por semanas ou meses.

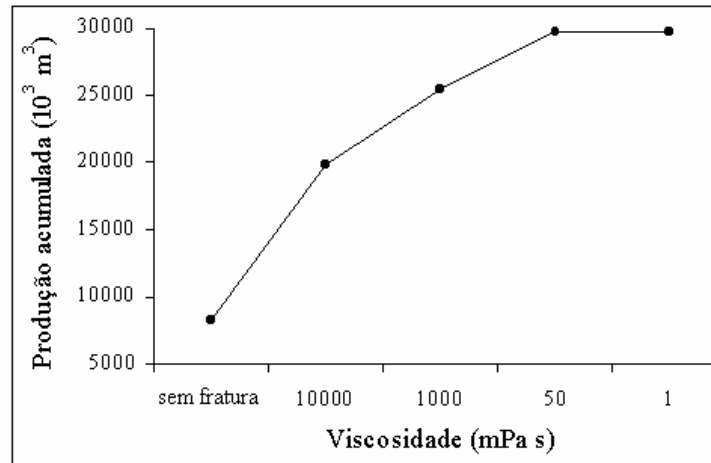


Figura II.2 – Volume aproximado de gás após 6000 dias de produção.

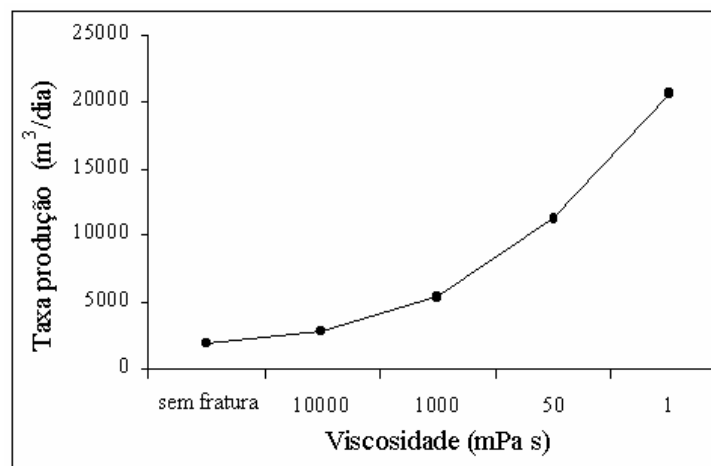


Figura II.3 – Fluxo aproximado de gás nos primeiros 20 dias de produção.

### II.2.1.1.1 - Goma Guar

A goma guar é um polímero natural que apresenta alta afinidade pela água. Entretanto apresenta de 6% a 10% de resíduos insolúveis em água que podem causar dano à formação rochosa ou ao pacote de agente de sustentação.

Tayal et al. (1997) estudaram a redução da viscosidade em fluidos de guar. Os autores verificaram o efeito de uma enzima comercial (Gamanase) e de uma nova enzima mais resistente a altas temperaturas (Thermotoga Neapolitana 5068), TN5068, na viscosidade da guar. A enzima comercial estudada foi altamente efetiva na degradação da guar em condições ácidas ( $\text{pH} \cong 5$ ) e a baixas temperaturas (25 °C a 60 °C). A enzima TN5068 foi significativamente mais efetiva na redução da viscosidade a altas temperaturas (85 °C) quando comparada com a enzima comercial. No entanto, esta apresentou atividade limitada a baixas temperaturas.

Nimerick *et al.* (1997) desenvolveram para fluidos de guar, um tampão que controla o pH e utiliza menores concentrações de polímero, ou seja, que resista à redução do pH causada pelo aumento da temperatura. Os autores observaram que o uso do tampão alcalino (pH menos afetado pela mudança de temperatura), para controlar a reticulação da guar com borato, resultou em máxima viscosidade com menores concentrações de polímero, e que, com menores concentrações de polímero, melhora-se a condutividade no pacote de agente de sustentação e a redução no tempo de limpeza do poço.

### II.2.1.1.2 - Hidroxipropilguar (HPG)

O hidroxipropilguar é obtido da reação da goma guar com óxido de propileno. Este fluido possui de 2% a 4% de resíduo insolúvel. O HPG apresenta a vantagem de ser mais estável a altas temperaturas do que o fluido de guar.

Através de técnicas de ultracentrifugação, Budd e Chakrabarti (1991) estudaram a degradação de fluidos de HPG, e observaram que fluidos com baixa viscosidade contém polímero parcialmente degradado de suficiente massa molar para causar dano, indicando com isso a necessidade de se desenvolver melhores quebradores para fluidos de fraturamento.

As alterações na permeabilidade da fratura devido ao filtrado de fluidos de fraturamento têm sido estudadas (Gupta *et al.*, 2000). Experimentos foram realizados utilizando-se os fluidos de guar e HPG (linear e reticulada), onde a permeabilidade foi determinada através do fluxo de fluidos em testemunhos saturados com óleo e salmoura. Gupta *et al.* (2000) verificaram que a recuperação da permeabilidade em testemunhos com óleo é maior do que em testemunhos com salmoura. E que ambos os fluidos HPG reticulado e linear são melhores do que o fluido de guar em termos de limpeza nos testemunhos saturados com óleo.

Outra maneira de se estudar a perda de fluido foi desenvolvida utilizando-se a filtração associada à propagação de fraturas hidráulicas geradas em laboratório. Segundo Grothe *et al.* (2000), a perda de fluido de fraturamento durante a propagação da fratura pode ser representada por coeficientes de filtração. Foram comparados dois métodos para a determinação de coeficientes de filtração, por simulação física de fraturamento e por filtração estática, utilizando-se géis de HPG reticulados a diferentes concentrações de polímero. Na simulação física foram utilizados corpos de prova de rocha sintética, onde se verificou que, em geral, considerando-se uma concentração do gel, os coeficientes globais de filtração não

são afetados pela vazão de injeção. A partir dos ensaios de filtração estática em célula de filtração API, foram construídos gráficos de volume de filtrado por unidade de área em função da raiz quadrada do tempo, e a região linear das curvas foi usada para determinar o coeficiente de filtração. Grothe *et al.* (2000) verificaram que, para cada gel estudado, os coeficientes obtidos da simulação física e da filtração estática, apresentaram a mesma ordem de grandeza, com valores significativamente próximos.

#### **II.2.1.1.3 - Goma Xantana**

A goma xantana é um biopolímero obtido pelo metabolismo do microorganismo *Xanthomonas Campestris* (Lipton e Burnett, 1976). Os fluidos de xantana mantêm a areia (agente de sustentação) em suspensão melhor do que o HPG, a taxas de cisalhamento menor que  $10 \text{ s}^{-1}$  (Clark *et al.*, 1985). A xantana tem a desvantagem de ser mais cara do que a goma guar ou derivados da celulose.

#### **II.2.1.1.4 - Poliacrilamida**

Polímeros de acrilamida podem ser utilizados em concentrações menores que 1,2 g/L reduzindo com isso a potência requerida para o bombeamento a altas taxas em operações de fraturamento hidráulico. Portanto, esses polímeros são usados como redutores de fricção. Esta característica deve-se à linearidade de suas moléculas comparada com a de outros polímeros (Garcia *et al.*, 1997).

Géis de HPG, goma guar e de poliacrilamida foram utilizados para se estudar o dano causado em formações de arenito. Gall *et al.* (1988) observaram que os géis de HPG e goma



guar reduziram (acima de 95%) o fluxo de gás através da fratura. Já o gel de poliacrilamida causou pouca ou quase nenhuma redução do fluxo.

Tam e Tiu (1990) estudaram as modificações causadas por sais nas propriedades reológicas de fluidos de poliacrilamida. Os autores estudaram vários sais mono e divalentes e três tipos de poliacrilamida comerciais. Os resultados mostraram que a adição de sais reduz a viscosidade dos fluidos.

#### **II.2.1.1.5 - Carboximetilhidroxipropilguar (CMHPG)**

O CMHPG é utilizado em temperaturas baixas (Almond e Garvin, 1984). Este fluido geralmente é reticulado com alumínio (III), portanto torna-se mais barato que o HPG reticulado com compostos de titânio e zircônio.

Terracina *et al.* (1999) desenvolveram um novo oxidante para ser utilizado como quebrador em fluidos de CMHPG em temperaturas de 93 a 163 °C. Os resultados foram comparados com outros tipos de quebradores como as enzimas hemicelulases e os persulfatos. Os autores constataram que a temperatura limite de aplicabilidade é de 163 °C para o oxidante desenvolvido, 63 °C para as enzimas hemicelulases e 82 °C para os persulfatos. Logo, os autores confirmaram a aplicabilidade do novo oxidante em temperaturas mais elevadas.

#### **II.2.1.1.6 - Derivados da celulose**

As moléculas de celulose possuem grupos polares, entretanto, não são solúveis em água em sua forma natural por apresentarem fortes ligações intermoleculares e intramoleculares de pontes de hidrogênio (Garcia *et al.*,1997). Entre os derivados da celulose temos os fluidos com: Hidroxietilcelulose (HEC), Hidroxipropilcelulose (HPC) e

Carboximetilcelulose (CMC). Estes polímeros são utilizados quando se deseja fluidos com baixo teor de resíduos. Por serem de difícil reticulação (Underdown *et al.*, 1984), estes polímeros são reticulados em faixas específicas de pH.

Hodge (1998) estudou a precipitação do HEC a altas temperaturas ( $> 66^{\circ}\text{C}$ ). Segundo o autor, a solubilidade do HEC, em composições específicas de solução salina, é drasticamente reduzida em temperaturas elevadas. Também foi observado que quando a concentração da solução salina aumenta, a temperatura necessária para precipitação diminui.

Campos *et al.* (1994) desenvolveram um sistema de tubos, com instrumentação apropriada, para estudar as propriedades reológicas do fluido carboximetilcelulose. Os autores constataram que as propriedades reológicas são fortemente influenciadas pela concentração do CMC, onde aumentando-se a concentração do CMC aumenta-se a viscosidade aparente.

### **II.2.2 - Fluidos base óleo**

Os fluidos base óleo possuem viscosidade superior aos fluidos base água, no entanto são fluidos caros e de difícil manuseio em campo. Os primeiros fluidos base óleo surgiram com a utilização de sais de alumínio de ácidos carboxílicos. O octato de alumínio melhorou a estabilidade térmica e a capacidade dos fluidos de conduzir o agente de sustentação (Burnham *et al.*, 1980). Posteriormente, surgiram fluidos os sais de éster fosfato de alumínio. Este fluido ampliou o limite de temperatura para sua aplicação e a capacidade de conduzir agente de sustentação (Economides e Nolte, 1989).

### **II.2.3 - Fluidos multifásicos**

As propriedades dos fluidos base água e base óleo podem ser modificadas incorporando uma segunda fase ao fluido. Estes fluidos classificam-se em espumas e emulsões.

#### **II.2.3.1 - Espumas**

As espumas são formadas adicionando-se gás aos fluidos base água ou base óleo. As espumas contêm gás pressurizado, geralmente nitrogênio ou dióxido de carbono, que representam 95% do volume do gel. As espumas são fluidos pseudoplásticos que possuem boa capacidade de transporte de agente de sustentação (Reidenbach *et al.*, 1986). As espumas de nitrogênio são usadas em poços rasos e as de dióxido de carbono em poços profundos (Harris e Heath, 1996). As espumas de dióxido de carbono são mais estáveis e recuperam melhor os hidrocarbonetos do que os fluidos convencionais ou espumas de nitrogênio.

A reologia de espumas de nitrogênio em gel de goma guar reticulado tem sido estudada por Harris e Heath (1996). Estes autores observaram que quando o polímero foi reticulado na espuma, a viscosidade aumentou de 3 a 10 vezes mais do que a espuma que continha apenas gel linear (Tabela II.1).

Tabela II.1 - Reologia das espumas.

Temperatura (°C)	Viscosidade (mPa.s)			
	Espumas não- reticuladas	Espuma reticulada A	Espuma reticulada B	Espuma reticulada C
38	70	370	290	250
80	50	600	350	230
102	40	40	550	420
111	30	30	390	490

### II.2.3.2 –Emulsões

As emulsões são consideradas fluidos viscosos com boa capacidade de transporte de agente de sustentação. Entretanto, possuem alto custo e perdem a viscosidade com o aumento da temperatura.

O fluido mais comum é a poliemulsão (Kiel, 1971), composta de 67% de hidrocarbonetos, 33% de solução salina viscosificada e emulsificante. Como na emulsão é usado pouco polímero, este gel causa menos dano à formação rochosa e os poços são rapidamente limpos após a operação de fraturamento (Roodhart *et al.*, 1986).

Vários tipos de tensoativos são utilizados em forma de emulsões como fluido de fraturamento. Segundo Bhardwaj e Hartland (1993), os tensoativos catiônicos mais utilizados são os compostos de amônio quaternário; os tensoativos aniônicos são os ácidos sulfônicos e os sabões de ácidos graxos de cadeias longas e os tensoativos não-iônicos são os derivados de glicerídeos.

#### II.2.4 - Fluidos a base de tensoativo

Os fluidos a base de tensoativo foram desenvolvidos mais recentemente com o objetivo de substituir os fluidos a base de polímero. Os fluidos a base de tensoativo apresentam a vantagem de não deixar resíduos insolúveis no pacote de agente de sustentação ou na própria rocha reservatório. Nestes fluidos também não há necessidade da adição de alguns aditivos utilizados, especificamente, para fluidos poliméricos, tais como: ajustadores de pH, ativadores de reticulação, estabilizadores de gel para alta temperatura, bactericidas. Os quebradores de gel também não são necessários, pois o gel a base de tensoativo quebra-se quando em contato com o óleo e/ou água da formação.

O primeiro fluido desenvolvido foi feito utilizando-se um tensoativo catiônico. O tensoativo consiste de um sal de amônio quaternário, derivado de ácidos graxos de cadeia longa. De acordo com Samuel *et al.* (1999), a quebra do fluido ocorre quando este é exposto a hidrocarbonetos ou à água; portanto, quebradores convencionais não são necessários. Dependendo da temperatura, a concentração de tensoativo variou de 0,5 a 4% (baixas concentrações para baixas temperaturas). O fluido apresentou excelente controle de filtrado e a condutividade no pacote de agente de sustentação foi maior que 90% da original em condições onde fluidos convencionais fornecem valores de condutividade de 40 a 50%.

Um fluido a base de tensoativo aniônico foi desenvolvido (Di Lullo *et al.*, 2001). Em ensaios de perda de fluido foi verificado que a própria viscosidade do filtrado é que controla a perda de fluido, devido a não formação de reboco sólido pelo sistema. A viscosidade do filtrado também depende da saturação do testemunho, como óleos residuais nos poros, pois estes reduzem a viscosidade do gel em períodos de 1 a 10 minutos. A velocidade de sedimentação do agente de sustentação (cerâmica 16/20 mesh) no gel a 66 °C foi determinada como sendo igual a 2 cm/min.

## **II.3 - Aditivos químicos utilizados em fluido de fraturamento polimérico**

Normalmente, são adicionados aos fluidos de fraturamento com polímero, vários aditivos, cuja finalidade está relacionada ao ajuste de pH, ao controle do crescimento microbiológico, à minimização de dano à formação, ao controle de filtrado, à estabilidade térmica e à facilidade de limpeza da formação pós-fraturamento hidráulico. Os tipos de aditivos químicos estão descritos a seguir.

### **II.3.1 - Ajustadores de pH / Ativadores de reticulação**

Os ajustadores de pH são adicionados ao fluido para manter o pH no nível desejado. Para a goma guar e o HPG o pH deve encontrar-se baixo para se dispersarem e neutro ou alto para se hidratarem (Garcia *et al.*,1997). Os ajustadores de pH mais usados são ácidos acético, cítrico, fórmico e fumárico ou bicarbonato de sódio, carbonato de sódio e óxido de magnésio.

Os ativadores de reticulação ajustam o pH na faixa de ocorrência da reticulação do polímero. O mais utilizado é solução de hidróxido de sódio.

### **II.3.2 - Bactericidas**

Os bactericidas são adicionados ao fluido para prevenir a degradação do polímero e a contaminação da formação rochosa. Com a degradação do polímero, o fluido perde a viscosidade (Garcia *et al.*,1997).

Os bactericidas mais usados são o glutaraldeído, aminas quaternárias e isotiazolina.

### **II.3.3 - Estabilizadores de gel para alta temperatura**

Os estabilizadores são adicionados ao fluido para evitar a degradação do polímero em temperaturas acima de 93 °C. Os estabilizadores mais utilizados são metanol ou etanol na concentração de 5% a 10% e tiosulfato de sódio (Garcia *et al.*,1997).

### **II.3.4 - Quebradores de gel**

O gel é considerado quebrado quando apresenta viscosidade aparente inferior a 16 mPa·s a 170 s<sup>-1</sup>. Em formações com temperaturas superiores a 107 °C não é necessário o uso de quebradores de gel.

São usados três tipos de quebradores: enzimas (alfa amilase), oxidantes (persulfatos) e ácidos (Garcia *et al.*,1997).

### **II.3.5 - Redutores de filtrado**

Os redutores de filtrado são adicionados ao fluido para evitar que durante a propagação da fratura haja perda de fluido.

Os redutores mais usados são sílica-flour e emulsão de óleo diesel na concentração de 5% (Garcia *et al.*,1997).

### **II.3.6 - Tensoativos**

O tensoativo adicionado ao fluido de fraturamento tem várias funções, tais como:

- prevenir a formação de emulsão, no caso de fluidos não emulsionados;

- formar emulsão, no caso de fluidos de fraturamento emulsionados, para isto utiliza-se um tensoativo que estabilize a emulsão;
- evitar a formação de espumas, no caso de fluidos que não sejam espumas, para isto utiliza-se tensoativos que aumentem a tensão interfacial do meio;
- estabilizar as bolhas de fluidos que sejam espumas;
- impedir a proliferação de bactérias;
- impedir a migração de argilas;
- reduzir a tensão interfacial entre o óleo e a água para facilitar a limpeza do poço.

### **II.3.7 - Estabilizadores de argilas**

Os estabilizadores de argilas são adicionados ao fluido para impedir que estas migrem para o espaço poroso da rocha reservatório e causem dano à formação (Garcia *et al.*, 1997). Os estabilizadores utilizados são soluções salinas de KCl, NaCl ou NH<sub>4</sub>Cl nas concentrações de 1 a 3% e aminas quaternárias.

### **II.4 - Dano em formação rochosa**

Os fluidos de fraturamento podem causar dano à formação e/ou à condutividade da fratura devido à presença em meio poroso de: emulsões, precipitados, argilas ou outros finos, fluido com alta viscosidade ou resíduos insolúveis.

Muitos estudos tem sido realizados sobre fluidos base água viscosificados com polímeros de alta massa molar e solúveis em água como a goma guar ou derivados da celulose. O dano causado por fluidos aquosos viscosos resulta de dois mecanismos: 1) resíduos insolúveis contidos inicialmente no fluido de fraturamento ou que foram formados



durante a degradação do fluido e/ou 2) alta concentração de polímero na face da fratura devido a perda de fluido para a formação.

A viscosidade do fluido de fraturamento que retorna do poço após o término do fraturamento é um bom indicativo para estimar a viscosidade do fluido que permaneceu na fratura (Economides e Nolte, 1989).

O sucesso do fraturamento hidráulico é fortemente dependente do controle e da eficiência de degradação de fluidos de fraturamento viscosos (Tayal *et al.*, 1997). A degradação não controlada da goma guar pode resultar na formação de resíduos insolúveis que tamponam os poros da formação e impedem qualquer recuperação de óleo ou gás.

Gupta *et al.* (2000) estudaram a redução da permeabilidade de reservatórios gerada por filtrado de fluidos de fraturamento. Foram realizados experimentos de injeção de fluidos em testemunhos para verificar a alteração na permeabilidade ao longo do testemunho. Os autores observaram que a redução na permeabilidade dos testemunhos deve-se às partículas de polímero (goma guar) presentes no filtrado que tamponam os poros.

Budd e Chakrabarti (1991) estudaram a degradação de um fluido de HPG utilizando técnicas de ultracentrifugação. Os autores observaram que mesmo os fluidos com baixa viscosidade contém polímero parcialmente degradado que pode danificar e restringir o fluxo de óleo em reservatórios.

O dano também pode ser formado devido a “fingering” viscosos (Pope *et al.*, 1996). O “fingering” ocorre durante a retirada do fluido de fraturamento (limpeza do poço), onde o fluido com menor viscosidade (fluido da formação) passa através do fluido de fraturamento degradado que permanece no pacote de agente de sustentação (Figura II.4). Através do desenvolvimento de um equipamento de condutividade de fratura, Pope *et al.* (1996) observaram que pequenas reduções na porosidade do pacote de agente de sustentação resultam em grandes reduções na permeabilidade, e que a extensão do “fingering” depende da

variação da viscosidade entre os fluidos, onde o aumento na variação da viscosidade entre os fluidos diminui a permeabilidade do pacote de agente de sustentação.



Figura II.4 - Progressão de um fluido menos viscoso através de um pacote de agente de sustentação contendo um fluido mais viscoso.

## II.5 - Agente de sustentação

O agente de sustentação tem a função de manter aberta a fratura criada durante o fraturamento hidráulico, além de fornecer a porosidade necessária para o fluxo do óleo e/ou gás. Muitos materiais são utilizados como agente de sustentação, tais como: areia, bauxita e cerâmica.

A areia é o agente de sustentação mais usado devido a sua razoável resistência às tensões e, principalmente, devido ao seu baixo custo.

A bauxita possui resistência à compressão superior a areia e a cerâmica, portanto quebra-se menos quando submetida a altas tensões, no entanto apresenta maior custo.

A cerâmica é o material desenvolvido mais recentemente. Propriedades como resistência às tensões e custo encontram-se entre as da areia e bauxita.

## II.6 - Tensoativos

### II.6.1 - Definição e Generalidades

Os tensoativos são moléculas cuja estrutura química contém grupos com afinidades distintas e interligados, ou seja, uma cabeça polar ou hidrofílica ligada a uma cauda apolar ou hidrofóbica.

A presença na mesma molécula de duas regiões com afinidades diferentes caracteriza o termo anfifílico (Mittal, 1979). Os tensoativos possuem propriedades, dentre as quais, destacam-se: capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e a se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, promovendo a redução significativa da tensão superficial ou interfacial.

O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis, enquanto o termo superfície denota a interface onde uma das fases é um gás, usualmente o ar (DelNunzio, 1990; Rosen, 1978).

A representação esquemática de um tensoativo pode ser visualizada na Figura II.5.

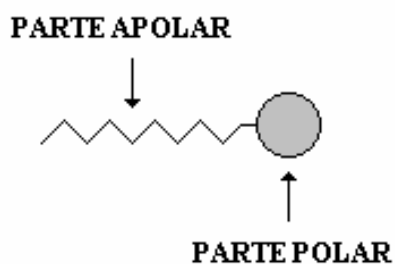


Figura II.5 - Representação esquemática de uma molécula tensoativa.

## II.6.2 - Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar ou hidrofílica, em: tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros); tensoativos não-iônicos. A Figura II.6 expressa de forma esquemática esta classificação.

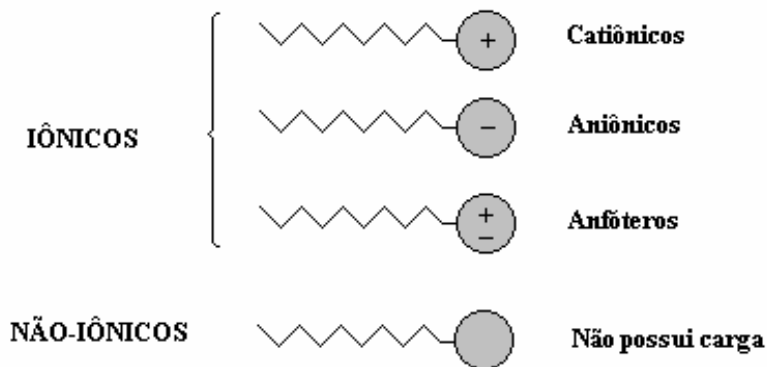


Figura II.6 - Representação esquemática dos tipos de tensoativos.

### II.6.2.1 - Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. Estes tensoativos são normalmente utilizados para tratamentos de água, formulação de desinfetantes e cosméticos, devido a sua efetiva ação microbiológica. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são os sais quaternários de amônio de cadeia longa.

### **II.6.2.2 - Tensoativos aniônicos**

Os tensoativos aniônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados negativamente na superfície ativa. Os tensoativos mais difundidos deste grupo são os sabões, aminas, compostos sulfonados e os sulfonatados.

### **II.6.2.3 - Tensoativos anfóteros**

Os tensoativos anfóteros possuem em sua estrutura tanto o radical ácido como o radical básico. Esse composto, quando em solução aquosa, exibe características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. Os exemplos mais importantes deste tipo de tensoativo são as betaínas e os fosfolipídeos.

### **II.6.2.4 - Tensoativos não-iônicos**

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilados e o propileno glicol etoxilado.

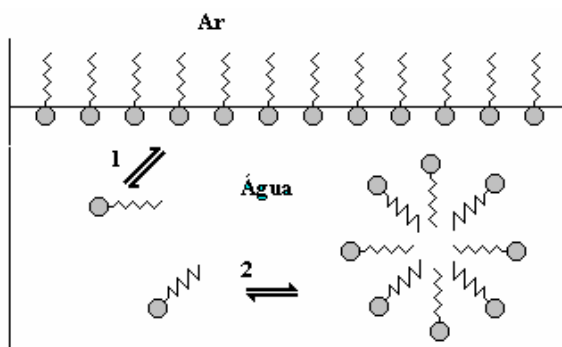
## II.6.3 - Propriedades

### II.6.3.1 - Micelização

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DeINunzlo, 1990).

Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão interfacial. À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre uma saturação da interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais encontram-se em permanente equilíbrio dinâmico (Figura II.7).

A concentração em que ocorre a micelização, numa dada temperatura, é denominada concentração micelar crítica ou simplesmente cmc que é uma característica de cada tensoativo.



1 - Formação do filme interfacial

2 - Formação da micela

Figura II.7 - Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.

A natureza do solvente em que os tensoativos estão presentes caracteriza a existência de dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas.

As micelas diretas se formam na presença de solventes polares, onde a cabeça polar do tensoativo fica orientada para o meio polar, enquanto que a cauda apolar agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o diluente. Já as micelas inversas apresentam o comportamento inverso, ou seja, são formadas em solventes apolares com as cabeças hidrofílicas voltadas para o centro e cercadas pelas caudas hidrofóbicas, como mostra a Figura II.8.

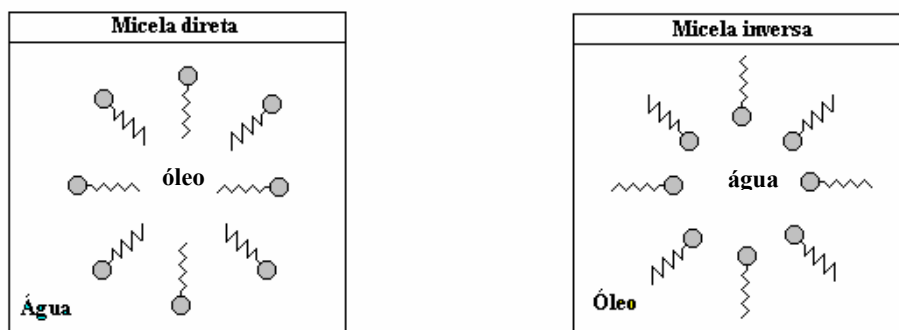


Figura II.8 - Representação esquemática de micelas diretas e inversas.

Freqüentemente, as moléculas anfifílicas tendem a se agregar espontaneamente para formar uma grande variedade de estruturas, a fim de minimizar interações desfavoráveis, como pode ser observado na Figura II.9.

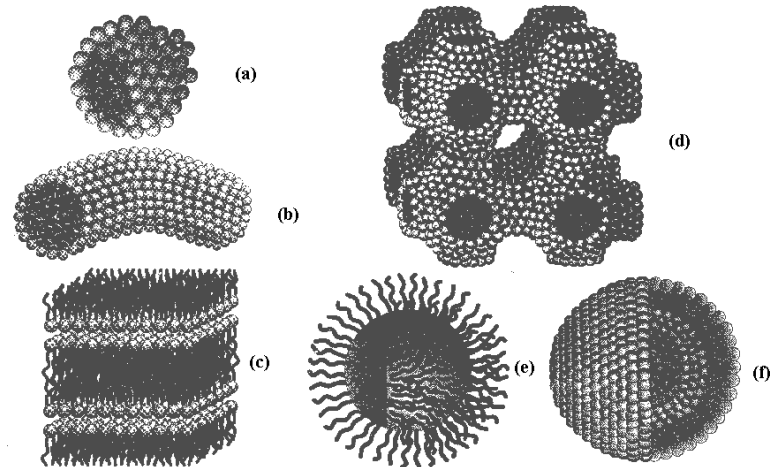


Figura II.9 - Diferentes estruturas micelares formadas pelos tensoativos: (a) estrutura esférica, (b) estrutura cilíndrica, (c) bicamadas ou lamelar, (d) estrutura bicontínua, (e) estrutura esférica invertida e (f) vesícula esférica (Evans e Wennerström, 1994).

A Figura II.10 mostra as regiões, em um diagrama de fases ternário, propícias para a formação das diferentes estruturas micelares (Leitão *et al.*, 1999).

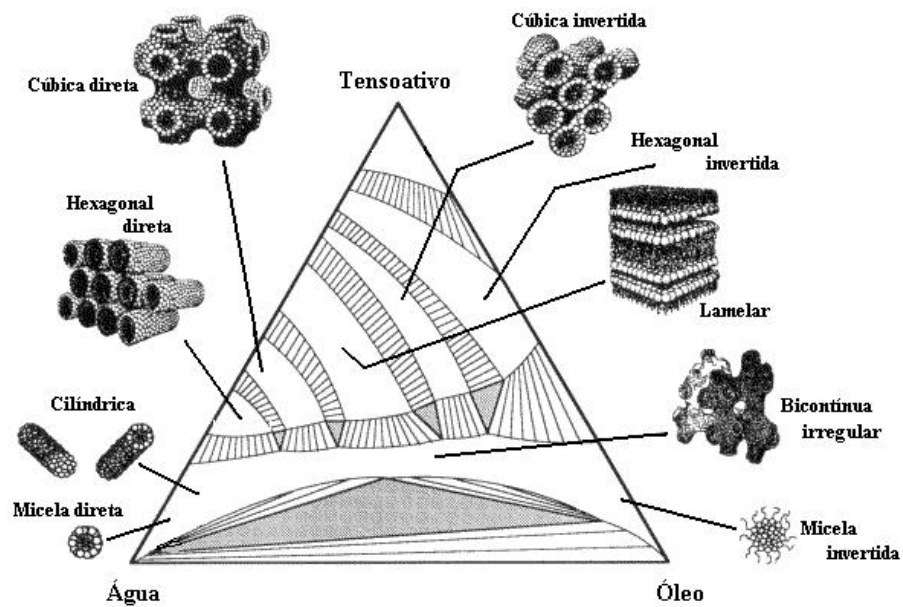


Figura II.10 – Diferentes estruturas micelares formadas em um diagrama de fases ternário.



A cmc é a concentração a partir da qual os tensoativos iniciam o processo de micelização. A concentração micelar crítica é influenciada, de modo particular, basicamente por três fatores: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica.

A determinação da cmc é realizada, geralmente, através de gráficos que se baseiam na mudança brusca de propriedades físico-químicas, tais como: condutividade, tensão interfacial, etc, como mostra a Figura II.11.

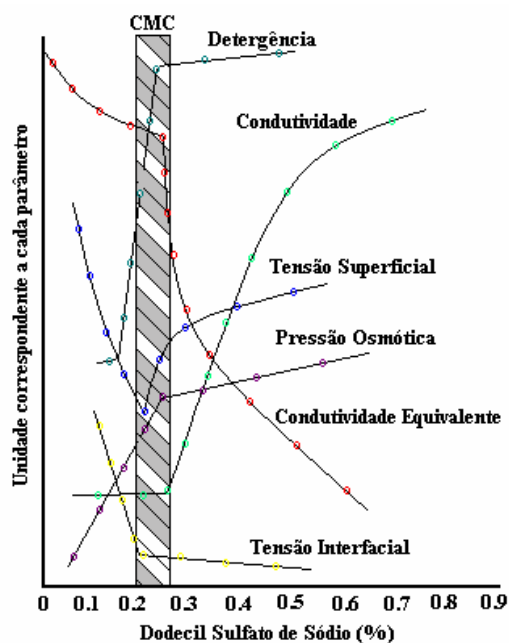


Figura II.11 - Determinação da cmc do dodecil sulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas.

### II.6.3.2 - Adsorção às interfaces

Uma das propriedades do tensoativo é a capacidade de adsorção nas interfaces ocasionando uma redução significativa da tensão interfacial. O fator responsável por essa propriedade é a existência de duas regiões com afinidades diferentes, as quais se direcionam segundo suas características. A Figura II.12 mostra a adsorção em diferentes situações, sendo

elas: a) Interface ar/água, b) Interface água/óleo, c) Formação de estrutura organizada, d) Adsorção sobre sólidos não polares, e) Formação de bicamadas e f) Micelas.

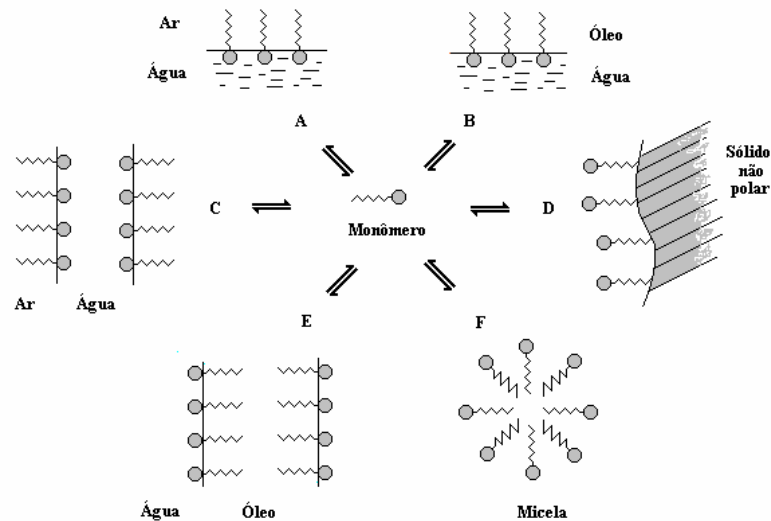


Figura II.12 - Representação esquemática de atividades de moléculas anfifílicas.

### II.6.3.3 - Ponto de Kraft

O ponto de Kraft é observado somente nos tensoativos iônicos, de modo que a partir de uma dada temperatura, sua solubilidade cresce exponencialmente. Somente acima deste valor, temperatura de Kraft, é que se inicia o processo de micelização.

De acordo com a Figura II.13, verifica-se que em baixas concentrações e acima da temperatura de Kraft, tem-se uma solução de monômeros (Zona II). A baixas concentrações, entretanto, abaixo da temperatura de Kraft, tem-se o tensoativo hidratado sob a forma de precipitado (Zona I) e para concentrações mais elevadas e acima da temperatura de Kraft verifica-se a formação de soluções micelares (Zona III).

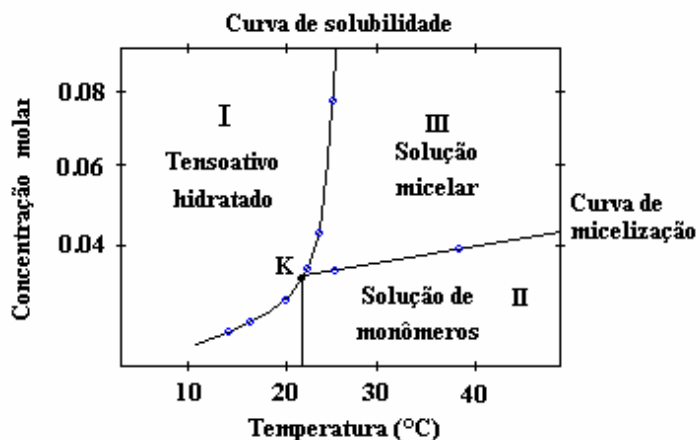


Figura II.13 - Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Kraft.

A temperatura de Kraft pode ser medida através de métodos altamente eficazes, sendo eles: método espectrofotométrico ou turbidimétrico, entretanto, devido à praticidade e a rapidez de determinação, o método visual vem sendo muito difundido.

## II.7 - Diagrama de fases

A maneira mais comum de representar as microemulsões é através de diagramas de fases ternários, quaternários e pseudoternários.

### II.7.1 - Diagramas ternários

Os diagramas ternários representam diretamente microemulsões formadas por três constituintes: água, óleo e tensoativo, onde em um diagrama triangular cada componente assume um dos vértices do triângulo, sendo assim, de acordo com as condições e proporções dos constituintes, pode-se delimitar as regiões de microemulsão, como mostra a Figura II.14.

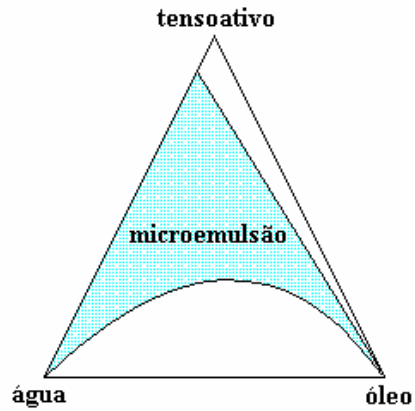


Figura II.14 - Diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema de três constituintes.

## II.7.2 – Diagramas quaternários

O diagrama quaternário utiliza um tetraedro para representar as regiões de microemulsão formadas por quatro constituintes (água, óleo, tensoativo e cotensoativo). Como nos diagramas ternários, cada constituinte assume um vértice do tetraedro (Figura II.15).

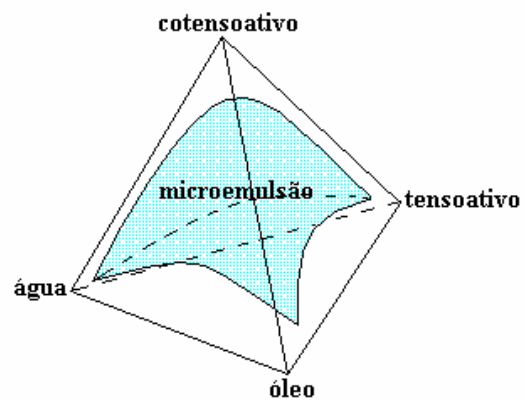


Figura II.15 - Representação da região de microemulsão em diagrama quaternário.

### II.7.3 - Diagramas pseudoternários

A representação dos sistemas de microemulsão com quatro constituintes torna-se mais fácil quando é fixada uma razão entre dois componentes, geralmente cotensoativo/tensoativo, obtendo-se um sistema de três pseudo-componentes (água, óleo e a mistura cotensoativo/tensoativo). Os diagramas pseudoternários representam cortes axiais nos diagramas quaternários, onde se obtém diagramas triangulares em que um dos vértices representa a mistura de dois componentes, a uma razão constante (Figura II.16).

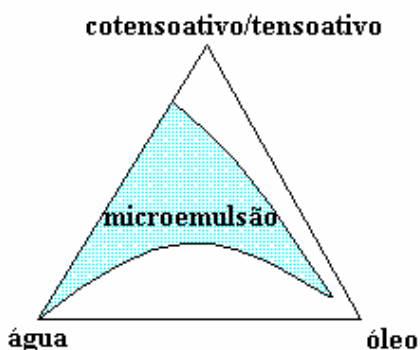


Figura II.16 - Diagrama pseudoternário com razão cotensoativo/tensoativo constante.

### II.8 – Aspectos gerais sobre microemulsão

Os meios microemulsionados têm despertado muito interesse dado as suas amplas potencialidades e aplicações industriais. As microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis, na presença de tensoativo e cotensoativo (Robb, 1981). O cotensoativo é uma molécula não iônica que tem a função de estabilizar a microemulsão diminuindo a repulsão entre as partes

hidrofílicas do tensoativo. As microemulsões são constituídas de microgotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 200 nm. Atualmente, o termo microemulsão é utilizado para designar sistemas de fases microheterogêneas que podem ter quatro constituintes: tensoativo, cotensoativo (álcool, amins de cadeia curta), água e óleo. As microemulsões a quatro constituintes (água + óleo + tensoativo + cotensoativo), podem ser representadas através diagramas pseudoternários.

### II.8.1 – Classificação de Winsor

As microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases, aquosas ou orgânicas, formando sistemas multifásicos. Portanto, a classificação de Winsor é baseada na natureza das fases envolvidas e estabelece quatro tipos de sistemas (Figura II.17):

- WINSOR I (WI): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso.
- WINSOR II (WII): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.
- WINSOR III (WIII): É caracterizado por um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa e outra orgânica ao mesmo tempo.
- WINSOR IV (WIV): É um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma fase microemulsionada única.

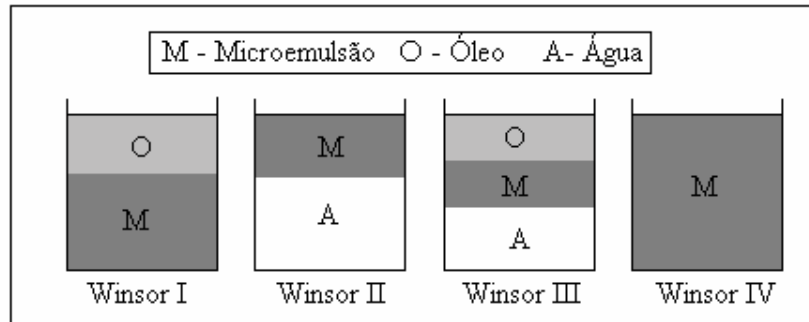


Figura II.17 - Sistemas de Winsor.

## II.8.2 - Fatores que influenciam no comportamento das regiões de microemulsão

São vários os fatores que interferem no comportamento da microemulsão, tais como: temperatura, salinidade, razão cotensoativo/tensoativo (C/T), natureza do óleo, natureza e concentração do cotensoativo.

### II.8.2.1 - Temperatura

O aumento da temperatura faz aparecer a fase óleo no sistema e aumenta o seu volume relativo, ao mesmo tempo que se tem uma redução e um conseqüente desaparecimento da fase aquosa. Isto pode ser explicado, pelo fato do tensoativo contido no meio, com o aumento da temperatura, ter sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofílica elevada. Desta forma, o tensoativo solubiliza mais facilmente a água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão. Então, pode-se dizer que o aumento da temperatura provoca a transição WII→WIII→WI, conforme a Figura II.18.

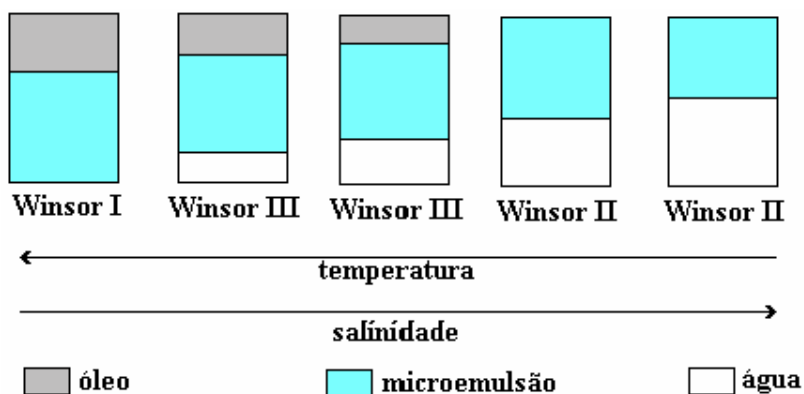


Figura II.18 - Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura e salinidade para tensoativos iônicos.

### II.8.2.2 - Salinidade

A salinidade pode afetar a afinidade do tensoativo pelo óleo ou pela água, assim como a temperatura e a natureza dos componentes. O aumento da salinidade faz com que as forças Coulombianas, entre as cabeças polares das moléculas de tensoativo, reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta. Esta transformação pode ser bem observada, analisando os sistemas de Winsor (Figura II.18), onde o aumento da salinidade em WI, faz com que o óleo se solubilize na microemulsão e ao mesmo tempo se forma uma fase aquosa, evidenciando a transformação do sistema para WIII. Continuando com o aumento da salinidade chegamos a solubilizar totalmente a fase óleo na microemulsão, provocando o crescimento da fase aquosa, evidenciando a formação do sistema de WII.

### II.8.2.3 - Natureza do óleo

O aumento da cadeia do hidrocarboneto ou a substituição por um grupo aromático provoca uma diminuição da região de microemulsão. Como exemplo, a Figura II.19 mostra a



diferença entre as regiões de microemulsão para três hidrocarbonetos diferentes, dodecano, tolueno e benzeno, em diagramas pseudoternários. Segundo Nicolas (1984), neste caso, também deve ser levada em consideração a razão entre o cotensoativo e o tensoativo.

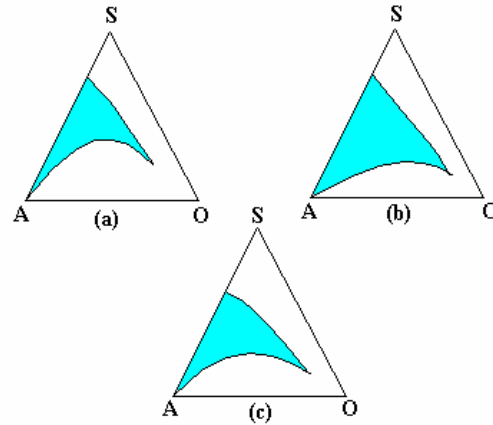


Figura II.19 - Influência da natureza do hidrocarboneto, (a) dodecano, (b) benzeno, (c) tolueno, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio)/água/hidrocarboneto.

#### II.8.2.4 – Influência da razão cotensoativo/tensoativo

A razão cotensoativo/tensoativo é um fator fundamental para o aumento da solubilização do sistema. Segundo Escudero (1987), o domínio de existência das microemulsões em diagramas pseudoternários, aumenta com a razão C/T. A Figura II.20 exemplifica a diferença entre as regiões de microemulsão para três diferentes razões de C/T, 0,5, 1 e 2, em diagramas pseudoternários.

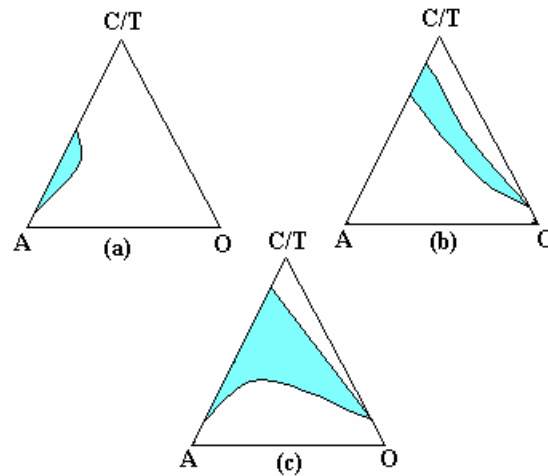


Figura II.20 - Influência da razão C/T, (a) 0,5, (b) 1, (c) 2, para o sistema tensoativo aniônico/água/álcool iso-amílico/óleo vegetal.

#### II.8.2.5 - Natureza e concentração do cotensoativo

O cotensoativo da microemulsão é frequentemente um álcool e apresenta propriedades importantes, dentre as quais temos:

- A redução das tensões interfaciais a níveis muito baixos;
- Interações de várias formas na camada interfacial;
- Melhora a fluidez do filme.

O álcool, assim como o tensoativo, apresenta um grupamento polar hidrofílico e um apolar hidrofóbico. Estudos mostram que a estrutura do álcool, tanto interfere na forma quanto no tamanho da região de microemulsão. Ou seja, quanto maior for a cadeia do álcool menor a região de microemulsão. Como exemplo temos o n-heptanol, que forma uma região de microemulsão semicircular, muito pequena e com grandes regiões de solubilização, enquanto que o n-butanol apresenta uma região triangular bem maior que ocupa grande parte do diagrama representado na Figura II.21.

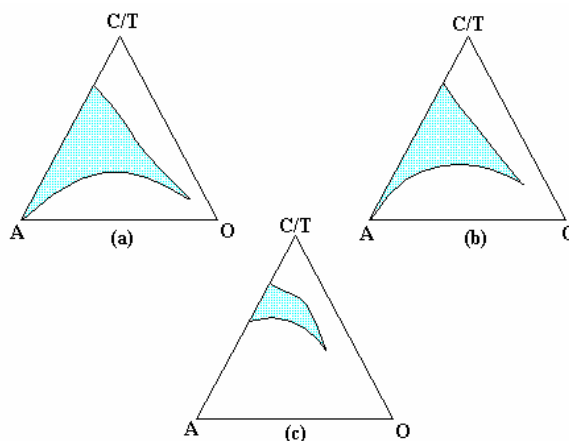


Figura II.21 - Influência do álcool na região de microemulsão, (a) n-butanol, (b) n-hexanol, (c) n-heptanol, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio) /água/dodecano/álcool.

Com relação à concentração do álcool, cotensoativo, seu aumento é similar ao da razão (C/T), onde o mesmo eleva a razão C/T e, conseqüentemente, o sistema tem o mesmo comportamento, provocando assim, a transição entre os sistemas de Winsor, WI→WIII→WII.

## II.9 - Reologia e Viscoelasticidade

Reologia é a ciência da deformação e movimento de um material. Refere-se à resposta do material a uma tensão aplicada, cujo resultado é o deslocamento do corpo em relação a um ponto (Arruda, 1996).

O comportamento dos corpos reais é intermediário aos sólidos e líquidos ideais. Enquanto sólidos podem estar sujeitos à tensão e cisalhamento, líquidos podem apenas sofrer cisalhamento (Schramm, 1994).

A classificação do comportamento reológico dos materiais que relata sua resposta à tensões aplicadas é estendida pela introdução do tempo de escala para o processo deformativo, não havendo exclusividade dos termos viscosidade e elasticidade associados

respectivamente a um líquido e um sólido. O líquido pode apresentar propriedades de sólido e o sólido pode apresentar propriedades de líquido, dependendo das tensões aplicadas, do tempo e da frequência utilizada, devendo sua classificação ao seu comportamento reológico.

Quando um sistema material é sujeito a várias forças, um ou ambos poderão ocorrer: movimento rotacional e translacional (Tschoeg, 1989), o que resulta numa deformação. Ao centrar atenção à deformação resultante da aplicação de um conjunto de forças (carga), esta deformação dependerá das características e propriedades do material, podendo ser recuperada (reversível, elástica) ou irreversível (viscosa, plástica, permanente) ou poderá, ainda, cumprir ambos os papéis recuperando em parte e dissipando em parte (comportamento viscoelástico).

As propriedades viscoelásticas podem ser explicadas se considerarmos que o sistema material a ser deformado é composto por molas e amortecedores (Figura II.22), onde a mola representa as propriedades elásticas do material e o amortecedor representa as propriedades viscosas.

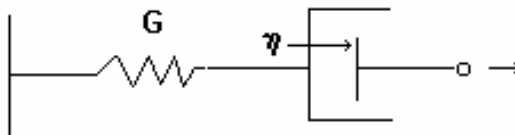


Figura II.22 - Associação em série de mola e amortecedor.

As propriedades viscoelásticas dos fluidos (Teipel *et al.*, 2001; Fisher e Rehage, 1997; Hai Mu e Zuo Li, 2001) podem ser representadas em termos do módulo complexo,  $G^*(\omega)$ :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + G''(\omega) \quad (1)$$

onde: o módulo de armazenamento,  $G'(\omega)$ , descreve as propriedades elásticas do material e o módulo de perda,  $G''(\omega)$ , descreve as propriedades viscosas. A dedução da Equação 1, encontra-se de maneira detalhada em anexo.

### II.9.1 – Fluidos de potência

A maior parte dos fluidos utilizados na indústria do petróleo não exibe comportamento Newtoniano. O modelo reológico mais adotado para esses fluidos é o modelo de Potência.

A equação constitutiva de fluidos de Potência é:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

A viscosidade do fluido de Potência depende da taxa de deformação. Neste modelo, há dois parâmetros reológicos: o índice de comportamento,  $n$ , e o índice de consistência,  $K$ . Se  $n > 1$ , o fluido é dilatante,  $n < 1$ , o fluido é pseudoplástico e  $n = 1$ , o fluido é Newtoniano ( $K = \mu$ ).

A viscosidade aparente de um fluido de Potência pode ser definida como a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Reescrevendo a equação anterior, tem-se:

$$\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^{n-1} \cdot \dot{\gamma} \quad (3)$$

logo:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K \cdot (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (4)$$

### II.9.2 – Fluidos dilatantes

Os fluidos dilatantes quando submetidos a uma tensão cisalhante, aumentam o volume e sua resistência ao cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento (Ferreira Moura, 2002). Desta forma, há uma coincidência de expansão de volume e aumento de viscosidade, entretanto, não há, necessariamente, uma ligação entre os dois fenômenos; um pode existir independente do outro. O crescimento da viscosidade com a taxa de cisalhamento pode ser referido à dilatância reológica. Isto se deve ao fato de tais sistemas agirem, efetivamente, como lubrificantes entre as partículas. Uma tentativa de tensioná-las rapidamente pode ocasionar uma separação das partículas em duas regiões, ou mais. O efeito global é a redução do movimento livre de fluido, tornando-o o mais resistente ao cisalhamento. A dependência da tensão cisalhante e taxa de cisalhamento pode ser representada pela lei potência para  $n > 1$ .

### II.9.3 – Efeito da temperatura no comportamento reológico

Outro parâmetro que influencia o comportamento reológico de um fluido é a temperatura. A viscosidade é altamente sensível à variação da temperatura. A expressão comum que relaciona viscosidade e temperatura é a equação de Arrhenius (Hassan *et al.*, 1998):

$$\eta = Ae^{Ea/kT} \quad (5)$$

onde: A é uma constante característica de cada material, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A equação de Arrhenius também pode ser representada na forma logarítmica:

$$\ln \eta = \ln A + Ea/kT \quad (6)$$

## **II.10 – Filtração de Fluidos de Fraturamento**

### **II.10.1 – Introdução**

O sucesso na estimulação de poços via fraturamento hidráulico depende de uma série de fatores, dentre eles, destaca-se a perda de fluido da fratura para a formação por filtração.

O fenômeno da perda de fluido por filtração durante a propagação de uma fatura assume um papel importante uma vez que está diretamente relacionado à eficiência volumétrica do tratamento. Esta eficiência é definida como sendo a razão entre o volume da fratura criada e o volume de fluido injetado.

A necessidade de minimizar os custos materiais relativos ao bombeamento, bem como a prevenção ao dano à formação, exige a utilização do menor volume possível para atingir a geometria de fratura desejada. Portanto, a taxa de filtração durante a propagação da fratura merece atenção especial.

Perdas de fluido de fraturamento não previstas em projeto podem originar desde volumes de fratura insuficientes até mesmo o término prematuro da operação de fraturamento, provocado por embuchamento. O embuchamento consiste em uma obstrução ao escoamento do poço para a fratura causada pela aglomeração de agente de sustentação, o que inviabiliza o prosseguimento da operação.

Os ensaios de laboratório envolvendo filtração estática e dinâmica podem fornecer estimativas de coeficientes de filtração e viabilizar a otimização da eficiência dos fluidos de fraturamento relativa ao controle da filtração.

## II.10.2 – Aspectos gerais de filtração

O fenômeno da filtração ocorre, basicamente, quando uma solução polimérica ou uma solução qualquer contendo sólidos em suspensão é pressurizada contra um meio poroso. Os componentes sólidos tendem a se depositar e se aderir na superfície do meio poroso exposta ao fluido, formando um filme. A espessura desta camada de material agregado aumenta com o tempo, o que promove gradualmente uma redução da taxa de filtração.

Durante uma operação de fraturamento hidráulico, um fluido geralmente polimérico é injetado na formação sob elevadas pressões visando a criação e a propagação de uma fratura. Parte desse fluido se perde para a formação por filtração, deixando um filme, denominado de reboco, aderido à superfície da fratura. O comportamento da filtração depende de quanto o polímero invade a rocha permeável e da espessura do reboco formado, a qual é limitada pela tensão de cisalhamento associada ao fluxo no interior da fratura.

Pela teoria da filtração, segundo Carter (1957), duas fases distintas ocorrem durante o processo de filtração do fluido de fraturamento:

- uma fase inicial que antecede a formação do reboco (spurt loss), na qual podem ocorrer taxas elevadas de filtração. Nesta fase ocorre apenas a invasão do filtrado na formação, deslocando e comprimindo os fluidos existentes.
- na segunda fase sucede a formação e a consolidação do reboco sobre a superfície do meio filtrante. O crescimento do reboco está diretamente associado à velocidade de filtração. Nesta fase, o fluxo de fluido da fratura para a formação é controlado pela resistência do reboco.

No trecho inicial, o reboco é formado na maioria dos casos por material polimérico e outros sólidos particulados, especialmente os aditivos redutores de filtrado. No segundo trecho contém o filtrado, o qual pode apresentar propriedades dependentes do tempo em



decorrência de eventuais alterações da viscosidade do fluido de fraturamento; nesta região provavelmente pode ser encontrada uma parcela de fluidos da própria formação (Schechter, 1992).

No decorrer do processo de filtração, os fluidos da formação, nas proximidades da fratura, são substituídos gradativamente pelo filtrado. Dependendo da composição química do filtrado, sua viscosidade pode eventualmente ser maior que a do fluido presente no reservatório e tal fato pode levar a uma redução adicional na taxa de filtração. Por outro lado, se as viscosidades do filtrado e do fluido existente nos poros forem semelhantes, então a viscosidade dos fluidos não influencia de maneira relevante a taxa de filtração (Yue *et al.*, 1997).

Durante a filtração, o reboco atinge uma espessura de equilíbrio para uma determinada vazão e tempo de exposição ao fluido. A espessura de equilíbrio ocorre quando a tensão de cisalhamento sobre o reboco é igual à resistência coesiva do mesmo, ou seja, quando a taxa de deposição de partículas é igual à taxa de remoção. Quando a tensão de cisalhamento supera a resistência coesiva do reboco, então este tende a sofrer erosão.

O processo de formação e compactação do reboco está associado ao diferencial de pressão entre a fratura e a formação. A resistência coesiva do reboco depende não apenas da composição química do fluido de fraturamento, mas também do diferencial de pressão.

Se as cadeias poliméricas e demais componentes particulados forem demasiadamente grandes, a coesão entre as partículas é menor, resultando em um reboco menos consolidado. Por outro lado, se o tamanho das partículas for demasiadamente pequeno, estas tendem a entrar no meio poroso e formar um reboco interno, com maior resistência à erosão.

### II.10.3 – Mecanismo da filtração

A perda de fluido de fraturamento durante a propagação da fratura é representada normalmente por coeficientes de filtração e também pelo volume inicial de filtrado (spurt loss). Segundo Howard e Fast (1970), o volume inicial de filtrado ( $V_{SP}$ ) é definido como a perda de fluido instantânea decorrente do primeiro contato entre o fluido e a formação.

Três diferentes mecanismos de filtração são descritos na literatura (Howard e Fast, 1970). Estes mecanismos estão associados a:

- efeitos da viscosidade do filtrado e de sua permeabilidade relativa (resistência ao escoamento na zona invadida pelo filtrado), representados pelo coeficiente de filtração  $C_V$ ;
- efeitos da viscosidade e da compressibilidade do fluido da formação (resistência à filtração proporcionada pela zona não invadida), representados pelo coeficiente de filtração  $C_C$ ;
- resistência à filtração decorrente da formação e crescimento de reboco, representado pelo coeficiente de filtração  $C_W$ .

Os três mecanismos podem atuar de forma sinérgica em um processo de filtração. Ainda, segundo Howard e Fast (1970), independentemente do mecanismo considerado, a velocidade de filtração é inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo, sendo a constante de proporcionalidade denominada coeficiente de filtração, de acordo com as equações abaixo:

$$v = \frac{C_V}{\sqrt{t}} \quad v = \frac{C_C}{\sqrt{t}} \quad v = \frac{C_W}{\sqrt{t}} \quad (7)$$

O coeficiente de filtração,  $C_W$ , e o volume inicial de filtrado,  $V_{SP}$ , são tradicionalmente determinados a partir de dados experimentais: volume acumulado de filtrado em função da raiz quadrada do tempo (Figura II.23). Normalmente, a filtração estática é realizada a uma pressão de teste constante (Grothe, 2000).

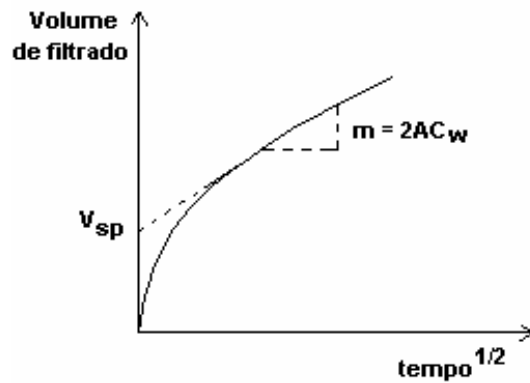


Figura II.23 – Gráfico de volume acumulado de filtrado em função da raiz quadrada do tempo.

A inclinação da curva,  $m$ , é diretamente proporcional ao coeficiente de filtração:

$$C_W = \frac{m}{2A} \quad (8)$$

Segundo Howard e Fast (1970), quando a filtração é controlada pelo reboco, o volume de filtrado em função do tempo é representado pela equação:

$$V_L = V_{SP} + 2AC_W \sqrt{t} \quad (9)$$

#### II.10.4 – Taxa de cisalhamento no interior da fratura

Para simulação de taxas de cisalhamento no interior da fratura, valores de taxa de cisalhamento entre  $10 \text{ s}^{-1}$  e  $380 \text{ s}^{-1}$ , são considerados representativos de condições de campo (Penny e Conway, 1989; Navarrete *et al.*, 1994; McGowen e Vitthal, 1996a). A Tabela II.2 mostra faixas típicas de taxa de cisalhamento verificadas nas diferentes regiões percorridas pelo fluido de fraturamento.

Tabela II.2 – Faixas de taxas de cisalhamento.

Região	Taxas típicas ( $s^{-1}$ )
Interior do poço	1000 a 3000
Próximo às paredes do poço	20 a 100
Meio da fratura	40 a 200
Ponta da fratura	100 a 250

### II.10.5 – Redutores de filtrado

A intensidade do fenômeno da filtração pode ser minimizada através de uma combinação entre a viscosidade do fluido ou de aditivos redutores de filtrado. Os redutores de filtrado auxiliam a formação de um filme de partículas (reboco) junto às paredes internas da fratura.

A utilização de redutores de filtrado, tais como sílica-flour e diesel, é comum em operações de fraturamento hidráulico. Hidrocarbonetos, na concentração de 0,5% em volume, podem ser usados como redutores de filtrado. Entretanto, os hidrocarbonetos não são eficientes em reservatórios com alta permeabilidade. Nestes casos, o emprego da sílica-flour é comum, nas concentrações de 3,6 a 6  $kg/m^3$ .

Vários estudos foram desenvolvidos empregando a sílica microparticulada (sílica-flour) como redutor de filtrado (Zigrye *et al.*, 1985; Navarrete *et al.*, 1994; Charles e Xie, 1995 e McGowen e Vitthal, 1997). Nestes trabalhos foi comprovada a eficiência deste redutor na redução do  $V_{SP}$  em permeabilidades superiores a 10 mD.

## **II.11 – Velocidade de sedimentação do agente de sustentação**

A geometria do pacote de agente de sustentação na fratura é determinada pela velocidade de sedimentação do agente de sustentação no fluido de fraturamento durante a injeção do fluido e no fechamento da fratura. Altas velocidades de sedimentação do agente de sustentação durante o tratamento podem resultar na sedimentação do agente de sustentação no fundo do poço, ocasionando com isso, altas pressões de bombeamento e perda do agente de sustentação. Baixas velocidades de sedimentação resultam em uma distribuição mais uniforme de agente de sustentação na fratura.

A maior parte dos estudos de caracterização das propriedades de transporte de agente de sustentação de fluidos de fraturamento envolve a velocidade de queda de partículas em fluidos estagnados. Os experimentos para determinar a velocidade de sedimentação utilizam tubos longos e transparentes com partículas em suspensão, onde a queda das partículas pode ser observada (Economides e Nolte, 1989).

A capacidade de transporte de agente de sustentação depende da viscosidade do fluido, da diferença de densidade entre o agente de sustentação e o fluido e do tamanho das partículas de agente de sustentação. A lei de Stokes pode ser usada como indicador da velocidade de sedimentação dos grãos de areia, entretanto, ela resulta em velocidades maiores do que realmente ocorre na fratura devido à interferência dos efeitos entre os grãos (Allen e Roberts, 1993).

## **II.12 – Condutividade e quebra de gel**

O objetivo do fraturamento hidráulico é melhorar a produção de hidrocarbonetos criando fraturas que alterem o fluxo dos fluidos de radial para linear. Para otimizar a

produtividade, as fraturas criadas devem apresentar alta condutividade e baixo potencial de dano à formação devido ao filtrado (Gupta *et al.*, 2000). Durante o fraturamento hidráulico o fluido tende a entrar no reservatório. O fluido que entra na formação é chamado de filtrado. O filtrado consiste de polímero ou partículas que podem tamponar as gargantas dos poros, reduzindo a permeabilidade próxima à face da fratura. O fluido de fraturamento deve apresentar as seguintes propriedades:

- causar mínimo dano na permeabilidade da formação devido à interação do filtrado com a matriz;
- deve apresentar boa capacidade de condução do agente de sustentação;
- deve causar mínimo dano à condutividade da fratura;
- deve apresentar a mínima perda de fluido.

Os ensaios de condutividade em pacote de agente de sustentação (Nimerick *et al.*, 1997) simulam os efeitos do filtrado na formação durante o fraturamento. Os dados são úteis na comparação da eficiência dos fluidos de fraturamento na limpeza da fratura.

Além do fluido de fraturamento apresentar viscosidade suficiente para manter em suspensão e transportar o agente de sustentação até a fratura, ele deve quebrar-se (a baixa viscosidade) após o término do fraturamento. Esta quebra facilita a limpeza da fratura permitindo o retorno rápido do fluido para a superfície. Segundo Terracina *et al.* (1999), fluido quebrado é aquele que apresenta viscosidade inferior a 8 mPa·s a 511 s<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente, em um reômetro Fann 35A. Segundo Voneiff *et al.* (1996), os fluidos de fraturamento devem quebrar-se com viscosidades inferiores a 50 mPa·s para assegurar que as reservas de gás sejam maximizadas.

Segundo Samuel *et al.* (1999), o fluido de fraturamento a base de tensoativo quebra-se quando em contato com hidrocarbonetos ou água da formação. Portanto, não há necessidade de quebradores convencionais e o óleo ou gás produzido no poço pode agir como quebrador

para esse tipo de sistema. O fluido a base de tensoativo também não requer de hidratação de polímero, biocidas, ajustadores de pH ou de reticuladores. O polímero presente em fluidos de fraturamento convencionais pode reduzir a produção do poço devido à formação de reboco nas faces da fratura e de resíduos dentro do pacote de agente de sustentação. Como os fluidos a base de tensoativo não possuem polímero, estes são livres de resíduos insolúveis, portanto, não formam reboco e nem deixam resíduos no pacote de agente de sustentação.

Sabendo-se que os hidrocarbonetos quebram os fluidos a base de tensoativo, Samuel *et al.* (1999) realizaram uma série de ensaios para verificar os efeitos da interação entre filtrado e fluidos da formação. Os ensaios foram feitos em testemunhos saturados com solução salina e nafta. Aplicando um fluxo inverso (para simular a produção) em testemunhos após a passagem do filtrado, os resultados mostraram que os testemunhos que conduziram o fluido a base de tensoativo apresentaram maior vazão inicial com o mesmo diferencial de pressão aplicado em fluidos a base de polímero. Ensaios de condutividade em pacotes de arenito não-consolidado mostraram que a permeabilidade após a passagem do fluido a base de tensoativo manteve-se maior que 90% da original e superior aos fluidos a base de polímero.

Gupta *et al.* (2000) estudaram o impacto do filtrado do fluido de fraturamento na permeabilidade de reservatórios de óleo. Os autores utilizaram testemunhos de arenito e fluidos a base de polímero. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente com testemunhos saturados de óleo mineral ou cru seguindo as seguintes etapas:

- Para determinar a permeabilidade inicial, uma solução de KCl a 3% foi injetada a fluxo constante dentro do testemunho na direção do filtrado a 400 psi.
- Com o testemunho saturado com salmoura, foi injetado o óleo mineral ou cru a vazão constante, na direção da produção. A injeção do óleo mineral seguiu até a salmoura alcançar o seu valor residual. O diferencial de pressão foi monitorado continuamente.

- O filtrado do fluido de fraturamento foi iniciado bombeando-se o fluido na direção do filtrado e a uma taxa de cisalhamento de  $55 \text{ s}^{-1}$ . O diferencial de pressão foi mantido a 500 psi.
- O passo final foi determinar a alteração na permeabilidade devido ao filtrado do fluido de fraturamento. Para isso, foi injetado o óleo mineral ou cru a vazão constante, na direção da produção.

Brown et al. (1996) utilizaram testemunhos para mostrar que o fluido a base de tensoativo causa menor dano à formação do que fluidos convencionais. Os resultados de permeabilidade obtidos mostraram que o fluido a base de tensoativo pode fornecer melhor limpeza dos testemunhos quando comparado a fluidos com polímero. O fluxo inverso nos testemunhos após o tratamento com os fluidos também mostrou que o fluido a base de tensoativo limpa muito mais rápido do que os fluidos a base de polímero, pois o fluxo começou imediatamente com os fluidos a base de tensoativo, enquanto com os fluidos a base de polímero o fluxo demorou até um dia.



## **CAPÍTULO III**

---

### **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

---

## **III – Metodologia Experimental**

### **III.1 – Introdução**

Neste capítulo são apresentados os procedimentos empregados para a obtenção das regiões de gel em diagramas pseudoternários, além de dados experimentais relevantes para a caracterização dos tensoativos e géis estudados. Todos os ensaios experimentais também foram realizados com o gel a base de polímero (HPG), para que os resultados pudessem ser comparados com os géis obtidos.

### **III.2 – Reagentes**

Os reagentes utilizados durante os procedimentos experimentais foram de grau analítico, com exceção para: óleos vegetais (origem regional), utilizados para a obtenção dos tensoativos; óleo de pinho, utilizado como fase orgânica nos diagramas pseudoternários; hidroxipropilguar, ácido fumárico, bicarbonato de sódio e solução de borato, utilizados para a obtenção do gel de HPG; tensoativo comercial, utilizado para obtenção de gel.

### **III.3 – Equipamento**

Na Tabela III.1 estão relacionados os equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.

Tabela III.1 – Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Balança analítica	Precisa	240A
Manta aquecedora	Quimis	Q-321A25
Agitador magnético	Fisatom	752
Misturador	Hamilton Beach	Waring
Célula API	Fann	-
Célula HPHT	Fann	387
Reômetro	Raake	RS150
Reômetro	Brookfield	DVIII
Tensiômetro	Sensadyne	-
Balança de umidade	Ohaus	MB200
Centrífuga	Quimis	Q-222T28
Mufla	EDG	EDGCON 3P
Sistema de injeção de fluidos	Fann	387

### III.4 – Caracterização dos tensoativos

Foram utilizados diferentes tensoativos aniônicos capazes de formar regiões de gel em sistemas pseudoternários. Dois dos tensoativos estudados foram sintetizados em laboratório e um outro foi obtido comercialmente junto a Gessy Lever. Os tensoativos sintetizados foram denominados de: tensoativo aniônico de cadeia curta (TC) e tensoativo aniônico de cadeia longa (TL). O tensoativo aniônico comercial foi denominado de TA.

### **III.4.1 – Determinação da umidade do tensoativo**

A determinação da quantidade de água existente em um pó pode ser verificada através da perda de peso do pó quando submetido ao aquecimento. A diferença de massa obtida indica a percentagem de umidade.

O aparelho utilizado para a determinação da umidade foi a balança de umidade OHAUS MB200. As amostras dos tensoativos foram submetidas a 55 °C até a obtenção de um peso constante.

### **III.4.2 – Determinação da cmc dos tensoativos**

A concentração micelar crítica (cmc) pode ser determinada através das propriedades físicas dos tensoativos em solução. Escolheu-se a tensão superficial como propriedade física para determinar a cmc dos tensoativos estudados.

A tensão superficial é a força que procura reduzir ao máximo a superfície de um líquido em contato com outro líquido imiscível, gás ou sólido.

Determinou-se a cmc através da tensão superficial, utilizando-se o aparelho Sensadyne Tensiometer. O método utilizado foi o da máxima pressão da bolha, o qual emprega dois capilares com orifícios de diâmetros diferentes, através dos quais é bombeado um gás inerte. Os capilares são imersos no fluido e determina-se a frequência de borbulhamento do gás. A pressão máxima da bolha está relacionada à tensão superficial, e ocorre somente no instante em que o raio da bolha é igual ao raio dos capilares.

A utilização de dois capilares com orifícios de diâmetros diferentes elimina a interferência de componentes hidrostáticos (a diferença de densidade entre o líquido e o gás,

multiplicada pela aceleração da gravidade e a profundidade de imersão capilar), que o tensiômetro de um capilar não consegue eliminar.

O capilar de maior diâmetro mede o efeito da profundidade de imersão (elimina componentes hidrostáticos) e o valor da pressão máxima da bolha do capilar menor é a tensão superficial. É obtida uma precisão maior quando a profundidade de imersão do capilar é  $2/3$  do raio do orifício.

Para realização do ensaio utiliza-se cerca de 30 mL da solução de tensoativo para cada análise, onde se inicia com concentrações maiores de tensoativo e dilui-se sucessivamente até valores de tensão superficial próximos a tensão superficial da água.

A cmc é determinada através do gráfico da concentração de tensoativo em função da tensão superficial. Obtêm-se duas retas onde a interseção corresponde a cmc.

### **III.5 - Obtenção dos diagramas de fases**

Como o sistema utilizado para a obtenção de regiões de gel é composto por quatro constituintes (tensoativo, cotensoativo, fase aquosa e fase orgânica), manteve-se a relação C/T (cotensoativo/tensoativo) constante para que a representação pudesse ser feita em um triângulo equilátero.

Para a obtenção dos diagramas de fases de Winsor, inicialmente fixou-se dois vértices do triângulo equilátero (normalmente os vértices C/T e fase orgânica) e titulou-se com a fase aquosa ou orgânica, varrendo toda a extensão do diagrama até a formação ou desaparecimento das regiões de Winsor (Figura III.1).

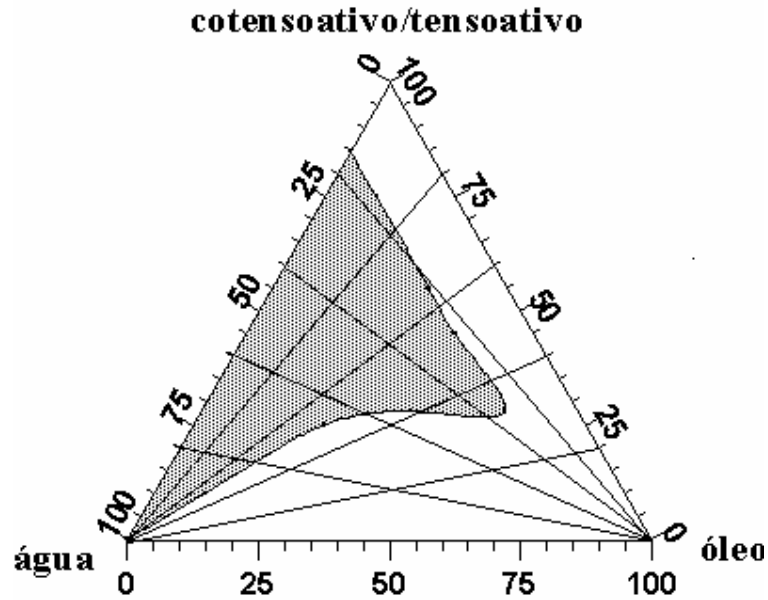


Figura III.1 - Diagrama pseudoternário mostrando a delimitação de uma região de Winsor.

### III.6 - Obtenção dos géis a base de tensoativo

Através da construção de diagramas de fases foram identificadas e delimitadas regiões de gel. Os diagramas foram obtidos a temperatura ambiente, e foi utilizado um sistema pseudoternário composto por água, fase orgânica e razão cotensoativo/tensoativo variável. Dois dos tensoativos utilizados foram obtidos de produtos regionais e um outro foi obtido comercialmente.

A partir de pontos dentro das regiões de gel foi determinada a composição necessária para a preparação dos géis a serem estudados. Os géis foram preparados em um misturador Waring, onde todos os reagentes foram adicionados ao mesmo tempo e permaneceram em agitação por aproximadamente 30 minutos.

### III.7 – Preparação do gel de HPG

Para a preparação do gel de HPG utilizou-se o misturador Waring. Primeiro adicionou-se o HPG, na concentração de  $4,2 \text{ kg/m}^3$ , em água destilada. Ajustou-se o pH em 4, adicionando-se ácido fumárico ( $0,3 \text{ kg/m}^3$ ), para a hidratação do polímero. Após 10 minutos de agitação, adicionou-se o bicarbonato de sódio ( $1,2 \text{ kg/m}^3$ ) para elevar o pH da solução até 9, para ocorrer a reticulação do polímero. Daí adicionou-se o reticulador, bórax em solução ( $30 \text{ kg/m}^3$ ).

### III.8 - Estudo reológico do gel

Os ensaios reológicos foram realizados em um reômetro Haake RS150, utilizando-se o sensor do tipo cilindro concêntrico. Nos ensaios estacionários variou-se a temperatura de  $26 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $86 \text{ }^\circ\text{C}$ , a uma taxa de cisalhamento de  $100 \text{ s}^{-1}$  durante 7 minutos em cada temperatura para verificar o comportamento desses géis mediante a temperatura. Nos ensaios oscilatórios manteve-se a tensão constante a 1 Pa na temperatura de  $66 \text{ }^\circ\text{C}$  e variou-se a frequência de 0,01 a 100 rad/s.

Para se comprovar o comportamento pseudoplástico do gel a base de tensoativo, foi realizado ensaio reológico variando-se a taxa de cisalhamento de 0,01 a  $120 \text{ s}^{-1}$  durante um intervalo de tempo de uma hora, na temperatura de  $66 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A temperatura de interesse é de  $66 \text{ }^\circ\text{C}$  visto que esta é a temperatura média encontrada nos poços em terra da Bacia Potiguar.

Através da equação de fluidos de Potência, construiu-se um gráfico log-log da tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, resultando em uma reta. A inclinação da reta é

igual a  $n$  (índice de comportamento) e o coeficiente linear é o valor de  $K$  (índice de consistência).

### III.9 - Ensaio de perda de fluido

O ensaio de perda de fluido foi realizado através de ensaios de filtração estática em células de filtração API (American Petroleum Institute) e HPHT (High Pressure High Temperature).

No ensaio de filtração estática com a célula API (Figura III.2) foi aplicada uma pressão de 100 psi com ar comprimido à temperatura ambiente. O meio filtrante foi um papel de filtro da Whatman, número 50. A área do papel exposta à filtração é de  $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ .

No ensaio com a célula HPHT foi aplicada uma pressão de 500 psi com nitrogênio, a temperatura de  $66 \text{ }^\circ\text{C}$ . O meio filtrante foi um papel de filtro da Fann. A área do papel exposta à filtração é de  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ .

Nos dois ensaios, com o auxílio de erlenmeyers, de massa conhecida, foram feitas leituras de massa acumulada de filtrado, em função do tempo, a partir do acionamento do cronômetro quando a pressão foi aplicada. O volume de filtrado foi calculado através da determinação da densidade do filtrado. A duração do ensaio foi de aproximadamente 40 minutos. Foram construídos gráficos de volume de filtrado por unidade de área em função da raiz quadrada do tempo. O coeficiente de filtração é representado pelo coeficiente angular da reta.

Como os géis a base de tensoativo são isentos de resíduos insolúveis foram adicionados ao gel diferentes redutores de filtrado. Inicialmente foi utilizada a sílica-flour (325 mesh), onde esta tem uma ação puramente física dentro do gel, funcionando como carga. Visando utilizar um redutor que interagisse quimicamente com as micelas de tensoativo do



gel, utilizou-se uma solução salina. De acordo com Kadoma e Egmond (1998), com a adição de um sal fortemente ligante em soluções de tensoativo pode ocorrer a reticulação das micelas alongadas de tensoativo, formando uma solução de micelas ramificadas e emaranhadas. Ou seja, a adição do sal pode promover a conexão (reticulação) das micelas. Neste trabalho, foi utilizada solução de um sal catiônico bifuncional, uréia, onde esta agiu ligando uma micela aniônica à outra. Na preparação do gel a base de tensoativo, em alguns casos, a água destilada foi substituída pela solução de uréia.

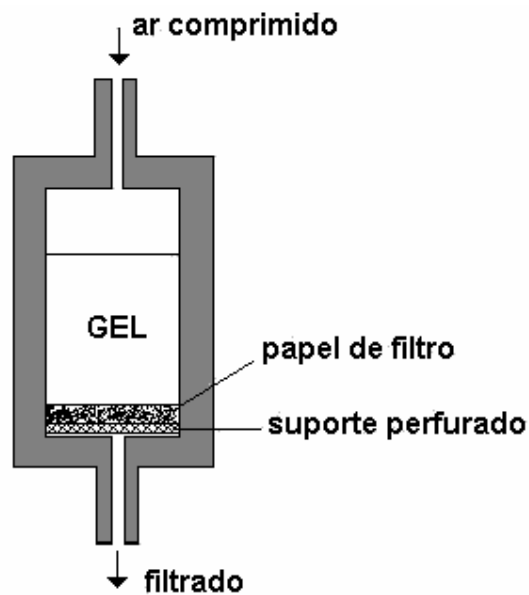


Figura III.2 - Célula de filtração API.

### III.10 - Velocidade de sedimentação

Para a determinação da velocidade de sedimentação do propante, o mesmo foi adicionado ao gel durante a sua preparação. O propante utilizado foi a cerâmica 16/20 mesh, na concentração de  $0,3 \text{ g/cm}^3$ . Em seguida, o gel com o propante foi transferido para uma proveta graduada de 250 mL, de onde foram feitas medidas da distância percorrida pelo

propante em função do tempo, a partir do acionamento do cronômetro. A sedimentação do propante no gel foi observada durante 24 horas.

### III.11 – Ensaios de condutividade e quebra de gel

Os ensaios de condutividade e quebra de gel foram realizados simultaneamente. O sistema constituiu-se, basicamente, da injeção de fluidos em testemunhos de arenito da Formação Açú (Figura III.3).

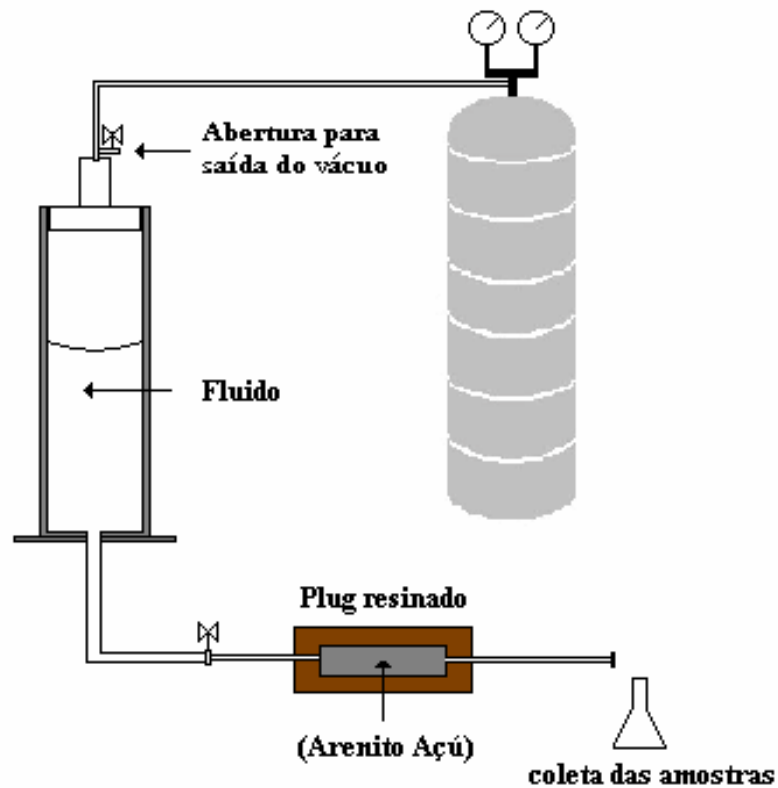


Figura III.3 – Sistema de quebra de gel e condutividade.

Os testemunhos foram isolados com resina (Figura III.4) e apresentaram as seguintes dimensões: 3,782 cm de diâmetro e 8,668 cm de comprimento. A salmoura utilizada foi composta de solução de KCl a 2% em peso. O óleo (petróleo) utilizado apresentou

viscosidade igual a 130 mPa·s e 0,89 g/cm<sup>3</sup> de densidade, a 26 °C. Todos os testemunhos, antes de serem resinados, foram calcinados a 700 °C durante 18 horas, com o objetivo de retirar a umidade e aumentar a permeabilidade.

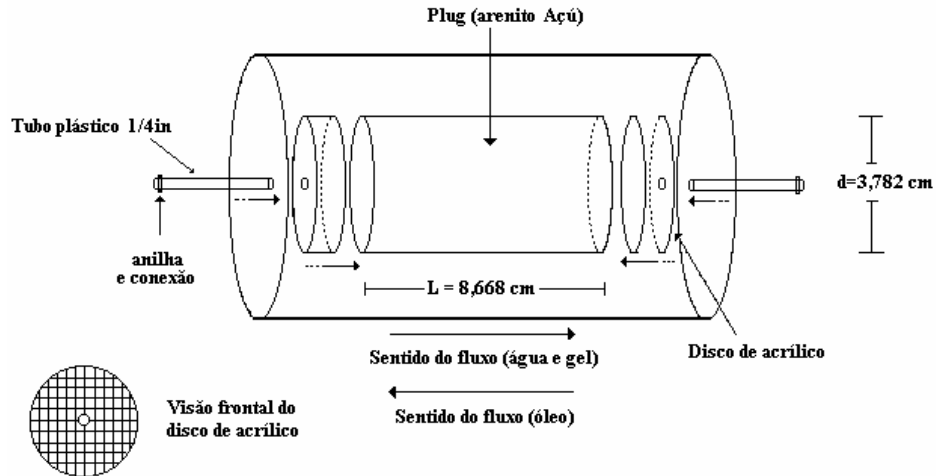


Figura III.4. Procedimento para o isolamento do testemunho.

Os ensaios seguiram as seguintes etapas:

- 1ª Etapa: Para determinar a permeabilidade inicial e a porosidade do testemunho, foi injetada salmoura (solução de KCl a 2% em peso), à vazão constante, através do testemunho, na direção oposta a da produção de óleo, a 100 psi;
- 2ª Etapa: Com o testemunho saturado com salmoura, foi injetado óleo, à vazão constante, na direção da produção, a 200 psi;
- 3ª Etapa: Com o objetivo de verificar a mobilidade da salmoura, após a saturação do testemunho, foi injetada salmoura novamente no testemunho à vazão constante, na direção oposta a da produção de óleo, a 200 psi;
- 4ª Etapa: Foi injetado gel, à vazão constante, na direção oposta a da produção de óleo, a 200 psi. Foram coletadas amostras, que inicialmente continham óleo, até que estas se apresentassem límpidas;

- 5ª Etapa: O passo final foi verificar a eficiência do gel na limpeza do testemunho, através da determinação da mobilidade da salmoura após a passagem do gel pelo testemunho. Para isso, foi injetada salmoura, à vazão constante, na direção da produção de óleo, até a total limpeza do testemunho.

As permeabilidades dos testemunhos foram determinadas através da equação de Darcy, utilizada para fluxo de fluidos em meios porosos, de acordo com a seguinte equação:

$$K = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta P} \quad (10)$$

onde:  $K$  é a permeabilidade absoluta do meio poroso ( $\text{cm}^2$ ),  $Q$  é a vazão ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ),  $\mu$  é a viscosidade do fluido ( $\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$ ),  $L$  é o comprimento do meio poroso ( $\text{cm}$ ),  $A$  é a área do meio poroso ( $\text{cm}^2$ ) e  $\Delta P$  é o diferencial de pressão aplicado ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ). 1 Darcy (D) equivale a  $9,87 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ .

A porosidade dos testemunhos foi determinada através da diferença de volume do testemunho, antes e após a saturação com salmoura, de acordo com a equação:

$$\phi = \frac{V_v}{V_t} \quad (11)$$

onde:  $\phi$  é a porosidade do testemunho,  $V_t$  é a volume total do testemunho e  $V_v$  é o volume de vazios.

O volume de poro do testemunho foi determinado, de acordo com a equação:

$$V_p = \phi \cdot V_t \quad (12)$$

onde:  $V_p$  é o volume de poro e  $V_t$  é o volume do testemunho.

A mobilidade da salmoura, na etapa intermediária, após a saturação inicial do testemunho com salmoura e óleo, foi determinada através da equação:

$$\lambda = \frac{K_w}{\mu} = \frac{Q \cdot L}{A \cdot \Delta P} \quad (13)$$

onde:  $K_w$  é a permeabilidade efetiva à salmoura.

Foram coletadas amostras de gel em função do tempo, a partir do acionamento do cronômetro, quando aplicada a pressão. Após a coleta, a quebra do gel foi verificada através da determinação da viscosidade, em um reômetro da Brookfield, a 26 °C.

# **CAPÍTULO IV**

---

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## **IV – Resultados e Discussão**

### **IV.1 – Introdução**

Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais obtidos na realização deste trabalho e sua discussão de acordo com os métodos utilizados.

Inicialmente, foram caracterizados os tensoativos utilizados para a obtenção dos géis. A partir daí, foram obtidos os diagramas de fases para a identificação e delimitação das regiões de gel. Dentro de cada região de gel foram escolhidas composições, para que a partir destas, fossem realizados os ensaios de caracterização, tais como: reologia, perda de fluido, velocidade de sedimentação, condutividade e quebra de gel. Também foi realizado um estudo das propriedades reológicas com um dos géis obtidos, bem como uma estimativa rápida de avaliação econômica da obtenção dos géis.

### **IV.2 – Caracterização dos tensoativos**

Neste trabalho foram utilizados três tensoativos: TC (tensoativo aniônico de cadeia curta), TL (tensoativo aniônico de cadeia longa) e TA (tensoativo aniônico comercial).

Algumas propriedades físico-químicas foram determinadas para a caracterização dos tensoativos estudados, de acordo com a Tabela IV.1. A massa molar e a estrutura do tensoativo TA não foi fornecida pelo fabricante (Gessy Lever do Brasil). O tensoativo TL apresenta uma insaturação e hidroxilas na cadeia hidrocarbônica. O tensoativo TC apresenta cadeia hidrocarbônica saturada.

Tabela IV.1 – Propriedades físico-químicas dos tensoativos estudados.

<b>Parâmetro</b>	<b>TC</b>	<b>TL</b>	<b>TA</b>
Massa molar média	217,32	310,26	-
cmc (%)	0,245	0,285	0,327
% umidade	5,9	12,5	5,9
% sólidos	94,1	87,5	94,1

Os valores de cmc foram obtidos em soluções aquosas de tensoativo e estão apresentados nas Figuras IV.1, IV.2 e IV.3. O valor de cmc do tensoativo TA foi determinado a 36 °C, devido a pouca solubilidade deste tensoativo a 26 °C. Dos resultados obtidos, observa-se maior valor de cmc para o tensoativo TA (Figura IV.2) e menor valor de cmc para o tensoativo TC (Figura IV.3). O valor da cmc depende da natureza do grupo polar do tensoativo e do comprimento da cadeia hidrocabônica (Swarup e Schoff, 1993). Um aumento no comprimento da cadeia hidrocarbônica resulta na formação de micelas em menores concentrações de tensoativo, devido às maiores interações hidrofóbicas. Entretanto, quando duplas ligações carbono-carbono e grupos polares tais como –O– ou –OH estão presentes na cadeia hidrofóbica, a cmc é geralmente mais alta do que em compostos saturados. Fato este que explica o maior valor de cmc do tensoativo TL em relação ao tensoativo TC.



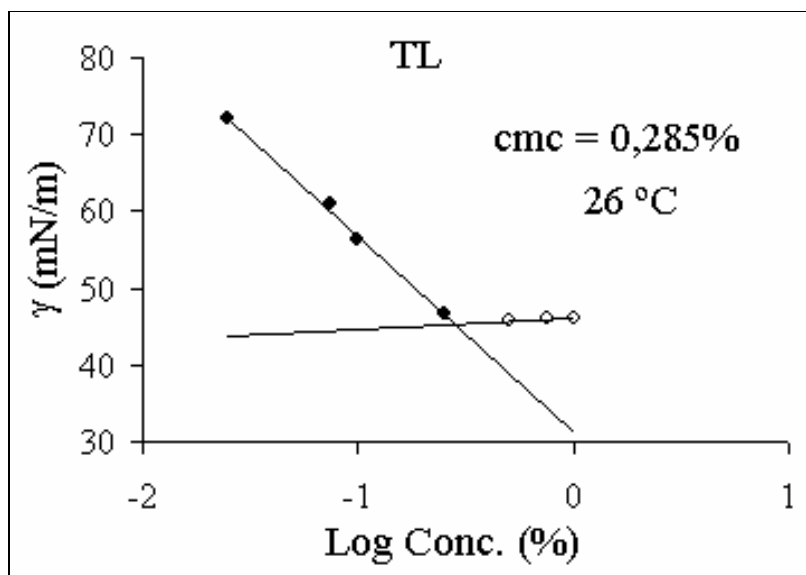


Figura IV.1 - Concentração micelar crítica do tensoativo TL.

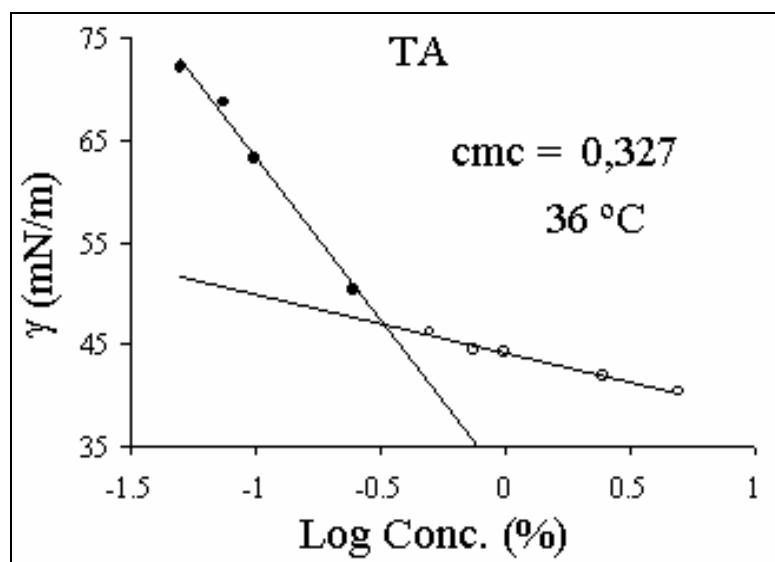


Figura IV.2 – Concentração micelar crítica do tensoativo TA.

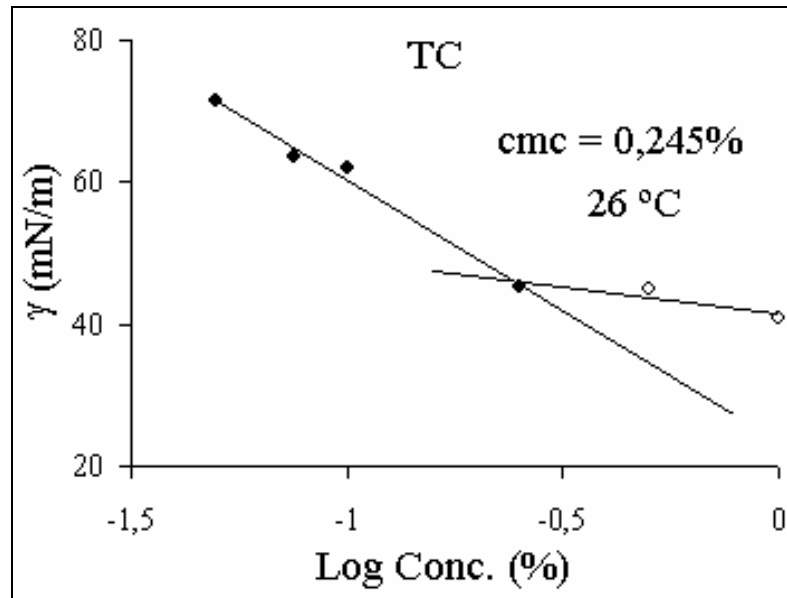


Figura IV.3 – Concentração micelar crítica do tensoativo TC.

### IV.3 - Obtenção de diagramas de fases

Foram obtidos diagramas de fases com o objetivo de determinar sistemas capazes de formar regiões de gel. Alguns parâmetros como natureza do tensoativo e cotensoativo, fase orgânica e razão C/T foram variados e observadas suas influências na obtenção das regiões de gel. Os constituintes utilizados foram: tensoativo aniônico de cadeia curta (TC), tensoativo aniônico de cadeia longa (TL), tensoativo aniônico comercial denominado de TA; os álcoois etílico, iso-amílico, octílico e butílico, como cotensoativos; os óleos de coco, mamona e pinho, como fase orgânica; e a água destilada, como fase aquosa.

A Tabela IV.2 apresentada a composição dos sistemas estudados, onde a fase aquosa utilizada em todos os sistemas foi a água destilada.

Tabela IV.2 – Composição dos sistemas estudados.

Sistemas	Razão C/T	Tensoativo	Cotensoativo (álcool)	Fase orgânica
S1A e S1B	0,5	TA	etílico e iso-amílico	Óleo de pinho
S2A, S2B e S2C	0,5, 1 e 2	TL	iso-amílico	Óleo de pinho
S3A e S3B	0,5 e 1	TL	etílico	Óleo de pinho
S4A e S4B	0,5 e 1	TL	butílico	Óleo de pinho
S5A e S5B	0,5 e 1	TL	octílico	Óleo de pinho
S6A, S6B e S6C	0,5, 1 e 2	TL	iso-amílico	Óleo de mamona
S7A, S7B e S7C	0,5, 1 e 2	TC	iso-amílico	Óleo de coco
S8	0,5	TC	etílico	Óleo de coco
S9	0,5	TC	iso-amílico	Óleo de pinho

### Sistemas S1A e S1B

Para a obtenção destes sistemas foi utilizado água destilada, óleo de pinho, tensoativo TA e razão C/T = 0,5. O cotensoativo foi variado utilizando-se os álcoois etílico e iso-amílico. De acordo com os diagramas obtidos (Figuras IV.4 e IV.5) observam-se regiões de gel localizadas na fase rica em água. Entretanto, comparando-se os dois diagramas, verifica-se região de gel apenas um pouco maior no sistema representado pela Figura IV.4, no qual foi utilizado o álcool etílico como cotensoativo. Pode-se verificar também que, para estes sistemas, a mudança de cotensoativo deslocou a região de gel para a região do diagrama rica na fase aquosa. Isto ocorre devido a maior solubilidade do álcool etílico na fase aquosa, quando comparado ao álcool iso-amílico.

Segundo Berni et al. (2002), a estrutura lamelar é a mais comum na fase gel, em sistemas concentrados de tensoativo. Nos géis obtidos, as estruturas lamelares consistem de bicamadas com camadas alternadas de tensoativos/cotensoativos e fase aquosa, onde a cauda hidrofóbica do tensoativo fica em contato com a camada da fase orgânica e a parte hidrofílica em contato com a camada da fase aquosa. Estes géis apresentaram-se translúcidos.

Os sistemas com álcoois etílico e iso-amílico foram denominados de S1A e S1B, respectivamente.

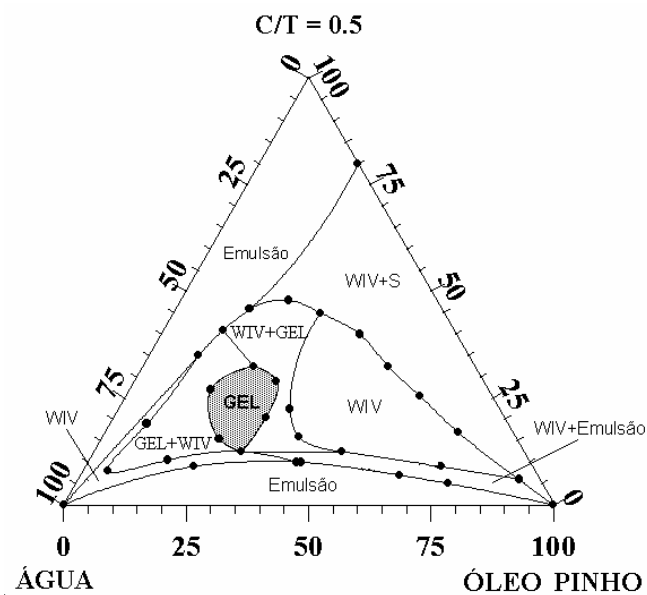


Figura IV.4 – Sistema S1A: água destilada, TA, óleo de pinho, álcool etílico (26 °C).

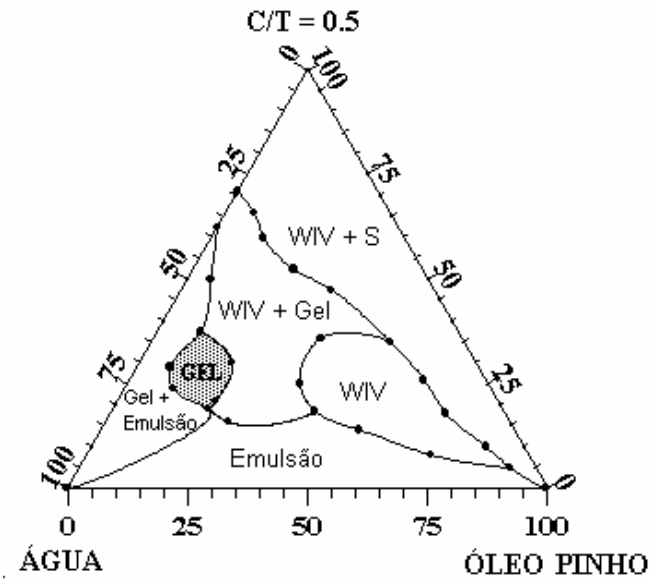


Figura IV.5 – Sistema S1B: água destilada, TA, óleo de pinho, álcool iso-amílico (26 °C).

### Sistemas S2A, S2B e S2C

Estes sistemas são compostos por TL, óleo de pinho e álcool iso-amílico. A razão C/T foi variada em 0,5, 1 e 2. De acordo com os diagramas obtidos (Figuras IV.6, IV.7 e IV.8), observa-se a formação de região de gel apenas nos diagramas com razão C/T igual a 0,5 e 1. Isto é esperado já que aumentando-se a razão C/T diminui-se a quantidade de tensoativo e, conseqüentemente, diminui-se a região de gel (Figura IV.7) até um ponto em que não há mais formação desta região (Figura IV.8), quando passou-se de C/T = 0,5 para C/T = 2. Nestes géis, as bicamadas também estão com as caudas hidrofóbicas dos tensoativos em contato com as camadas de fase orgânica e as partes hidrofílicas em contato com as camadas de fase aquosa. Esses géis também são translúcidos.

Os sistemas com razão C/T igual a 0,5, 1 e 2 foram denominados de S2A, S2B e S2C, respectivamente.

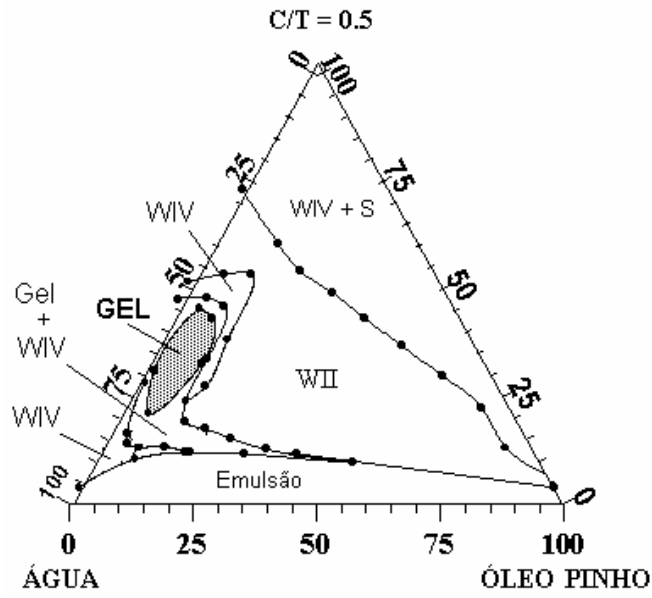


Figura IV.6 – Sistema S2A: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool iso-amílico,  $C/T = 0,5$  ( $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

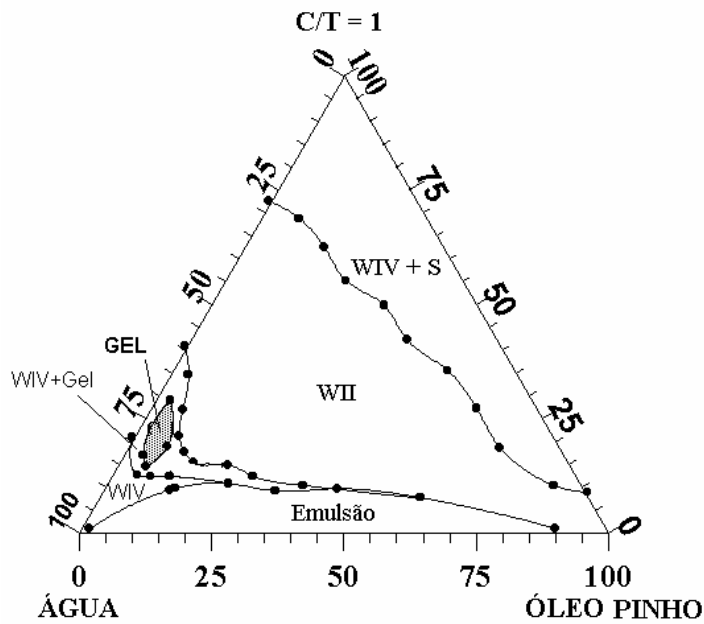


Figura IV.7 – Sistema S2B: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool iso-amílico,  $C/T = 1$  ( $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

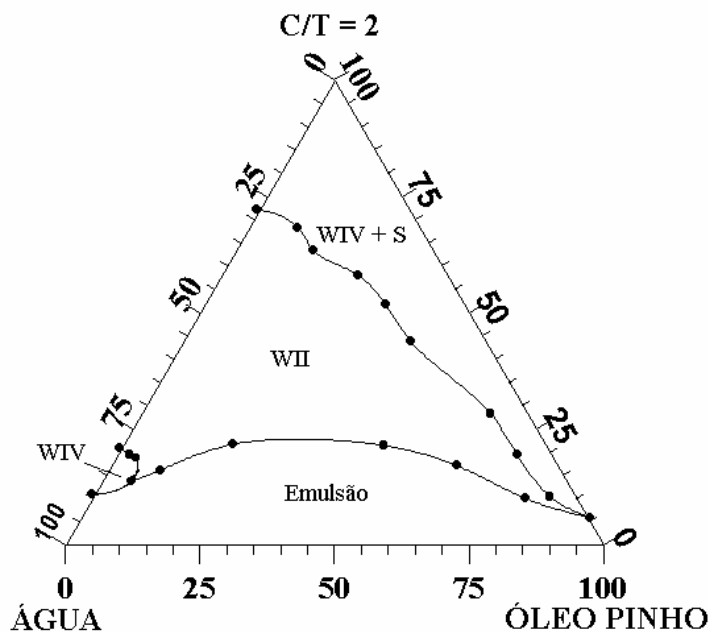


Figura IV.8 – Sistema S2C: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool iso-amílico,  $C/T = 2$  ( $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

### Sistemas S3A e S3B

Estes sistemas são compostos por TL, óleo de pinho, álcool etílico. As razões  $C/T$  estudadas foram 0,5 e 1. De acordo com os diagramas obtidos (Figuras IV.9 e IV.10), observa-se a formação de região de gel apenas no diagrama com razão  $C/T$  igual a 0,5. Fato já explicado no sistema anterior, pois aumentando-se a razão  $C/T$  diminui-se a quantidade de tensoativo e, conseqüentemente, diminui-se a região de gel até um ponto em que não há mais formação desta região (Figura IV.10), quando passou-se de  $C/T = 0,5$  para  $C/T = 1$ . Esses géis também são translúcidos.

A influência do cotensoativo na formação da região de gel foi observada quando comparada as regiões obtidas com os álcoois iso-amílico (Figura IV.6) e etílico (Figura IV.9). Uma região de gel maior foi obtida com o álcool iso-amílico por este apresentar uma cadeia hidrocarbônica maior e ramificada, tornando-o assim mais compatível com a longa cadeia do

tensoativo TL. Além disso, o álcool etílico não age como um bom cotensoativo, devido a sua alta solubilidade na fase aquosa. Logo, as forças repulsivas passam a agir entre as cabeças dos tensoativos, desestabilizando as bicamadas e, conseqüentemente, dificultando a formação de gel.

Os sistemas com razão C/T igual a 0,5 e 1 foram denominados de S3A e S3B, respectivamente.

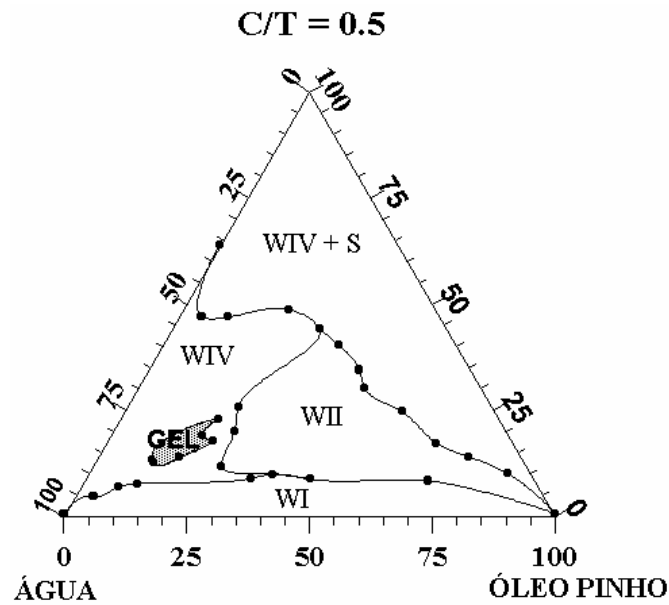


Figura IV.9 – Sistema S3A: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool etílico, C/T = 0,5 (26 °C).



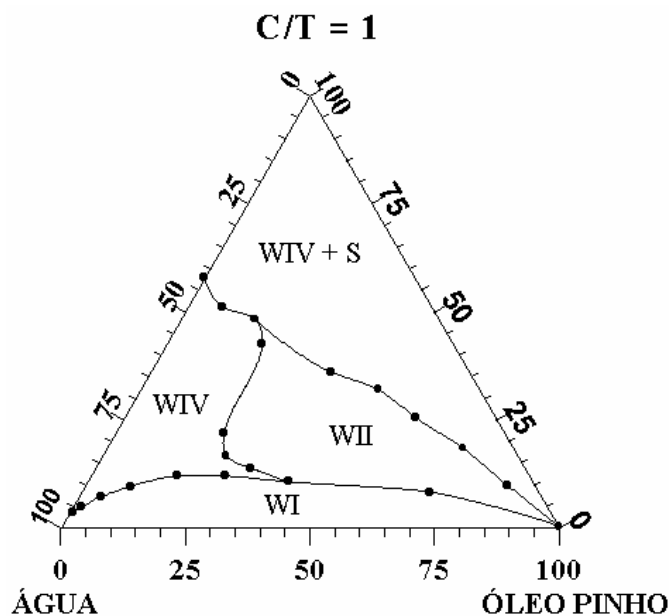


Figura IV.10 – Sistema S3B: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool etílico, C/T = 1 (26 °C).

#### Sistemas S4A e S4B

Estes sistemas são compostos por TL, óleo de pinho, álcool butílico. As razões C/T estudadas foram 0,5 e 1. De acordo com os diagramas obtidos (Figuras IV.11 e IV.12), observa-se a formação de região de gel apenas no diagrama com razão C/T igual a 0,5. Fato já explicado nos sistemas anteriores. Esses géis também são translúcidos. Entretanto, apesar do cotensoativo utilizado apresentar uma cadeia hidrocarbônica maior que os cotensoativos dos géis anteriores (Figuras IV.6 e IV.9), este não teve influência no tamanho da região de gel. As ramificações do álcool iso-amílico, utilizado como cotensoativo no sistema S2A (Figura IV.6), pode explicar a formação da maior região de gel, quando comparada com as outras regiões (Figuras IV.9 e IV.11). Como a distância entre as caudas apolares é maior no tensoativo TL, devido à presença da insaturação, o álcool iso-amílico por apresentar ramificações ajusta-se melhor nesse espaço, dando maior estabilidade às bicamadas.

Os sistemas com razão C/T igual a 0,5 e 1 foram denominados de S4A e S4B, respectivamente.

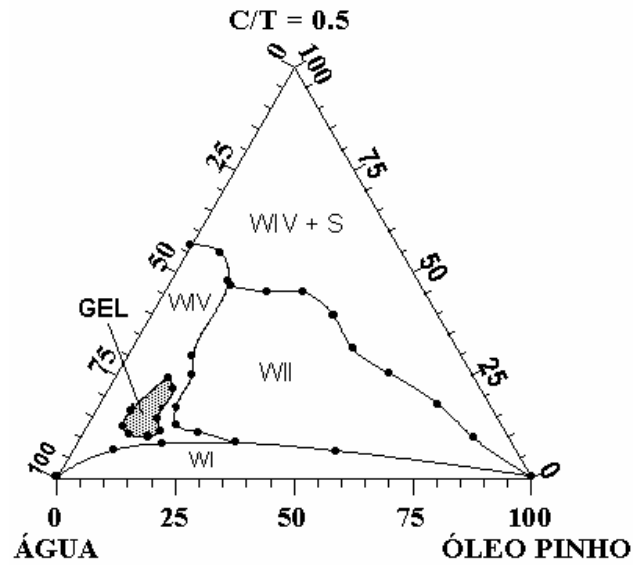


Figura IV.11 – Sistema S4A: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool butílico, C/T = 0,5 (26 °C).

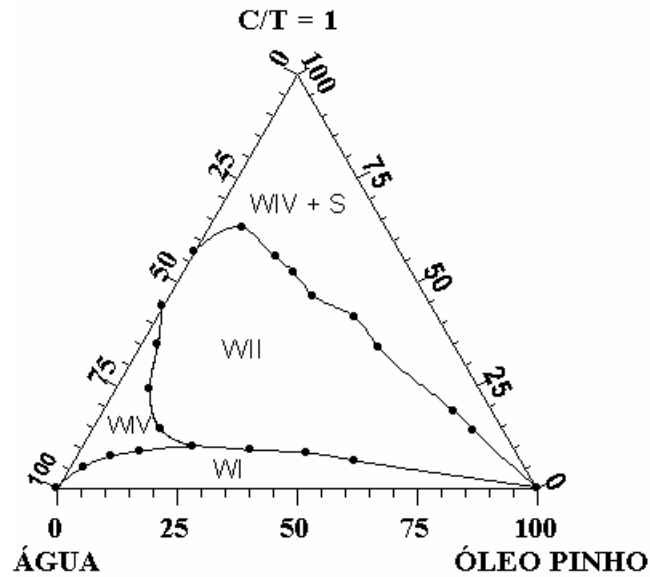


Figura IV.12 – Sistema S4B: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool butílico, C/T = 1 (26 °C).

### Sistemas S5A e S5B

Estes sistemas são compostos por TL, óleo de pinho, álcool octílico. As razões C/T estudadas foram 0,5 e 1. De acordo com os diagramas obtidos (Figuras IV.13 e IV.14), observa-se a diminuição no tamanho das regiões de gel com o aumento da razão C/T de 0,5 para 1. As explicações sobre este fato já foram dadas nos sistemas anteriores. Esses géis também são translúcidos.

Comparando-se estes sistemas com os sistemas anteriores, onde utilizou-se os álcoois etílico (S3A e S3B) e butílico (S4A e S4B), observa-se que o álcool octílico formou região gel no diagrama com razão C/T = 1. Isto deve-se a longa cadeia do álcool octílico que favorece a sua penetração na fase orgânica possibilitando a formação de gel.

Apesar do cotensoativo utilizado nestes sistemas apresentar uma cadeia hidrocarbônica maior que o iso-amílico, cotensoativo do sistema S2A (Figura IV.6), os dois sistemas (S2A e S5A) apresentaram aproximadamente regiões de gel do mesmo tamanho. Segundo Gradzielski (2000), é necessário uma certa razão entre o comprimento das cadeias do cotensoativo e tensoativo para a formação de gel. Os sistemas com razão C/T igual a 0,5 e 1 foram denominados de S5A e S5B, respectivamente.

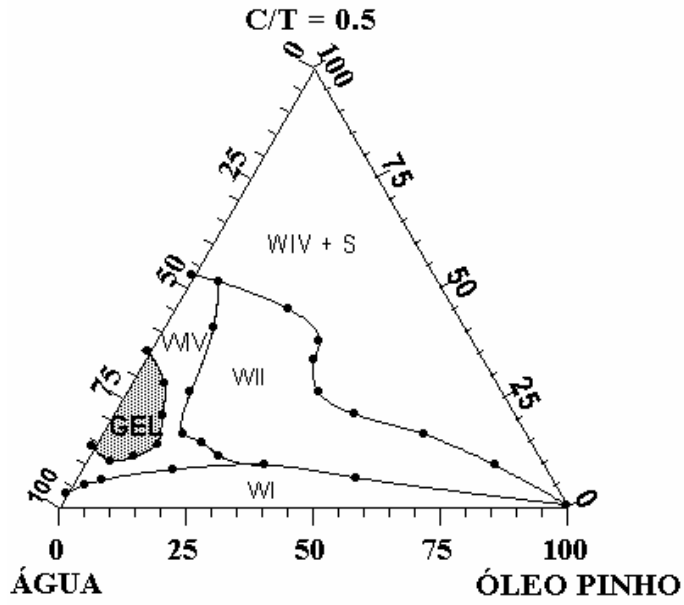


Figura IV.13 – Sistema S5A: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool octílico, C/T = 0,5 (26 °C).

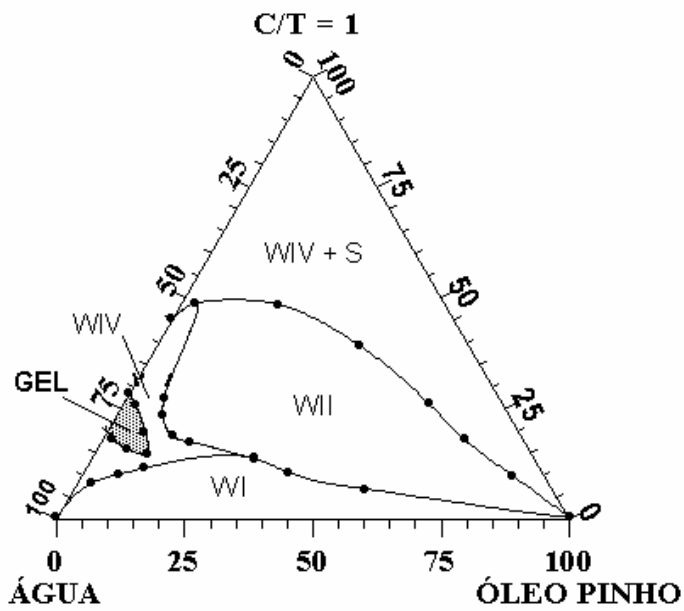


Figura IV.14 – Sistema S5B: água destilada, TL, óleo de pinho, álcool octílico, C/T = 1 (26 °C).

### Sistemas S6A, S6B e S6C

Nestes sistemas, a fase orgânica utilizada é o óleo de mamona. Estes sistemas são compostos por TL, óleo de mamona e álcool iso-amílico. A razão C/T foi variada em 0,5, 1 e 2. De acordo com os diagramas obtidos (Figuras IV.15, IV.16 e IV.17), também se observa formação de região de gel apenas nos diagramas com razão C/T igual a 0,5 e 1, conseqüentemente, apresenta a mesma explicação dada aos sistemas anteriores.

A desvantagem deste sistema com relação aos anteriores é que as regiões de gel obtidas são ricas na fase orgânica. Este fato deve-se a presença dos radicais -OH na estrutura do óleo de mamona que dificulta sua interação com a cauda do tensoativo e, como conseqüência, tem-se uma redução da penetração do tensoativo na fase orgânica, tornando o sistema propício a formar microemulsões de água em óleo e, com isto, géis nesta região.

Os géis obtidos não são translúcidos e apresentam alta consistência, podendo com isso, causar implicações inadequadas, tais como: alta perda de carga e dificuldade de bombeamento deste tipo de gel.

Os sistemas com razão C/T igual a 0,5, 1 e 2 foram denominados de S6A, S6B e S6C, respectivamente.

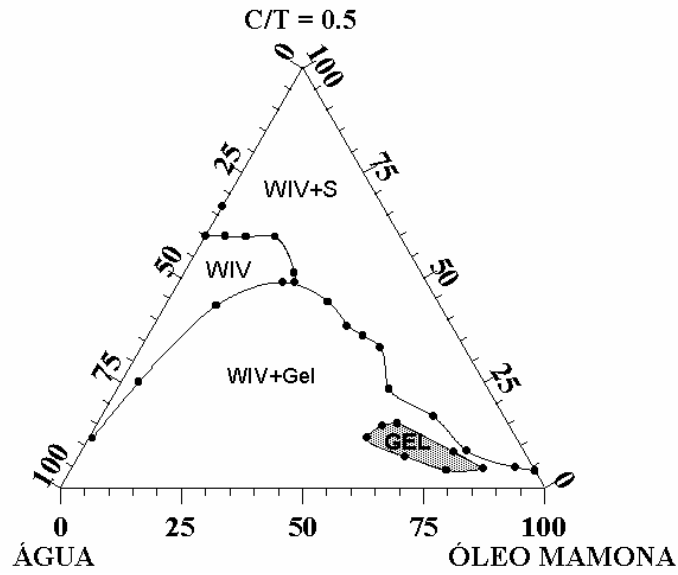


Figura IV.15 – Sistema S6A: água destilada, TL, óleo de mamona, álcool iso-amílico,  $C/T = 0,5$  ( $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

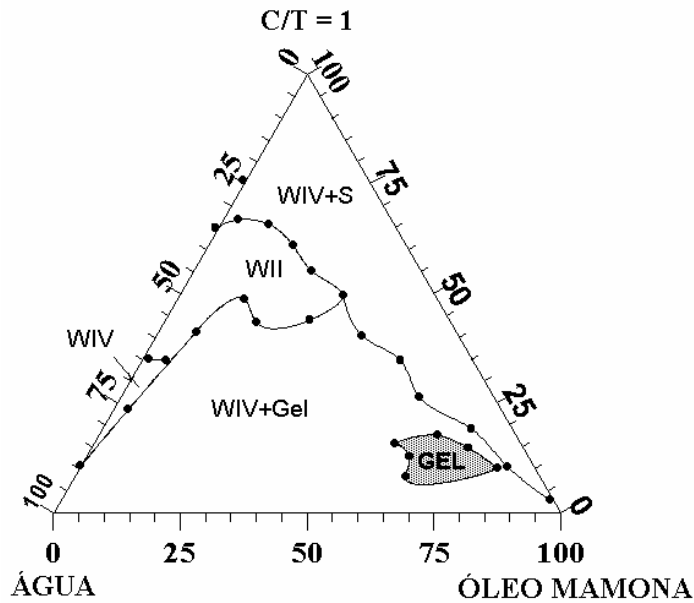


Figura IV.16 – Sistema S6B: água destilada, TL, óleo de mamona, álcool iso-amílico,  $C/T=1$  ( $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

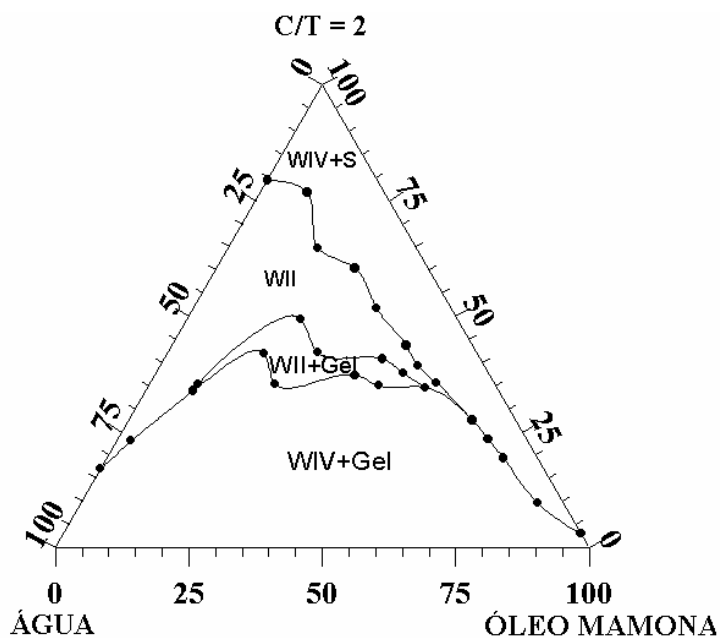


Figura IV.17 – Sistema S6C: água destilada, TL, óleo de mamona, álcool iso-amílico,  $C/T = 2$  (26 °C).

### Sistemas S7S, S7B e S7C

Nestes sistemas, a fase orgânica utilizada é o óleo de coco. Estes sistemas são compostos por TC, óleo de coco e álcool iso-amílico. A razão  $C/T$  foi variada em 0,5, 1 e 2. De acordo com os diagramas obtidos (Figuras IV.18, IV.19 e IV.20), observa-se a formação de região de gel nos três diagramas, sendo que, de acordo com as explicações anteriores, a região de gel diminui com o aumento da razão  $C/T$ . A grande região de gel obtida neste sistema deve-se a maior afinidade da cauda hidrofóbica do tensoativo TC pela fase orgânica (fase dispersa). Esses géis também não são translúcidos e apresentam alta consistência. Logo, podem causar as mesmas implicações dadas ao sistema anterior.

Os sistemas com razão  $C/T$  igual a 0,5, 1 e 2 foram denominados de S7A, S7B e S7C, respectivamente.

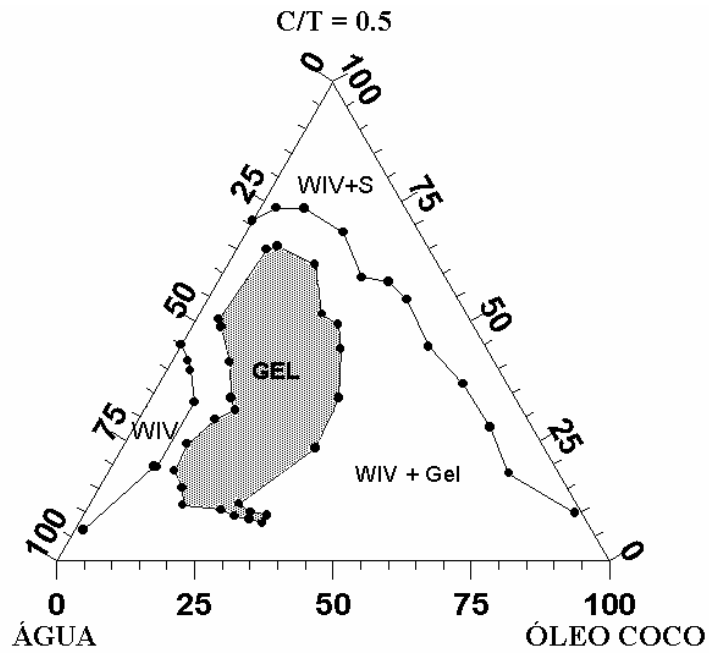


Figura IV.18 – Sistema S7A: água destilada, TC, óleo de coco, álcool iso-amílico,  $C/T = 0,5$  ( $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

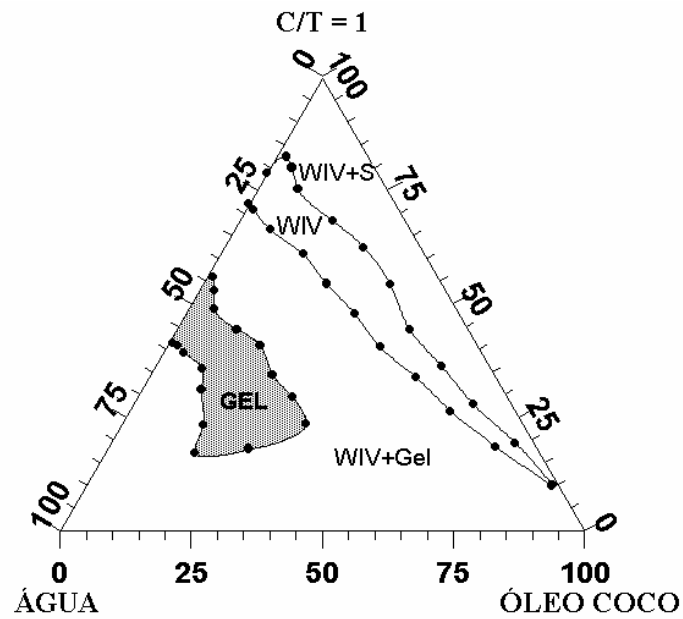


Figura IV.19 – Sistema S7B: água destilada, TC, óleo de coco, álcool iso-amílico,  $C/T = 1$  ( $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



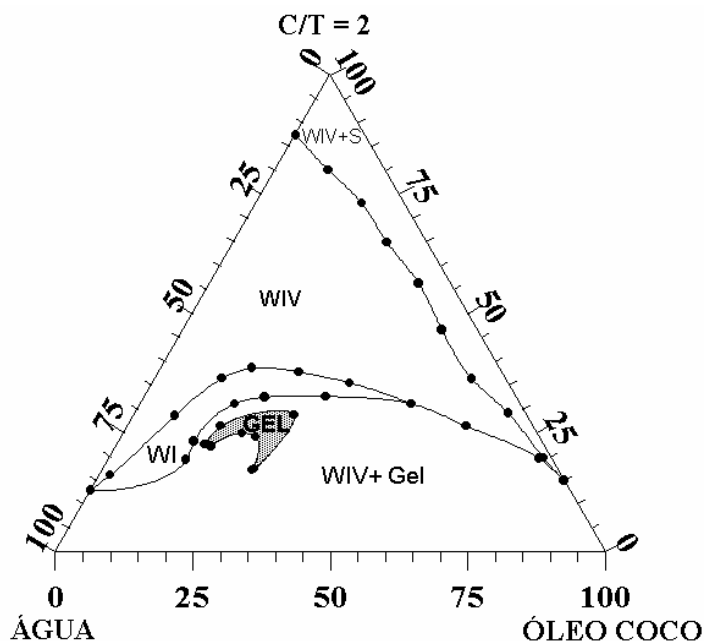


Figura IV.20 – Sistema S7C: água destilada, TC, óleo de coco, álcool iso-amílico,  $C/T = 2$  ( $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

### Sistema S8

Este sistema é composto por TC, óleo de coco, álcool etílico e razão  $C/T = 0,5$ . De acordo com o diagrama obtido (Figura IV.21), observa-se uma região de gel muito pequena, que pode ser explicado devido a influência do cotensoativo. Se compararmos este sistema com a Figura IV.18, que apresenta as mesmas condições deste sistema variando-se apenas o cotensoativo (álcool iso-amílico), observaremos uma região de gel significativamente maior na Figura IV.18. Isto se deve ao menor tamanho da cadeia e maior solubilidade (na fase aquosa) do álcool etílico quando comparado ao álcool iso-amílico, portanto, este último dá mais estabilidade às bicamadas para formar região de gel. Neste sistema não se variou a razão  $C/T$ , já que a região de gel obtida foi pequena e nos estudos anteriores à medida que aumentou-se a razão  $C/T$  houve diminuição da região de gel. Este sistema foi denominado de S8.

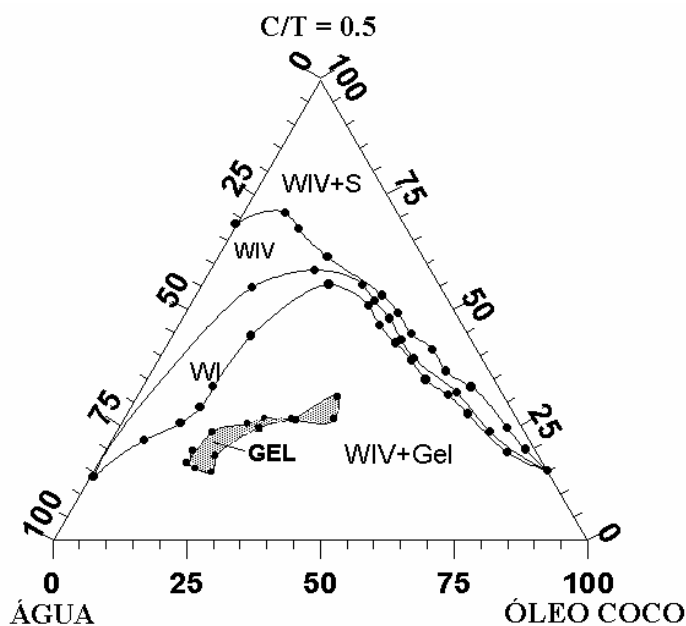


Figura IV.21 – Sistema S8: água destilada, TC, óleo de coco, álcool etílico, C/T = 0,5 (26 °C).

### Sistema S9

Neste sistema, a fase orgânica utilizada é o óleo de pinho. Este sistema é composto por TC, óleo de pinho, álcool iso-amílico e razão C/T = 0,5. De acordo com o diagrama obtido (Figura IV.22) observa-se a formação de uma região de gel. Se compararmos este sistema com o sistema apresentado na Figura IV.18, que apresenta as mesmas condições deste, variando-se apenas a fase oleosa (óleo de coco), observa-se uma região de gel significativamente maior na Figura IV.18. Entretanto, esse sistema apresenta um gel com características mais próximas do gel de HPG como gel translúcido e de menor consistência que o gel S7A. Este sistema foi denominado de S9.

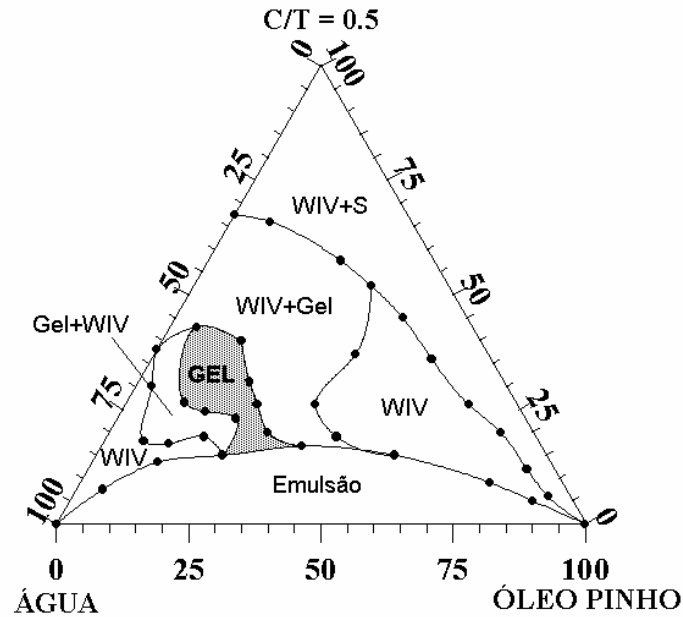


Figura IV.22 – Sistema S9: água destilada, TC, óleo de pinho, álcool iso-amílico,  $C/T = 0,5$  ( $26^{\circ}\text{C}$ ).

#### IV.4 - Escolha dos sistemas para obtenção dos géis

Baseado nos diagramas de fases obtidos, foram escolhidos os sistemas com características semelhantes ao gel de HPG, para serem aplicados como géis de fraturamento. Tais características incluem: géis translúcidos; géis com relativa consistência, para facilitar o bombeamento e reduzir a perda de carga; géis localizados na região do diagrama rica na fase aquosa, para aumentar a viabilidade econômica.

Os diagramas de fases obtidos utilizando-se os tensoativos TA, TL e TC com óleo de pinho, álcool iso-amílico e razão  $C/T = 0,5$ , formaram regiões de gel bem definidas, como pode ser verificado de acordo com as Figuras IV.5, IV.6 e IV.22. Também foram verificadas regiões de gel utilizando-se o TA e TL com óleo de pinho, álcool etílico e razão  $C/T = 0,5$ , de acordo com as Figuras IV.4 e IV.9. Outros diagramas de interesse foram representados pelas Figuras IV.11 e IV.13, onde foram utilizados o TL, óleo de pinho, razão  $C/T = 0,5$  e os

cotensoativos álcoois butílico e octílico. Portanto, decidiu-se pela escolha de sistemas que apresentaram géis com características visuais semelhantes aos géis de HPG. Baseado nisso foram escolhidos os sistemas S1A, S1B, S2A, S3S, S4S, S5A e S9, onde os géis receberam as mesmas denominações dadas aos sistemas.

Os géis dos sistemas não escolhidos são opacos (leitosos) e mais consistentes do que os géis selecionados. Portanto, estes géis tornam-se inviáveis para aplicações em campo devido a alta perda de carga e dificuldade de se bombear esse tipo de gel.

Escolhidos os sistemas, com os respectivos géis, foram realizados ensaios reológicos, de perda de fluido e velocidade de sedimentação.

#### **IV.5 – Composição dos géis selecionados**

Nos diagramas dos sistemas selecionados, foi escolhido dentro de cada região de gel um ponto, cuja composição do gel encontra-se na Tabela IV.3. Foram escolhidos os pontos com a menor composição (fração mássica) possível de tensoativo, cotensoativo e fase oleosa, visando obter géis viáveis economicamente. Não foi possível a escolha de uma mesma fração mássica para todos os géis, devido às diferenças na localização e no tamanho das regiões de gel nos diagramas pseudoternários.

Tabela IV.3 – Composição dos géis selecionados.

<b>Gel</b>	<b>Tensoativo (%)</b>	<b>Cotensoativo (%)</b>	<b>Fase orgânica (%)</b>	<b>Fase aquosa (%)</b>
<b>S1A</b>	12	6	23	59
<b>S1B</b>	18	9	14	59
<b>S2A</b>	18	9	5	68
<b>S3A</b>	11,3	5,7	17	66
<b>S4A</b>	10	5	10	75
<b>S5A</b>	10	5	10	75
<b>S9</b>	23,3	11,7	13	52

## IV.6 - Ensaio Reológicos

Nos ensaios reológicos foram determinadas as viscosidades aparentes dos géis a base de tensoativo comparando-os com o gel de HPG. Também foram feitas comparações entre os géis obtidos do mesmo tensoativo, porém, de diferentes cotensoativos. O comportamento reológico desses géis também foi verificado.

### IV.6.1 – Viscosidade em função da temperatura

No sistema S1A, o gel obtido do tensoativo TA e álcool etílico apresentou, aproximadamente, a mesma viscosidade do gel de HPG a 66 °C (Figura IV.23), que é a temperatura de interesse neste trabalho. Já o gel obtido com álcool iso-amílico, denominado de S1B, apresentou viscosidade superior ao gel de HPG em toda a faixa de temperatura estudada (Figura IV.23). Este fato deve-se a maior cadeia e a presença de ramificações do álcool iso-amílico, que aumenta o efeito estérico entre cotensoativo, tensoativo e óleo, resultando no aumento do volume das microgotículas de gel e, conseqüentemente, na

formação de agregados lamelares maiores, mais estáveis e resistentes ao efeito da temperatura. Já o álcool etílico apresenta uma cadeia menor e é muito mais solúvel em água, quando comparado ao álcool iso-amílico. Logo, com o aumento da temperatura, aumenta a sua solubilidade na fase aquosa (fase contínua), com conseqüente diminuição da sua concentração na interface, aumentando as forças repulsivas entre as cabeças dos tensoativos, reduzindo com isso, a estabilidade do gel. Portanto, é necessário um cotensoativo de tamanho intermediário, para dar estabilidade às microgotículas de gel, como verificado com o álcool iso-amílico.

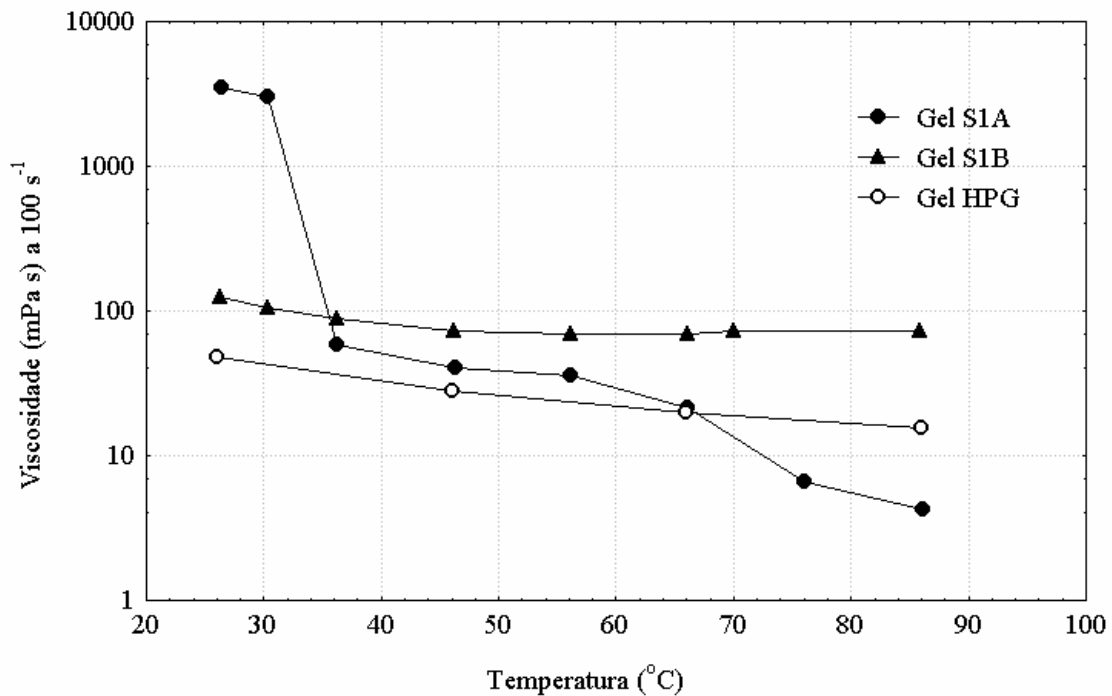


Figura IV.23 - Viscosidade dos géis S1A e S1B comparada ao gel de HPG, em função da temperatura.

No sistema S2A, o gel obtido do tensoativo TL e álcool iso-amílico apresentou viscosidade superior ao gel de HPG em temperaturas inferiores a 56 °C (Figura IV.24). Entretanto, na temperatura de interesse, 66 °C, a viscosidade foi inferior ao gel de HPG.

No sistema S3A, o gel obtido do tensoativo TL e álcool etílico apresentou viscosidade inferior ao gel de HPG a partir de 30 °C (Figura IV.24).

No sistema S4A, o gel obtido do tensoativo TL e álcool butílico apresentou viscosidade superior ao gel de HPG em temperaturas inferiores a 36 °C (Figura IV.24). Porém, na temperatura de interesse, 66 °C, a viscosidade foi inferior ao gel de HPG.

No sistema S5A, o gel obtido do tensoativo TL e álcool octílico apresentou viscosidade superior ao gel de HPG em quase toda a faixa de temperatura estudada (Figura IV.24), sendo inferior apenas acima de 80 °C.

A partir da análise dos resultados de viscosidade dos géis S2A, S3A, S4A e S5A (Figura IV.24), observa-se maior resistência ao efeito da temperatura no gel S5A (álcool octílico) e menor resistência no gel S3A (álcool etílico). Fato este já explicado nos sistemas S1A e S1B, onde a natureza do cotensoativo tem influência na estabilidade do gel. Apesar da maior cadeia do álcool butílico, quando comparado ao álcool iso-amílico, este último apresentou maior estabilidade com o aumento da temperatura. Isto se deve à presença das ramificações do álcool iso-amílico que se ajustam melhor na cauda apolar (insaturada) do tensoativo TL.

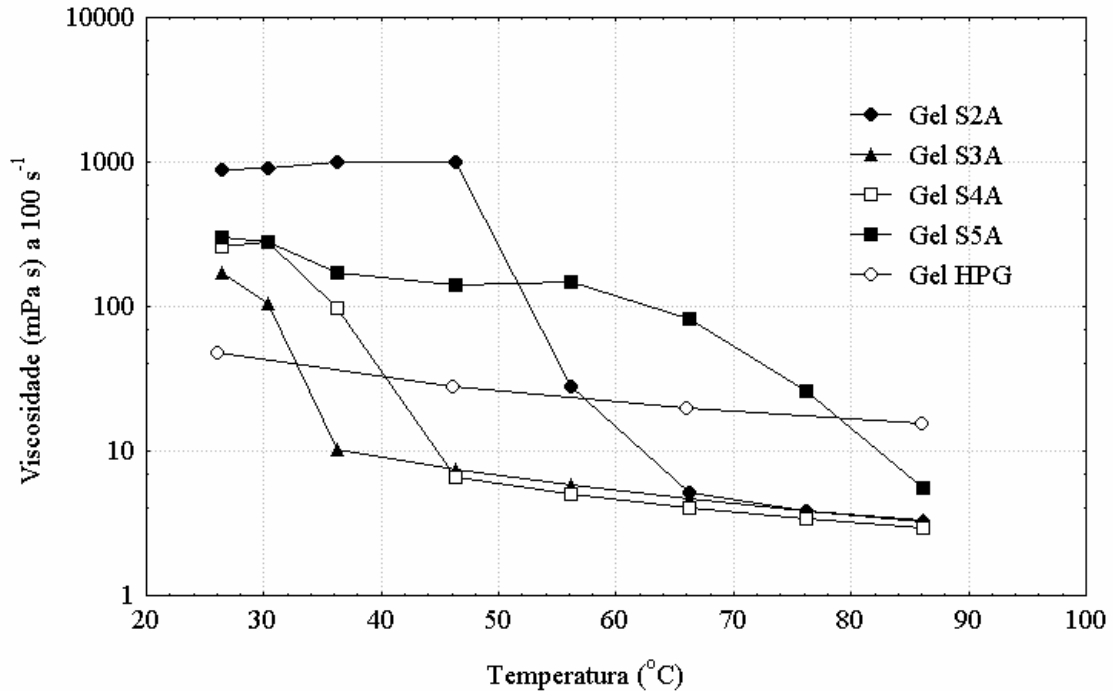


Figura IV.24 - Viscosidade dos géis S2A, S3A, S4A e S5A comparada ao gel de HPG, em função da temperatura.

No sistema S9, o gel obtido do tensoativo TC e álcool iso-amílico apresentou viscosidade superior ao gel de HPG em toda a faixa de temperatura estudada (Figura IV.25). No entanto, este gel apresentou três tipos de comportamentos: 1) a viscosidade diminui com o aumento da temperatura (26 a 46 °C); 2) a viscosidade tem um pequeno aumento com o aumento da temperatura (46 a 66 °C); 3) a viscosidade reduz novamente a partir de 66 °C. No primeiro comportamento, de 26 a 46 °C, as lamelas estão mais afastadas uma das outras e a diminuição da viscosidade ocorre na fase contínua. No segundo comportamento, de 46 a 66 °C, devido ao aumento da interação tensoativo-água, o tensoativo penetra mais na fase aquosa, aumentando o volume das lamelas. Assim, há uma maior interação entre ambas, aumentando, conseqüentemente, a viscosidade. A partir daí, não há mais novas interações e



com o aumento da temperatura ( $> 66\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) algumas interações são quebradas e a viscosidade é reduzida.

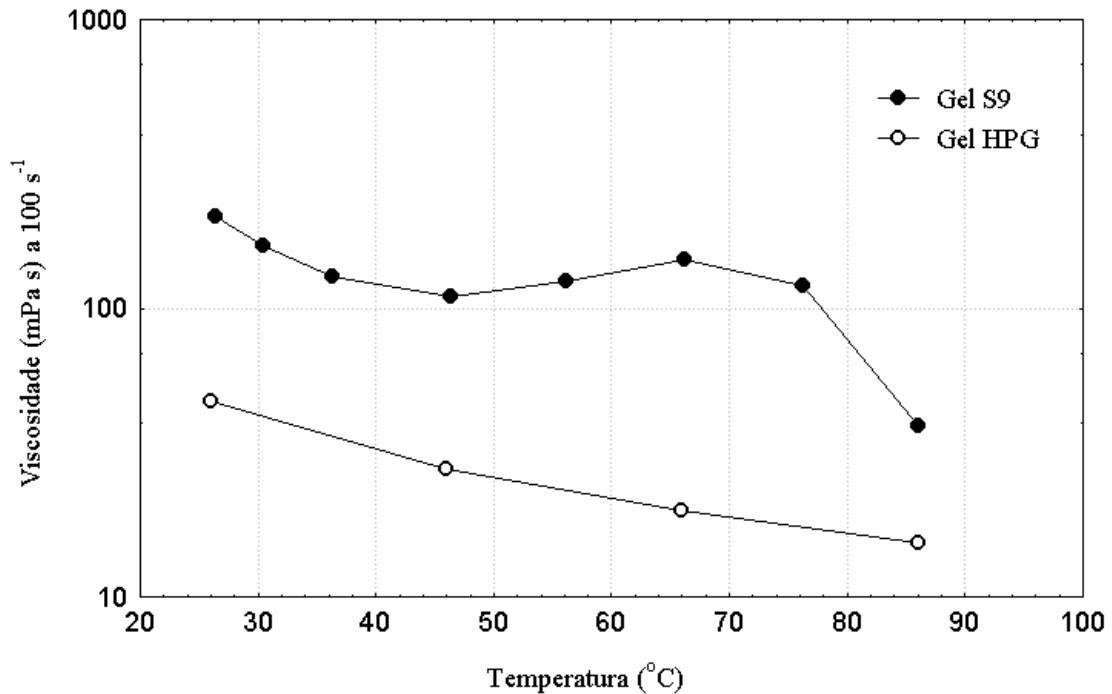


Figura IV.25 - Viscosidade do gel S9 comparada ao gel de HPG, em função da temperatura.

Baseado nos resultados de viscosidade aparente dos géis obtidos, decidiu-se dar continuidade aos ensaios com os géis que apresentaram viscosidade superior, ou igual, ao gel de HPG, na temperatura de interesse ( $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Logo, os géis que apresentaram esta condição foram: S1A, S1B, S5A e S9.

#### IV.6.2 – Caracterização do comportamento reológico dos géis

Os fluidos de fraturamento hidráulico devem apresentar comportamento pseudoplástico, pois são submetidos a altas taxas de cisalhamento durante uma operação de fraturamento. Logo, um comportamento dilatante não é adequado para este tipo de fluido,

devido ao aumento da viscosidade com a taxa de cisalhamento quando o fluido encontra-se ainda fora da fratura.

A Figura IV.26 mostra valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento, a 66 °C. A partir da análise desta figura, observa-se o comportamento pseudoplástico dos géis S1A, S1B, S9 e HPG, ou seja, as interações micelares dependem da taxa de cisalhamento e a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Já o gel S5A apresentou um comportamento dilatante, ou seja, a viscosidade aparente aumentou com a taxa de cisalhamento. Portanto, o gel S5A não deve ser utilizado como fluido de fraturamento.

Segundo Vallejo et al. (1990), a pseudoplasticidade pode ser atribuída à existência de micelas esféricas com interações dependentes da taxa de cisalhamento, ou à presença de agregados não-esféricos que são orientados na direção do cisalhamento. Entretanto, os autores não utilizaram evidências óticas para determinar qual dos dois modelos é o correto.

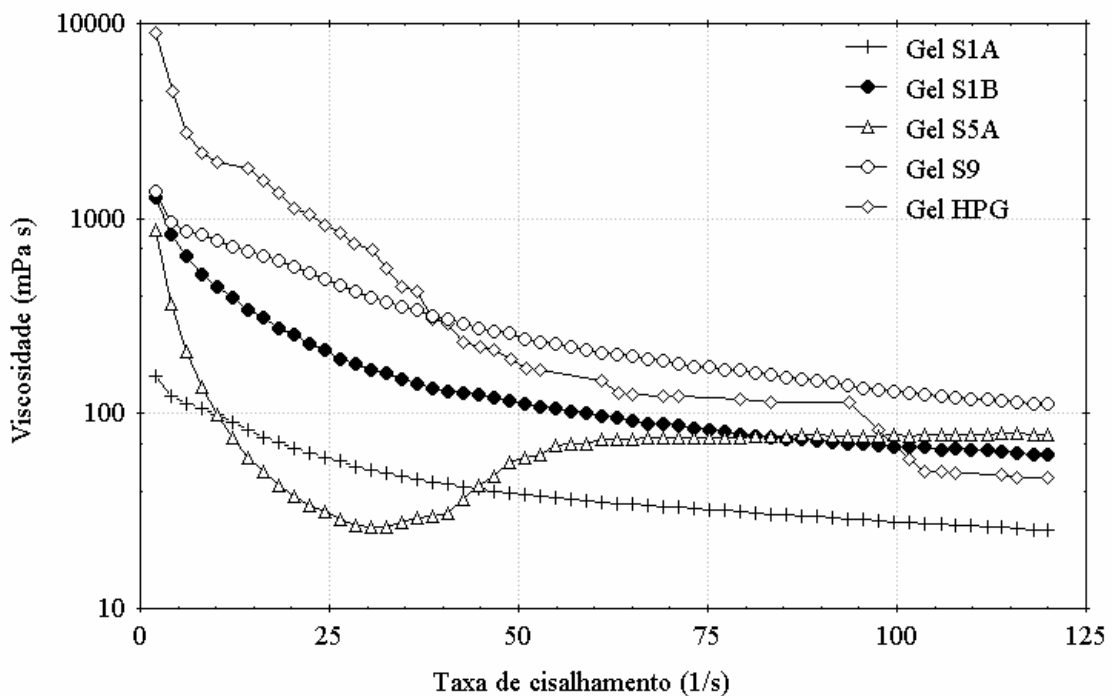


Figura IV.26 - Comportamento reológico dos géis.

Aplicando a Equação 2 (item II.9.1), linearizada para os dados de tensão versus taxa de cisalhamento, tem-se que a inclinação da reta é igual a  $n$  (índice de comportamento) e o coeficiente linear é o valor de  $K$  (índice de consistência). A partir das Figuras IV.27, IV.28, IV.29 e IV.30 foi possível calcular os índices  $n$  e  $K$  dos géis obtidos. Da Figura IV.27, obteve-se os índices para o gel S1A, onde  $n = 0,47$  ( $n < 1$ ) comprovando o comportamento pseudoplástico. O índice de consistência,  $K$ , obtido foi de  $0,32 \text{ Pa s}^n$ .

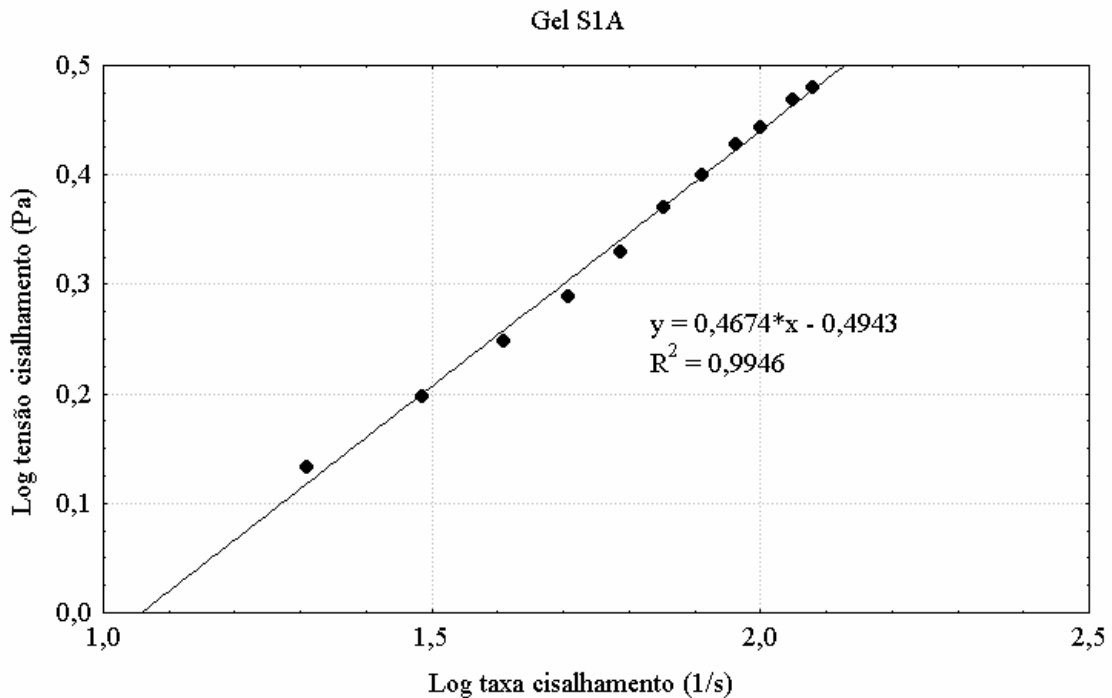


Figura IV.27 - Comportamento reológico do gel S1A.

Da Figura IV.28, obteve-se os índices para o gel S1B, onde  $n = 0,19$  ( $n < 1$ ) comprovando o comportamento pseudoplástico. O índice de consistência,  $K$ , obtido foi de  $2,79 \text{ Pa s}^n$ .

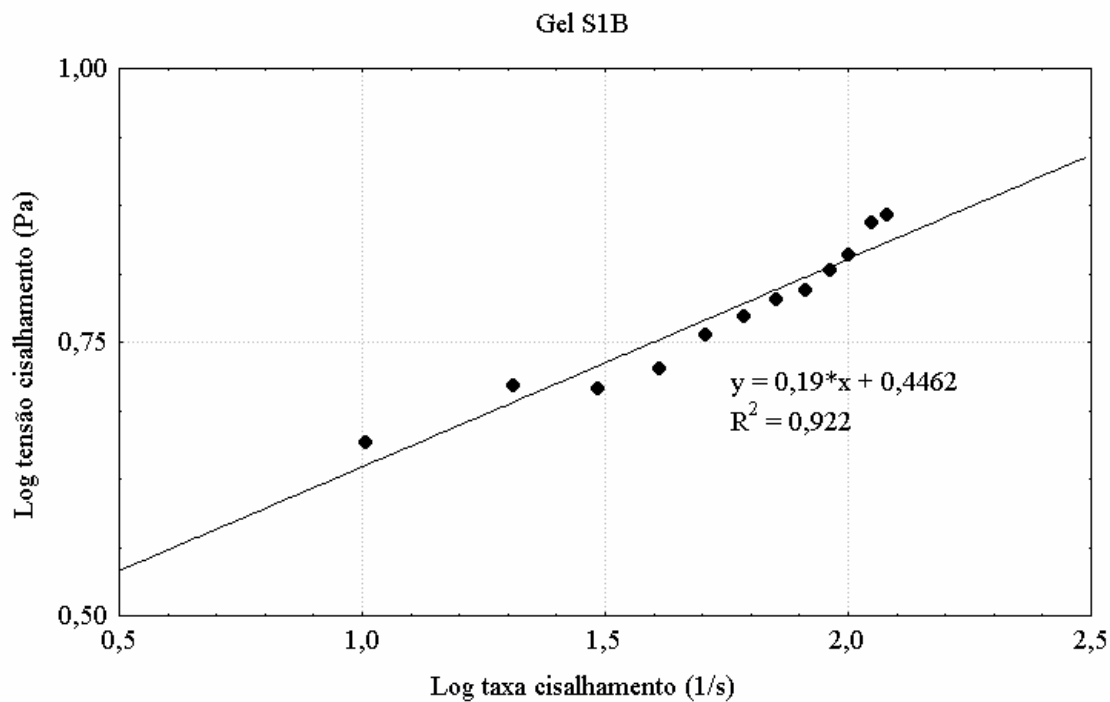


Figura IV.28 - Comportamento reológico do gel S1B.

Da Figura IV.29, obteve-se os índices para o gel S9, onde  $n = 0,08$  ( $n < 1$ ) comprovando o comportamento pseudoplástico. O índice de consistência,  $K$ , obtido foi de  $9,17 \text{ Pa s}^n$ .

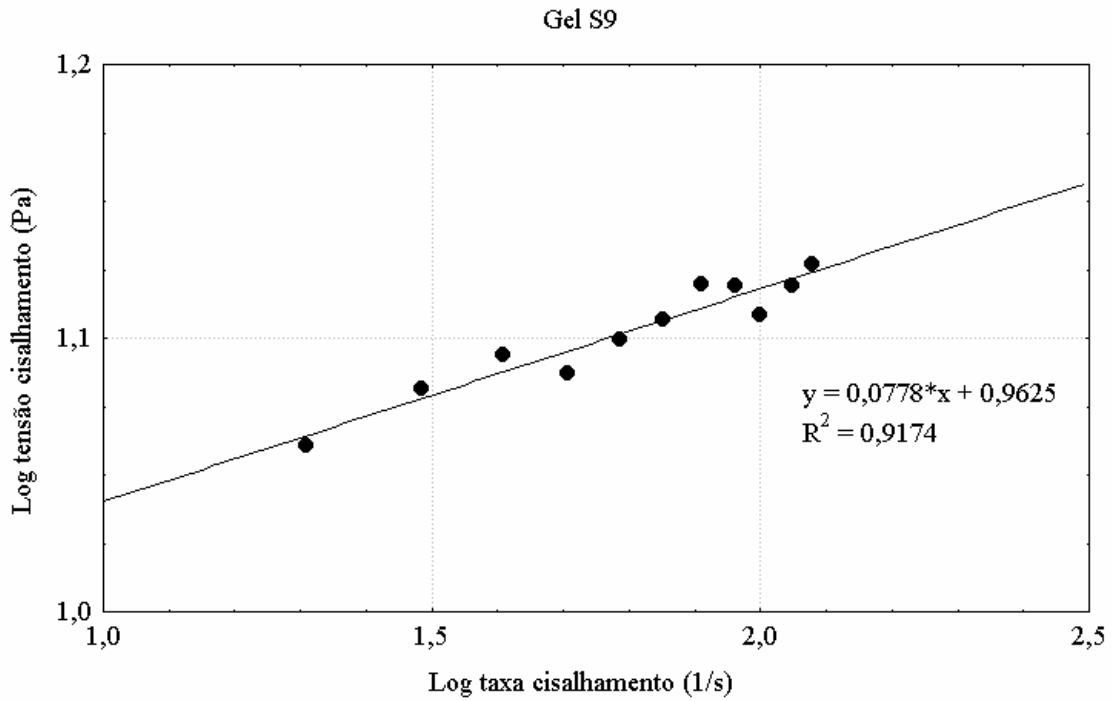


Figura IV.29 - Comportamento reológico do gel S9.

Os índices de consistência obtidos para os géis S1A, S1B e S9, são compatíveis com índices de géis de HPG. Os índices variam de acordo com as concentrações de polímero. Altos índices são obtidos em concentrações mais elevadas de polímero e baixos índices são obtidos a baixas concentrações.

Da Figura IV.30, obteve-se os índices para o gel S5A, onde  $n = 1,25$  ( $n > 1$ ) comprovando o comportamento dilatante. O índice de consistência,  $K$ , obtido foi de  $0,02 \text{ Pa s}^n$ .

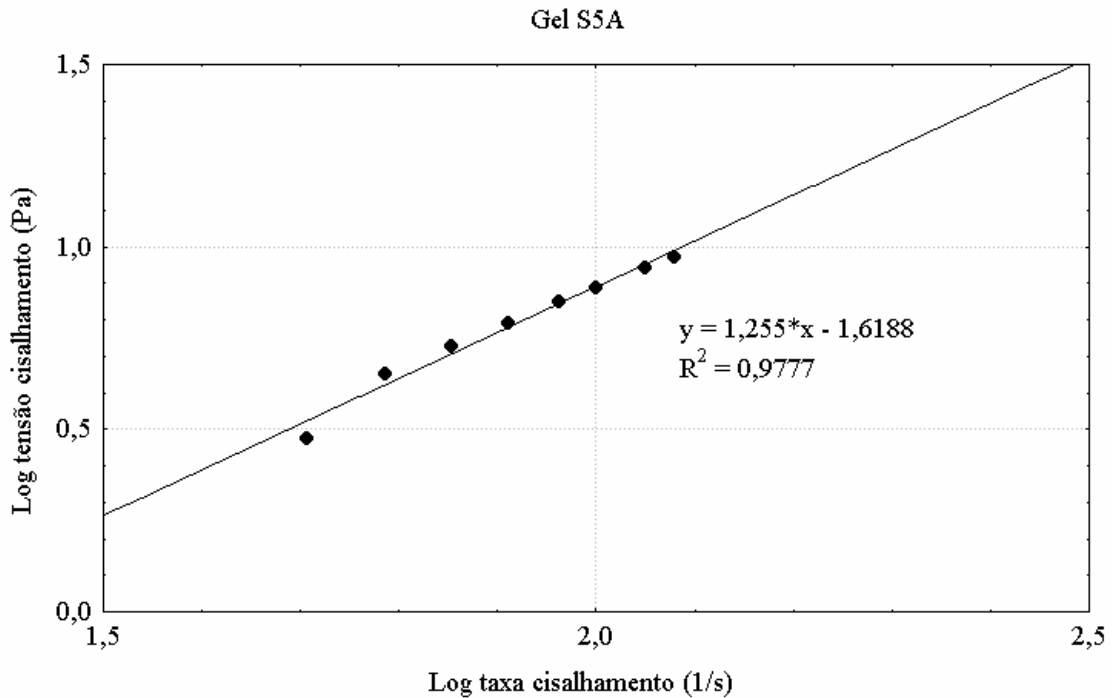


Figura IV.30 - Comportamento reológico do gel S5A.

### IV.6.3 - Ensaio de perda de fluido

Nos ensaios de perda de fluido foram utilizados dois tipos de células de filtração: API e HPHT. Os ensaios em célula API foram realizados apenas com um dos géis obtidos (S1B), visto que, neste tipo de célula, não é possível a aplicação de alta pressão e temperatura, como ocorre na célula HPHT. Logo, filtração estática em célula HPHT simula melhor as condições de poço.

#### IV.6.3.1 - Filtração em célula API

Sabendo-se que o coeficiente de filtração ( $C_w$ ) é representado pelo coeficiente angular da reta, Equação 8 (item II.10.3), e que este é obtido de curvas experimentais de volume

acumulado de filtrado em função da raiz quadrada do tempo, foram realizados ensaios com o gel de HPG e com o gel S1B para que os resultados pudessem ser comparados. De acordo com a Figura IV.31, observa-se que o gel de HPG apresenta  $C_w$  igual a  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}^{1/2}$  e o gel S1B apresenta  $C_w$  igual a  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}^{1/2}$ . O coeficiente de filtração mais elevado para o gel S1B era esperado, pois os géis a base de tensoativo são livres de sólidos, portanto, não formam reboco. Deve-se ainda ao fato de que as interações entre as microgotículas de gel são muito fracas, permitindo que o fluxo de gel, através do meio filtrante, não sofra tanta resistência quando comparado ao gel de HPG que após reticulação forma uma estrutura resistente ao escoamento. A adição de redutores de filtrado pode aumentar a resistência do gel à filtração.

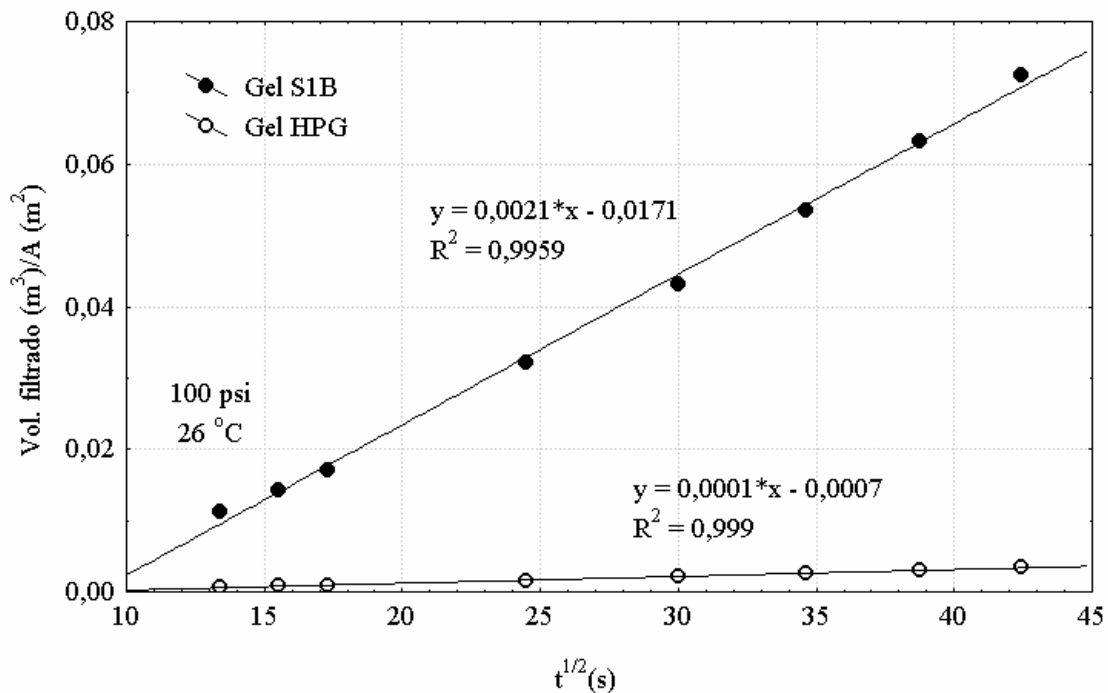


Figura IV.31 - Resultado da perda de fluido obtido na célula API para o gel de HPG e S1B.

#### IV.6.3.1.1 - Adição da sílica-flour

A sílica-flour é um redutor de filtrado que age formando um reboco no meio filtrante. Nos ensaios foi adicionado sílica-flour na concentração de  $6 \text{ kg/m}^3$ , visto que esta é a concentração máxima permitida para géis poliméricos reticulados.

A Figura IV.32 mostra o comportamento do filtrado do gel de HPG e do S1B com a adição da sílica-flour. Obteve-se  $C_w$  igual a  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}^{1/2}$  para o gel S1B e  $C_w$  igual a  $8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}^{1/2}$  para o gel de HPG. Logo, conseguiu-se uma redução no filtrado de aproximadamente 14% no gel S1B e de 20% no gel de HPG. Portanto, verificou-se maior eficiência da sílica-flour no gel com polímero.

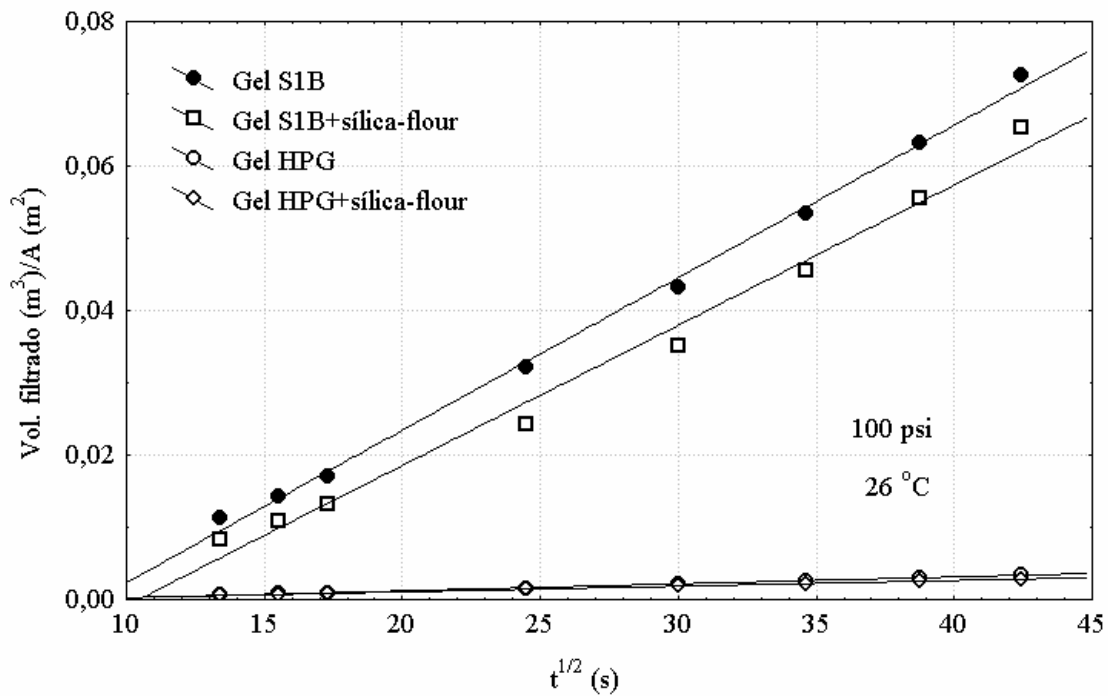


Figura IV.32 - Influência da sílica-flour, como redutor de filtrado, no ensaio de perda de fluido em célula API.



#### IV.6.3.1.2 - Adição da uréia em solução

A uréia é um sal catiônico e bifuncional que age ligando uma lamela aniônica à outra, aumentando a viscosidade do gel e reduzindo o filtrado. A Figura IV.33 apresenta os resultados obtidos com a adição da uréia em solução na concentração de 1 a 8%. Com a adição da uréia em solução, o coeficiente de filtração teve uma redução de até 50% com relação ao gel S1B no teste em branco (Figura IV.33). Também pode-se observar que o coeficiente torna-se constante a partir de uma concentração em uréia de 5%. Fato que pode ser explicado devido à ausência de agregados lamelas para formar novas ligações.

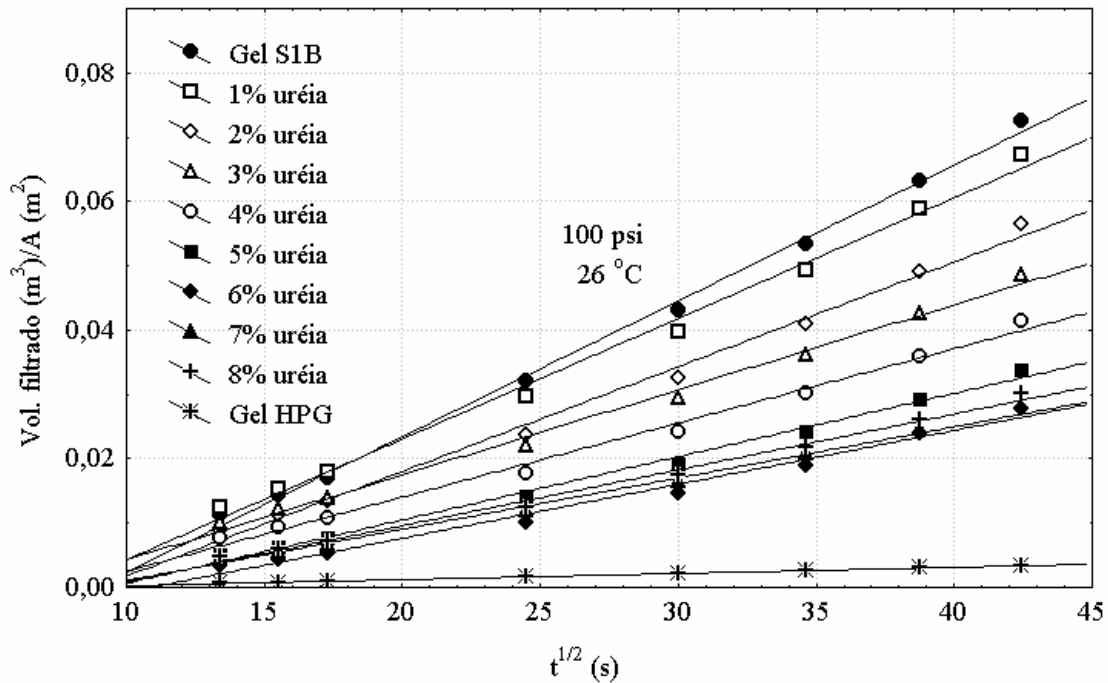


Figura IV.33 - Influência da uréia em solução, como redutor de filtrado, no ensaio de perda de fluido em célula API.

### IV.6.3.2 - Filtração em célula HPHT

Como na filtração em célula API, também foram obtidas curvas experimentais de volume acumulado de filtrado em função da raiz quadrada do tempo, através da filtração estática em célula HPHT. Os ensaios foram realizados com o gel de HPG e com os géis S1A, S1B e S9, para que os resultados pudessem ser comparados.

A partir dos resultados da Figura IV.34, foram obtidos coeficientes iguais a:  $9 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}^{1/2}$  para o gel de HPG,  $2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}^{1/2}$  para o gel S1A,  $3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}^{1/2}$  para o gel S1B e  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}^{1/2}$  para o gel S9. Logo, obteve-se menores coeficientes de filtração para os géis S1A e S1B. O maior coeficiente de filtração do gel S9 (Figura IV.34), mostra que as interações entre as microgotículas deste gel são muito mais fracas do que as dos géis S1A, S1B e HPG, quando submetidas à alta pressão e temperatura, permitindo, com isso, um fluxo mais rápido através do meio filtrante.

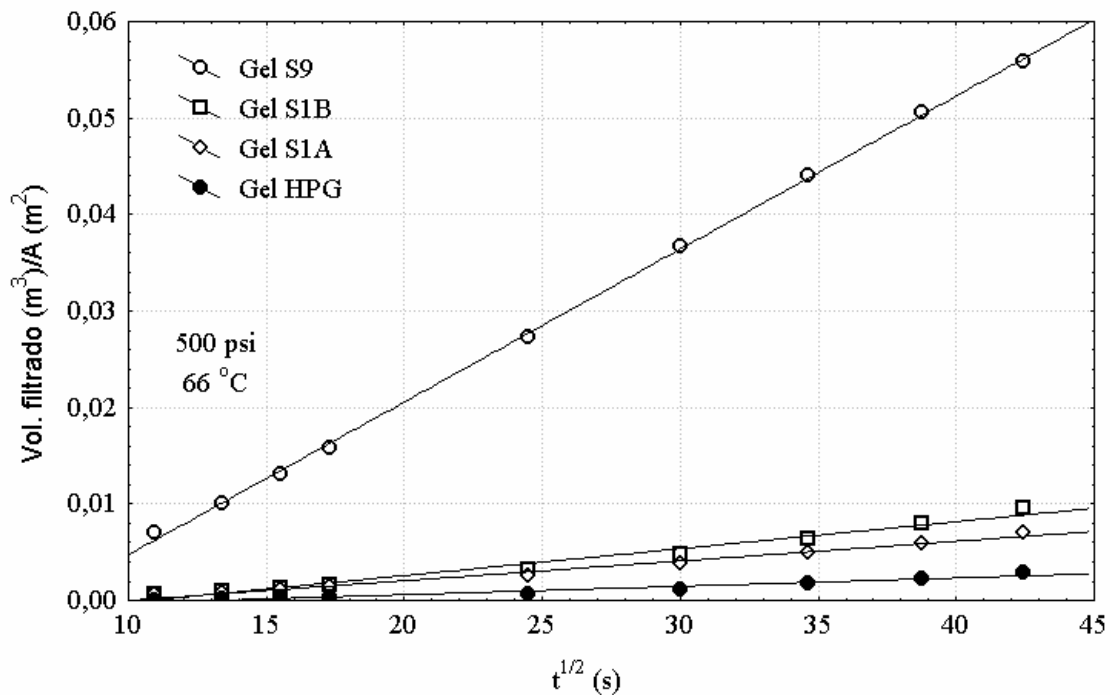


Figura IV.34 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT para os géis.

#### IV.6.3.2.1 - Adição da sílica-flour

A Figura IV.35 mostra o comportamento do filtrado do gel de HPG com a adição da sílica-flour na concentração de  $6 \text{ kg/m}^3$ . Obteve-se  $C_w$  igual a  $7 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}^{1/2}$ , logo, conseguiu-se uma redução de 22% no filtrado do gel de HPG, com relação ao teste em branco.

A Figura IV.36 mostra o comportamento do filtrado do gel S1A com a adição da sílica-flour ( $6 \text{ kg/m}^3$ ). Dos resultados, obteve-se  $C_w$  igual a  $4 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}^{1/2}$ . Logo, foi verificada uma redução de 80% no filtrado do gel S1A, com relação ao teste em branco.

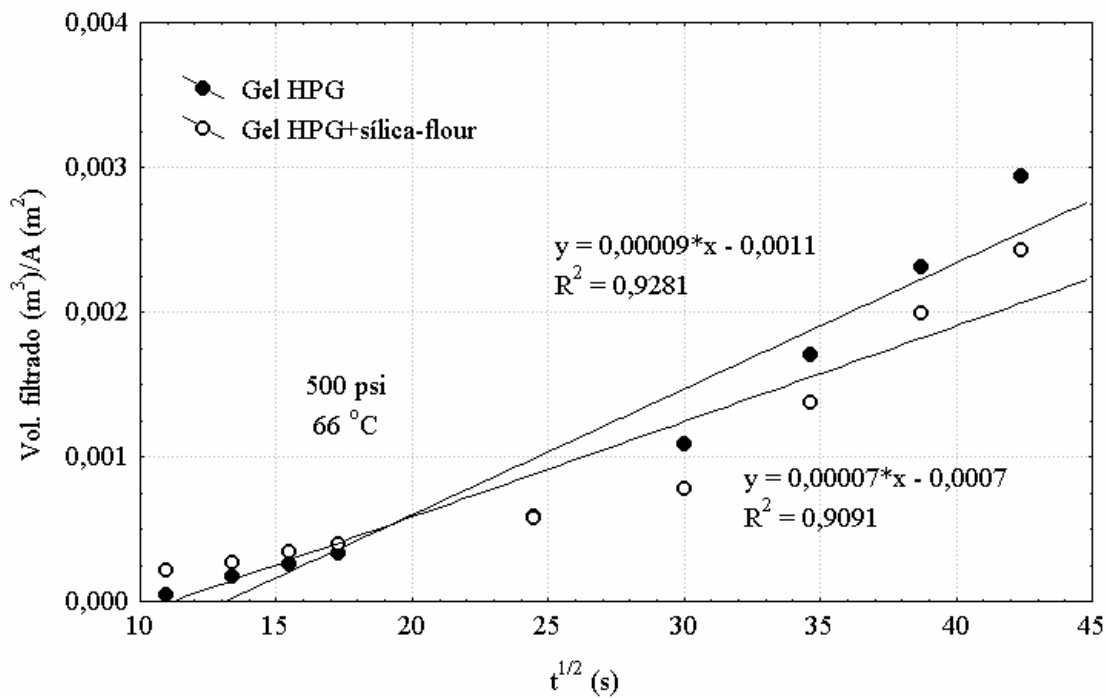


Figura IV.35 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT

com a adição da sílica-flour no gel de HPG.

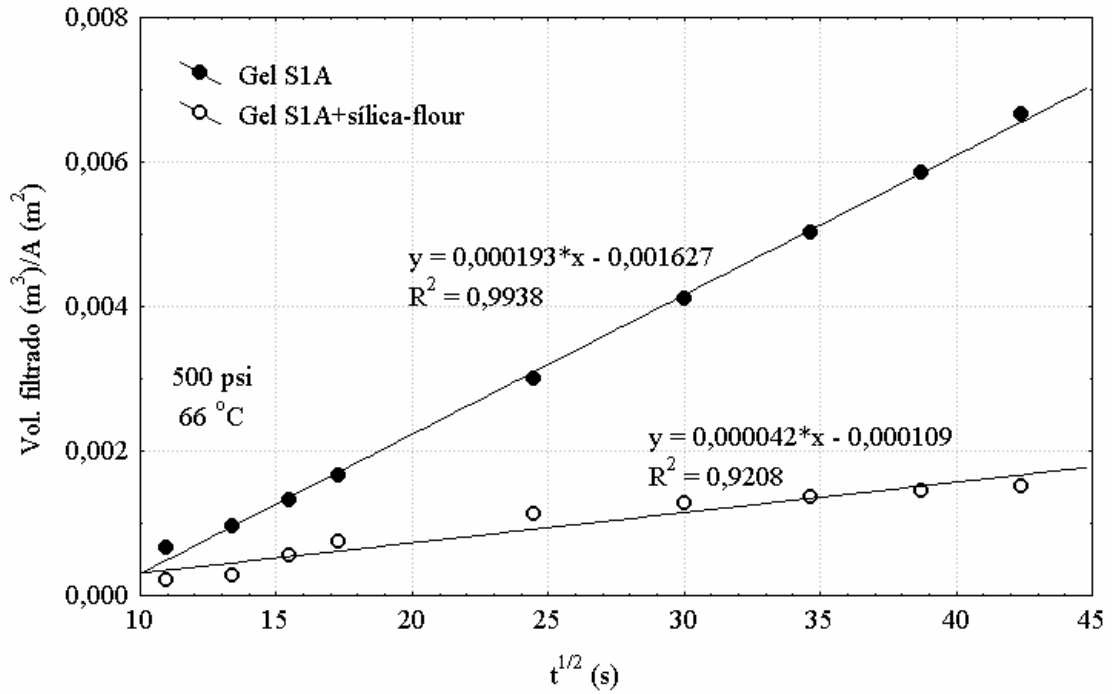


Figura IV.36 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT com a adição da sílica-flour no gel S1A.

A Figura IV.37 mostra o comportamento do filtrado do gel S1B com a adição da sílica-flour (6 kg/m<sup>3</sup>). O coeficiente de filtração obtido foi igual a  $1 \cdot 10^{-4}$  m/s<sup>1/2</sup>, conseguindo assim uma redução de 67% no filtrado do gel S1B, com relação ao teste em branco.

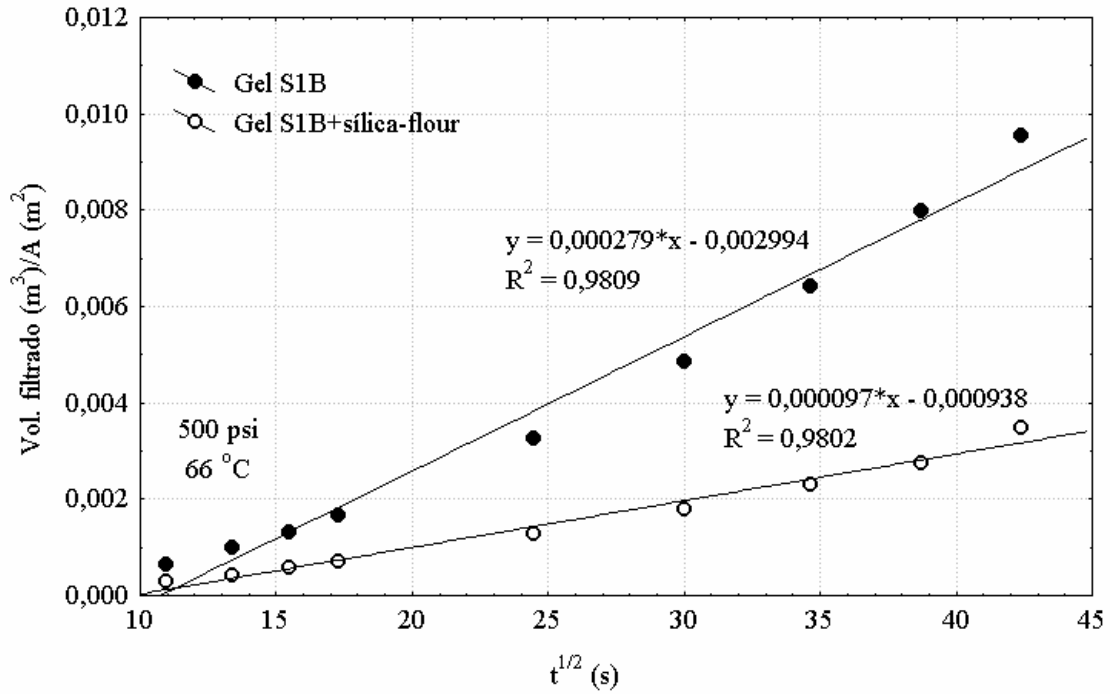


Figura IV.37 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT

com a adição da sílica-flour no gel S1B.

A Figura IV.38 mostra o comportamento do filtrado do gel S9 com a adição da sílica-flour (6 kg/m<sup>3</sup>). Obteve-se  $C_w$  igual a  $2 \cdot 10^{-4}$  m/s<sup>1/2</sup>, logo, conseguiu-se uma redução de 87,5% no filtrado do gel S9, com relação ao teste em branco.

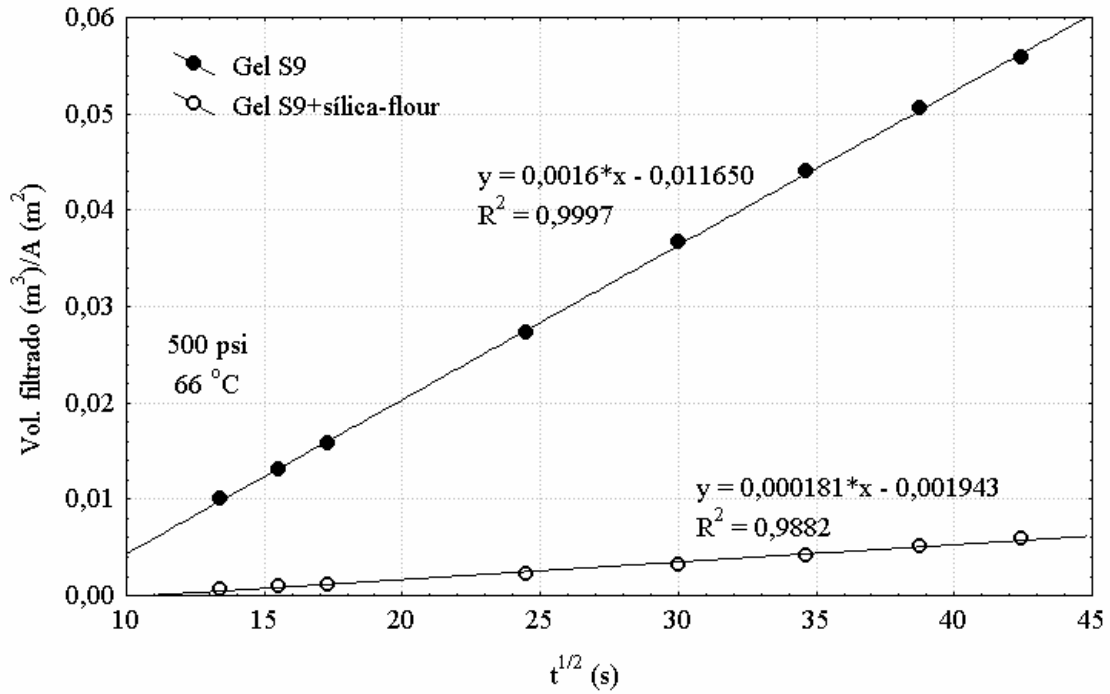


Figura IV.38 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT com a adição da sílica-flour no gel S9.

A Figura IV.39 une todas as curvas de perda de fluido com a adição de sílica-flour, em géis a base de tensoativo, comparadas ao gel de HPG. Da Figura IV.39, observa-se que o gel S1A apresentou coeficiente de filtração inferior ao gel de HPG. Também conseguiu-se aproximar o coeficiente de filtração do gel S1B ao gel de HPG, com a adição da sílica-flour. Portanto, os resultados mostraram a eficiência da sílica-flour, como redutor de filtrado, em géis a base de tensoativo.

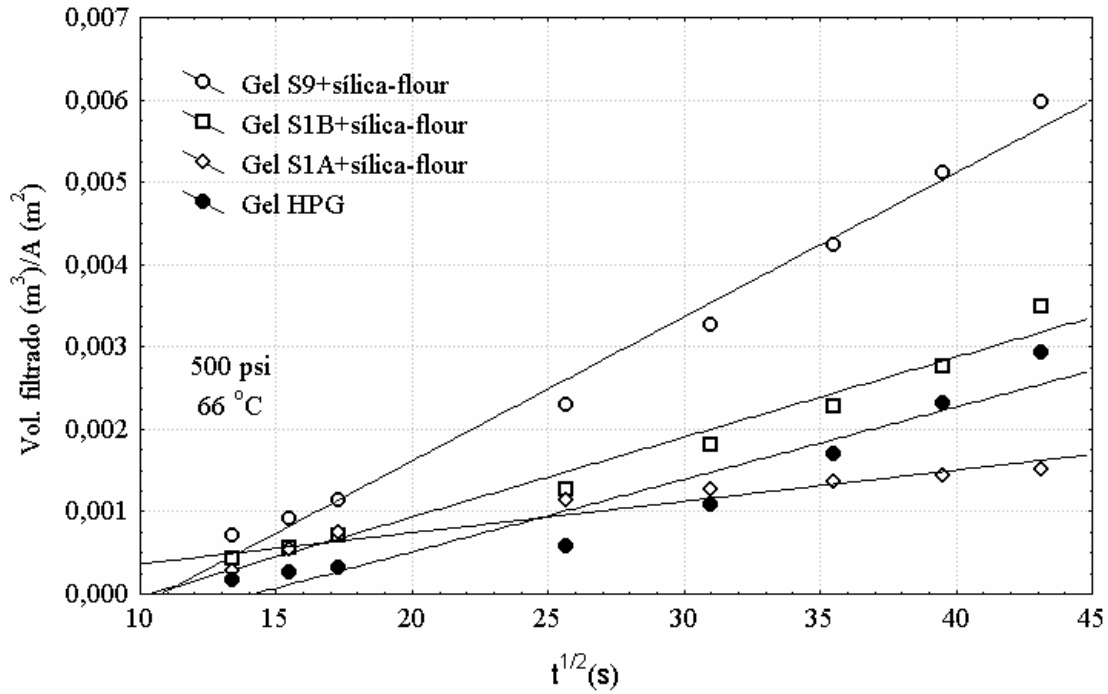


Figura IV.39 - Resultados da perda de fluido, obtidos em célula HPHT, com a adição da sílica-flour nos géis S1A, S1B e S9 comparados ao gel de HPG.

#### IV.6.3.2.2 - Adição da uréia em solução

As concentrações da solução de uréia variaram de 1 a 5%, de acordo com o comportamento das curvas.

A Figura IV.40 apresenta os resultados de perda de fluido obtidos com a adição da uréia em solução no gel S1A. A concentração da uréia variou de 1 a 4% e os resultados foram comparados ao gel de HPG. Da Figura IV.40, observa-se que a solução de uréia conseguiu máxima redução no coeficiente de filtração na concentração de 2%. A partir daí, com o aumento da concentração para 3 e 4%, a solução de uréia não apresenta mais eficiência na redução do filtrado. Fato este, já explicado anteriormente, devido à ausência de lamelas para

novas ligações. Com a adição da solução de uréia a 2%, o gel S1A apresentou  $C_w$  igual a  $8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}^{1/2}$ , logo, conseguiu-se uma redução de 60% no coeficiente de filtração com relação ao teste em branco.

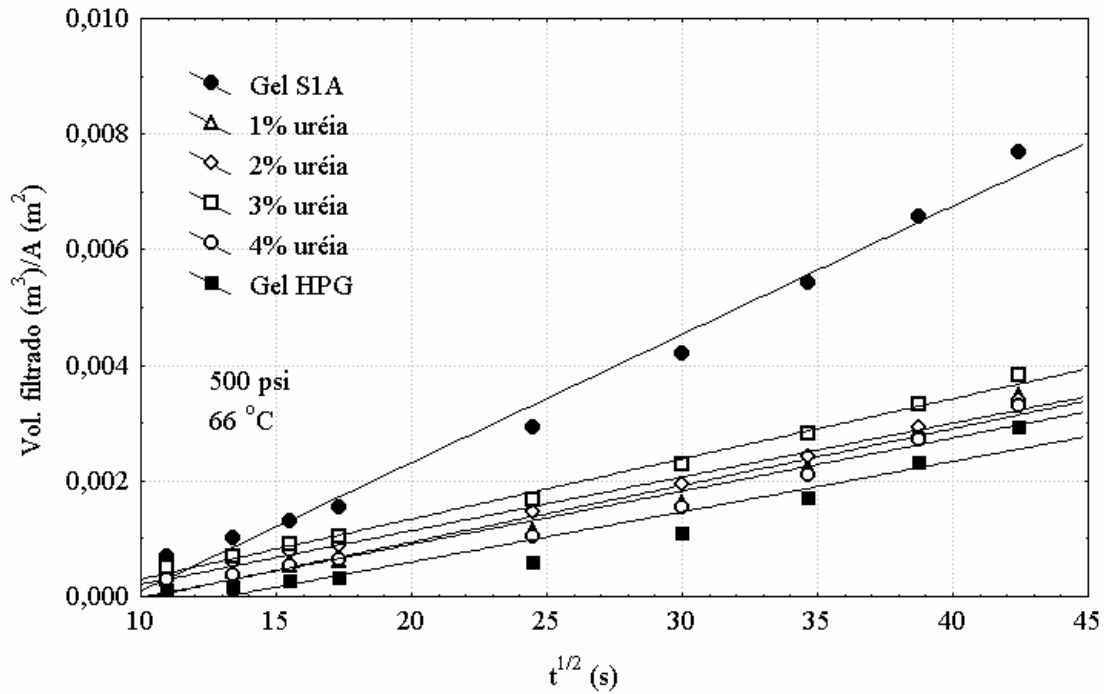


Figura IV.40 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT com a adição da uréia em solução no gel S1A.

A Figura IV.41 apresenta os resultados de perda de fluido obtidos com a adição da uréia em solução no gel S1B. A concentração da uréia variou de 1 a 5% e os resultados foram comparados ao gel de HPG. O coeficiente de filtração teve redução máxima quando utilizado a solução de uréia a 3%, onde obteve-se  $C_w$  igual a  $2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}^{1/2}$ , que corresponde a 33% de redução com relação ao teste em branco (Figura IV.41). Observa-se ainda que, para concentrações de uréia acima de 3%, o coeficiente de filtração aumenta, evidenciando a saturação com a uréia e conseqüente perda de estrutura do gel.



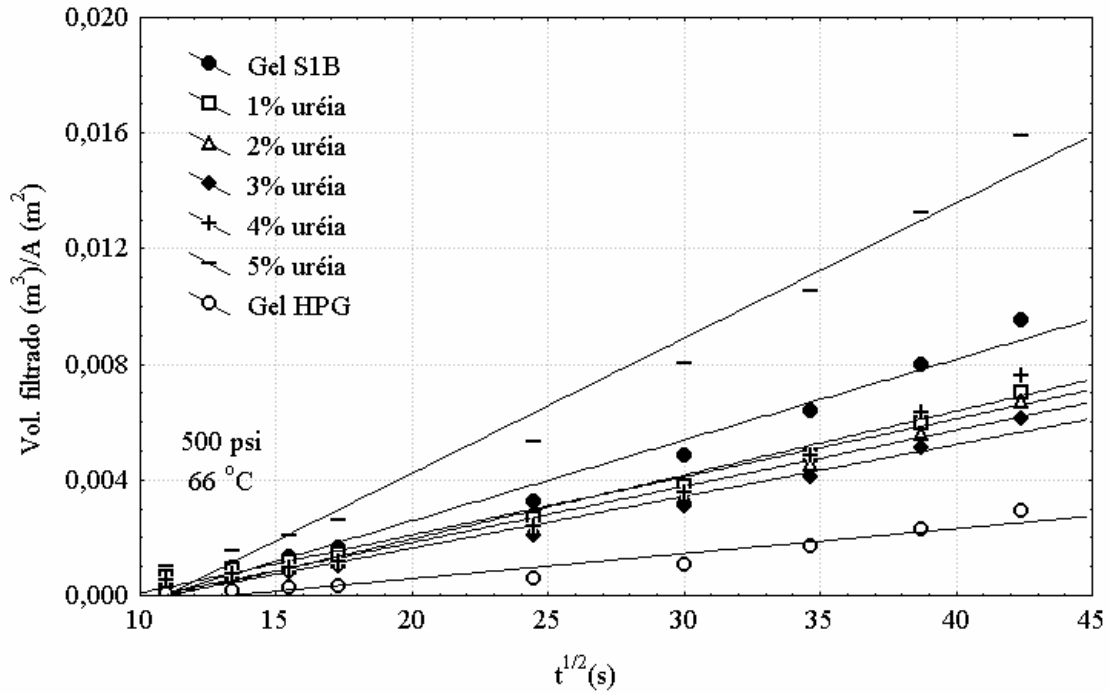


Figura IV.41 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT com a adição da uréia em solução no gel S1B.

A Figura IV.42 apresenta os resultados de perda de fluido obtidos com a adição da uréia em solução no gel S9. A concentração da uréia variou de 1 a 4% e os resultados foram comparados ao gel de HPG. Da Figura IV.42, observa-se que o coeficiente de filtração aproxima-se do gel de HPG quando utilizado a solução de uréia a 3%. Nesta concentração obteve-se  $C_w$  igual a  $2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}^{1/2}$ . Logo, conseguiu-se reduzir o volume de filtrado em 87,5% com relação ao teste em branco.

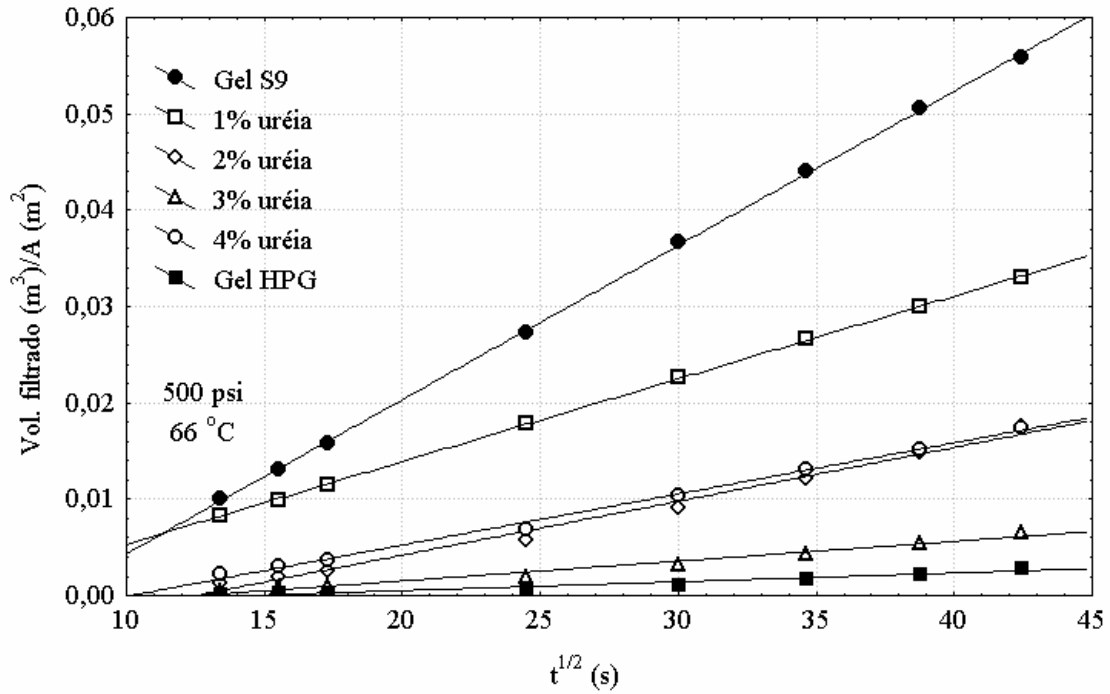


Figura IV.42 - Resultados da perda de fluido obtidos em célula HPHT

com a adição da uréia em solução no gel S9.

Da análise dos resultados de perda de fluido, obtidos em célula HPHT, com a adição da uréia em solução, verificou-se que a utilização desta solução na concentração de 3% mostrou-se eficiente na redução do volume de filtrado dos géis estudados. As maiores reduções de coeficientes de filtração foram obtidas nos géis S1A e S9, mostrando que nestes géis a uréia interagiu melhor como ligante. O menor resultado de redução de filtrado obtido no gel S1B, pode ser devido a presença do álcool iso-amílico como cotensoativo do tensoativo TA. O álcool iso-amílico pode ter causado algum tipo de impedimento para a interação entre o tensoativo e a uréia.

#### IV.6.4 - Velocidade de sedimentação

Através do ensaio de velocidade de sedimentação, estudou-se a capacidade dos géis de manter em suspensão a cerâmica 16/20 mesh em função do tempo. Determinou-se a velocidade de sedimentação ( $v_s$ ) dos géis S1A, S1B e S9 e do gel de HPG para que os resultados pudessem ser comparados. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela IV.4.

Tabela IV.4 - Velocidade de sedimentação dos géis.

Tipo de Gel	$v_s$ (cm/min)
Gel de HPG	1,44
S1A	0,07
S1B	$\approx 0$
S9	$\approx 0$

A partir dos resultados apresentados na Tabela IV.4, verifica-se que os géis a base de tensoativo apresentam ótima capacidade de sustentação do propante. Logo, estes géis garantem o transporte eficiente do propante, sem que este sedimente dentro do poço durante operações de fraturamento hidráulico.

#### IV.6.5 – Ensaio de quebra de gel e condutividade

Através dos ensaios de quebra de gel pode-se verificar a capacidade dos géis a base de tensoativo de quebrar quando em contato com o óleo ou água da formação. Os resultados da quebra foram verificados a partir da análise da viscosidade das amostras coletadas, após a passagem dos géis pelos testemunhos saturados com óleo e salmoura (KCl 2% em peso). As

amostras foram coletadas em função do tempo, onde inicialmente carregavam o óleo do testemunho, até o surgimento do gel límpido, ou seja, sem a presença de óleo.

Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras IV.43, IV.44 e IV.45. Destas figuras, observa-se que os géis quebraram nas primeiras horas de ensaio, devido à presença, inicialmente, de óleo e salmoura no testemunho. Entretanto, a viscosidade das amostras dos géis S1A e S9 aumentou à medida que elas carregavam o óleo dos testemunhos. Este fato pode ser explicado se considerarmos a interação do óleo com estes géis, onde o óleo pode ter sido incorporado à fase dispersa das microgotículas, aumentando o volume das lamelas e, conseqüentemente, aumentando a viscosidade dos géis. Nos géis S1A e S9, também se observa que a viscosidade das amostras alcança um valor máximo e reduz, quando esgotado o óleo do testemunho, chegando próximo ao branco (Figuras IV.43 e IV.44). Neste ensaio, o branco é a amostra de gel coletada antes da sua injeção no testemunho. No gel S1B, a viscosidade das amostras aumentou com o tempo (Figura IV.45), no entanto, não houve interação entre o óleo e o gel, já que a última amostra (gel sem óleo) apresentou valor de viscosidade inferior ao branco. Também pode-se verificar que o gel S1B apresentou melhores resultados de quebra, pois a viscosidade foi inferior a 10 mPa·s nas primeiras 6 horas de ensaio.

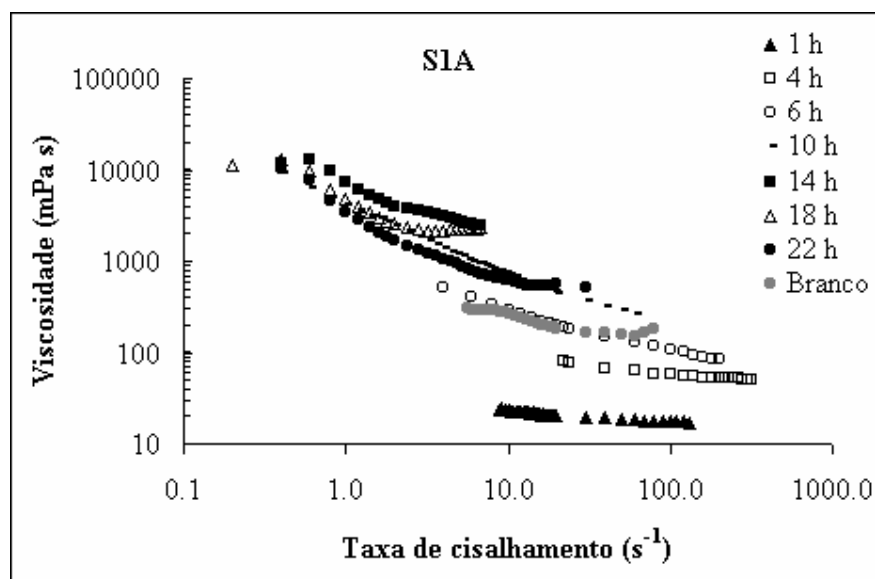


Figura IV.43 - Resultados da quebra do gel S1A.

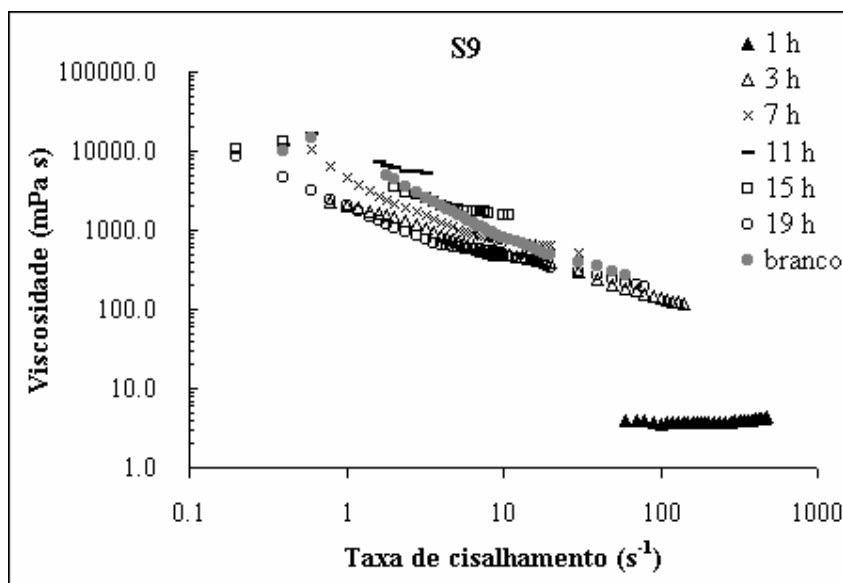


Figura IV.44 - Resultados da quebra do gel S9.

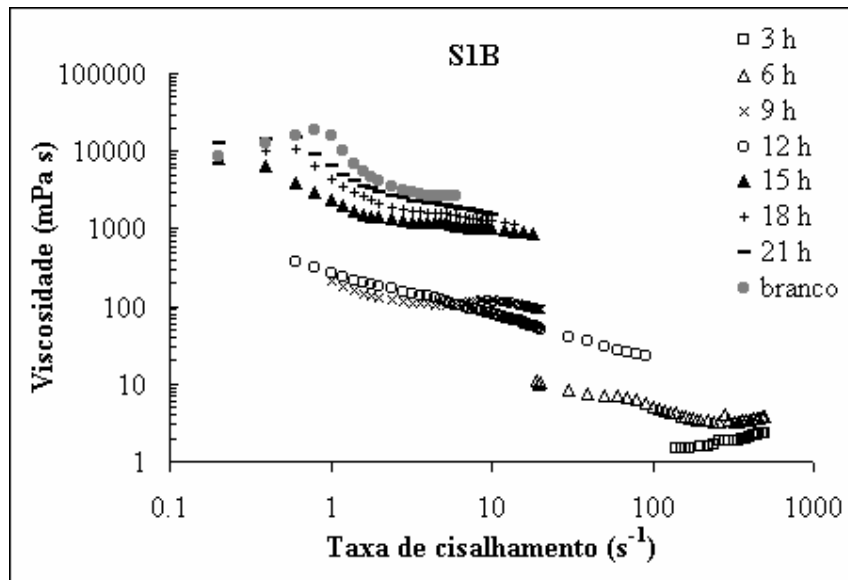


Figura IV.45 - Resultados da quebra do gel S1B.

O ensaio de condutividade foi realizado juntamente com o ensaio de quebra de gel. Este ensaio teve o objetivo de verificar a eficiência dos géis na limpeza dos testemunhos. Os resultados de condutividade foram verificados a partir da análise da mobilidade da salmoura nos testemunhos saturados com óleo e salmoura.

A Tabela IV.5 apresenta alguns parâmetros dos testemunhos utilizados nos ensaios de quebra de gel e condutividade. A porosidade e a permeabilidade absoluta foram obtidas na primeira passagem da salmoura pelo testemunho. A diferença nos parâmetros obtidos deve-se à heterogeneidade dos testemunhos utilizados.

Tabela IV.5 – Parâmetros dos testemunhos.

Testemunho	Porosidade (%)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> )	Permeabilidade absoluta (mD)
1	22	21,42	2,2
2	20	19,50	4,85
3	22	21,42	6,44
4	28	26,54	5,83
5	21	20,44	4,11
6	15	14,60	2,34
7	24	23,19	4,57

Na Tabela IV.6, encontram-se os valores de mobilidade da salmoura obtidos nas fases intermediária e final nos ensaios de condutividade em testemunhos. A mobilidade intermediária ( $\lambda_i$ ) da salmoura (3ª etapa, item III.11) foi determinada após a saturação do testemunho com salmoura (1ª etapa, item III.11) e óleo (2ª etapa, item III.11). Já a mobilidade final ( $\lambda_f$ ) da salmoura (5ª etapa, item III.11) foi determinada após a passagem do gel pelo testemunho (4ª etapa, item III.11).

Analisando os resultados apresentados na Tabela IV.6, observa-se um aumento na mobilidade da salmoura ( $\lambda_f$ ) após a passagem dos géis, com exceção para os testemunhos 4, 6 e 7. No testemunho 7 passou-se o gel de HPG, logo a diminuição na mobilidade da salmoura deve às partículas de polímero deixadas dentro do testemunho, as quais tamponam os poros do meio poroso. Os valores de mobilidade nos testemunhos 4 e 6 podem ser explicados levando-se em consideração a saturação de óleo residual nos testemunhos. Os menores valores de mobilidade final da salmoura ( $\lambda_f$ ) devem-se, provavelmente, a dois fatores: 1) devido a maior saturação de óleo residual nos testemunhos e/ou 2) devido à presença de gel

não-quebrado no meio poroso, onde esses dois fatores dificultam o fluxo da salmoura pelo testemunho.

Tabela IV.6 – Valores de mobilidade da salmoura nos testemunhos.

	Gel S1A		Gel S1B		Gel S9		Gel HPG
Testemunho	3	4	1	2	5	6	7
$\lambda_i$ (mD/cP)	4,76	35,7	1,55	1,26	11,9	6,1	1,47
$\lambda_r$ (mD/cP)	6,46	13,3	3,6	1,7	26,4	0,53	0,14

Dos resultados de condutividade obtidos, pode-se verificar a eficiência dos géis a base de tensoativo na limpeza dos testemunhos, onde foi comprovado que estes géis não danificam a formação e ainda reduzem a tensão interfacial entre os fluidos contidos no meio poroso, aumentando a mobilidade dos fluidos.

#### IV.6.6 – Propriedades reológicas do gel S1B

##### IV.6.6.1 - Introdução

Torna-se cada vez mais importante o estudo das propriedades reológicas dos géis de fraturamento hidráulico, uma vez que a viscosidade é a principal propriedade desse tipo de gel. Pensando nisso, foi realizado um estudo reológico com o gel S1B, onde foram realizados ensaios estacionários e oscilatórios para avaliar o comportamento deste gel variando-se a concentração de tensoativo e de cotensoativo (C/T).



#### IV.6.6.2 – Composição dos géis

Foram escolhidas dentro da região de gel quatro composições para o gel S1B, onde foram variadas as concentrações de tensoativo e cotensoativo, de acordo com a Tabela IV.7.

Tabela IV.7 – Composição dos géis.

(%)	Tensoativo	Cotensoativo	Óleo	Água
<b>S1B (27% C/T)</b>	18	9	14	59
<b>S1B (30% C/T)</b>	20	10	14	56
<b>S1B (32% C/T)</b>	21,3	10,7	14	54
<b>S1B (34% C/T)</b>	22,7	11,3	14	52

#### IV.6.6.3 – Estudo comparativo das propriedades do S1B

##### Caracterização do comportamento reológico do S1B

A Figura IV.46 mostra valores de viscosidade aparente para as várias composições do gel S1B em função da taxa de cisalhamento, a 66 °C. A partir da análise da Figura IV.46 observa-se o comportamento pseudoplástico dos géis, ou seja, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

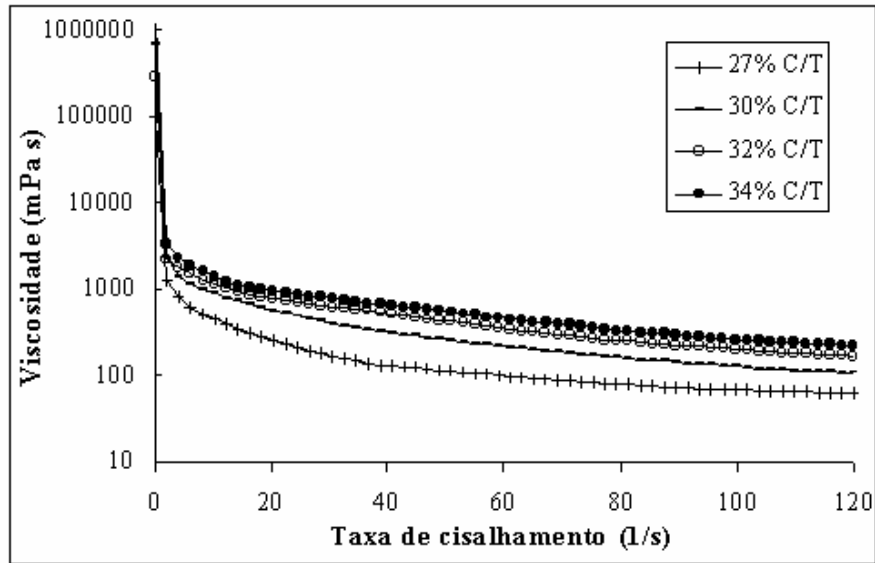


Figura IV.46 – Comportamento reológico do gel S1B a várias concentrações.

As propriedades viscoelásticas lineares dos fluidos podem ser representadas pelo módulo de armazenamento,  $G'(\omega)$ , que descreve as propriedades elásticas do material, e pelo módulo de perda,  $G''(\omega)$ , que é proporcional a resistência viscosa. Desta forma, foram determinados esses módulos para as composições do gel S1B.

As Figuras IV.47 a IV.50 mostram a variação de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência  $\omega$ , para os géis a 66 °C. Nestas figuras, as curvas  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  são características de géis viscoelásticos (Rehage e Hoffmann, 1991; Cates, 1987; Granek e Cates, 1992).

As Figuras IV.48, IV.49 e IV.50 mostram os módulos de armazenamento e de perda para o gel S1B nas concentrações de 30, 32 e 34% de C/T, respectivamente, onde se pode observar que as interações lamelares são mais fortes devido à predominância das propriedades elásticas. Nos limites de concentração e de frequência estudados, as estruturas lamelares mostram resposta viscoelástica típica de material do tipo gel, caracterizado por módulos de perda e de armazenamento levemente dependentes da frequência. Este fato deve-se a maior

interação intra-micelar nos géis com maior concentração de C/T (30, 32 e 34%) em relação ao gel com 27% de C/T.

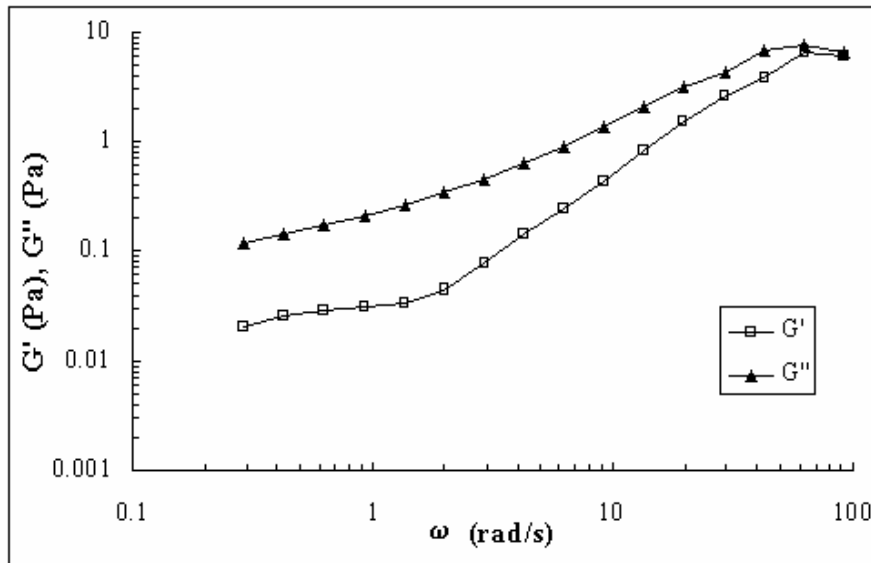


Figura IV. 47 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para o gel S1B com 27% de C/T.

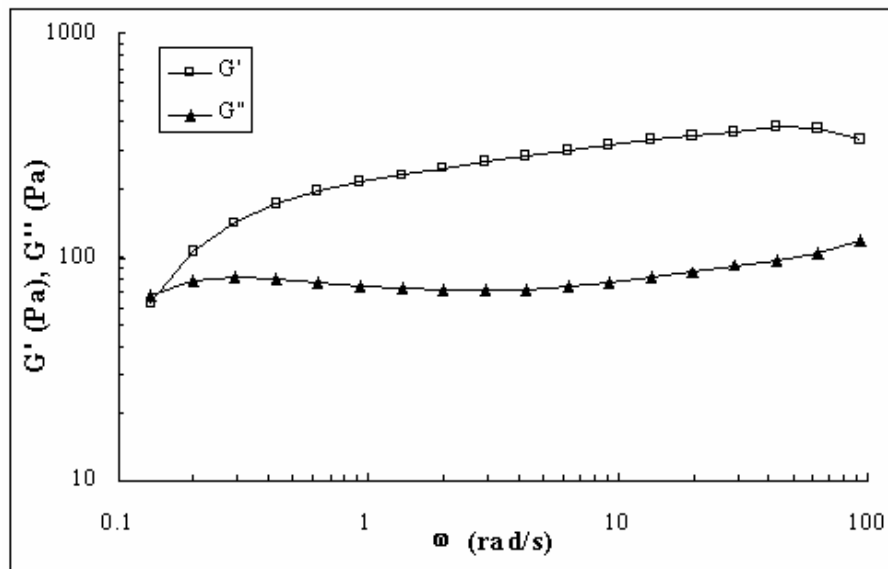


Figura IV.48 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para o gel S1B com 30% de C/T.

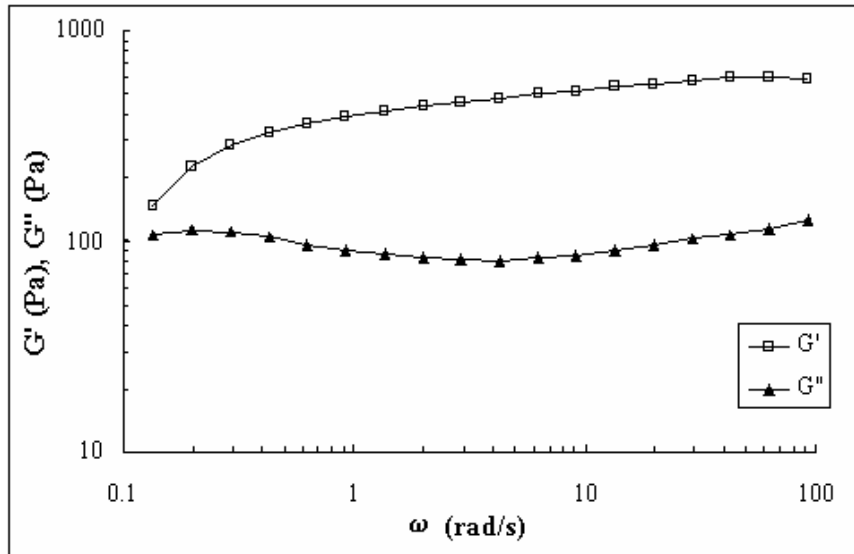


Figura IV.49 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para o gel S1B com 32% de C/T.

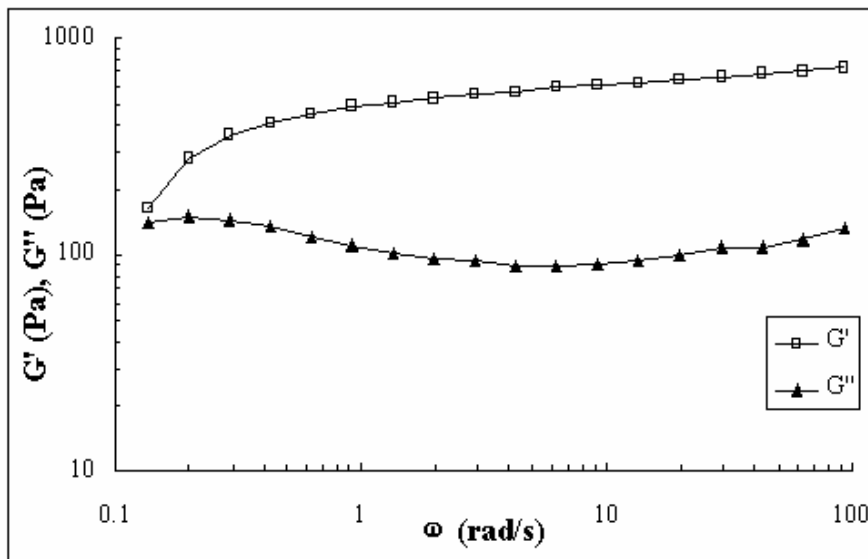


Figura IV.50 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para o gel S1B com 34% de C/T.

As curvas  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  interceptam-se a uma frequência característica  $\omega_c$  que depende da concentração de tensoativo (Teipel, Heymann e Aksel, 2001) e é

aproximadamente igual a recíproca do tempo de relaxação ( $\tau_r$ ). O tempo de relaxação  $\tau_r$  é definido como:

$$\omega_r \cdot \tau_r = 1 \quad (14)$$

Logo, a  $\omega_r$  no ponto de intercessão e o correspondente tempo de relaxação  $\tau_r$  são fortemente dependentes da concentração de tensoativo. Com o aumento da concentração do tensoativo ocorre a intercessão das curvas  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  em frequências mais baixas.

A Tabela IV.8 mostra o tempo de relaxação em função da concentração de C/T para o gel S1B. Observa-se o aumento do tempo de relaxação com o aumento da concentração de C/T, devido ao aumento da elasticidade do gel. Nas concentrações de 27 e 30% C/T, ocorreu a intercessão das curvas  $G'$  e  $G''$  na faixa de frequência de 0,1 a 100 rad/s. Já nas concentrações de 32 e 34% C/T, não ocorreu intercessão destas curvas na faixa de frequência estudada (0,1 a 100 rad/s), logo o tempo de relaxação para estes géis é superior a 10 s. Estes resultados indicam a transição de um comportamento levemente elástico para altamente elástico.

Tabela IV.8 – Tempo de relaxação em função da concentração de C/T.

<b>S1B</b>	<b><math>\tau_r</math> (s)</b>
27% C/T	0.01
30% C/T	6.7
32% C/T	> 10
34% C/T	> 10

### - Viscosidade em função da temperatura

Outro parâmetro que influencia no comportamento reológico de um fluido é a temperatura. A Figura IV.51 mostra os resultados do estudo da viscosidade em função da temperatura. Nesta figura, pode-se observar que houve um aumento da viscosidade com o aumento da concentração de C/T. Também se verifica que para os géis com as concentrações de 30, 32 e 34% de C/T, houve um pequeno aumento na viscosidade com a temperatura. Isto ocorre porque com o aumento da concentração de C/T e da temperatura, o volume e o número de agregados lamelares aumenta e as interações entre os mesmos também, aumentando assim a viscosidade. No entanto, o gel com 27% de C/T apresenta dois tipos de comportamento: um onde a viscosidade diminui com o aumento da temperatura (de 26 a 46 °C) e outro onde a viscosidade tem um pequeno aumento com o aumento da temperatura (> 46 °C). No primeiro comportamento, de 26 °C a 46 °C, as lamelas estão mais afastadas uma das outras e a diminuição da viscosidade ocorre na fase contínua. No segundo comportamento, a partir de 46 °C, devido ao aumento da interação tensoativo-água, o tensoativo penetra mais na fase aquosa, aumentando o volume das lamelas e originando com isso uma maior interação entre ambas, conseqüentemente, aumentando a viscosidade.

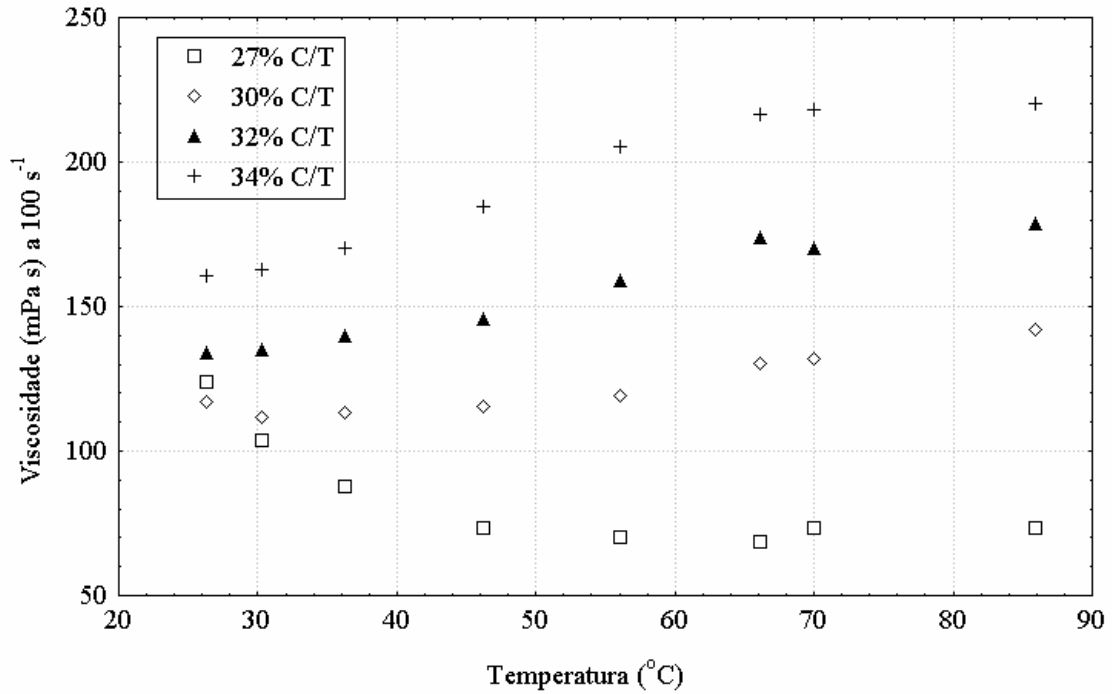


Figura IV.51 – Viscosidade do gel S1B a várias concentrações em função da temperatura.

A expressão comum que relaciona viscosidade e temperatura é a equação de Arrhenius (Hassan et al., 1998):

$$\eta = A \cdot \exp(E_a/kT) \quad (15)$$

onde: A é uma constante característica de cada material, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e  $E_a$  é a energia de ativação.

A equação de Arrhenius também pode ser representada na forma logarítmica:

$$\ln \eta = \ln A + E_a/kT \quad (16)$$

A Figura IV.52 mostra o gráfico do logarítmico da viscosidade versus a recíproca da temperatura absoluta para diferentes concentrações do gel. Das inclinações das retas, foram determinadas as energias de ativação.

Analisando a Figura IV.52, observa-se que o gráfico é linear nas concentrações de 30, 32 e 34% C/T, entretanto, as inclinações são negativas, resultando em energias de ativação aparente negativa ( $E_{app}$ ), contrariando a teoria de Arrhenius (Muench et al., 1996). Na concentração de 27% C/T a curva apresentou dois comportamentos, como já explicado na Figura IV.51, portanto, para esta concentração foram traçadas duas curvas, uma com inclinação positiva, de 26 a 46 °C (energia de ativação positiva –  $E_a$ ) e outra com inclinação negativa, de 46 a 86 °C (energia de ativação aparente negativa –  $E_{app}$ ).

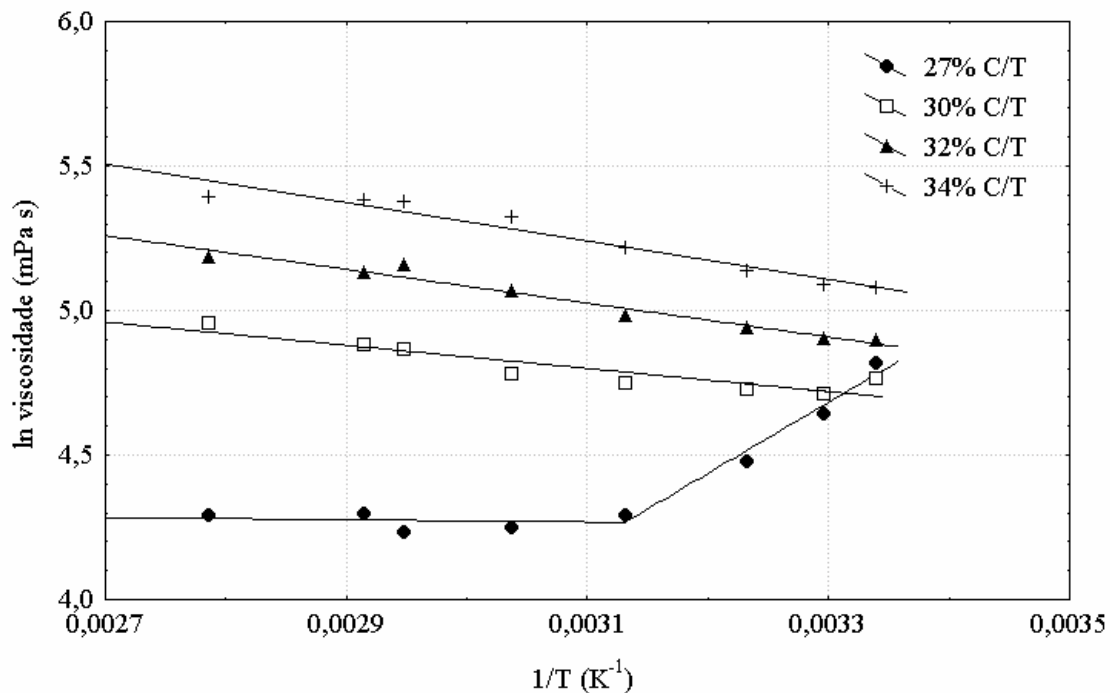


Figura IV.52 – Logarítmico da viscosidade em função da temperatura absoluta para diferentes concentrações de C/T.

Os resultados de energia de ativação obtidos estão apresentados na Tabela IV.9.



Tabela IV.9 - Energia de ativação para diferentes concentrações de C/T.

S1B	$E_a$ e $E_{app}$ (k)
27% C/T (inclinação positiva)	2455,6
27% C/T (inclinação negativa)	- 205,44
30% C/T	- 401,29
32% C/T	- 584,93
34% C/T	- 667,54

Como a viscosidade da fase contínua diminui para o gel com 27% de C/T, na faixa de 26 °C a 46 °C, a variação no volume das lamelas é pequena. No entanto, na faixa de temperatura de 46 °C a 86 °C, devido ao aumento da interação tensoativo-água, as lamelas estão mais estruturadas e com maior volume. Este último comportamento também é observado nos outros géis com maior concentração de C/T (30, 32 e 34%), sendo que a energia de ativação aparente tende a ficar cada vez mais negativa com o aumento da concentração (Tabela IV.9), pois a variação no volume das lamelas passa a predominar no sistema.

#### IV.6.7 - Estimativa rápida de avaliação econômica dos géis

##### IV.6.7.1 - Introdução

Neste trabalho é feita uma estimativa rápida de avaliação econômica dos géis estudados.

A avaliação econômica dos géis a base de tensoativo partiu do custo de cada reagente necessário para a obtenção desses géis.

O custo do gel de HPG foi obtido de um programa de fraturamento realizado em um poço da Bacia Potiguar.

#### IV.6.7.2 - Estimativa de custos

A Tabela IV.10 apresenta o custo dos reagentes utilizados para a obtenção dos géis a base de tensoativo.

Tabela IV.10 – Custo dos reagentes utilizados em géis a base de tensoativo.

Reagentes	Quantidade	Valor (US\$*)
Tensoativo - TC	1000 g	4,57
Tensoativo comercial - TA	1000 g	0,43
Álcool etílico (comercial)	1 L	0,45
Álcool iso-amílico (comercial)	1 L	1,35
Óleo pinho	1 L	2,76
Uréia (comercial)	1000 g	0,31

\* Cotação do dólar – R\$ 2,89.

Baseado nos custos dos reagentes (Tabela IV.10) foram calculados os custos para a obtenção de 1 m<sup>3</sup> dos géis a base de tensoativo, de acordo com as suas composições (Tabela IV.3). O custo apresentado para o gel de HPG foi obtido de um programa de fraturamento hidráulico realizado em um dos poços da Bacia Potiguar (Tabela IV.11).

Tabela IV.11 – Custo dos géis.

<b>Tipo de gel</b>	<b>Preço (US\$<sup>*</sup>)/m<sup>3</sup></b>
Gel S9	1.580
Gel S1A	720
Gel S1B	590
Gel HPG (4,8 g/L)	1.261

\* Cotação do dólar – R\$ 2,89.

Para a realização de um fraturamento hidráulico é necessário o desenvolvimento de um programa para ser consultado antes e durante a operação de estimulação. Neste programa constam alguns parâmetros tais como dados do poço e da formação; composição e volume do fluido a ser utilizado; procedimento para preparação do fluido e o custo operacional.

A seguir, encontra-se o modelo de um programa de fraturamento hidráulico para a utilização de um gel de HPG. Neste programa, todos os dados apresentados foram obtidos de um fraturamento hidráulico realizado em um dos poços da Bacia Potiguar.

#### **IV.6.7.3 - Modelo de um Programa de Fraturamento Hidráulico**

1. Objetivo da operação: Fraturar a formação no intervalo de 3074 a 3121 m.

2. Dados do poço/formação:

Produção esperada:	370 m <sup>3</sup> /dia
Permeabilidade efetiva:	38 mD
Pressão estática do reservatório:	362 Kgf/cm <sup>2</sup>
Porosidade:	24%

Viscosidade do fluido do reservatório:	0,14 mPa·s
Fundo do poço:	3200 m
Tipo de fluido do reservatório:	óleo
Temperatura da formação:	149 °C
Altura da fratura:	67 m
Comprimento da fratura:	65 m

### 3. Tratamento:

- Pré-Colchão - função de iniciar a propagação da fratura e resfriar a formação. Utilizar 11,37 m<sup>3</sup> do fluido com 2,4 kg/m<sup>3</sup> de HPG (não utilizar reticulador e estabilizador de gel).

- Colchão – função de propagar a fratura. Utilizar 105,99 m<sup>3</sup> do fluido com 4,8 kg/m<sup>3</sup> de HPG.

- Carreador – função de transportar o propante. Utilizar o fluido com 4,8 kg/m<sup>3</sup> de HPG.

Fase 1: 9,46 m<sup>3</sup> do fluido com 479,30 kg/m<sup>3</sup> bauxita 20/40 mesh

Fase 2: 11,36 m<sup>3</sup> do fluido com 599,13 kg/m<sup>3</sup> bauxita 20/40 mesh

Fase 3: 14,01 m<sup>3</sup> do fluido com 718,96 kg/m<sup>3</sup> bauxita 20/40 mesh

Fase 4: 17,03 m<sup>3</sup> do fluido com 838,78 kg/m<sup>3</sup> bauxita 20/40 mesh

- Deslocamento – função de deslocar o fluido carreador. Volume a ser calculado.

### 4. Composição do fluido (4,8 kg/m<sup>3</sup> de HPG) para 3,78 m<sup>3</sup>:

Estabilizador de argila:	20 kg/m <sup>3</sup>
Estabilizador de argila:	0,05%
Controlador de pH para acelerar hidratação (pH = 3):	0,24 kg/m <sup>3</sup>
Redutor de tensão interfacial:	0,1%
Bactericida:	0,04 kg/m <sup>3</sup>

Polímero (HPG):	4,8 kg/m <sup>3</sup>
Estabilizador de gel:	1,8 kg/m <sup>3</sup>
Controlador de pH (pH = 12,8):	0,2%
Reticulador:	0,25%

#### 5. Dados operacionais:

Pressão de bombeio:	8000 psi
Vazão:	3,18 m <sup>3</sup> /min
Volume total de gel:	169,7 m <sup>3</sup>
Massa do propante:	32585 kg (8,8 m <sup>3</sup> )

#### 6. Custo da operação: Cotação do dólar - R\$ 2,89.

Custo dos produtos químicos:	U\$ 213.948,40
Custo do serviço de fraturamento:	U\$ 126.233,40
Custo do propante:	U\$ 45.340,58
Custo total:	U\$ 385.522,38

#### IV.6.7.4 - Custo do fraturamento hidráulico

Baseado no custo da operação de fraturamento apresentado no programa anterior, onde foi utilizado 169,7 m<sup>3</sup> do gel de HPG (4,8 kg/m<sup>3</sup>), foi calculado o custo desta operação supondo-se a utilização dos géis a base de tensoativo. Os valores calculados encontram-se na Tabela IV.12.

Tabela IV.12 – Custo de um fraturamento hidráulico utilizando os géis a base de tensoativo.

<b>Tipo de gel</b>	<b>Valor (US\$*)</b>
Gel S9	439.699,98
Gel S1A	293.757,98
Gel S1B	271.696,98

\* Cotação do dólar – R\$ 2,89.

A partir da análise da Tabela IV.12, observa-se que os géis S1A e S1B são 23,8% e 29,5%, respectivamente, mais baratos do que o gel de HPG (US\$ 385.522,38). Entretanto, o gel S9 foi o que apresentou maior custo, ou seja, 14% mais caro do que o gel de HPG.

Os custos dos géis obtidos poderão apresentar maiores reduções, visto que nestes tipos de géis não há necessidade da adição de alguns aditivos. Caso os géis sejam produzidos em escala industrial, os custos também serão reduzidos consideravelmente.

# **CAPÍTULO V**

## **CONCLUSÕES**

## V - Conclusões

A aplicação de tensoativos aniônicos, em sistemas microemulsionados, utilizando-se diagramas de fases pseudoternários, mostrou-se de grande utilidade para a obtenção de géis de fraturamento hidráulico. Os géis obtidos foram desenvolvidos a partir de matéria-prima biodegradável e compatível com o meio ambiente.

Nos diagramas de fases observou-se a influência da natureza do tensoativo e cotensoativo, fase orgânica e razão C/T na obtenção das regiões de gel. Foram identificadas regiões de gel maiores quando utilizada a razão C/T igual a 0,5. Quanto à natureza do tensoativo e cotensoativo, verificou-se a necessidade de uma certa razão entre o tamanho das cadeias de cotensoativo e tensoativo para a formação de gel. A natureza da fase orgânica influenciou no visual e consistência dos géis, onde foram obtidos géis translúcidos e de menor consistência utilizando-se o óleo de pinho e, géis opacos e mais consistentes, utilizando-se os óleos de coco e mamona.

Os sistemas de géis que apresentaram inicialmente características semelhantes aos géis de HPG, tais como, géis translúcidos, de relativa consistência e localizados na região do diagrama rica na fase aquosa, foram os sistemas compostos por: tensoativos TA, TL, TC; óleo de pinho; álcoois iso-amílico, etílico, butílico, octílico e razão C/T = 0,5. Entretanto, alguns desses géis não apresentaram resistência na temperatura de interesse (66 °C), apresentando viscosidade inferior ao gel de HPG. Nos ensaios reológicos, verificou-se mais uma vez a influência da natureza do cotensoativo, tensoativo e fase orgânica na formação de agregados lamelares resistentes ao efeito da temperatura. Os géis que apresentaram maior resistência à temperatura foram: S1A, S1B, S5A e S9.

Dos valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento, observou-se o comportamento pseudoplástico dos géis S1A, S1B e S9 e dilatante do gel S5A. O



comportamento dilatante não é adequado para géis de fraturamento devido ao aumento da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Os índices de comportamento comprovaram o comportamento pseudoplástico dos géis S1A, S1B e S9 e dilatante do gel S5A. Os índices de consistência obtidos foram compatíveis com índices de géis de HPG.

A elevada perda de fluido dos géis a base de tensoativo já era esperada, uma vez que estes fluidos não possuem resíduos sólidos, logo, não formam reboco. Deve-se ainda às fracas interações entre as microgotículas de gel que permitem que o fluxo de gel, através do meio filtrante, não sofra tanta resistência. Este fato foi verificado nos ensaios de filtração estática, em célula API, com o gel S1B. Entretanto, com a utilização de redutores de filtrado conseguiu-se uma redução no filtrado de aproximadamente 14%, utilizando a sílica-flour, e de 50%, utilizando a uréia em solução. A sílica-flour age reduzindo o filtrado de maneira puramente física, formando um reboco no meio filtrante. Já a uréia age como um ligante, fazendo uma ponte entre as lamelas aniônicas, para aumentar a viscosidade do gel e conseqüentemente, aumentar a sua resistência à filtração.

A filtração em célula HPHT aproxima os resultados às condições reais de campo, como temperatura e pressão. Nestes ensaios, utilizando a sílica-flour ( $6 \text{ kg/m}^3$ ), conseguiu-se uma redução de 80% no filtrado do gel S1A, 66,7% no gel S1B e 87,5% no gel S9. Destes resultados, o gel S1A apresentou coeficiente de filtração inferior ao gel de HPG e o gel S1B conseguiu aproximar seu coeficiente de filtração ao gel de HPG, mostrando a eficiência da sílica-flour como redutor de filtrado em géis a base de tensoativo. Com a uréia em solução, conseguiu-se uma redução de 60% no coeficiente de filtração do gel S1A, 33,3% no gel S1B e 87,5% no gel S9. Destes resultados, obteve-se os melhores resultados para os géis S1A e S9, mostrando que nestes géis a uréia interagiu melhor como ligante.

A partir dos ensaios de velocidade de sedimentação, verificou-se a ótima capacidade dos géis a base de tensoativo de manter em suspensão a cerâmica 16/20 mesh.

Através do ensaio de quebra de gel, observou-se que todos os géis a base de tensoativo quebraram-se nas primeiras horas de ensaio, pois apresentaram viscosidade inferior ao branco. Esta quebra possibilita o retorno rápido do fluido para a superfície, facilitando a limpeza da fratura, no caso da aplicação dos géis em fraturamento hidráulico. Entretanto, a medida que foi dado prosseguimento ao ensaio, a viscosidade das amostras dos géis S1A e S9 aumentou à medida que elas carregavam o óleo dos testemunhos, devido a interação do óleo com estes géis. No gel S1B, não ocorreu esta interação e este gel apresentou viscosidade inferior a 10 mPa·s nas primeiras 6 horas de ensaio.

Dos resultados de condutividade obtidos, pode-se verificar a eficiência dos géis a base de tensoativo na limpeza dos testemunhos, onde verificou-se um aumento na mobilidade da salmoura após a passagem dos géis pelos testemunhos. Fato explicado devido a redução da tensão interfacial entre os fluidos contidos no meio poroso, aumentando assim, a mobilidade dos fluidos.

A partir da análise das propriedades reológicas do gel S1B, pode-se observar a eficiência das medidas oscilatórias e estacionárias para elucidar indiretamente mudanças nas estruturas internas dos géis a base de tensoativo. Nos ensaios oscilatórios concluiu-se que os géis viscoelásticos são caracterizados por módulos de perda e de armazenamento levemente dependentes da frequência, e que há uma mudança no comportamento de levemente elástico (27% de C/T) para altamente elástico (concentrações maiores de C/T). Nos ensaios estacionários a viscosidade dos géis foi altamente dependente da concentração de C/T e da temperatura. O gel com 27% de C/T apresentou dois tipos de comportamento: um onde a viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura (até 46 °C) e outro onde a viscosidade teve um pequeno aumento a partir de 46 °C. Para os géis com concentrações maiores de C/T, a viscosidade aumentou com o aumento da temperatura. As energias de ativação dos géis foram determinadas e analisadas. Destes resultados constatou-se que o gel com 27% de C/T,

na faixa de 26 °C a 46 °C, há uma menor contribuição do volume das lamelas, resultando em uma energia de ativação positiva. No entanto, na faixa de temperatura de 46 °C a 86 °C, a variação no volume das lamelas passa a predominar no sistema, resultando em uma energia de ativação aparente negativa. Este último comportamento também foi observado nos outros géis com maior concentração de C/T, sendo que a energia de ativação aparente tende a ficar cada vez mais negativa com o aumento da concentração.

A partir de uma rápida avaliação econômica, baseada em um programa de fraturamento realizado na Bacia Potiguar, os géis S1A e S1B são mais baratos do que o gel de HPG em 23,8% e 29,5%, respectivamente. Já, o gel S9 é 14% mais caro do que o gel de HPG. Entretanto, estes custos podem ser reduzidos, visto que nos géis a base de tensoativo não há necessidade da adição de alguns aditivos. Com a produção dos géis em escala industrial, estes custos também poderão ser reduzidos.

Todo o estudo realizado com os géis a base de tensoativo mostrou que estes apresentam propriedades pertinentes a géis de fraturamento. No entanto, a principal vantagem para a utilização destes géis em campo é pelo fato de não danificarem a formação, já que são fluidos livres de resíduos insolúveis.

---

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

**ALLEN, T.O.; ROBERTS, A.P.** Hydraulic Fracturing. Production Operations; Oil & Gas Consultants International: Tulsa, v. 2, 22-29, 1993.

**ALMOND, S.W.; GARVIN, T.R.** High efficiency fracturing fluids for low temperature reservoirs. 31<sup>st</sup> Annual Southwestern Petroleum Short Course, 1984.

**ARRUDA, E.J.** Viscoelasticidade de géis de colágeno – tipo I. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas – SP, 1996.

**BERNI, M.G.; LAWRENCE, C.J.; MACHIN, D.** A review of the rheology of the lamellar phase in surfactant systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 98, 217-243, 2002.

**BHARDWAJ, A.; HARTLAND, S.** Applications of surfactants in petroleum-industry. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 14, n. 1, 87-116, 1993.

**BROWN, J.E.; KING, L.R.; NELSON, E.B.** Use of a viscoelastic carrier fluid in frac-pack applications. SPE 31114, 439-448, 1996.

**BUDD, P.M.; CHAKRABARTI, S.** Ultracentrifugal studies of the degradation of a fracturing fluid polymer: hydroxypropylguar. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42, n. 8, 2191-2196, 1991.

**BURNHAM, J.W.; HARRIS, L.E.; McDANIEL, B.W.** Developments in hydrocarbon fluids for high-temperature fracturing. *Journal Petroleum Technology*, 217-220, 1980.

**CAMPOS, D.T.; STEFFE, J.F.; OFOLI, R.Y.** Statistical method to evaluate the critical reynolds number for pseudoplastic fluids in tubes. *Journal of Food Engineering*, v. 23, 21-32, 1994.

**CARTER, R.D.** Derivation of the general equation for estimating the extent of the fracture area. In: HOWARD, G.C.; FAST, C.R. Optimum fluid characteristics for fracture extension. *Drilling and Production*, 261-270, 1957.

**CATES, M.E.** Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. *Macromolecules*, v. 20, 2289-2296, 1987.

**CLARK, P.E.; HALVACI, M.; GHAELI, H.; PARKS, C.F.** Proppant transport by xanthan and xanthan-hydroxypropylguar solutions: alternatives to crosslinked fluids. SPE 13907, 1985.

**CHARLES, D.D.; XIE, X.** Effectiveness of fluid loss additives in laboratory dynamic fluid loss experiments. *Production Operations Symposium*, Oklahoma City, USA, April 2-4, 1995.

**CONWAY, M.W.; ALMOND, S.W.; BRISCOE, J.E.; HARRIS, L.E.** Chemical model for the rheological behavior of crosslinked fluid systems. SPE 9334, 1980.

**DeINUNZLO, M. J.** Tensoativos e suas aplicações básicas. *Aerossol & Cosméticos*, 14-22, 1990.

**DI LULLO, G.; AHMAD, A.; RAE, P.; ANAYA, L.; MELI, R.A.** Toward zero damage: new fluid points the way. SPE 69453, 2001.

**ECONOMIDES, M.J.; NOLTE, K.G.** Reservoir stimulation. Schlumberger Educational Services - Houston, Texas, 1989.

**ESCUDERO, F.J.O.** Extraction de cations métalliques avec des microémulsions: diagramas de phases, modélisation des equilibres. Simulation du procédé. These Docteur, Institut National Polytechnique, Toulouse, 1987.

**EVANS, D.F.; WENNERSTRÖM, H.** The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet. New York: VHC Publishers, 14-15, 1994.

**FERREIRA MOURA, E.F.** Sistemas microemulsionados como inibidores de corrosão do aço-carbono em meios ácido e salino. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal – RN, 2002.

**FISCHER, P.; REHAGE, H.** Rheological master curves of viscoelastic surfactant solutions by varying the solvent viscosity and temperature. Langmuir, v. 13, p.p. 7012, 1997.

**GALL, B.L.; SATTLER, A.R.; MALONEY, D.R.; RAIBLE, C.J.** Permeability damage to natural fractures caused by fracturing fluid polymers. National Institute for Petroleum and Energy Research, 1988.

**GARCIA, J.E.L.; PAULA, J.L.; FERNANDES, P.D.; MARTINS, J.A.S.; RODRIGUES,**

**V.F.; FERREIRA, F.H.** Fraturamento hidráulico. Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos Norte-Nordeste (CEN-NOR), Petrobrás, 1997.

**GRADZIELSKI, M.; BERGMEIER, M.; HOFFMANN, H.; MULLER, M.; GRILLO, I.** Vesicle gel formed by a self-organization process. *Journal Physical Chemical B*, v. 104, 11594-11597, 2000.

**GRANEK, R.; CATES, M.E.** Stress relaxation in living polymers: results from a Poisson renewal model. *Journal Chemical Physical*, v. 96, n. 6, 4758-4767, 1992.

**GROTHER, V.P.** Estudo da filtração de fluidos reticulados em simulações físicas de fraturamento hidráulico. Dissertação (Mestrado), Engenharia de Petróleo, UNICAMP, Campinas – SP, 2000.

**GUPTA, A.; SHAH, S.N.; GADIYAR, B.** The effect of fracturing fluid leak-off on the productivity of high permeability oil reservoirs. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 39, n. 6, 26-31, 2000.

**HAAG, J.** Introduction to elasticity. Haake Information. Karlsruhe, Haake Mess-Technik GmbH u Co., 1990.

**HAAKE MESS-TECHNICK GmbH u Co.** A general introduction to the theory of forced oscillation. Karlsruhe, Haake Information Reporter V92-47E, 1992.

**HAI MU, J.; ZUO LI, G.** The formation of wormlike micelles in anionic surfactant aqueous solutions in the presence of bivalent counterion. *Chemical Physics Letters*, v. 345, p.p. 100,



2001.

**HARRIS, P.C.; HEATH, S.J.** Rheology of crosslinked foams. SPE 28512, v. 1, n. 2, 1996.

**HODGE, R.M.** HEC precipitation at elevated temperature: an unexpected source of formation damage. SPE 38155, 1998.

**HASSAN, P.A.; CANDAU, S.J.; KERN, F.; MANOHAR, C.** Rheology of wormlike micelles with varying hydrophobicity of the counterion. Langmuir, v. 14, 6025-6029, 1998.

**HOWARD, G.C.; FAST, C.R.** Hydraulic fracturing. SPE, Richardson, 1970.

**KADOMA, I.A.; VAN EGMOND, J.W.** Flow-induced nematic string phase in semidilute wormlike micelle solutions. Physical Review Letter, v. 80, 5679-5682, 1998.

**KIEL, O.M.** Process of hydraulic fracturing with viscous oil-in-water emulsion. U.S. Patent nº 3552494, 1971.

**LEITÃO, H.; GUERRA, C.; ESTEVES, J.** Misturas ternárias com um componente anfifílico. <http://cfmc.cii.fc.ul.pt/Research/TFC/ternary.pt-PT.html>. 1999. ACESSO março de 2002.

**LIPTON, D.; BURNETT, D.B.** Comparisons of polymers used in workover and completion fluids. SPE 5872, 1976.

**LUIZI, P.L.; STRAUB, B.E.** Reverse Micelles. Biological and Technological Relevance of

Amphiphilic Structures in Apolar Media. Plenum Press: New York, 1987.

**McGOWEN, J.M.; VITTHAL, S.** Fracturing –fluid leakoff under dynamic conditions/part 1: development of a realistic laboratory testing procedure. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, USA, October 6-9, 1996(a).

**McGOWEN, J.M.; VITTHAL, S.** Evaluation of particulate and hydrocarbon fracturing fluid-loss additives under dynamic conditions. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Oklahoma City, Oklahoma, March 9-11, 1997.

**MITTAL, K.L.** Solution chemistry of surfactants. v. 1, 1 ed., New York: Plenum Press, 1979.

**NAVARRETE, R.C.; CAWIEZEL, K.E.; CONSTIEN, V.G.** Dynamic fluid loss in hydraulic fracturing under realistic shear conditions in high permeability rocks. SPE Annual Technical Conference, New Orleans, Louisiana, September 25-28, 1994.

**MUENCH, J.L.; KRUVV, J.; LEPOCK, J.R.** A two-step reversible-irreversible model can account for a negative activation energy in an Arrhenius plot. *Cryobiology*, v. 33, n. 25, 253-259, 1996.

**NICOLAS M.L.** These de Doctorat de 3eme cyclo, Université de Pau, France, 1984.

**NIMERICK, K.H.; TEMPLE, H.L.; CARD, R.J.** New pH-buffered low polymer borato crosslinked fluids for hydraulic fracturing. SPE 35638, v. 2, n. 2, 1997.

**PENNY, G.S.; CONWAY, M.W.** Recent advances in hydraulic fracturing, SPE Monograph Series, Richardson, Texas, v. 12, 1989.

**POPE, D.S.; LEUNG, L.K.; GULBIS, J.; CONSTIEN, V.G.** Effects of viscous fingering on fracture conductivity. SPE 28511, v. 11, n. 4, 1996.

**POWELL, R.J.; McCABE, M.A.; SLABAUGH, B.F.; TERRACINA, J.M.; YARITZ, J.G.; FERRER, D.** Applications of a new, efficient hydraulic-fracturing fluid system. SPE 56204, v. 14, n. 1, 1999.

**REHAGE, H.; HOFFMANN, H.** Viscoelastic Surfactant Solutions: Model Systems for Rheological Research. Molecular Physics, v. 74, 933, 1991.

**REIDENBACH, V.G.; HARRIS, P.C.; LEE, Y.N.; LORD, D.L.** Rheological study of foam fracturing fluids using nitrogen and carbon dioxide. SPE, 1986.

**ROBB, I.D.** Microemulsions. New York: Plenum Press, 1981.

**ROODHART, L.; KUIPER, T.O.; DAVIES, D.R.** Proppant rock impairment during hydraulic fracturing. SPE 15629, 1986.

**ROSEN, M.J.** Surfactants and interfacial phenomena. New York: Wiley, 1978.

**SAMUEL, M.M.; CARD, R.J.; NELSON, E.B.; BROWN, J.E.; VINOD, P.S.; TEMPLE, H.L.; QU, Q.; FU, D.K.** Polymer-free fluid for fracturing applications. SPE, v. 14, n. 4, 240-

246, 1999.

**SCHECHTER, R.S.** Oil well stimulation. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 277-285, 1992.

**SCHRAMM, G.** Practical approach to rheology and rheometry. Karlsruhe Haake Mess-Technik Gmbh u Co, 1994.

**SWARUP, S.; SCHOFF, C.K.** A survey of surfactants in coatings technology. Progress in Organic Coatings, v. 23, 1-22, 1993.

**TAM, K.C.; TIU, C.** Role of ionic species and valency on the steady shear behaviour of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions. Colloid and Polymer Science, v. 268, 911-920, 1990.

**TAYAL, A.; KELLY, R.M.; KHAN, S.A.** Viscosity reduction of hydraulic fracturing fluids through enzymatic hydrolysis. SPE 38432, v. 2, n. 2, 1997.

**TSCHOEG, N.W.** The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior: an introduction. Berlin, Springer-Verlag, 1989.

**TEIPEL, U.; HEYMANN, L.; AKSEL, N.** Indirect detection of structural changes in micellar solutions by rheological measurements. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 193, 35-49, 2001.

**TERRACINA, J.M.; MCCABE, M.A.; SHUCHART, C.E.; WALKER, M.L.** Novel

oxidizing breaker for high-temperature fracturing. SPE, v. 14, n. 2, 144-149, 1999.

**UNDERDOWN, D.R.; DAS, K.; NGUYEN, H.** Gravel packing highly deviated wells with crosslinked polymer system. SPE 12481, 1984.

**VALLEJO, M.G.; MINCHERO, M.; TORRES, M.A.L.** Anionic surfactant-water systems: Influence of lecithin addition on the rheological behavior. Journal of Rheology, 1121-1132, 1990.

**VONEIFF, G.W.; ROBINSON, B.M.; HOLDITCH, S.A.** The effects of unbroken fracture fluid on gas well performance. SPE 26664, v. 11, n. 4, 1996.

**YUE, M.; JIN, L.; WANG, Z.D.; ZHAO, Z.Y.; YUAN, W.X.; LI, Y.; DAI, Z.A.** A case study of using a specially formulated fracturing fluid to hydraulically fracture ultra deep wells to improve water injectivity. 1997 SPE Production Operations Symposium, Oklahoma City, Oklahoma, March 9-11, 1997.

**ZANA, R.** Surfactant Solutions. Marcel Dekker: New York, 1987.

**ZIGRYE, J.L.; WHITFILL, D.L.; SIEVERT, J.A.** Fluid-loss control differences of crosslinked and linear fracturing fluids. SPE Journal of Petroleum Technology, v. 37, n. 2, 315-320, 1985.

# **ANEXO A**

---

## **REOLOGIA E VISCOELASTICIDADE**

---

## Reologia e Viscoelasticidade

Quando consideramos o alongamento de um corpo cilíndrico, uma força  $F$  é aplicada na direção axial obtendo-se uma deformação. A partir de um comprimento original ( $L_0$ ) passa-se a um comprimento ( $L$ ), como resultado da deformação. Ao assumir a resposta elástica do material, pode-se dizer que o alongamento  $\Delta L = L - L_0$ , será diretamente proporcional à força tensora  $F$ , expressa como:

$$F = K \cdot \Delta L \quad (1)$$

onde:  $K$  deve ser um parâmetro material que dependa apenas do sistema material.

Entretanto, quando o material é submetido a uma força tração  $F$ , a espécie do material irá diferir em comportamento: um cilindro de látex, irá se distender mais que um cilindro de aço, para as mesmas dimensões assumidas. Também pode-se perceber que  $K$  não é um parâmetro material, pois depende não apenas do material, mas também das dimensões do objeto.

Para originar uma equação constitutiva e obter para esta um parâmetro material  $K$ , deve-se obter uma constante de proporcionalidade independente da geometria do sistema material. Os dois parâmetros determinantes, o tamanho e a forma de um corpo cilíndrico de secção uniforme são, respectivamente, o comprimento e a área seccional. Experimentos mostram que para um alongamento de razoável magnitude, a força requerida para produção do alongamento é diretamente proporcional a área original seccional  $A_0$ , e inversamente proporcional ao comprimento  $L_0$ . Ao extrapolar esta verdade qualquer que seja a forma e secção, obtém-se:

$$F = \frac{E \cdot A_0 \cdot \Delta L}{L_0} \quad (2)$$

onde:

$$E = \frac{K \cdot L_0}{A_0}$$

Assim, E não dependerá da geometria do sistema material e representa uma característica das propriedades do material. Para um material elástico, E é conhecido como módulo de elasticidade longitudinal.

Com o rearranjo da equação 2, tem-se:

$$\tau = E \cdot \gamma \quad (3)$$

onde:

$$\tau = \frac{F}{A_0} \quad \text{tensão cisalhante} = \text{intensidade de força}$$

e

$$\gamma = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{deformação cisalhante} = \text{alongamento fracional}$$

A equação 3 é referida como equação constitutiva porque independe do tamanho e forma do material. Hooke formulou a primeira equação constitutiva para sólidos, onde utilizou uma mola estendida para simplificação de um corpo elástico. A proporcionalidade entre a tensão ( $\tau$ ) e a deformação ( $\gamma$ ) expressa pela equação 3 é chamada Lei de Hooke, e o material obedecendo a esta equação reológica de estado é denominado sólido hookeano. Considerando-se agora o escoamento laminar de um líquido, pode-se colocá-lo entre duas placas paralelas e movimentar, por exemplo, a placa superior (Figura 1).

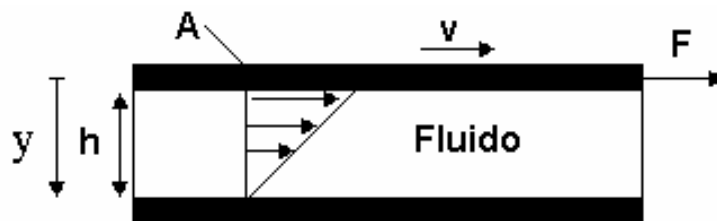


Figura 1 – Escoamento cisalhante laminar de um fluido newtoniano.



Se a velocidade da placa móvel não for muito grande, o perfil de velocidade será atingido após o estabelecimento do regime permanente. Sendo  $h$  a separação entre as placas e a velocidade de qualquer ponto em  $x$  será dada por:  $v_x = v \cdot (y)$  (Princípio da Aderência).

Se  $F$  é a força friccional resistindo ao movimento das placas paralelas adjacentes à camada do líquido e  $A$  a área de contato, então a força  $F$  resistiva será proporcional à área de contato para que a velocidade decresça na direção  $y$ , isto é, o gradiente cisalhante  $\frac{dv_x}{dy}$ .

Expressa na forma de uma equação constitutiva, temos:

$$F = \eta \cdot A \cdot \left( \frac{dv_x}{dy} \right) \quad (4)$$

onde a constante de proporcionalidade  $\eta$  é denominada de viscosidade. A viscosidade, portanto, é uma propriedade material independente da geometria. Esta equação constitutiva que expressa a proporcionalidade entre tensão e taxa de deformação foi introduzida por Newton, considerando as propriedades de um fluido hipotético, ocupando todo o espaço entre as placas.

$$\frac{F}{A} = \eta \cdot \left( \frac{dv_x}{dy} \right)$$

sendo:  $\tau = \frac{F}{A}$       tensão cisalhante

e  $\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy}$       taxa de deformação

logo:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5)$$

A analogia é imediata entre o comportamento elástico e o comportamento viscoso, se compararmos as equações abaixo:

$$F = \frac{E \cdot A_0 \cdot L}{L_0} \qquad F = \eta \cdot A \cdot \left( \frac{dv_x}{dy} \right)$$

$$\frac{F}{A_0} = \frac{E \cdot \Delta L}{L_0} \qquad \frac{F}{A} = \eta \cdot \left( \frac{dv_x}{dy} \right)$$

$$\tau = E \cdot \gamma \qquad \tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Portanto,  $\tau = E \cdot \gamma$  e  $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ , são ambas equações constitutivas, nas quais a espécie particular de tensão está relacionada à deformação, expressa como  $\gamma$  no sistema material elástico ou como taxa de deformação  $\dot{\gamma}$  num escoamento, ainda que, uma característica da propriedade do sistema material (um módulo elástico ou viscoso) independentemente da forma e do tamanho do material que se pretenda descrever. Tal conceito pode ser estendido ao equacionamento para uma série de tensões, deduzindo uma resposta puramente elástica, puramente viscosa ou um misto de ambas (viscoelástica).

O comportamento elástico ideal é representado por uma mola e o comportamento viscoso ideal é representado por um amortecedor (Haake, 1992; Haag, 1990). O material real possui um comportamento misto, exibem ambos os comportamentos, o elástico e o viscoso, ou seja, comportamento viscoelástico.

O comportamento elástico é representado por uma mola perfeitamente elástica e qualquer força aplicada na mesma será diretamente proporcional à deformação.

$$\tau_e = G \cdot \gamma \qquad (6)$$

onde:  $\tau_e$  = tensão cisalhante

$G$  = módulo de rigidez

$\gamma$  = deformação

$F \propto \gamma$  (Lei de Hooke)

Quando a mola é puxada de A para B (Figura 2), uma força  $F$  é necessária. Quando relaxamos a força aplicada, a mola que estava no ponto B retorna a A. O tempo gasto a este retorno é denominado tempo de relaxação e, toda energia aplicada é armazenada e devolvida pela mola.

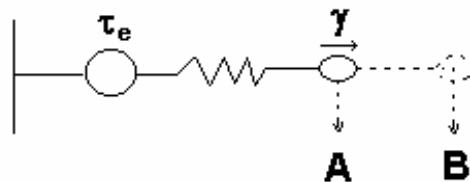


Figura 2 – Diagrama simplificado de uma mola.

Apesar da analogia acima (mola tracionada) associar-se à tensão normal, o comportamento elástico de um sólido em cisalhamento é mais próximo do ensaio reológico (Figura 3).

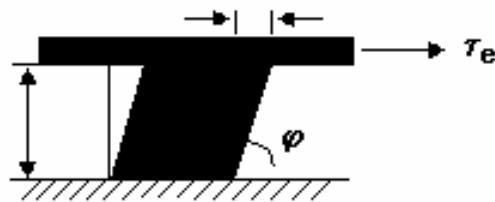


Figura 3 – Deformação de um sólido elástico.

$$\tau_e = G \cdot \phi \quad (7)$$

onde:  $\tau_e$  = tensão cisalhante

$G$  = módulo de rigidez

$\varphi = \text{ângulo de distorção}$

O comportamento viscoso é representado por um amortecedor perfeitamente dissipativo, contendo um líquido Newtoniano com uma viscosidade fixa  $\eta$  e pode ser

expresso como:

$$\tau_v = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (8)$$

onde:  $\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy}$

$\tau_v = \text{tensão cisalhante}$

$\dot{\gamma} = \text{taxa de cisalhamento, definida por } \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$

Quando for puxado o êmbolo da posição A para a posição B (Figura 4) uma força será medida. Esta força é independente da deformação  $\gamma$ , mas será proporcional à taxa de deformação.

$$F \propto \dot{\gamma}$$

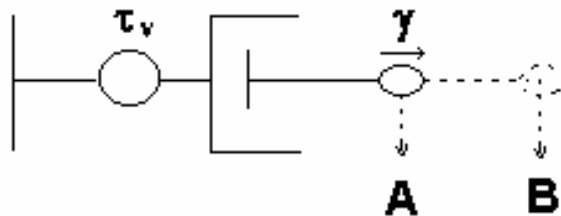


Figura 4 – Diagrama simplificado de um amortecedor.

Quando for libertado o êmbolo em B ele não retornará a A, o que significa que não há armazenamento de energia, mas dissipação térmica.

Pode-se resumir os comportamentos da substância elástica ideal em: a energia aplicada é recuperável e a força é proporcional a deformação  $\gamma$ . Na substância viscosa ideal: a energia investida é dissipada e a força é proporcional à taxa de deformação  $\dot{\gamma}$ , independentemente do grau de deformação.

Considere-se agora que os elementos ideais sejam submetidos a deformações oscilantes. Observe inicialmente a representação da mola – elemento armazenador – (Figura 5).

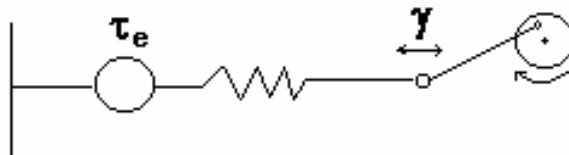


Figura 5 – Diagrama simplificado de uma mola oscilando.

A deformação produzida na mola é representada por:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (9)$$

onde:  $\gamma_0$  = amplitude máxima de deformação

$\omega$  = velocidade angular (1/s)

t = tempo (s)

Substituindo a equação 9 em 6, resulta:

$$\tau_e = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t), \quad (10)$$

mostrando que a deformação e tensão de cisalhamento estão em fase.

Submete-se agora um amortecedor – elemento dissipativo – a uma deformação oscilante (Figura 6).

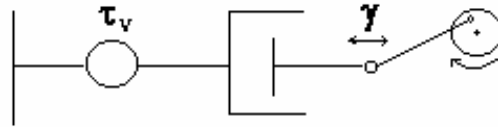


Figura 6 – Diagrama simplificado de um amortecedor oscilando.

A deformação ao qual o amortecedor é submetido é idêntica a anterior.

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

onde:  $\gamma_0$  = máxima deformação

$\omega$  = velocidade angular

Tomando a equação 8:

$$\tau_v = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \dot{\gamma} = \frac{dy}{dt}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} = \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (11)$$

Substituindo a equação 11 em 8 resulta a tensão cisalhante que atua no amortecedor. A tensão resposta está defasada de  $90^\circ$  em relação à deformação, em função da dissipação total da energia aplicada.

$$\tau_v = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (12)$$

A Figura 7 expressa estes resultados graficamente:

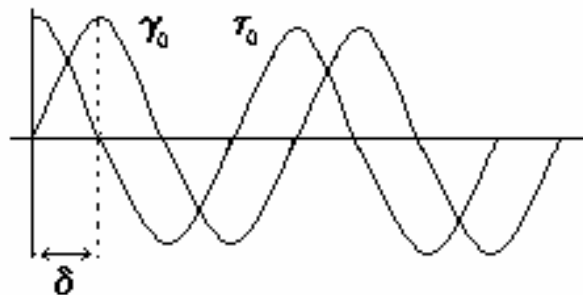


Figura 7 – Deformação e tensão em função do tempo para o amortecedor.

Os limites que expressam o comportamento elástico e viscoso são visíveis e pode-se observar que uma defasagem é um indicador de quanto a substância é viscoelástica sob uma determinada condição experimental.

Se não há defasagem, ou seja, zero grau ( $0^\circ$ ) entre a deformação e a tensão, a substância é descrita como puramente elástica e observa-se que a deformação e a tensão estão em fase (Figura 8).

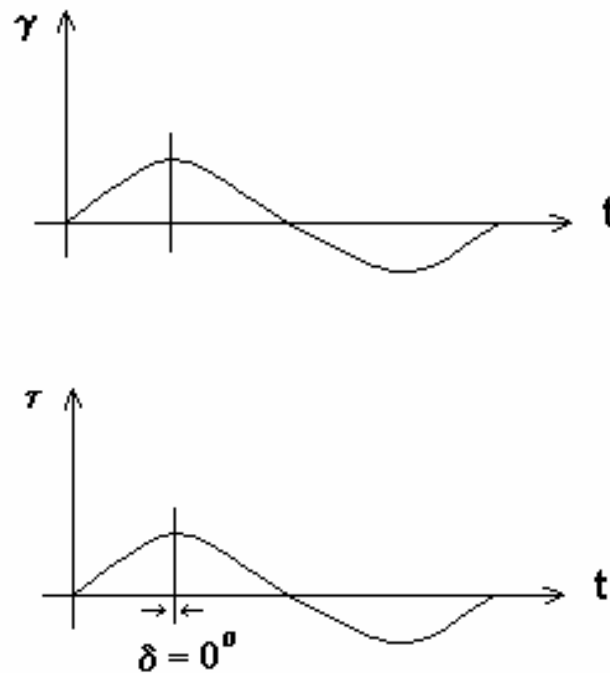


Figura 8 – Deformação e tensão em função do tempo para o material elástico.

Se a defasagem é noventa graus ( $90^\circ$ ) (Figura 9), a substância é descrita como puramente viscosa. Pode-se inferir via ângulo de defasagem, que uma defasagem de quarenta e cinco graus ( $45^\circ$ ) indicará um comportamento da substância de cinquenta por cento (50%) elástico e cinquenta por cento (50%) viscoso.

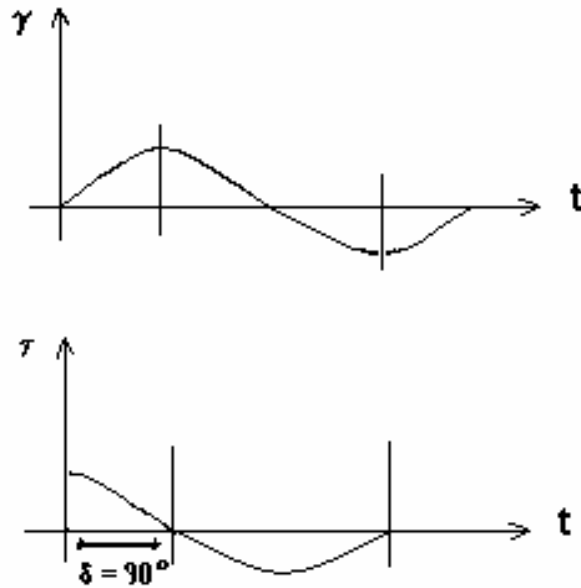


Figura 9 – Deformação e tensão em função do tempo para o material viscoso.

Quando da aplicação de uma deformação senoidal ao material, a frequência angular ( $\omega$ ) e/ou a frequência ( $f$ ) e a amplitude de deformação são parâmetros fixados. A tensão cisalhante é medida como uma função do tempo variando senoidalmente com defasagem e amplitude. Matematicamente, os sinais podem estar em fase (elástico) ou fora de fase (viscoso), o que depende do comportamento do material viscoelástico.

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin (\omega \cdot t + \delta) \quad (13)$$

onde:  $\delta$  = mudança de fase

$\tau_0$  = tensão máxima

A equação expandida trigonometricamente mostra a contribuição da componente elástica (em fase) e viscosa (fora de fase).

$$\tau = \tau_0 \cdot [\cos \delta \cdot \sin (\omega \cdot t) + \sin \delta \cdot \cos (\omega \cdot t)] \quad (14)$$



Define-se agora a magnitude do módulo complexo  $|G^*|$  resultante a partir das duas contribuições (Figura 10):

$$|G^*| = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad (15)$$

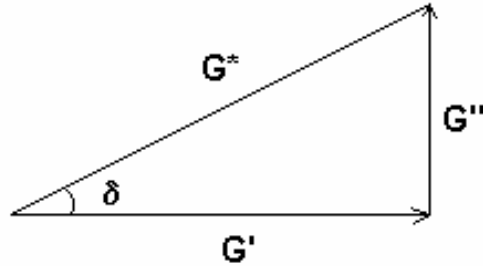


Figura 10 – Módulo complexo ( $G^*$ ) a partir dos módulos ( $G'$ ) e ( $G''$ ).

O módulo complexo dá uma medida da resistência do material à deformação. Considerando-se o termo em fase com a deformação, a componente elástica é definida como o módulo de armazenamento ou, ainda, rigidez ( $G'$ ), que é proporcional à energia estocada a partir do processo deformativo e utilizada para reorganização da microestrutura do material na relaxação.

$$G' = |G^*| \cdot \cos \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (16)$$

Enquanto a componente viscosa ( $G''$ ), módulo de perda, é proporcional à parte da energia do processo deformativo dissipada – normalmente na forma térmica, determinada por:

$$G'' = |G^*| \cdot \sin \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (17)$$

Se o material é puramente elástico (i.e., mola), a defasagem entre tensão e deformação será zero grau ( $\delta = 0^\circ$ ) e  $G^* \approx G'$ , pois  $G'' = 0$ . Se, ao contrário, o material for puramente viscoso (i. e., amortecedor) a defasagem entre tensão e deformação será noventa graus ( $\delta = 90^\circ$ ) e  $G^* = G''$ , pois  $G' = 0$ .

Uma alternativa para o módulo complexo, para avaliar a resistência à deformação, é a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) esquematizada na Figura 11.

$$\eta^* = \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{\tau_0}{(\gamma_0 \cdot \omega)} \quad (18)$$

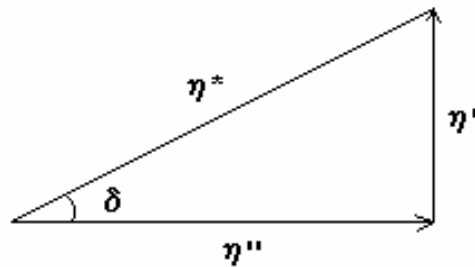


Figura 11 – Viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) a partir dos módulos ( $\eta'$ ) e ( $\eta''$ ).

A equação acima representa uma medida da magnitude da resistência total ao cisalhamento dinâmico, i.e., a razão entre a máxima tensão cisalhante ( $\tau_0$ ) e a máxima taxa de cisalhamento dinâmico ( $\gamma_0 \cdot \omega$ ). Pode-se separar em duas componentes, uma elástica ( $\eta''$ ) e uma viscosa ( $\eta'$ ), relatando a dependência da frequência, da taxa de cisalhamento ou da deformação, de um processo que pode-se alterar, por exemplo uma gelificação, de acordo com as equações 19 e 20:

$$\eta' = \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{\tau_0}{(\gamma_0 \cdot \omega)} \cdot \sin \delta = \eta^* \cdot \sin \delta \quad (19)$$

$$\eta'' = \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{\tau_0}{(\gamma_0 \cdot \omega)} \cdot \cos \delta = \eta^* \cdot \cos \delta \quad (20)$$

Pode-se agora reescrever a equação 14, ou seja, a tensão em função dos módulos  $G'$  e  $G''$  ou das viscosidades  $\eta'$  e  $\eta''$ .

$$\tau = G' \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + G'' \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (21)$$

$$\tau = \eta'' \cdot \gamma_0 \cdot \omega \cdot \sin(\omega \cdot t) + \eta' \cdot \gamma_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (22)$$

O parâmetro viscoelástico denominado por definição de tangente de perda ( $\tan \delta$ ), razão entre a energia dissipada ( $G''$ ) e a energia armazenada ( $G'$ ), informa a quantidade de energia dissipada por ciclo de deformação. Também determina como as propriedades físicas macroscópicas da amostra amortecem as vibrações livres, atenuam as ondas de deformação propagadas e afetam a frequência da resposta ressonante a partir da estrutura da amostra, ou seja, resumidamente informa se o material é mais caracteristicamente elástico ou viscoso.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} \quad (23)$$

## **ANEXO B**

---

**ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA  
PETROLEUM SCIENCE AND  
TECHNOLOGY**

---

## Application of Surfactants for Obtaining Hydraulic Fracturing Gel

T. N. Castro Dantas,<sup>1,\*</sup> V. C. Santanna,<sup>2</sup>  
A. A. Dantas Neto,<sup>2</sup> and E. L. Barros Neto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry and <sup>2</sup>Department of  
Chemical Engineering, Federal University of Rio  
Grande do Norte, Campus Universitário,  
Natal RN, Brazil

### ABSTRACT

Insoluble residues left in fractures by fracturing fluids have been the object of study by many authors, since these residues cause damage in reservoirs. The objective of this research was the development of a novel surfactant-based fracturing gel with the purpose of minimizing or eliminating the damage in the fracture. A comparison between the properties of a surfactant-based gel and a crosslinked hydroxypropylguar (HPG) fluid was made. Through rheological tests, fluid loss

\*Correspondence: Dr. Tereza Neuma de Castro Dantas, Department of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte, Campus Universitário, 59072-970, Natal RN, Brazil; Fax: 55-84-211 9224; E-mail: tereza@eq.ufrn.br and tereza@quimica.ufrn.br.

and setting rate, one can conclude that the obtained gel presents compatible characteristics when compared with the HPG gel.

*Key Words:* Hydraulic fracturing fluid; Gel; Surfactant.

## INTRODUCTION

Several fracturing fluids have been developed to attend to different reservoirs' requirements. Most of the hydraulic fracturing procedures use water-based fluids with polymer gum guar or crosslinked hydroxypropyl-guar (HPG). The problem of these fluids are the insoluble residues left in the fracture, that cause reduction of permeability either in the proppant pack or in the rock reservoir, limiting gas and oil production.

Recently a new category of surfactant-based fracturing fluids has appeared (Samuel et al., 1999). Surfactants are molecules constituted of two parts with different characteristics, one of them polar or hydrophilic and the other one nonpolar or hydrophobic. In diluted solutions, surfactant molecules act as typical electrolytes in the monomer form, being guided in a preferential way towards the interfaces, where they reduce the interfacial tension. The aqueous phase attracts the polar groups by electrostatic forces, while the hydrophobic part is repelled by this phase (Zana, 1987). When the amount of surfactant dissolved in a solvent is increased, it tends to a limit concentration value that determines the saturation at the interface. When this value is reached, the molecules cannot adsorb at the interface and the beginning of the spontaneous formation of molecular aggregates, denominated micelles, is verified (Luisi and Straub, 1987).

The microemulsified medium has been of great interest due to its wide potentialities and industrial applications. Microemulsions are thermodynamically stable, isotropic, and macroscopically homogeneous dispersions of two immiscible fluids, generally oil and water, stabilized with surfactant molecules either by themselves or mixed with a cosurfactant (Robb, 1981). A cosurfactant is a nonionic molecule that has the function to stabilize the microemulsified system, decreasing the repulsion forces between the hydrophilic parts of the surfactant. The microemulsions are constituted by dispersed, dynamic microdroplets with a diameter varying between 10 and 200 nm.

Nowadays, the term "microemulsion" has been used to designate systems of microheterogeneous phases that can have four constituents: surfactant, cosurfactant (short-chain alcohols or amines), aqueous

phase and organic phase. The microemulsions composed of four constituents (water + oil + surfactant + cosurfactant) can be represented in pseudoternary diagrams, that are easy to build and visualize. In order to facilitate their representation, two constituents are assembled in a fixed proportion forming a "pure pseudoconstituent". The constant relationship cosurfactant/surfactant is usually used, as presented in Fig. 1.

During the hydraulic fracturing, the generally polymeric fluid is lost by filtration, leaving a filter cake adhering to the surface of the fracture. As a result, the fluid loss for filtration during the fracture propagation plays an important role in the hydraulic fracturing, once it is directly related to the volumetric efficiency of the treatment. The fluid loss is usually represented by leakoff coefficients (Grothe et al., 2000) and by filtrate initial volume (spurt loss—initial phase that precedes the formation of filter cake, in which high filtration rates can be observed). The filtration coefficient, denoted as  $C_w$  (wall-building coefficient), representative of situations where there is formation of filter cake, as well as the spurt volume,  $V_{sp}$ , are traditionally determined from experimental data: accumulated volume of filtrate as a function of the square root of the time (Allen and Roberts, 1983), where the curve slope is directly proportional to  $C_w$ , in agreement with Eq. (1).

$$V_L = V_{sp} + AC_w\sqrt{t} \quad (1)$$

The setting rate of proppant in the fracturing gel is another important parameter, since the gel should maintain the proppant in suspension during the entire course towards the fracture.

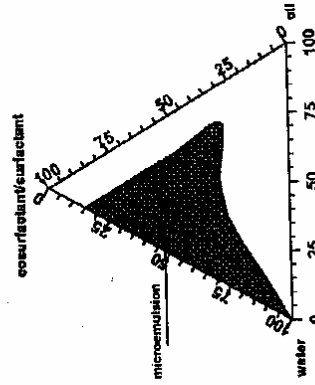


Figure 1. Pseudoternary diagram with constant relationship cosurfactant/surfactant.

## MATERIALS AND METHODS

### Chemicals

#### HPG Gel

The chemicals used in the preparation of HPG gel ( $4.2 \text{ kg/m}^3$ ) were HPG ( $4.2 \text{ kg/m}^3$ -Rhodia), fumaric acid ( $0.3 \text{ kg/m}^3$ ), sodium bicarbonate ( $1.2 \text{ kg/m}^3$ ), and borax in solution ( $30 \text{ kg/m}^3$ ).

#### Surfactant-Based Gel

The chemicals required for the preparation of the surfactant-based gel (SBG) were: anionic surfactant derived from commercial fatty acid as a mixture of 20–30% of vegetable oils and 70–80% of animal oil (surfactant); soamy alcohol (cosurfactant); vegetable oil (organic phase) and distilled water (aqueous phase).

#### Preparation of Surfactant-Based Gel

The gel region was determined through the construction of a phase diagram. It was obtained at room temperature in a pseudoternary system composed of water, vegetable oil and a fixed cosurfactant/surfactant ratio equal to 0.5.

The regions of the diagram were obtained in agreement with Winsor's classification (Friberg and Bothorel, 1988). Winsor proposed a classification based on the nature of the involved phases. This classification establishes four types of systems:

- Winsor I (WI): When the microemulsion phase is in equilibrium with an organic phase in excess.
- Winsor II (WII): When the microemulsion phase is in equilibrium with an aqueous phase in excess.
- Winsor III (WIII): It is characterized by a triphasic system, where the microemulsion is in equilibrium with both aqueous and organic phases.
- Winsor IV (WIV): It is a monophasic system, in macroscopic scale, constituted only by a microemulsion phase.

### Surfactant Use in Hydraulic Fracturing Gel

Starting from a point in the gel region, the composition required for the obtention of the gel was determined. It was prepared in a Waring blender, where all the chemicals were added at the same time and allowed to mix for approximately 30 min. All the assays were carried out with SBG and borate-crosslinked HPG gel ( $4.2 \text{ kg/m}^3$ ), so that the results could be compared. The temperature of interest in this study was  $66^\circ\text{C}$ , since this is the medium temperature found in the earth wells in the Potiguar Basin (Northeastern Brazil).

### Rheology

Rheological tests were accomplished in a Haake RS150 rheometer during 10 min for each one of the two gels at 26, 46, 66, and  $86^\circ\text{C}$ , with a shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$ , with the purpose of comparing the behavior of these gels at different temperatures.

In order to prove the pseudo-plastic behavior of SBG, rheological assays were performed by varying the shear rate from  $0.01$  to  $120 \text{ s}^{-1}$  during a time interval of approximately 1 h ( $66^\circ\text{C}$ ). Through the Power Law equation, expressed by Eq. (2), a plot was built and the values of the flow behavior index,  $n$ , and the consistency index,  $K$ , were obtained.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

As can be seen from Eq. (2), a log-log plot of shear stress vs. shear rate yields a straight line. Its slope is equal to  $n$  and the intercept at shear rate equal to the  $1.0 \text{ s}^{-1}$  is the  $K$  value (Economides and Nolte, 1989).

### Fluid Loss

In the static filtration tests, an API filtration cell from Baroid was employed (Fig. 2). A pressure of  $689.5 \text{ kPa}$  was applied with compressed air at room temperature. In all assays, a Whatman paper filter (No. 50) was used, with an exposed area for filtration of  $4.7 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ . The accumulated mass of filtrate as a function of time was measured by collecting samples in conical flasks, at regular intervals taken with the aid of a chronometer when the pressure was applied. The filtrate volume was calculated by assessing the density of the filtrate, that is,  $0.9529 \text{ g/cm}^3$  for SBG and  $1 \text{ g/cm}^3$  for the HPG gel. The duration of the test was approximately 45 min. Plots of filtrate volume by unit area as a function of the square root of time were built. The leakoff coefficient is represented by the angular coefficient of the straight line.

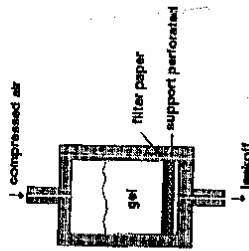


Figure 2. API filtration cell.

Since SBG is free of insoluble residues, it was added to the different gel fluid-loss additives, such as silicoflour (325 mesh) and urea in solution. The water used for the preparation of the gel was replaced by the urea solution.

**Setting Rate**

Through the addition of ceramic 16/20 mesh in the concentration of 0.3 g/cm<sup>3</sup> and the aid of a graduated transparent cylinder, the setting rate (vs) of proppant in the gel was determined.

**RESULTS AND DISCUSSIONS**

**Pseudoternary Diagram**

This study began with the determination of the pseudoternary diagram for the system used, where compositions capable of forming gel were identified. Figure 3 presents the diagram obtained, in which a well-defined gel region can be observed. A point was chosen in the gel region and its composition is shown in Table I.

**Comparative Study of the Properties of SBG and HPG Gels**

**Viscosity as a Function of Temperature**

Figure 4 exhibits the results of the viscosity study, where it can be observed that the SBG presents a higher viscosity when compared to the

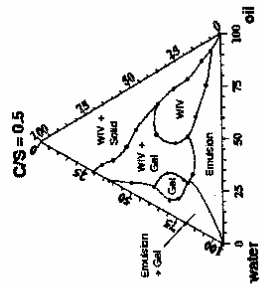


Figure 3. Pseudoternary diagram with the obtained gel region.

Table I. Composition of SBG.

(%)	Surfactant	Cosurfactant	Oil	Water
SBG	18	9	14	59

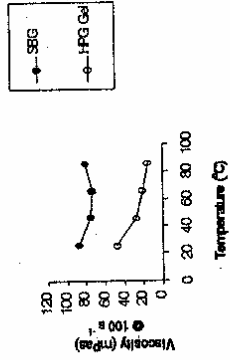


Figure 4. Viscosity of SBG and HPG gel as a function of temperature at 100 s<sup>-1</sup>.

HPG gel in the temperature range studied. It can also be verified that the viscosity of SBG was practically kept constant as the temperature was increased.

**Characterization of Rheological Behavior of SBG**

Figure 5 shows the apparent viscosity values as a function of shear rate (66°C). From the analysis of this plot, the pseudo-plastic behavior of



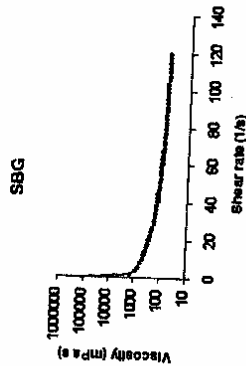


Figure 5. Viscosity behavior of SBG.

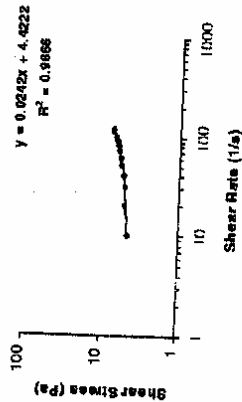


Figure 6. Rheological behavior of SBG.

SBG can be confirmed, that is, the micelles interactions depend on shear rate. Furthermore, it can be verified that the apparent viscosity decreases with the increase of shear rate.

From Fig. 6 it was possible to calculate the values of  $n$  and  $K$  for the SBG. A result of  $n = 0.02$  was obtained, this value being smaller than 1 ( $n < 1$ ), confirming its pseudo-plastic behavior. The consistency index,  $K$ , was  $4.45 \text{ Pa s}^n$ , compatible with the type of gel obtained.

#### Determination of Leakoff Coefficient

The leakoff coefficient is a determining parameter in the characterization of fracturing gel, since it indicates the gel volume that can be lost to the formation during the hydraulic fracturing operation.

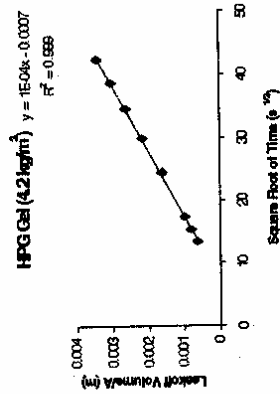


Figure 7. Leakoff volume/area as a function of the square root of the time for the HPG gel.

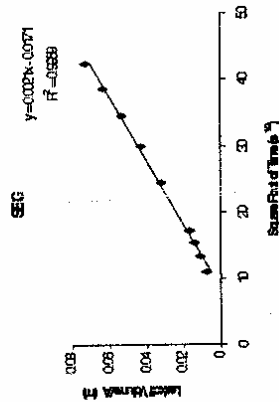


Figure 8. Leakoff volume/area as a function of the square root of the time for the SBG.

Figures 7 and 8 show the filtrate volume as a function of the square root of time for the HPG and SBG gels, respectively, and it allowed the calculation of the leakoff coefficients from the angular coefficient of the straight line.

From the results obtained, it was observed that the HPG gel presented  $C_{L,0} = 1 \times 10^{-4} \text{ m/s}^{1/2}$  and the SBG presented  $C_{L,0} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ m/s}^{1/2}$ , that is, the latter being 21 times larger than the previous one. This fact was indeed expected since the surfactant based-gels are free of solids and do not form a filter cake. This result can also be explained due to the fact that the interactions between the microemulsion microdroplets are very

weak, allowing the gel to flow through the filtrating medium with little resistance when compared to the HPG, which, after being crosslinked, forms a resistant structure to the flow. The addition of fluid-loss additives can increase the gel resistance to the filtration.

Study of the Behavior of the Gels in the Presence of Fluid-Loss Additives

In this study two fluid-loss additives, silica-flour and a urea solution, were used. Silica-flour was added to the concentration of  $6 \text{ kg/m}^3$ , which is the maximum concentration used in the crosslinked polymeric gels. Figure 9 exhibits the behavior of SBG filtrate and of HPG gel with the addition of silica-flour. A result of  $C_{10} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ m/s}^{1/2}$  was obtained for SBG with the silica-flour and  $C_{10} = 3 \times 10^{-5} \text{ m/s}^{1/2}$  for the HPG gel. It can be observed that the silica-flour gels, approximately, 14% reduction of filtrate for SBG and 20% for HPG gel, a larger efficiency being verified in the gel with polymer.

Figure 10 presents the results obtained with the addition of a urea solution (1-8%). Here, it is a bi-functional and cationic salt that acts linking an anionic micelle to another, increasing the viscosity of the gel and reducing the filtrate. With the addition of a urea solution, the leakoff coefficient had a reduction of up to 50% with respect to SBG and a blank assay (Fig. 10). It can also be observed that the coefficient becomes constant when 5% or more urea is present in the gel. This fact can be

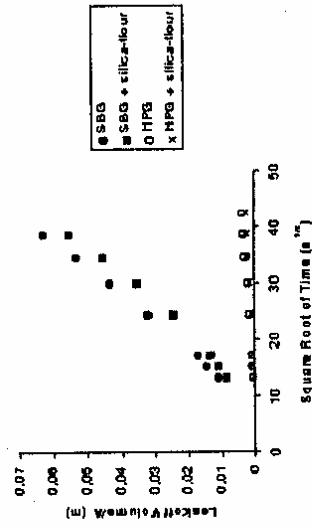


Figure 9. Leakoff volume/area as a function of the square root of the time for the SBG and HPG gel with silica-flour.

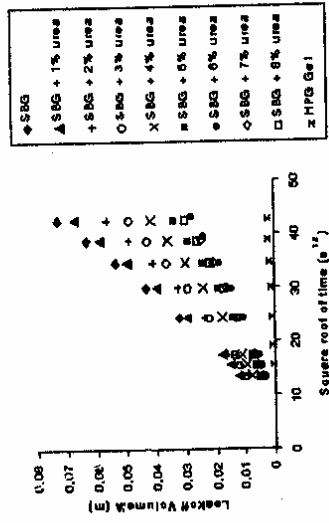


Figure 10. Leakoff volume/area as a function of the square root of the time for SBG being varied the urea concentration.

Table 2. Setting rate of gels.

Gel type:	$\gamma_s$ (cm/min)
HPG	1.63
SBG	$1.17 \times 10^{-3}$

explained due to the absence of micelles, so, as a result, new connections do not occur.

Determination of Setting Rate

The capacity of SBG to sustain the ceramic 16/20 mesh in function of time was studied. The  $\gamma_s$  values of SBG and of HPG gel were determined and Table 2 shows the results obtained. SBG being observed to present a great sustaining capacity of the proppant.

CONCLUSION

This work showed that the surfactant-based gel obtained is of great applicability in the petroleum industry.

The SBG presented higher viscosity than the HPG gel ( $4.2 \text{ kg/m}^3$ ) in the temperature range studied, which proves the efficiency of the surfactant micelles to form structures with resistance to shear and temperature. It can also be verified that the addition of a bifunctional cationic salt in solution, as fluid-loss additive, increased the viscosity of SBG. This salt acts to make a bridge between the anionic micelles, forming a net that increases the resistance to the filtration, being better than the silica-flour that acts to give a purely physical resistance.

The filtration also showed that SBG is free of insoluble residues due to the absence of filter cake formation in the paper filter, but this fluid loss can be minimized by increasing the viscosity, which happened with the addition of a urea solution.

The SBG presented a good sustaining capacity of the proppant, which assures its transport up to the fracture. Another advantage of the surfactant-based gels is that they do not need the addition of breakers, since the surfactants are soluble both in water and oil; consequently, they are partitioned when in contact with the water or oil present in the formation, and this operation can be monitored in agreement with the needs.

#### APPENDIX

$A$	Filtrating medium area ( $\text{m}^2$ )
$C_w$	Leakoff coefficient ( $\text{m/s}^{1/2}$ )
$K$	Consistence index ( $\text{Pa s}^n$ )
$n$	Behavior index (dimensionless)
$t$	Time (s)
$\tau$	Shear stress (Pa)
$V_L$	Leakoff volume ( $\text{m}^3$ )
$V_{SP}$	Spurt volume ( $\text{m}^3$ )
$v_S$	Setting rate ( $\text{cm/min}$ )
$\gamma$	Shear rate ( $1/\text{s}$ )

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by ANP (Agência Nacional do Petróleo). The authors thank the researchers P.D. Fernandes and E.M. Brandão of CENPES/Petrobrás, for providing the rheological results of HPG gel.

#### REFERENCES

- Samuel, M. M., Card, R. J., Nelson, E. B., Brown, J. E., Vinod, P. S., Temple, H. L., Qu, Q., Fu, D. K. (1999). Polymer-free fluid for fracturing applications. *SPE Drilling & Completion* 14(4):240-246.
- Zana, R. (1987). Thermodynamic methods. *Surfactant Solutions*. New York: Marcel Dekker Inc., pp. 2-3.
- Luisi, P. L., Straub, B. E. (1987). Micelles and reversed micelles: a historical overview. Reverse Micelles—biological and technological relevance of amphiphilic structures in apolar media. New York: Plenum Press, pp. 2-4.
- Robb, I. D. (1981). Dynamics of microemulsions. *Microemulsions*. New York: Plenum Press, pp. 153-158.
- Grothe, V. P., Ribeiro, P. R., Sousa, J. L. A. O., Fernandes, P. D. (2000). Hydraulic fracturing physical simulation: an analysis of crosslinked fluids leakoff. Rio Oil & Gas Expo and Conference. Rio de Janeiro, Brazil, Oct 16-19, 2000; Brazil: Brazilian Petroleum Institute, IBP02900.
- Allen, T. O., Roberts, A. P. (1993). *Hydraulic Fracturing. Production Operations*. Vol. 2. Tulsa: Oil & Gas Consultants International, pp. 22-24.
- Friberg, S. E., Bothore, P. (1988). Phase Diagrams and Pseudophase Assumption. *Microemulsions: Structure and Dynamics*. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., pp. 2-4.
- Economides, M. J., Nolte, K. G. (1989). Fracturing fluid and proppant characterization. *Reservoir Stimulation*. Texas: Schlumberger Education Services, pp. 2-3.

Received April 23, 2002

Accepted June 24, 2002

## **ANEXO C**

---

**ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA  
TÉCNICA DE ENERGIA,  
PETRÓLEO E GÁS**

---

# FLUIDOS DE FRATURAMENTO HIDRÁULICO: REALIDADE E PERSPECTIVAS

**DANTAS, T. N. C. (PQ); SANTANNA, V. C. (PG);  
DANTAS NETO, A. A. (PQ)**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Programa de Recursos Humanos da ANP em Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural - PRH13 - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970, Natal (RN), Brasil. - tereza@quimica.ufrn.br

QUÍMICA

## Resumo

Muitos fluidos de fraturamento foram desenvolvidos para adequarem-se aos vários reservatórios existentes. Os primeiros fluidos usados foram base óleo. Posteriormente vieram os fluidos base água com goma guar, vindo em seguida o fluido base água com goma guar reticulada. Preocupação com prevenção ao dano de formação rochosa (redução da permeabilidade) levou ao uso do hidroxipropilguar (HPG) devido ao seu baixo teor de resíduos. Atualmente, surgiu no mercado uma nova categoria de fluidos de fraturamento, a base de tensoativos. Neste artigo citam-se os vários tipos de fluidos de fraturamento já desenvolvidos e as metodologias utilizadas em laboratório.

**Palavras-chave:** fluidos de fraturamento, fluidos base água, fluidos a base de tensoativos.

## Abstract

Many fracturing fluids were developed to be adapted to the several existent reservoirs. The first used ones were oil-based fluids. Soon after them, came the water-based fluids with gum guar. After these ones, the water-based fluids with cross-linked gum guar were used. The concern with the prevention of damage to the rocky formation (permeability reduction) has induced to the use of the hydroxypropylguar (HPG), due to its low residue content. Recently, appeared in the market a new category of fracturing fluids, the surfactant-based ones. In this paper were cited the several types of fracturing fluids already developed and the methodologies used in laboratory.

**Keywords:** fracturing fluids, water-based fluids, surfactant-based fluids.

## INTRODUÇÃO

O fraturamento hidráulico é uma técnica utilizada pela indústria do petróleo que visa aumentar a produtividade dos poços. Isto ocorre através de um elevado diferencial de pressão, transmitido pelo fluido de fraturamento, e aplicado contra a rocha reservatório, até a sua ruptura. A fratura, que é iniciada no poço, propaga-se através da formação rochosa pelo bombeio de um certo volume de fluido, a uma pressão superior à tensão que tende a fechar a mesma. Para evitar que essa fratura feche totalmente após cessar o diferencial de pressão aplicado, é bombeado um agente de sustentação (areia, bauxita ou cerâmica) junto com o fluido de fraturamento. Desta maneira, cria-se um caminho preferencial, o qual facilita o fluxo dos fluidos do reservatório para o poço.

O fluido de fraturamento ideal deve formar reboco nas faces da fratura para diminuir a perda de fluido e simultaneamente minimizar o dano (redução da permeabilidade) no pacote de agente de sustentação e faces da fratura. A viscosidade deve ser baixa na coluna do poço para reduzir a perda de carga e alta durante a propagação e fechamento da fratura para evitar a decantação do agente de sustentação. Após o fechamento da fratura a viscosidade deve ser reduzida rapidamente para facilitar a limpeza do poço (ECONOMIDES e NOLTE, 1989).

Normalmente, são adicionados aos fluidos de fraturamento vários aditivos, cuja finalidade está relacionada a ajuste de pH, controle do crescimento microbiológico, minimização de dano à formação, controle de filtração, estabilidade térmica, facilidade de limpeza da formação pós-tratamento, etc.

Os ensaios mais utilizados para análise de fluidos de fraturamento em laboratório são reologia, perda de fluido, condutividade de fratura e velocidade de sedimentação. A reologia é determinada à temperaturas e taxas de cisalhamento semelhantes às encontradas em campo. A perda de fluido é um parâmetro que quantifica o volume de fluido que pode ser perdido para a formação rochosa durante o fraturamento hidráulico. A perda de fluido pode ser determinada de forma dinâmica ou estática aplicando-se pressão e temperatura ao fluido em células especiais. A condutividade de fratura é um ensaio que visa determinar o teor de resíduos insolúveis deixados pelos fluidos de fraturamento no reservatório através da determinação da permeabilidade. A velocidade de sedimentação determina a capacidade que o fluido apresenta de manter em suspensão o propano, evitando a sua sedimentação durante a operação de fraturamento.

Os tipos de fluido de fraturamento existentes no mercado incluem: fluidos base água, fluidos base óleo, fluidos multifásicos e fluidos à base de

tensoativo. Os fluidos base água são os mais utilizados, mas como deixam resíduos insolúveis na rocha reservatório ou no próprio pacote de agente de sustentação após o fraturamento, o que levou à necessidade de se desenvolver fluidos mais limpos. Daí surgiu o fluido à base de tensoativo que é um fluido livre de sólidos.

## FLUIDOS BASE ÁGUA

Os fluidos base água apresentam custo relativamente baixo, alto desempenho e fácil manuseio. Estes fluidos possuem a desvantagem de causar dano em formações rochosas sensíveis à água ou no pacote de agente de sustentação, devido a polímeros não quebrados, resíduos insolúveis ou aditivos (ECONOMIDES e NOLTE, 1989).

Os polímeros são adicionados à água para tornar a solução viscosa e capaz de manter em suspensão os agentes de sustentação (propantes). Com o aumento da temperatura, o fluido com polímero perde significativamente a viscosidade e a forma de recuperar a viscosidade envolve o aumento da concentração de polímero, aumentando o custo do fluido. Portanto, os reticuladores são usados para aumentar a massa molecular efetiva do polímero, tais como os íons metálicos borato, Ti (IV) e Zr (IV), Al (III) e antimônio (V).

Para a formulação de fluidos base água podem ser utilizados vários tipos de polímeros, os quais apresentam características próprias que se ajustam de acordo com o tipo de fluido desejado e que estão descritos a seguir.

### Goma Guar

A goma guar foi um dos primeiros polímeros usados em operações de fraturamento. Este polímero apresenta alta afinidade pela água e é um produto natural. A desvantagem é que apresenta de 6% a 10% de resíduos insolúveis em água e que podem causar dano na formação rochosa ou no pacote do agente de sustentação.

POWELL et al. (1999) otimizaram um fluido de fraturamento utilizando um gel com baixa concentração de polímero, reticulado com borato, para ser utilizado a baixas temperaturas. O fluido otimizado utiliza 3 g/L de polímero e seus resultados foram comparados a um fluido convencional que utiliza 4,2 g/L de polímero. O fluido otimizado combina um tampão com um reticulador, resultando em um único componente para ajustar o pH do fluido em um valor ótimo para reticulação do polímero, facilitando a aplicação no campo. Os autores realizaram ensaios reológicos a 48,9°C e 60°C e o fluido apresentou viscosidade similar ao fluido convencional, mas com 30% a 40% menos polímero. Em ensaios de perda de fluido, o fluido apresentou valores de

coeficientes de filtrado similares ao fluido convencional. A velocidade de sedimentação do propano foi verificada e o fluido otimizado exibiu um bom suporte do agente.

VONEIFF et al. (1996) verificaram, através de simuladores, os efeitos do fluido de fraturamento não-quebrado no desempenho de poços de gás. Os autores utilizaram um fluido com viscosidade de 10.000 cP a 15.000 cP para representar o fluido de fraturamento reticulado não-quebrado, com 4,8 g/L a 6 g/L de polímero, e concluíram que estes fluidos podem reduzir as reservas de gás em 30%, reduzir o fluxo inicial de gás em 80% e retardar a limpeza do fluido de fraturamento por semanas ou meses. Também constataram que os fluidos de fraturamento poliméricos devem quebrar à viscosidade de 50 cP ou menos, para assegurar que as reservas sejam maximizadas.

TAYAL et al. (1997) estudaram a redução da viscosidade de fluidos de fraturamento através da hidrólise enzimática. Os autores verificaram o efeito de uma enzima comercial e de uma nova enzima termoestável na viscosidade da guar (7 g/L) em termos de temperatura de hidrólise, pH da solução e concentração da enzima, e concluíram que a enzima comercial estudada foi muito efetiva na degradação da guar em condições ácidas (pH @ 5) e a baixas temperaturas (25°C a 60°C). Já a enzima termoestável foi significativamente mais efetiva na redução da viscosidade a altas temperaturas (85°C) quando comparada com a enzima comercial.

POPE et al. (1996) estudaram o dano causado na condutividade da fratura devido à viscosidade fingering. Segundo os autores, o fingering ocorre durante a retirada do fluido de fraturamento (limpeza do poço), onde o fluido com menor viscosidade (fluido da formação) passa através do fluido de fraturamento degradado, que permanece no pacote de agente de sustentação (AS). Ou seja, viscosidade fingering é o resultado de um fluido menos viscoso penetrando e fluindo em um mais viscoso. Os autores desenvolveram um equipamento para condutividade da fratura para verificar experimentalmente a relação entre a permeabilidade e a porosidade no pacote de AS e utilizaram um fluido com guar a várias concentrações. Foi observado que pequenas reduções na porosidade do pacote de agente de sustentação resultam em grandes reduções na permeabilidade, e que a extensão do fingering depende da variação da viscosidade entre os fluidos, onde o aumento na variação da viscosidade entre os fluidos diminui a permeabilidade.

NIMERICK et al. (1997) desenvolveram um tampão que controla o pH e utiliza menores concentrações de guar nos fluidos reticulados com borato, ou seja, que resista à redução do pH causada pelo aumento da temperatura muito melhor

do que os fluidos com borato ativados com NaOH. A concentração de guar variou de 1,8 g/L a 3,6 g/L de fluido e os resultados de reologia e de condutividade no pacote de agente de sustentação foram obtidos nas temperaturas de 37,8°C a 93,3°C. Os autores observaram que com o uso do tampão desenvolvido (pH menos afetado pela mudança de temperatura) para controlar a reticulação da guar com borato resultou na máxima viscosidade com menores concentrações de polímero, e com menores concentrações de polímero melhoram a condutividade no pacote de agente de sustentação e a redução no tempo de limpeza do poço.

#### Hidroxiopropilguar (HPG)

O hidroxiopropilguar é obtido da reação da goma guar com óxido de propileno. Este fluido possui de 2% a 4% de resíduo insolúvel e portanto causa menos dano à formação rochosa e ao pacote de agente de sustentação do que a goma guar [ECONOMIDES e NOLTE, 1989].

BUDD E CHAKRABARTI (1991) empregaram técnicas de ultracentrifugação para estudar a degradação de soluções de HPG reticulado com zircônio e quebrado com persulfato de amônia a 90°C. Os autores observaram que fluidos com baixa viscosidade podem conter polímero parcialmente degradado de suficiente massa molar para causar dano, indicando com isso a necessidade de se desenvolver melhores quebradores para fluidos de fraturamento.

GUPTA et al. (2000) estudaram a alteração da permeabilidade da fratura devido ao filtrado do fluido de fraturamento e a sua recuperação durante a produção. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente e os fluidos testados foram 4,2 g/L de guar (linear e reticulada) e 4,2 g/L de HPG (linear e reticulada). Para avaliar o impacto dos aditivos redutores de filtrado na permeabilidade, 3 g/L de sílica flour foram usados. A permeabilidade foi determinada através do fluxo de fluidos em testemunhos saturados com óleo e salmoura. Os autores verificaram que a recuperação da permeabilidade em testemunhos com óleo é maior do que em testemunhos com salmoura. E que ambos os fluidos HPG reticulado e linear são superiores ao fluido guar em termos de limpeza nos testemunhos saturados com óleo. Também observaram que o aditivo redutor de filtrado não afetou a permeabilidade.

GROTHER (2000) estudou a perda de fluido através da filtração associada à propagação de fraturas hidráulicas geradas em laboratório. Segundo o autor, a perda de fluido de fraturamento durante a propagação da fratura é representada normalmente por coeficientes de filtração. Foram comparados dois métodos para a determinação de coeficientes de filtração, por simulação física de

fraturamento (através da análise de Nolte) e por filtração (através de curvas de volume de filtrado versus tempo). Foram utilizados corpos de prova de rocha sintética (gesso) e géis reticulados com titanato de trietanolamina a diferentes concentrações de polímero HPG (2,4 g/L a 7,2 g/L). Na simulação física de fraturamento hidráulico, as fraturas nos corpos de prova foram geradas em laboratório, onde foram variadas as vazões de injeção e de concentração do gel, para se avaliar o efeito sobre o coeficiente de filtração. O autor verificou que, em geral, considerando-se uma concentração do gel, os coeficientes globais de filtração não são afetados pela vazão de injeção. Nos ensaios de filtração estática foi utilizada a célula de filtração Baroid, onde foram aplicados diferenciais de pressão de 300 psi e 500 psi, a temperatura ambiente. Daí foram construídos gráficos de volume de filtrado por unidade de área em função da raiz quadrada do tempo, e a região linear das curvas foi usada para determinar o coeficiente de filtração. O autor verificou que, para cada gel estudado, os coeficientes obtidos da simulação física e da filtração estática apresentaram a mesma ordem de grandeza, com valores significativamente próximos.

#### Goma Xantana

A goma xantana é um biopolímero obtido pelo metabolismo do microorganismo *Xanthomonas Campestris* [LIPTON e BURNETT, 1976]. As soluções de xantana mantêm a areia em suspensão (agente de sustentação) melhor do que o HPG [CLARK et al., 1985]. A xantana tem a desvantagem de ter custo mais elevado do que a goma guar ou derivados da celulose.

CADMUS e SLODKI (1985) estudaram enzimas para reduzir a viscosidade da solução de goma xantana na presença de sais. Os autores observaram que as enzimas agem em pH entre 5,5 e 8 em solução de 4% de sais.

#### Poliacrilamida

Polímeros de acrilamida são usados como redutores de fricção. Esta característica deve-se à linearidade de suas moléculas comparada com a de outros polímeros [GARCIA et al., 1997].

GALL et al. (1988) estudaram o dano em formação de arenito fraturado por géis de HPG, HEC (hidroxietilcelulose), goma guar e poliacrilamida. Os autores observaram que os géis HPG, HEC e goma guar reduziram (acima de 95%) o fluxo de gás através da fratura. Já o gel de poliacrilamida causou pouca ou quase nenhuma redução do fluxo.

TAM e TIU (1990) estudaram as modificações causadas pelos efeitos da valência e tamanho dos sais nas propriedades reológicas de soluções de poliacrilamida. Os autores estudaram vários sais

mono e divalentes e três tipos de poliacrilamida comerciais e constataram que a viscosidade é dependente somente da valência e independente do tipo e tamanho do sal.

#### Carboximetilhidroxipropilguar (CMHPG)

O CMHPG é utilizado em temperaturas baixas [ALMOND e GARVIN, 1984]. Este fluido geralmente é reticulado com Al (III).

TERRACINA et al. (1999) desenvolveram um novo quebrador para o uso em temperaturas de 93,3°C a 162,8°C. Foram utilizadas soluções de CMHPG (4,2 g/L) reticuladas com zircônio e borato, variando o tipo de quebrador como as enzimas hemicelulases, os persulfatos e o novo quebrador. Os autores constataram que a temperatura limite de quebra é de 162,8°C para o novo quebrador, comparada a 62,8°C para enzimas hemicelulases e 82,2°C para persulfatos.

#### Derivados da celulose

As moléculas de celulose possuem grupos polares em suas unidades estruturais. No entanto, elas não são solúveis em água em sua forma natural, por apresentarem fortes ligações intermoleculares e intramoleculares de pontes de hidrogênio [GARCIA et al., 1997]. Os polímeros derivados da celulose estão descritos a seguir.

#### Hidroxietilcelulose (HEC) e Hidroxipropilcelulose (HPC)

Estes polímeros são usados quando se deseja fluidos limpos (sem resíduos). São de difícil reticulação, sendo que o HEC pode ser reticulado em pH entre 10 e 12 com Zr (IV) e pH entre 4 e 6 com Al (III), Ti (IV) e Zr (IV) [UNDERDOWN et al., 1984].

CAMPOS et al. (1994) desenvolveram um sistema de tubos, com instrumentação apropriada, para estudar as propriedades reológicas do fluido pseudoplástico carboximetilcelulose (CMC) a várias concentrações. Os autores constataram que as propriedades reológicas são fortemente influenciadas pela concentração do CMC, onde aumentando a concentração do CMC, aumenta a viscosidade aparente.

HODGE (1998) estudou a precipitação de HEC em temperatura elevada (> 65,6°C). Segundo o autor a solubilidade do HEC é drasticamente reduzida em temperaturas elevadas e em composições específicas de solução salina. Para definir as condições que causam essa precipitação foram realizados ensaios variando-se as soluções salinas e as temperaturas. O autor concluiu que a precipitação de HEC pode ocorrer em soluções de NaCl ou KCl em temperaturas maiores que 65,6°C. Também observou que quando a concentração da solução salina aumenta, a temperatura ne-



cessária para a precipitação diminui. Não foi observada a precipitação de HEC em soluções de NaBr ou CaCl<sub>2</sub> em temperaturas menores que 115,6 °C.

### FLUIDOS BASE ÓLEO

Os fluidos base óleo possuem viscosidade superior aos fluidos base água, no entanto são fluidos caros e de difícil manuseio [HOWARD e FAST, 1970]. São utilizados em formações rochosas sensíveis à água.

Em 1960, surgiram os sais de alumínio de ácidos carboxílicos. O octato de alumínio melhorou a estabilidade térmica e a capacidade de conduzir agentes de sustentação [BURNHAM et al., 1980].

Em 1970, surgiram os sais de éster fosfato de alumínio. Este fluido ampliou o limite de temperatura e a capacidade de conduzir agentes de sustentação [ECONOMIDES e NOLTE, 1989].

### FLUIDOS MULTIFÁSICOS

As propriedades dos fluidos base água e base óleo podem ser aumentadas incorporando uma segunda fase ao fluido [ECONOMIDES e NOLTE, 1989]. Os fluidos multifásicos dividem-se em espumas e emulsões.

#### Espumas

As espumas são formadas adicionando-se gás aos fluidos base água ou base óleo. As espumas contêm gás pressurizado, geralmente nitrogênio ou dióxido de carbono, que força o líquido a sair da fratura criada pelo fraturamento hidráulico. As espumas apresentam 95% do seu volume de gás, portanto são indicadas para formações rochosas sensíveis à água [AINLEY, 1983 e WARD, 1984]. As espumas são fluidos pseudoplásticos que possuem boa capacidade de transporte de sólidos [KING, 1982 e REIDENBACH et al., 1986]. As espumas de N<sub>2</sub> são usadas para poços rasos e as de CO<sub>2</sub> para poços profundos [HARRIS, 1995]. As espumas de CO<sub>2</sub> recuperam melhor os fluidos do que os géis convencionais ou espumas de N<sub>2</sub>, e são significativamente mais estáveis do que as espumas de N<sub>2</sub>.

HARRIS (1995) estudou as propriedades reológicas de espumas com mistura de gases. O autor variou as razões de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> na espuma e a concentração do fluido carboximetilhidroxipropilgaur (CMHPG). O autor verificou que: i) a reologia da mistura de gases na espuma foi similar à reologia das espumas de N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>; ii) a substituição do CO<sub>2</sub> por N<sub>2</sub> no fluido diminuiu o tempo de meia-vida da espuma; iii) a adição de N<sub>2</sub> na espuma de CO<sub>2</sub> não melhorou a sua estabilidade; iv) as espumas reticuladas são mais viscosas do que as espumas com gel linear.

HARRIS e HEATH (1996) estudaram a reologia de espumas de N<sub>2</sub> em gel de guar reticulado com borato. Os autores observaram que quando o polímero foi reticulado na espuma, a viscosidade aumentou de 3 a 10 vezes mais do que a espuma que continha apenas gel linear.

#### Emulsões

Emulsão é a dispersão de duas fases imiscíveis, estabilizadas com um tensoativo. As emulsões são consideradas fluidos muito viscosos e com boa capacidade de transporte de sólidos. O fluido mais comum é a poli-emulsão [KIEL, 1971], que é composta de 67% de hidrocarbonetos, 33% de solução salina viscosificada e tensoativo.

Como na emulsão é usado pouco polímero, este fluido causa menos dano à formação rochosa e os poços são rapidamente limpos após a operação de fraturamento [ROODHART et al., 1986].

As emulsões apresentam a desvantagem de possuírem alta pressão de fricção, alto custo e também perdem a viscosidade com o aumento da temperatura.

YAN et al. (1991) estudaram as propriedades reológicas de emulsões de óleo em água com a adição de sólidos. Os autores observaram que a adição de sólidos na emulsão aumentou a viscosidade e o fluido passou a ter um regime não-newtoniano. Também observaram que os sólidos de forma irregular (areia) dão maior viscosidade do que os sólidos esféricos (vidro) e que os sólidos menores dão maior viscosidade do que os sólidos maiores tanto para a areia quanto para as esferas de vidro.

BHARDWAJ e HARTLAND (1993) citam a aplicação de vários tensoativos como fluidos de fraturamento, na forma de emulsões, na indústria do petróleo. Segundo os autores, os tensoativos catiônicos usados são: diisobutil fenoxi etoxietil dimetil benzil cloreto de amônio, sais de amina polioxietileno e compostos de amônio quaternário; os tensoativos aniônicos são: sais de amônio e sódio de ácidos sulfônicos de petróleo, sabões de ácidos graxos de cadeias longas e sais ácidos sulfônicos alquil benzeno como sal morfolinium de ácido sulfônico tetracosanil benzeno; os tensoativos não-iônicos são: derivados de glicerídeos, glucosídeos, polioxietileno e polioxipropileno. Para a quebra de emulsões é adicionado um tensoativo não-iônico ou um tensoativo de carga oposta ao usado para emulsificação.

### FLUIDOS À BASE DE TENSOATIVO

Atualmente surgiu no mercado uma nova categoria de fluidos de fraturamento, à base de tensoativos viscoelásticos, de acordo com as descrições a seguir.

SAMUEL et al. (1999) desenvolveram um novo fluido, à base de tensoativo, que consiste de um sal de amônio quaternário derivado de um ácido graxo de cadeia longa. Segundo os autores, a quebra desse fluido ocorre quando é exposto a hidrocarbonetos ou à água, portanto quebradores convencionais não são necessários. Dependendo da temperatura, a quantidade de tensoativo variou de 0,5% a 4% (baixas concentrações para baixas temperaturas) e os autores verificaram os efeitos da concentração de sais na estabilidade do fluido. Os dados indicaram que baixas concentrações de sais são favoráveis a baixas temperaturas, e altas concentrações de sais são necessárias para estabilizar o fluido a altas temperaturas. Foram realizados experimentos estáticos de perda de fluido em testemunhos de arenito e o fluido mostrou excelente controle de filtrado. No ensaio de condutividade no pacote de agente de sustentação, o fluido apresentou condutividade maior que 90% em condições onde fluidos convencionais reticulados com borato fornecem apenas 40% a 50% de condutividade.

SANTANNA et al. (2001) desenvolveram um novo gel de fraturamento à base de tensoativo e estudaram suas respectivas propriedades, de forma a minimizar ou eliminar o dano à fratura. Os autores compararam os resultados obtidos com o novo gel ao gel à base de HPG (hidroxipropilguar) reticulado com borato. Foram realizados ensaios reológicos variando-se a temperatura de 26 oC a 86 oC, onde o gel à base de tensoativo apresentou viscosidade superior ao gel de HPG em todas as temperaturas. O coeficiente de filtração foi determinado por filtração estática e o gel à base de tensoativo apresentou coeficiente maior em relação ao gel de HPG sendo que isto pode ser minimizado com a adição da sílica-flour. Também foi determinada a velocidade de sedimentação do propano no gel, cujos resultados mostraram que o fluido à base de tensoativo apresentou ótima capacidade de sustentação.

### CONCLUSÃO

Neste trabalho pode-se verificar a variedade de fluidos de fraturamento desenvolvidos e a grande quantidade de modificações que já foram realizadas nestes fluidos, sempre procurando ajustar as propriedades dos fluidos às condições encontradas em campo. Entretanto, os resíduos que são deixados no reservatório ou no pacote de propano pelos fluidos que utilizam polímero,

levam à necessidade de novas pesquisas para o desenvolvimento de fluidos mais limpos como o fluido à base de tensoativo.

### REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- AINLEY, B.R. - Development of foam fracturing and cementing fluids for use in tight gas sands - AICHE National Meeting, **1983**.
- ALMOND, S.W.; GARVIN, T.R. - High efficiency fracturing fluids for low temperature reservoirs - 31st Annual Southwestern Petroleum Short Course, **1984**.
- BHARDWAJ, A; HARTLAND, S. - Applications of surfactants in petroleum-industry - Journal of Dispersion Science and Technology - vol. 14, no 1, pág. 87-116, 1993.
- BUDD, P.M.; CHAKRABARTI, S. - Ultracentrifugal studies of the degradation of a fracturing fluid polymer: hydroxypropylguar - Journal of Applied Polymer Science - vol.42, no 8, pág. 2191-2196, **1991**.
- BURNHAM, J.W.; HARRIS, L.E.; McDANIEL, B.W. - Developments in hydrocarbon fluids for high-temperature fracturing - JPT - pág. 217-220, **1980**.
- CADMUS, M.C.; SLODKI, M.E. - Enzymic breakage of xanthan gum solution viscosity in the presence of salts- Dev. Ind. Microbiol. - vol. 26, pág. 281-289, **1985**.
- CAMPOS, D.T.; STEFFE, J.F.; OFOLI, R.Y. - Statistical method to evaluate the critical reynolds number for pseudoplastic fluids in tubes - Journal of Food Engineering - vol. 23, pág. 21-32, **1994**.
- CLARK, P.E.; HALVACI, M.; GHAELI, H.; PARKS, C.F. - Proppant transport by xanthan and xanthan-hydroxypropylguar solutions: alternatives to crosslinked fluids - SPE/DOE 13907, **1985**.
- CONWAY, M.W.; ALMOND, S.W.; BRISCOE, J.E.; HARRIS, L.E. - Chemical model for the rheological behavior of crosslinked fluid systems - SPE 9334, **1980**.
- ECONOMIDES, M.J.; NOLTE, K.G. - Reservoir stimulation - Schlumberger Educational Services - Houston, Texas, **1989**.
- GALL, B.L.; SATTTLER, A.R.; MALONEY, D.R.; RAIBLE, C.J. - Permeability damage to natural fractures caused by fracturing fluid polymers - National Institute for Petroleum and Energy Research - **1988**.

- GARCIA, J.E.L.; PAULA, J.L.; FERNANDES, P.D.; MARTINS, J.A.S.; RODRIGUES, V.F.; FERREIRA, F.H. - Fraturamento hidráulico - Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos Norte-Nordeste-CEN-NOR-Petrobras - **1997**.
- GROTHER, V. P. - Estudo da filtração de fluidos reticulados em simulações físicas de fraturamento hidráulico - Campinas-SP, 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) - Departamento de Engenharia de Petróleo, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, **2000**.
- GUPTA, A.; SHAH, S.N.; GADIYAR, B. - The effect of fracturing fluid leak-off on the productivity of high permeability oil reservoirs - *Journal of Canadian Petroleum Technology* - vol. 39, nº 6, pág. 26-31, **2000**.
- HARRIS, P.C. - A comparison of mixed-gas foams with N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> foam fracturing fluids on a flow-loop viscometer - SPE 20642, vol.10, no 3, **1995**.
- HARRIS, P.C.; HEATH, S.J. - Rheology of crosslinked foams - SPE 28512, vol. 1, no 2, **1996**.
- HODGE, R.M. - HEC precipitation at elevated temperature: an unexpected source of formation damage - SPE 38155, *Drilling & Completion*, **1998**.
- HOWARD, G.C.; FAST, C.R. - Hydraulic fracturing- Monograph Series, SPE, Richardson, Cap. 5, **1970**.
- KIEL, O.M. - U.S. Patent no 3552494, Jan. **1971**.
- KING, G.E. - Foam stimulation fluids: what they are, where they work - *Pet. Eng. Int.* - 1982.
- LIPTON, D.; BURNETT, D.B. - Comparisons of polymers used in workover and completion fluids- paper SPE 5872, **1976**.
- NIMERICK, KENNETH H.; TEMPLE, HARRY L.; CARD, ROGER J. - New pH-buffered low polymer borate crosslinked fluids for hydraulic fracturing - SPE 35638, vol.2, no 2, **1997**.
- POPE, D.S.; LEUNG, L.K.; GULBIS, J.; CONSTIEN, V.G. - Effects of viscous fingering on fracture conductivity - SPE 28511, vol. 11, no 4, **1996**.
- POWELL, R.J.; MCCABE, M.A.; SLABAUGH, B.F.; TERRACINA, J.M.; YARITZ, J.G.; FERRER, DANIEL. - Applications of a new, efficient hydraulic-fracturing fluid system - SPE 56204, vol.14, no 1, **1999**.
- REIDENBACH, V.G.; HARRIS, P.C.; LEE, Y.N.; LORD, D.L. - Rheological study of foam fracturing fluids using nitrogen and carbon dioxide - SPE , **1986**.
- ROODHART, L.; KUIPER, T.O.; DAVIES, D.R. - Proppant rock impairment during hydraulic fracturing - SPE 15629, **1986**.
- SAMUEL, M.M.; CARD, R.J.; NELSON, E.B.; BROWN, J.E.; VINOD, P.S.; TEMPLE, H.L.; QU, Q.; FU, D.K. - Polymer-free fluid for fracturing applications - SPE *Drilling & Completion* - vol. 14, no 4, pág. 240-246, **1999**.
- SANTANNA, V.C.; DANTAS, T.N.C.; DANTAS NETO, A.A.; FRANÇA NETA, L.S. - Aplicação de tensoativo para a obtenção de um gel de fraturamento hidráulico - 1º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Natal - RN, **2001**.
- TAM, K.C.; TIU, C. - Role of ionic species and valency on the steady shear behaviour of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions - *Colloid and Polymer Science* - vol. 268, pág. 911-920, **1990**.
- TAYAL, AKASH; KELLY, ROBERT M.; KHAN, SAAD A. - Viscosity reduction of hydraulic fracturing fluids through enzymatic hydrolysis - SPE 38432, vol.2, no 2, **1997**.
- TERRACINA, J.M.; MCCABE, M.A.; SHUCHART, C.E.; WALKER, M.L. - Novel oxidizing breaker for high-temperature fracturing - SPE *Production & Facilities*, vol. 14, no 2, pág.144-149, **1999**.
- UNDERDOWN, D.R.; DAS, K.; NGUYEN, H. - Gravel packing highly deviated wells with crosslinked polymer system - SPE 12481, **1984**.
- VONEIFF, G.W.; ROBINSON, B.M.; HOLDITCH, S.A. - The effects of unbroken fracture fluid on gas well performance - SPE 26664, vol. 11, no 4, **1996**.
- WARD, V.L. - Nitrogen and carbon dioxide in the oil field: stimulation and completion applications - SPE 12594, **1984**.
- YAN, Y.; PAL, R.; MASLIYAH, J. - Rheology of oil-in-water emulsions with added solids - *Chemical Engineering Science (Oxford)* - vol. 46, pág. 985-994, **1991**.

## **ANEXO D**

---

**ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA  
COLLOIDS AND SURFACES A**

---



## Rheological properties of a new surfactant-based fracturing gel

T.N. Castro Dantas<sup>a,\*</sup>, V.C. Santanna<sup>b</sup>, A.A. Dantas Neto<sup>b</sup>, E.L. Barros Neto<sup>b</sup>, M.C.P. Alencar Moura<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Campus Universitário, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal, RN, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Engenharia Química, Campus Universitário, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal, RN, Brazil

Received 20 January 2003; accepted 10 June 2003

### Abstract

Surfactant-based fracturing gels are considered as clean gels due to the absence of insoluble residues in their composition. This kind of fluid has been developed to minimize or eliminate damages to fractures. Therefore, new studies about gel rheological properties become more and more important, namely viscosity, the most important property of fracturing gels. This research was accomplished with the purpose of evaluating a new anionic surfactant-based gel. Steady and oscillatory shear experiments were carried out in order to evaluate the inner structure of the developed gel with variable composition, within the gel region in a pseudoternary diagram. It could be observed that small variations in gel composition resulted in changes in micellar structure.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Surfactant-based gel; Hydraulic fracturing; Viscosity; Oscillatory measurements; Micellar structures

### 1. Introduction

Hydraulic fracturing is a technique that aims to increase well productivity. The fracturing fluid is applied against the reservoir rock under high differential pressure to create fractures. A proppant (sand, bauxite or ceramic) is pumped into the well with the fracturing fluid with the purpose of maintaining the fracture open, creating a high conductivity way that eases the flow of fluids between the formation point and the well. In

recent years, the insoluble residues of fracturing fluids left in the fracture have been the object of more specific studies, since they can cause damage (permeability reduction) in the proppant pack or on the surfaces of the fracture themselves. Hence, a new fracturing fluid category, the surfactant-based one, has been reported to reduce the formation of damage [1].

Surfactants are molecules composed of two different parts, one polar or hydrophilic and the other nonpolar or hydrophobic. Since each part has very different solubility in any solvent and tend to accumulate at the interface between two phases, where the polar part can immerse itself into the more polar phase, and the non-polar part

\* Corresponding author. Tel.: +55-2184-215-3827; fax: +55-2184-211-9224.

E-mail address: tereza@eq.ufrn.br (T.N. Castro Dantas).

can do likewise concentrations surfactants form true solutions but some molecules will begin to adsorb onto the walls of the containing vessel and/or the air/solution interface because, in that way, it is usually possible for the two distinct parts of the molecules to find a more favorable environment [2]. As the concentration rises, the adsorption becomes even more favorable because the adsorbed molecules can begin to interact laterally with one another through the mutual attraction of their hydrocarbon chains. The surfaces then became covered with a monolayer of the surfactant. At about this stage, further dissolution in the normal way ceases, but now a new process becomes possible. The molecules in the solutions begin to aggregate into what are called micelles [2].

Microemulsified media are of great interest due to their wide potentialities and industrial applications. Microemulsions are thermodynamically stable, isotropic, and macroscopically homogeneous dispersions of two immiscible fluids, generally oil and water, stabilized with surfactant molecules either alone or mixed with a cosurfactant [3]. A cosurfactant is a nonionic molecule (e.g. a short-chain alcohols or amine) that has the function of stabilizing a microemulsified system by decreasing the repulsion forces between the hydrophilic parts of the surfactant. Microemulsions are constituted of dispersed dynamic microdroplets with a diameter varying between 10 and 200 nm. The microemulsions composed of four constituents (water+oil+surfactant+cosurfactant) can be represented in pseudoternary diagrams, which are easily built and visualized. In order to facilitate their representation, two constituents are kept in a fixed proportion, forming a “pseudoconstituent”. The constant molar ratio [cosurfactant]/[surfactant] is usually used.

Depending on the surfactant concentration and temperature, micelles of different geometry are formed, such as spheres or rods. The determination of the inner structure of surfactant solutions through optical measurements is only possible when the surfactant concentration is very low and the solution is at rest. The rheological measurements offer an indirect way to determine the inner structure of surfactant solutions over a

wide concentration range, and can often provide evidences of structural changes.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Surfactant-based gel

The chemicals used to prepare the surfactant-based gel (SBG) were: a commercial anionic surfactant (soap) derived from fatty acids (20–30 wt.% vegetable oils and 70–80 wt.% animal oils—, Unilever Group); isoamyl alcohol (cosurfactant); pine oil (organic phase-vegetable oil) and distilled water (aqueous phase).

To prepare the surfactant-based gel, it was necessary to determine the gel region in the pseudoternary phase diagram. It was obtained at room temperature using distilled water, vegetable oil and a fixed cosurfactant/surfactant ratio (0.5).

The diagram regions were described according to Winsor's classification [4]. Winsor proposed a classification based on the nature of the phases involved. This classification establishes four types of systems:

- WINSOR I (WI): The microemulsion phase is in equilibrium with an organic phase in excess.
- WINSOR II (WII): The microemulsion phase is in equilibrium with an aqueous phase in excess.
- WINSOR III (WIII): The microemulsion is in equilibrium with both aqueous and organic phases (three-phase system).
- WINSOR IV (WIV): It is a one-phase system, on a macroscopic scale, constituted only by a microemulsion.

To determine the Winsor's regions in a pseudoternary diagram, the oil phase was mixed with the surfactant/cosurfactant phase and the mixture was titrated with water to observe the changes in the Winsor's regions. The volume of water used was determined for each region change. The pseudoternary phase diagram was constructed by plotting the amounts of water, oil, and surfactant/cosurfactant phases used in each experiment.

Starting from some points within the gel region, the compositions necessary to obtain the gels were

determined. They were prepared in a Waring blender, where all the chemicals were added at the same time and stirred during 30 min.

This study was carried out at a temperature of 66 °C, since this is the average temperature found in the earth wells in the Potiguar Basin (North-eastern Brazil).

## 2.2. Rheological measurements

With the purpose of verifying the behavior of the gels as a function of temperature, rheological experiments were performed in a Haake RS150 rheometer. In steady shear experiments, the temperature ranged from 26 to 86 °C, using, at each temperature, a shear rate of 100 s<sup>-1</sup> during 7 min. In oscillatory shear experiments the shear stress was maintained constant (1 Pa) and all the experiments were done at 66 °C.

In order to check the pseudoplastic (shear-thinning) behavior of SBG, rheological tests were performed by varying the shear rate from 0.01 to 120 s<sup>-1</sup> (1 h; 66 °C).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Pseudoternary phase diagram

A pseudoternary phase diagram was constructed with the purpose of identifying the gel region (Fig. 1).

A well-defined gel region can be observed in the pseudoternary phase diagram. In order to study the rheological behavior, four compositions of gels were chosen, as shown in Table 1.

### 3.2. Comparative study of SBG properties

#### 3.2.1. SBG rheological behavior

Fig. 2 exhibits apparent viscosity values as a function of shear rate for the studied gels (66 °C). It can be observed that the apparent viscosity decreases with decreasing C/S concentration and increasing shear rate, suggesting a pseudoplastic behavior of the gels. This non-Newtonian flow response and the corresponding increase in viscosity with C/S concentration is attributable to the

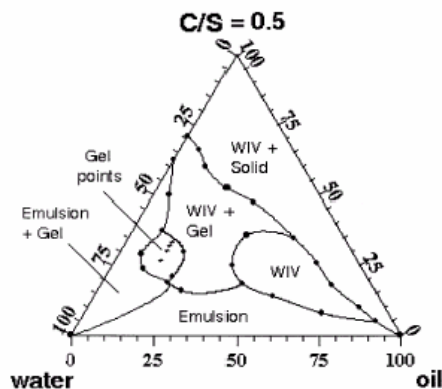


Fig. 1. Pseudoternary diagram showing the gel region (26 °C).

dispersed fraction in the solutions (micelles), the nature of the micelle aggregates, and the structure-forming interactions between the aggregates.

The rheological properties are represented in terms of complex shear modulus [5]:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (1)$$

In Eq. (1), the storage modulus,  $G'(\omega)$ , describes the elastic properties of the material, whilst the loss modulus,  $G''(\omega)$ , is proportional to its viscous resistance.

Figs. 3–6 show the variation of  $G'$  and  $G''$  as a function of frequency ( $\omega$ ), for the studied gels (66 °C). It can be seen in all figures that the behaviors of  $G'(\omega)$  and  $G''(\omega)$  are characteristic of viscoelastic gels [6–8].

Figs. 4–6 show, respectively, the storage and loss modulus for the gels with 30, 32 and 34 wt.% C/S composition, where it can be observed that the micellar structures are clearly more compact. In these figures, the micellar structure exhibits a viscoelastic response typical of gel-like materials, characterized by loss and storage modulus functions that are only slightly dependent on frequency. This fact occurs due to the enhancement of intra-micellar interactions in gels with higher C/S concentrations (30, 32 and 34 wt.%) than in the gel with 27 wt.% C/S.

The  $G'(\omega)$  and  $G''(\omega)$  curves intersect at a characteristic frequency  $\omega_c$ , that is dependent on

Table 1  
Compositions of gels

SBG C/S (wt.%)	Surfactant (wt.%)	Cosurfactant (wt.%)	Oil (wt.%)	Water (wt.%)
27	18.0	9.0	14	59
30	20.0	10.0	14	56
32	21.3	10.7	14	54
34	22.7	11.3	14	52

surfactant concentration [5] and is approximately equal to the reciprocal of relaxation time ( $\tau_r$ ). A decrease of  $\tau_r$  and consequent shift of  $\omega_r$  to higher frequencies observed with other viscoelastic surfactant solutions as the temperature increases [9], has been attributed to the decrease of the average length of the micelles. The relaxation time  $\tau_r$  is thus defined as:

$$\omega_r \cdot \tau_r = 1 \quad (2)$$

Therefore,  $\omega_r$  at the crossover point and the corresponding relaxation time  $\tau_r$  are strongly dependent on surfactant concentration. As the surfactant concentration increases the intersection of the two curves  $G'(\omega)$  and  $G''(\omega)$  shifts to lower frequencies.

Table 2 shows the relaxation time as a function of C/S concentration. An increase in the relaxation time as C/S concentration increases can be noticed. At 27 and 30 wt.% C/S compositions, the crossover point of  $G'$  and  $G''$  curves occurs within the

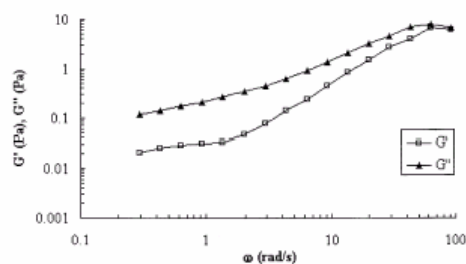


Fig. 3. Storage and loss modulus as a function of frequency for the gel with 27 wt.% C/S.

frequency range studied ( $0.1$ – $100 \text{ rad s}^{-1}$ ). However, this was not the case at 32 and 34 wt.% C/S compositions. As a consequence, the relaxation times for these gels are higher than 10 s. These results indicate the transition from weakly elastic to highly elastic behavior.

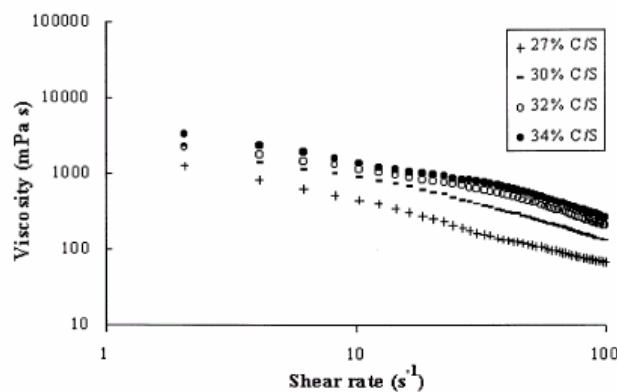


Fig. 2. Gel rheological behavior.



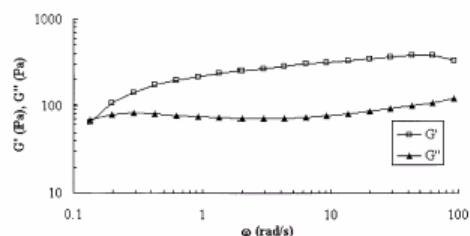


Fig. 4. Storage and loss modulus as a function of frequency for the gel with 30 wt.% C/S composition.

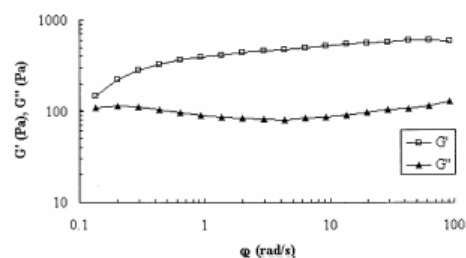


Fig. 5. Storage and loss modulus as a function of frequency for the gel with 32 wt.% C/S composition.

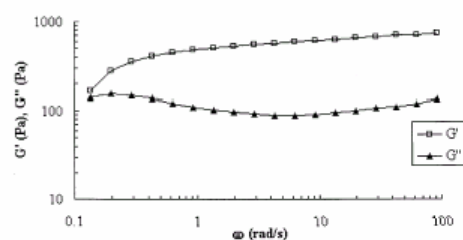


Fig. 6. Storage and loss modulus as a function of frequency for the gel with 34 wt.% C/S composition.

### 3.2.2. Viscosity as a function of temperature

Temperature is another parameter that highly influences the rheological behavior of fluids. Fig. 7 presents the results of viscosity as a function of temperature. A small increase in viscosity with increasing temperature can be verified for gels with 30, 32 and 34 wt.% C/S compositions. This happens because the micellar aggregate number,

Table 2  
Relaxation time as a function of C/S concentration

SBG C/S (wt.%)	$\tau_r$ (s)
27	0.01
30	6.7
32	>10
34	>10

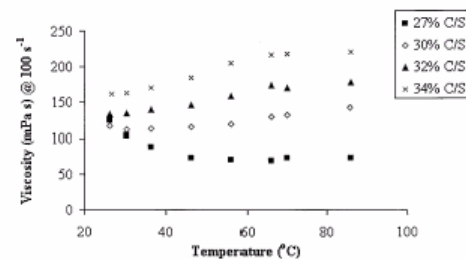


Fig. 7. Gel viscosity as a function of temperature.

volume, and self-interactions increase with the C/S concentration and temperature of the solution.

The gel with 27 wt.% C/S composition presents two distinct behaviors: first, the viscosity decreases with increasing temperature (from 26 to 46 °C) and then the viscosity has a small increase with increasing temperature (>46 °C). In the first behavior the micelles are distant from one another and a decrease in the viscosity of the continuous phase is observed. In the second behavior, the surfactant penetration into the aqueous phase is more accentuated, due to an increase in surfactant–water interactions, increasing the micelle volume and, consequently, the viscosity.

The relation between viscosity and temperature is given by the Arrhenius equation [9]:

$$\eta = A \cdot \exp[E_a/(kT)] \quad (3)$$

where A is a constant characteristic of the material; k, the Boltzmann constant, T, the absolute temperature and,  $E_a$  is the activation energy. Since the SBG are non-Newtonian mixtures, the viscosity–temperature experiments were carried out at constant shear rate ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) and during a fixed period of time (7 min). The

Arrhenius equation can also be represented in the logarithmic form:

$$\ln \eta = \ln A + E_a/(kT) \quad (4)$$

Fig. 8 shows plots of logarithm viscosity versus the reciprocal of absolute temperature for different gel concentrations. The activation energies were obtained from their slopes.

A linear behavior at 30, 32 and 34 wt.% C/S concentrations can be observed in Fig. 8; however, negative slopes were observed, resulting in apparent negative activation energy ( $E_{app}$ ), in an adverse way from an Arrhenius-type theory [10]. At 27 wt.% C/S concentration the graph presented two behaviors, as related to Fig. 8. Consequently, two curves were plotted: the first one with a downward behavior, from 26 to 46 °C (positive activation energy,  $E_a$ ) and the second one with an upward behavior, from 46 to 86 °C (apparent negative activation energy,  $E_{app}$ ).

The results obtained for the activation energy are presented in Table 3.

As the viscosity of the continuous phase decreases for the gel with 27 wt.% C/S composition in the temperature range from 26 to 46 °C, there is only a small variation of the volume of the micelles. However, in the temperature range from 46 to 86 °C, the micelles are structured and possess larger volume, due to the increase in the surfactant–water interaction. This latter behavior is also observed with other gels (30, 32, and 34 wt.% C/S compositions) and the apparent activa-

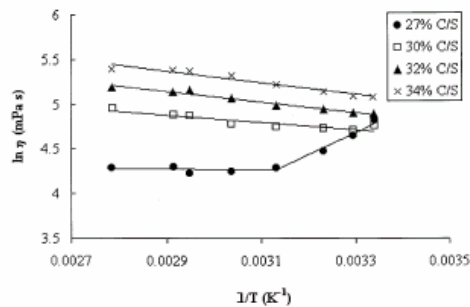


Fig. 8. Logarithm of viscosity as a function of reciprocal of absolute temperature for different C/S compositions.

Table 3  
Activation energy for different C/S concentrations

SBG C/S (wt.%)	$E_a$ and $E_{app}$ (kJT)
27 (downward curve)	2455.6
27 (upward curve)	−205.44
30	−401.29
32	−584.93
34	−667.54

tion energy tends to be more and more negative with increasing concentration (Table 3) because the variation of the volume of the micelles starts to prevail in the system.

#### 4. Conclusion

This work proved the efficiency of oscillatory and steady shear experiments to elucidate, in an indirect way, the internal structures of surfactant-based gels.

From oscillatory shear experiments, it could be concluded that the viscoelastic gels are characterized by loss and storage modulus slightly dependent on frequency. In steady shear experiments, it was verified that the viscosity of the gels depends on C/S concentration and temperature.

The gels activation energies were determined by rheological measurements. From the obtained results, it was verified that the activation energy is positive when there is a small variation of the volume of the micelles and negative when the volume variation of the micelles prevail in the system.

#### Acknowledgements

This work was supported by ANP-PRH14 (Agência Nacional do Petróleo) and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brazil) for the financial support.

## References

- [1] M.M. Samuel, R.J. Card, E.B. Nelson, J.E. Brown, P.S. Vinod, H.L. Temple, Q. Qu, D.K. Fu, *SPE Drilling and Completion* 14 (1999) 240.
- [2] R.J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, New York, 1992 (Chapter 1).
- [3] L.D. Robb, *Microemulsions*, Plenum Press, New York, 1981 (Chapter 6).
- [4] S.E. Friberg, P. Bothorel, *Microemulsions: Structure and Dynamics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1988 (Chapter 1).
- [5] U. Teipel, L. Heymann, N. Aksel, *Colloids and Surfaces A* 193 (2001) 35.
- [6] H. Rehage, H. Hoffmann, *Molecular Physics* 74 (1991) 933.
- [7] M.E. Cates, *Macromolecules* 20 (1987) 2289.
- [8] R. Granek, M.E. Cates, *Journal of Chemistry and Physics* 96 (1992) 4758.
- [9] P.A. Hassan, S.J. Candau, F. Kern, C. Manohar, *Langmuir* 14 (1998) 6025.
- [10] J.L. Muench, J. Kruuv, J.R. Lepock, *Cryobiology* 33 (1996) 253.

## **ANEXO E**

---

**ARTIGO ENVIADO PARA  
PUBLICAÇÃO NA REVISTA  
INDUSTRIAL & ENGINEERING  
CHEMISTRY RESEARCH**

---

## ETHYL AND ISOAMYL ALCOHOLS AS COSURFACTANTS IN GEL SYSTEMS

\*TEREZA N. CASTRO DANTAS<sup>1</sup>, VANESSA C. SANTANNA<sup>2</sup>, AFONSO A. DANTAS NETO<sup>2</sup>, MARIA C. P. ALENCAR MOURA<sup>2</sup>, JOSÉ L. C. FONSECA<sup>1</sup>

Departamento de Química<sup>1</sup>, Departamento de Engenharia Química<sup>2</sup>,  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
Campus Universitário, 59072-970, Natal (RN), Brazil.

e-mail: [tereza@eq.ufrn.br](mailto:tereza@eq.ufrn.br)

Phone-Fax: +55 (84) 215. 3827

### ABSTRACT

Cosurfactant has a very important role in microemulsified systems and it is largely responsible for their stability, mainly in systems formed by ionic surfactants. In this work ethyl and isoamyl alcohols were used as cosurfactants in microemulsified systems to evaluate their influence in obtaining anionic surfactant-based gels. Steady and oscillatory shear experiments were carried out in order to study and compare rheological properties of specific systems. From the obtained results one can observe that ethyl and isoamyl alcohols influence gel structure and this can be verified through rheological analysis.

**KEYWORDS:** Isoamyl alcohol; Ethyl alcohol; Microemulsion; Gel; Rheology.

### INTRODUCTION

The use of gels is common in petroleum industry, especially in wells stimulation operations like hydraulic fracturing<sup>1</sup>. Hydraulic fracturing is a technique that aims to increase well productivity. The fracturing fluid is applied against the reservoir rock under high differential pressure to create fractures with the purpose to enhance the conductivity way that eases the flow of fluids between the formation point and the well. In recent years, the insoluble residues of fracturing fluids left in the fracture have been object of more specific studies, since they can cause damage (permeability reduction) on the surfaces of the fracture.

Hence, a new fracturing fluid category, the surfactant-based one, has been reported to reduce the formation of damage.

Microemulsions are thermodynamically stable, isotropic, and macroscopically homogeneous dispersions of two immiscible fluids, generally oil and water, stabilized with surfactant molecules either alone or mixed with a cosurfactant<sup>2</sup>.

A cosurfactant is a nonionic molecule that has the function of stabilizing the microemulsified system, decreasing repulsion forces between hydrophilic parts of the surfactant molecules. Alcohols are generally used as cosurfactants in microemulsified systems<sup>3</sup>.

Surfactant-based gels can be obtained from microemulsified systems composed of surfactant, cosurfactant, oil phase, and aqueous phase. They can be studied by means of phase diagrams based on Winsor's classification<sup>4</sup>. In excess of oil, the microemulsion is oil continuous (Winsor I) and in excess of water it is said to be water continuous (Winsor II). In Winsor III system three phases are present, where the microemulsion is in equilibrium with both excess aqueous and organic phases, and in Winsor IV a macroscopically homogeneous system, only consisting of a microemulsion phase, is formed.

In order to facilitate the graphical representation of those four component systems, a fixed cosurfactant/surfactant (C/S) ratio is usually adopted and, consequently, pseudoternary phase diagrams can be plotted. In a previous work<sup>5</sup> surfactant systems were used seeking to obtain hydraulic fracturing gel.

The rheological measurements can offer an indirect way of determining the inner structures of surfactant-containing mixtures. Therefore, in this work, two kinds of rheological experiments were carried out: steady and oscillatory ones, with the aim of studying the cosurfactants (ethyl and isoamyl alcohols) influence on the inner structures of the developed gels.

In steady shear experiments the rheological behavior and activation energy of gels were determined and in oscillatory shear experiments gel viscoelastic properties were analyzed.

## MATERIALS AND METHODS

### CHEMICALS

The chemicals used to prepare the surfactant-based gels (SBG) were: a commercial anionic surfactant (soap) derived from fatty acids (20 to 30 wt% vegetable oils and 70 to 80

wt% animal oils - Unilever Group); ethyl ( $C_2H_5OH$ ) and isoamyl ( $C_5H_{11}OH$ ) alcohols (Merck); pine oil (organic phase - used without previous purification) and distilled water.

## PSEUDOTERNARY PHASE DIAGRAMS

Gel regions were determined from phase diagrams. The diagrams were obtained at room temperature (26 °C) using a pseudoternary system composed of: distilled water, regional vegetable oil, and a fixed cosurfactant/surfactant ratio (0.5).

Phase diagram regions were obtained in agreement with Winsor's classification<sup>4</sup>, recalled below:

- WINSOR I (WI): a microemulsion phase in equilibrium with an excess organic phase,
- WINSOR II (WII): a microemulsion phase in equilibrium with an excess aqueous phase,
- WINSOR III (WIII): three-phase system, where the microemulsion is in equilibrium with both excess aqueous and organic phases,
- WINSOR IV (WIV): a macroscopically homogeneous system only consisting of a microemulsion phase.

To determine the Winsor's regions in a pseudoternary diagram, the oil phase was mixed with the surfactant /cosurfactant pseudocomponent and the mixture was titrated with water to observe the changes in the Winsor's regions. The volume of water used was determined for each in the number or aspect of phases change. The pseudoternary phase diagram was constructed by plotting the amounts of water, oil, and surfactant/cosurfactant phases used in the experiment.

## SURFACTANT-BASED GEL (SBG)

After obtaining the pseudoternary diagrams with their gel regions for the systems with isoamyl and ethyl alcohols, a point inside each gel region was chosen, taking into consideration that the chosen point should have the same composition for the two systems. The gels were prepared in a Waring blender, where all the chemicals were added at the same time, and allowed to stir for 30 min.

## RHEOLOGICAL MEASUREMENTS

Rheological experiments were performed in a Haake RS150 rheometer. In steady shear experiments, the temperature ranged from 26 °C to 86 °C; at each temperature a shear rate of 100 s<sup>-1</sup> was applied during 7 min. This shear rate was chosen because it is correlated to the operational conditions in which these gels are used. Before recording a given measurement, the sample was allowed to reach equilibrium (a constant value of viscosity and temperature, which took a time of 7 min.) at this shear rate.

In oscillatory shear experiments, the shear stress amplitude was maintained constant (0.08 Pa) and all experiments were made at 66 °C, since this is the average temperature found in the Potiguar Basin earth wells (Northeastern Brazil). This shear stress amplitude value was chosen in order to guarantee the proper use of viscoelastic theory: at different values of shear rate, storage modulus was constant for different values of shear stress amplitude ( $\leq 0.08$  Pa).

To check the pseudoplastic behavior of SBG, rheological experiments were carried out with a shear rate varying from 0.01 to 120 s<sup>-1</sup>, during 1 hour, at 66 °C. It was found that, in these experiments, a time of 1 min., before recording the measurement, was necessary in order to allow the system to reach equilibrium (so as to avoid complexities arising from time-dependent phenomena related to gel rheology).

## RESULTS AND DISCUSSION

### PSEUDOTERNARY PHASE DIAGRAMS

Figures 1 and 2 show the obtained diagrams, with their well-defined gel regions, using ethyl and isoamyl alcohols as cosurfactants. For the accomplishment of the rheological study, one point was chosen, with the same composition, for each gel region: 18 wt% surfactant, 9 wt% cosurfactant, 18 wt% oil, and 55 wt% water.



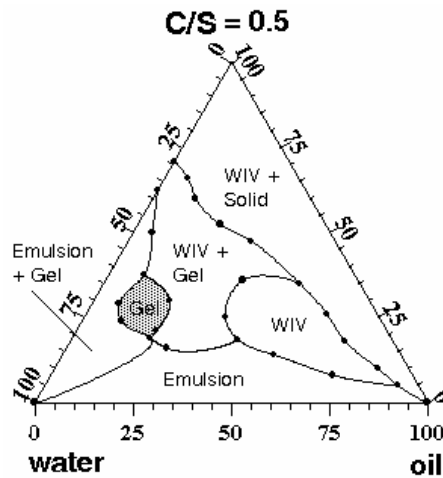


Figure 1 – Pseudoternary diagram with the obtained gel region using isoamyl alcohol as a cosurfactant.

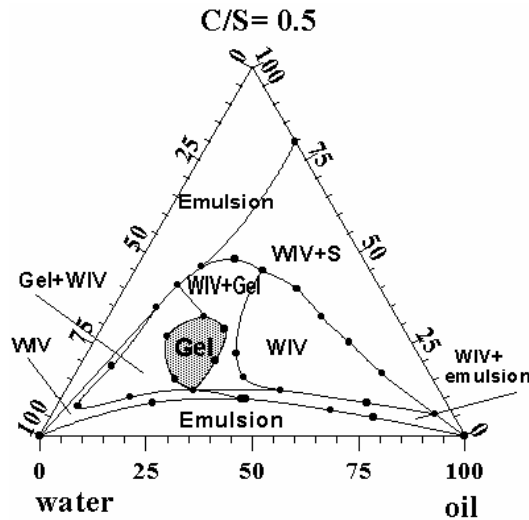


Figure 2 – Pseudoternary diagram with the obtained gel region using ethyl alcohol as a cosurfactant.

### RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF GELS

Figure 3 shows gel apparent viscosity values as a function of shear rate ( $s^{-1}$ ), at 66 °C. In this figure one can observe the pseudoplastic (shear thinning) behavior of the obtained gels by the decrease of apparent viscosity as shear rate increases.

It is also observed that the isoamyl alcohol gel yields higher viscosity values than the ethyl alcohol one. This fact can be explained as a result of the longer, branched chain of isoamyl alcohol, which increases the steric effect between cosurfactant, surfactant and oil

molecules, resulting in an increase in gel microdroplets volume and, consequently, an increase in viscosity values.

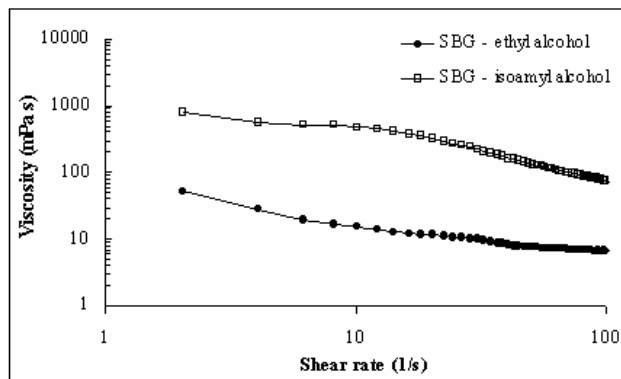


Figure 3 – Gel rheological behavior.

### VISCOSITY AS A FUNCTION OF TEMPERATURE

Temperature is an important parameter in the study of fluid rheological behavior, since viscosity is highly sensitive to its variation. Figure 4 depicts gel viscosity at a fixed shear rate as a function of temperature. It can be observed for ethyl alcohol gel that viscosity decreases with increasing temperature and that isoamyl alcohol gel yielded higher viscosity values than the ethyl alcohol one. Isoamyl alcohol gel presents two distinct behaviors: first, the viscosity decreases with increasing temperature (from 26 to 76°C) and then the viscosity has a small increase with increasing temperature (> 76°C). In the first behavior the formed aggregates move away one of the other ones and was observed a decrease in the viscosity of the continuous phase. In the second behavior, an anomalous increase in the viscosity value was observed, probably due to surfactant-water interactions, being necessary to amplify the temperature range to a better understanding.

Ethyl alcohol gel has a low stability when compared to isoamyl alcohol one, a fact that can be explained taking into account the cosurfactant chain type and size. As ethyl alcohol has a smaller chain than isoamyl alcohol and it is far more water-soluble, its solubility will be enhanced in the aqueous phase (continuous phase) with increasing temperature, promoting an increase in repulsive forces between surfactant heads, reducing the gel stability. Therefore, it is necessary a cosurfactant chain with an intermediate size to give stability to the gel microdroplets, as verified with isoamyl alcohol.

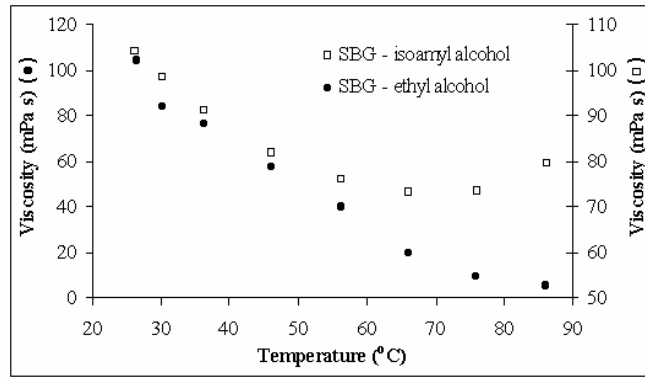


Figure 4 – Gel viscosity as a function of temperature.

The viscosity - temperature relationship may be expressed through an Arrhenius-type equation<sup>6</sup>:

$$\eta = A \cdot \exp[Ea/(kT)], \quad (1)$$

where A is a characteristic constant of the material, k is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature and Ea is the activation energy.

Figure 5 shows the plots of logarithm of viscosity versus reciprocal of the absolute temperature for ethyl and isoamyl alcohols gels. The activation energies were calculated by the slope of each line. It can be observed for ethyl alcohol gel that the plot was nearly linear ( $R^2 = 0.9462$ ), in agreement with Arrhenius type equation. For isoamyl alcohol gel the plot was not so linear ( $R^2 = 0.7505$ ) but it was used as an estimate for the activation energy in this research. For a detailed description of the data, a more complex model should be used. The obtained activation energies (Ea) were 570.36 k for isoamyl alcohol gel and 5204 k for ethyl alcohol one. The smallest value obtained for isoamyl alcohol gel indicates the presence of 3-D network involving stronger interactions between macromolecular aggregates than the ones present in ethyl alcohol gel.

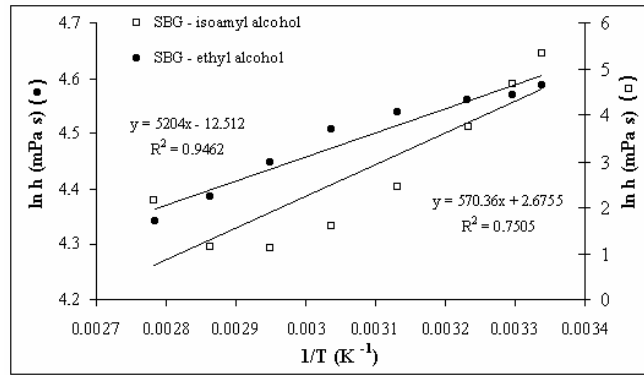


Figure 5 – Logarithm of the viscosity vs. the reciprocal of absolute temperature for the studied gels.

### CHARACTERIZATION OF THE VISCOELASTICS PROPERTIES

The linear viscoelastics properties of the fluids<sup>7, 8, 9</sup> can be represented in terms of complex shear modulus,  $G^*(\omega)$ :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega) \quad (2)$$

In Eq. (2), the storage modulus,  $G'(\omega)$ , describes the elastic properties of the material, while the loss modulus,  $G''(\omega)$ , is related to its viscous resistance.

Figures 6 and 7 show the variations of  $G'$  and  $G''$  as a function of frequency  $\omega$ , for the studied gels (66 °C). It can be seen in both figures that  $G'(\omega)$  and  $G''(\omega)$  behaviors are characteristic of viscoelastic gels. One can observe that there is an increase in both  $G'$  and  $G''$  for higher frequencies in the case of the ethyl alcohol gel. That could be due to the formation of structures induced by shear, a phenomena which has already been observed in the case of starch-dimethyl sulfoxide systems<sup>10</sup>.

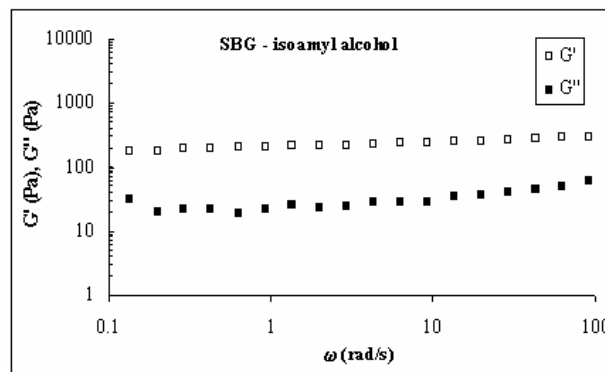


Figure 6 - Storage and loss moduli as a function of frequency for the isoamyl alcohol gel.

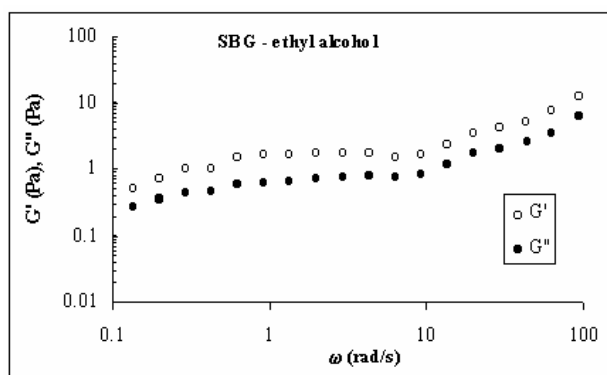


Figure 7 - Storage and loss moduli as a function of frequency for the ethyl alcohol gel.

Figure 6 shows the storage and loss moduli for the isoamyl alcohol gel; one can observe that the formed aggregates are clearly more compact. In this figure the aggregate structures exhibit a viscoelastic response typical of gel-like materials, characterized by loss and storage modulus functions that are only slightly dependent on frequency.

This fact occurs due to stronger interactions between macromolecular aggregates in isoamyl alcohol gel than in ethyl alcohol gel (Figure 7), resulting in the prevailing of elastic character.

## CONCLUSION

In this work, the influence of cosurfactant chain type in the gels internal structures was observed. This effect was indirectly evidenced by rheological experiments (steady and oscillatory).

It was verified, in steady shear experiments, that gel viscosity was dependent on temperature and cosurfactant type. Ethyl alcohol gel has a low stability when compared to isoamyl alcohol gel, a fact that can be explained taking into account the cosurfactant chain type and size.

Gel activation energies were also obtained and for ethyl alcohol gel the plot was nearly linear and for isoamyl alcohol gel the plot was not so linear. The smallest value ( $E_a$ ) obtained for isoamyl alcohol gel (570.36 k) indicates the presence of 3-D network involving stronger interactions between macromolecular aggregates than the ones present in ethyl alcohol gel (5204 k).

It was verified from oscillatory shear experiments that isoamyl alcohol gel is more elastic than ethyl alcohol gel, which is a consequence of more compact aggregates.

## REFERENCES

- (1) Samuel, M.M.; Card, R.J.; Nelson, E.B.; Brown, J.E.; Vinod, P.S.; Temple, H.L.; Qi Qu; Fu, D.K. Polymer-Free Fluid for Fracturing Applications. *SPE Drill. & Completion*. **1999**, *14*, 240.
- (2) Robb, I.D. *Microemulsions*; Plenum Press: New York, **1981**.
- (3) Valiente, M.; Álvarez, M. 1-Butanol and 3,3-Dimethyl-1-Butanol as Cosurfactants of the Laurylsulfobetaine/Water System. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2001**, *183*, 235.
- (4) Friberg, S.E.; Bothorel, P. *Microemulsions: Structure and Dynamics*; CRC Press: Florida, 1988.
- (5) Castro Dantas, T. N.; Santanna, V.C.; Dantas Neto, A.A.; Barros Neto, E. L. Application of Surfactants for Obtaining Hydraulic Fracturing Gel. *Petroleum Science and Technology*. **2003**, *21*, 1145.
- (6) Hassan, P.A.; Candau, S.J.; Kern, F; Manohar, C. Rheology of Wormlike Micelles with Varying Hydrophobicity of the Counterion. *Langmuir*. **1998**, *14*, 6025.
- (7) Teipel, U.; Heymann, L; Aksel, N. Indirect Detection of Structural Changes in Micellar Solutions by Rheological Measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2001**, *193*, 35.
- (8) Fischer, P.; Rehage, H. Rheological Master Curves of Viscoelastic Surfactant Solutions by Varying the Solvent Viscosity and Temperature. *Langmuir*. **1997**, *13*, 7012.
- (9) Hai Mu, J.; Zuo Li, G. The Formation of Wormlike Micelles in Anionic Surfactant Aqueous Solutions in the Presence of Bivalent Counterion. *Chemical Physics Letters*. **2001**, *345*, 100.
- (10) Carriere, C. J. Network Development During Shear-Thickening in Semidilute Solutions of Gently Solubilized Starches. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **1998**, *36*, 2085.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by ANP – PRH14 (Agência Nacional do Petróleo) and CNPq.