UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO

NILO RICARDO KIM

Estudo do Comportamento PVT de Misturas de Metano e Fluidos de Perfuração Base Éster

CAMPINAS 2010

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por __N/LO RICARDO KIM aprovada pela comissão julgadora em 22 96 2010 Orientador

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Estudo do Comportamento PVT de Misturas de Metano e Fluidos de Perfuração Base Éster

Autor: Nilo Ricardo Kim Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro

Curso: Ciências e Engenharia de Petróleo Área de Concentração: Explotação

Tese de doutorado apresentada à Subcomissão de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Petróleo.

Campinas, 2010 SP – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

K56e	 Kim, Nilo Ricardo Estudo do comportamento PVT de misturas de metano e fluidos de perfuração base éster / Nilo Ricardo KimCampinas, SP: [s.n.], 2010.
	Orientador: Paulo Roberto Ribeiro. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências.
	 Solubilidade. 2. Éster. 3. Engenharia do petróleo. Poços de petróleo - Fluidos de perfuração. I. Ribeiro, Paulo Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências. III. Título.

Título em Inglês: Study of the PVT behavior of methane and ester based drilling fluids mixtures Palavras-chave em Inglês: Solubility, Ester, Petroleum engineering, Oil wells -Drilling fluids Área de concentração: Explotação Titulação: Doutor em Ciências e Engenharia de Petróleo Banca examinadora: Denis José Schiozer, Sérgio Nascimento Bordalo, Pedro de Alcântara Pessôa Filho, Otto Luiz Alcântara Santos Data da defesa: 22/06/2010 Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO

TESE DE DOUTORADO

Estudo do Comportamento PVT de Misturas de Metano e Fluidos de Perfuração Base Éster

Autor: Nilo Ricardo Kim Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro

A Bança Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro, Presidente DEP/FEM/UNICAMP

Prof. Dr. Denis José Schiozer DEP/FEM/UNICAMP

La

Prof. Dr. Sérgio Mascimento Bordalo DEP/FEM/UNICAMP

ideode SPession Fills

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessôa Filho DEQ/EPUSP

Prof. Dr. Otto Luiz Alcântara Santos Petrobras/Salvador

Campinas, 22 de junho de 2010

DEDICATÓRIA

Dedico esta pesquisa aos meus pais, que sempre incentivaram meus estudos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem.

Aos meus pais pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro, pelo estímulo e paciência em todos os momentos, indicando os caminhos a serem seguidos.

A todos os professores e colegas, conhecidos durante minha jornada acadêmica, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

A Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, em particular ao Departamento de Engenharia de Petróleo, pela infra-estrutura disponibilizada.

Ao suporte financeiro da FINEP/CTPETRO-PETROBRAS, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e do PRH15 – ANP.

Dai graças ao Senhor; invocai o Seu nome; fazei conhecidos os Seus feitos entre os povos. Salmo 105

RESUMO

KIM, Nilo Ricardo, Estudo do Comportamento PVT de Misturas de Metano e Fluidos de Perfuração Base Éster, Campinas, SP, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010, 181 p., Tese de Doutorado.

Durante uma perfuração convencional, a pressão dentro do poço deve ser sempre maior do que a pressão de poros do reservatório, sob pena da possibilidade de haver um kick, que é a invasão indesejada de fluidos da formação para o poço. Procedimentos inadequados durante a circulação do influxo para fora do poço podem levar a um blowout, ou seja, uma erupção descontrolada dos fluidos da formação. Condições especiais encontradas em águas profundas e ultraprofundas, cenários onde as grandes reservas brasileiras de óleo e gás estão localizadas, demandam o uso de fluidos de perfuração de base sintética devido a características técnicas como baixa toxicidade, alta lubricidade e pouca interação com a formação. Por outro lado, o gás do reservatório se dissolve no fluido de perfuração, tornando as operações de controle de poço muito mais complexas. O objetivo do presente trabalho foi entender o comportamento PVT de misturas de metano, principal componente do gás natural, com emulsões de éster, um composto orgânico utilizado como base sintética para fluidos de perfuração, através da determinação experimental de propriedades como o ponto de bolha, a solubilidade, a massa específica e o fator de formação de volume, nas regiões saturada e subsaturada. Os experimentos foram conduzidos em um aparato de última geração, cuja principal característica é a visualização do fluido de teste, sob condições de alta temperatura, até 130 °C e alta pressão, até 103 MPa, encontradas no fundo do poço. Um procedimento original de enriquecimento de gás permitiu cobrir os intervalos de temperatura, pressão e concentração de metano com um único teste de longa duração, a partir de certa quantidade de líquido. Os resultados experimentais nas regiões de bolha e orvalho no envelope de fases foram modelados com a equação de estado de Peng-Robinson e uma discussão sobre o comportamento termodinâmico do sistema foi realizada. O presente trabalho estende os limites dos bancos de dados de propriedades termodinâmicas de sistemas metano-éster, além de proporcionar respostas para alguns problemas de controle de poço, encontrados quando a perfuração utilizar emulsões base éster.

Palavras Chave: Solubilidade, fluidos de perfuração sintéticos, éster, kick de gás

ABSTRACT

KIM, Nilo Ricardo, Study of the PVT Behavior of Methane and Ester Based Drilling Fluids Mixtures, Campinas, SP, Mechanical Engineering School, State University of Campinas, 2010, 181 p., Doctorate Thesis.

During conventional drilling operations, it is necessary to maintain the wellbore pressure greater than the reservoir pore pressure, otherwise a kick may occur. If the well control procedure is not effective during the circulation of the formation influx out of the well, a blowout could happen, which is a dangerous event concerning safety and environmental issues. Special conditions in deep and ultra deep water, scenarios where large Brazilian oil and gas reserves are located, demand for synthetic based drilling fluids because of technical characteristics such as toxicity, lubricity and shale inhibition. On the other hand, the formation gas will dissolve in the drilling fluid, making the well control operations much more complex. Methane is the major component of natural gas, while ester is an organic compound, used as the base of synthetic drilling fluids. The knowledge of the thermodynamic behavior of such gas-liquid mixtures under wellbore pressure and temperature conditions is very important for drilling operations and scientific purposes. The main objective of the present work is to understand the PVT behavior of methane and ester based drilling emulsions by experimental determination of bubble point, solubility, density and formation volume factor of the saturated and sub-saturated fluid mixture. PVT experiments were conducted on a last generation apparatus, whose main feature is the visualization of the sample fluid, under high pressure and high temperature testing conditions. Experimental tests were run up to 130 °C and up to pressures of 103 MPa. An original gas enrichment procedure was devised to cover temperature, pressure and methane concentration range with a long term, single liquid amount test. Experimental results in the bubble and dew region of the phase envelope were modeled with Peng-Robinson equation and a comprehensive discussion about the thermodynamic behavior of the system was pursued. The present work will enlarge the limited thermodynamic properties database about methane - ester system that is available in the literature and furnish scientific answers to the well control problems encountered when drilling with ester based emulsions.

Key words: Solubility, synthetic drilling fluids, ester, gas kick.

SUMÁRIO

L	LISTA DE FIGURASxxi		
L	LISTA DE TABELASxxv		
L	ISTA DE NOMENCLATURASxxvi	ii	
1	INTRODUÇÃO	1	
	1.1. Aspectos da Perfuração	6	
	1.2. Emulsões	8	
	1.3. Definições	9	
	1.4. Motivação/Justificativa1	1	
	1.5. Objetivos	2	
	1.6. Estrutura do Trabalho1	3	
2	REVISÃO DA LITERATURA1	5	
	2.1. Fluidos de Perfuração1	5	
	2.2. Solubilidade	7	
	2.3. Formulação de Fluidos de Perfuração20	0	
	2.4. Ensaios Experimentais e Modelos Termodinâmicos	2	
	2.5. Controle de Poço	4	
	2.6. Principais Contribuições do Presente Trabalho	0	
3	MODELO TERMODINÂMICO E PLANEJAMENTO		
E	XPERIMENTAL	3	
	3.1. Modelagem Termodinâmica	3	

	3.1.1. Equação de Estado de Peng-Robinson	34
	3.1.2. Composição Química do Éster	36
,	3.2. Planejamento Experimental	.39
	3.2.1. Delineamento Composto Central Rotacional	40
	3.2.2. Aleatorização da Sequência dos Ensaios	45
	3.2.3. ANOVA	46
	3.2.4. Planejamento Fatorial 2 ⁴	48
,	3.3. Considerações	.51
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	.53
4	4.1. Aparato Experimental	.53
4	4.2. Ponto de Bolha	.56
4	4.3. Solubilidade	.59
4	4.4. Massa Específica	.61
4	4.5. Fator de Formação de Volume	.63
4	4.6. Condição Subsaturada	.65
	4.6.1. Massa Específica	66
	4.6.2. Fator de Formação de Volume	72
5	ANÁLISE DOS RESULTADOS	.79
	5.1. PVT Pro	.80
	5.1.1. Coeficiente de Interação Binária $k_{ij} = 0$	80
	5.1.2. Coeficiente de Interação Binária k _{ij} = 0,06	85
	5.1.3. Considerações	90

	5.2. Planejamento Experimental	90
	5.2.1. Ponto de Bolha	
	5.2.2. Massa Específica na Condição Subsaturada	
	5.2.3. Fator de Formação de Volume na Condição Subsaturada	101
	5.2.4. Considerações	105
	5.3. Ajuste Multivariável	106
	5.3.1. Ponto de bolha	107
	5.3.2. Solubilidade	111
	5.3.3. Massa Específica	113
	5.3.4. Fator de Formação de Volume	115
	5.3.5. Condição Subsaturada	117
	5.3.6. Considerações	119
	5.4. Aplicação dos Resultados no Controle de Poço	123
	5.4.1. Caso 1 – Volume Ganho nos Tanques	124
	5.4.2. Caso 2 – Alarme de 20 bbl	126
	5.4.3. Comparação com Fluido Base N-Parafina	127
	5.4.4. Condição de Subsaturação	
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	137
	6.1. Revisão Bibliográfica	137
	6.2. Resultados Experimentais	138
	6.3. Aplicação dos Resultados no Controle de Poço	140
	6.4. Recomendações	140

REFERÊNCIAS	143	
APÊNDICE A – INFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL149		
A.1 Células PVT	149	
A.1.1 Schlumberger	149	
A.1.2 Ruska	149	
A.2 Aparato para Preparação do Fluido de Perfuração	150	
APÊNDICE B – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	153	
B.1 Operação do Equipamento Schlumberger	153	
B.1.1 Expansão a Composição Constante	153	
B.1.2 Enriquecimento de Gás	155	
B.2 Operação do Equipamento Ruska	155	
B.2.1 Abastecimento de Líquido	156	
B.2.2 Abastecimento de Gás	156	
B.2.3 Aquecimento	157	
B.2.4 Pressão de Bolha	157	
B.2.5 Liberação Diferencial	157	
APÊNDICE C – RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA CÉLULA		
RUSKA		
C.1 Testes Experimentais	159	
C.1.1 Análise Química do Éster Octílico		
C.1.2 Equipamentos Utilizados		
C.1.3 Testes Realizados		

C.2 Resultados Experimentais163		
C.2.1 Efeito do Tipo de Éster 164		
C.2.2 Efeito da Razão Óleo-Água nas Emulsões de Éster Metílico 167		
C.2.3 Efeito da Razão Óleo-Água nas Emulsões de Éster Octílico 170		
C.2.4 Efeito dos Aditivos nas Emulsões de Éster Metílico 171		
C.2.5 Efeito dos Aditivos nas Emulsões de Éster Octílico 174		
C.2.6 Solubilidade no Emulsionante 176		
APÊNDICE D – CORRELAÇÕES PARA APLICAÇÃO EM CONTROLE		
DE POÇO179		
D.1 Unidades do Sistema Internacional179		
D.2 Unidades de Campo		

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Escoamento do fluido de perfuração	3
Figura 1.2. Esquema de um poço submarino	5
Figura 1.3. Fórmula estrutural do éster carboxilato de octila.	7
Figura 1.4. Amostra de uma emulsão que, aditivada, torna-se um fluido de perfuração	9
Figura 1.5. Diagrama de fases de uma mistura multicomponente	10
Figura 3.1. Ensaios alterando-se uma variável por vez.	40
Figura 3.2. Ensaios com todas as combinações	41
Figura 3.3. Pontos experimentais do DCCR.	42
Figura 4.1. Sistema PVT Schlumberger.	54
Figura 4.2. Esquema do equipamento PVT.	55
Figura 4.3. Ponto de bolha, metano-éster.	56
Figura 4.4. Ponto de bolha, metano-emulsão 70-30.	57
Figura 4.5. Ponto de bolha, metano-emulsão 60-40.	57
Figura 4.6. Detalhe da janela de observação da célula.	58
Figura 4.7. Pressão de bolha na região com menor concentração de gás.	59
Figura 4.8. Solubilidade, metano-éster.	59
Figura 4.9. Solubilidade, metano-emulsão 70-30	60
Figura 4.10. Solubilidade, metano-emulsão 60-40	60
Figura 4.11. Solubilidade na região com menor concentração de gás	61
Figura 4.12. Massa específica, metano-éster.	62
Figura 4.13. Massa específica, metano-emulsão 70-30	62
Figura 4.14. Massa específica, metano-emulsão 60-40	63
Figura 4.15. Fator de formação de volume de óleo, metano-éster	64
Figura 4.16. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 70-30	64
Figura 4.17. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 60-40	65
Figura 4.18. Massa específica, metano-éster, a 70 °C.	66
Figura 4.19. Massa específica, metano-éster, a 90 °C.	67
Figura 4.20. Massa específica, metano-éster, a 110 °C.	67
Figura 4.21. Massa específica, metano-éster, a 130 °C.	68
Figura 4.22. Massa específica, metano-emulsão 70-30, a 70 °C	68
Figura 4.23. Massa específica, metano-emulsão 70-30, a 90 °C	69
Figura 4.24. Massa específica, metano-emulsão 70-30, a 110 °C	69
Figura 4.25. Massa específica, metano-emulsão 70-30, a 130 °C	70
Figura 4.26. Massa específica, metano-emulsão 60-40, a 70 °C	70
Figura 4.27. Massa específica, metano-emulsão 60-40, a 90 °C	71
Figura 4.28. Massa específica, metano-emulsão 60-40, a 110 °C	71
Figura 4.29. Massa específica, metano-emulsão 60-40, a 130 °C	72
Figura 4.30. Fator de formação de volume de óleo, metano-éster, a 70 °C	72

Figura 4.31. Fator de formação de volume de óleo, metano-éster, a 90 °C	
Figura 4.32. Fator de formação de volume de óleo, metano-éster, a 110 °C	
Figura 4.33. Fator de formação de volume de óleo, metano-éster, a 130 °C	74
Figura 4.34. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 70-30, a 70 °C	74
Figura 4.35. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 70-30, a 90 °C	75
Figura 4.36. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 70-30, a 110 °C	75
Figura 4.37. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 70-30, a 130 °C	76
Figura 4.38. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 60-40, a 70 °C	76
Figura 4.39. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 60-40, a 90 °C	77
Figura 4.40. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 60-40, a 110 °C	77
Figura 4.41. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 60-40, a 130 °C	78
Figura 5.1. Diagrama P x T, metano-éster, 28,18 % molar	81
Figura 5.2. Diagrama P x T, metano-éster, 41,46 % molar.	82
Figura 5.3. Diagrama P x T, metano-éster, 70,70 % molar.	83
Figura 5.4. Diagrama P x T, metano-éster, 90,23 % molar.	84
Figura 5.5. Diagrama P x T, metano-éster, 28,18 % molar, novo k_{ij}	86
Figura 5.6. Diagrama P x T, metano-éster, 41,46 % molar, novo k_{ij}	87
Figura 5.7. Diagrama P x T, metano-éster, 70,70 % molar, novo k_{ij}	88
Figura 5.8. Diagrama P x T, metano-éster, 90,23 % molar, novo k_{ij}	89
Figura 5.9. Níveis codificados para se aplicar o DCCR.	91
Figura 5.10. Distribuição normal padronizada Z*, para a massa específica	101
Figura 5.11. Distribuição normal padronizada Z*, para o fator de formação de volume	105
Figura 5.12. Comparação entre os modelos do DCCR e do ajuste multivariável	108
Figura 5.13. Solubilidade do metano na n-parafina (Monteiro et al., 2010) e no éster (prese	nte
trabalho)	129
Figura 5.14. Fator de formação de volume na n-parafina (Monteiro et al., 2010) e no éster	
(presente trabalho).	130
Figura A.1. Sistema PVT Ruska	150
Figura B.1. Determinação do ponto de bolha, graficamente.	154
Figura C.1. Solubilidade de metano em ésteres metílico e octílico	165
Figura C.2. Fator de formação de volume das misturas saturadas de metano em ésteres	166
Figura C.3. Massa específica das misturas saturadas de metano em ésteres	166
Figura C.4. Fator de formação de volume do gás liberado das misturas saturadas de metano) em
ésteres.	167
Figura C.5. Solubilidade de metano em emulsões de éster metílico.	168
Figura C.6. Fator de formação de volume das misturas saturadas de metano em emulsões d	le éster
	168
Figura C.7. Massa específica das misturas saturadas de metano em emulsões de éster metíl	ico.169
Figura C.8. Fator de formação de volume do gás liberado das misturas saturadas de metano) em
emulsoes de ester metilico.	169
Figura U.9. Solubilidade de metano em emulsoes de ester octílico	17/0
Figura C.10. Fator de formação de volume das misturas saturadas de metano em emulsões	de
	17/0
Figura C.11. Massa específica das misturas saturadas de metano em emulsões de éster octí	l1CO.
	1/1

Figura C.12. Fator de formação de volume do gás liberado das misturas saturadas de metano em
emulsões de éster octílico
Figura C.13. Solubilidade do metano em emulsões de éster metílico com e sem aditivos 172
Figura C.14. Fator de formação de volume das misturas saturadas de metano em emulsões de
éster metílico com e sem aditivos 173
Figura C.15. Massa específica das misturas saturadas de metano em emulsões de éster metílico
com e sem aditivos 173
Figura C.16. Fator de formação de volume do gás liberado das misturas saturadas de metano em
emulsões de éster metílico com e sem aditivos 174
Figura C.17. Solubilidade do metano em emulsões de éster octílico com e sem aditivos 175
Figura C.18. Fator de formação de volume das misturas saturadas de metano em emulsões de
éster octílico com e sem aditivos
Figura C.19. Massa específica das misturas saturadas de metano em emulsões de éster octílico
com e sem aditivos 176
Figura C.20. Fator de formação de volume do gás liberado das misturas saturadas de metano em
emulsões de éster octílico com e sem aditivos 176
Figura C.21. Comparação entre as solubilidades de metano em ésteres metílico e octílico, além do
emulsionante

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Condições dos testes	. 26
Tabela 3.1. Composição química do éster, em massa.	. 37
Tabela 3.2. Composição simplificada do éster.	. 38
Tabela 3.3. Propriedades de cada componente do éster.	. 39
Tabela 3.4. Parâmetros do Delineamento Composto Central Rotacional.	. 43
Tabela 3.5. Ensaios da porção fatorial	. 43
Tabela 3.6. Ensaios da porção axial	. 44
Tabela 3.7. Ensaios da porção central.	. 45
Tabela 3.8. Ensaios planejados para o DCCR.	. 46
Tabela 3.9. Resultados da ANOVA (Rodrigues e Iemma, 2005)	. 47
Tabela 3.10. Programação dos ensaios, para o fatorial 2 ⁴	. 49
Tabela 3.11. Coeficientes de contraste, para o fatorial 2 ⁴	. 50
Tabela 5.1. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 28,18 % molar	. 81
Tabela 5.2. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 41,46 % molar	. 82
Tabela 5.3. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 70,70 % molar	. 83
Tabela 5.4. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 90,23 % molar	. 84
Tabela 5.5. Coeficientes de interação binária k _{ij}	. 85
Tabela 5.6. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 28,18 % molar, novo k_{ij} .	. 86
Tabela 5.7. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 41,46 % molar, novo k_{ij} .	. 87
Tabela 5.8. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 70,70 % molar, novo k_{ij} .	. 88
Tabela 5.9. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 90,23 % molar, novo k_{ij} .	. 89
Tabela 5.10. Valores das variáveis e os níveis correspondentes.	. 92
Tabela 5.11. Resultados dos testes para o DCCR	. 92
Tabela 5.12. Resultados fornecidos pelo Statistica (2008).	. 93
Tabela 5.13. Comparação entre os resultados dos testes e os do modelo	. 94
Tabela 5.14. Resultados da ANOVA	. 95
Tabela 5.15. Níveis escolhidos para as variáveis independentes	. 96
Tabela 5.16. Resultados dos ensaios para massa específica	. 96
Tabela 5.17. Análise do planejamento fatorial, para a massa específica	. 99
Tabela 5.18. Conversão para o gráfico normalizado, massa específica.	100
Tabela 5.19. Resultados dos ensaios para fator de formação de volume	102
Tabela 5.20. Análise do planejamento fatorial, para o fator de formação de volume	103
Tabela 5.21. Conversão para o gráfico normalizado, fator de formação de volume.	104
Tabela 5.22. Comparação entre os dados experimentais e os do modelo multivariável	108
Tabela 5.23. Parâmetros da correlação para massa específica, condição subsaturada	118
Tabela 5.24. Características dos poços.	124
Tabela 5.25. Resultados para o cálculo do <i>pit gain</i> , fluido base éster.	126
Tabela 5.26. Resultados para um valor de alarme de 20 bbl, fluido base éster.	127

1	28
1	
Tabela 5.28. Resultados para um valor de alarme de 20 bbl, fluido base n-parafina (Monteiro et	
al., 2010)	28
Tabela 5.29. Resultados para o cálculo do pit gain, fluido base éster, subsaturado1	34
Tabela A.1. Ésteres utilizados como base de fluido de perfuração1	51
Tabela C.1. Condições da análise HPSEC 1	60
Tabela C.2. Condições da análise cromatográfica1	61
Tabela C.3. Resultado do cromatograma1	62
Tabela C.4. Relação de ensaios realizados a 70°C1	64

LISTA DE NOMENCLATURAS

Letras Latinas		UNIDADES
Bg	Fator de formação de volume de gás	m ³ /m ³ std
Bm	Fator de formação de volume de emulsão	m^3/m^3 std
Во	Fator de formação de volume de óleo	m^3/m^3 std
FE	Fração de éster, em volume, na emulsão	
FG	Fração molar de gás, na mistura gás-líquido	
FO	Fração de n-parafina, em volume, na emulsão	
\mathbf{k}_{ij}	Coeficiente de interação binária	
Κ	Número de varáveis independentes para um planejamento experimental	
Ν	Número de ensaios	
n	Número de moles	mol
Μ	Massa	kg
MM	Massa molecular.	kg/kgmol
р	número de parâmetros estimados pela regressão, no DCCR	
Р	Pressão	Pa
Pb	Pressão de bolha	Pa
Pc	Pressão crítica	Pa
RGO	Razão gás-óleo	m^3 std / m^3
ROA	Razão óleo-água	m^{3}/m^{3}
Rs	Solubilidade do gás no líquido	m^3 std / m^3
Rs _m	Solubilidade do gás na mistura metano-emulsão	m^3 std / m^3
Rso	Solubilidade do gás na mistura metano-óleo	m^3 std / m^3
Т	Temperatura	°C
Teb	Temperatura de ebulição	°C
Tc	Temperatura crítica	°C
<i>Yi</i>	valor experimental	

- \hat{y}_i valor dado pelo modelo
- Z Fator de compressibilidade do gás
- Z* Distribuição normal padronizada

Letras Gregas

UNIDADES

ρ	Massa específica	kg/m ³
$ ho_{m}$	Massa específica da mistura metano-emulsão	kg/m ³
$ ho_o$	Massa específica da mistura metano-óleo	kg/m ³
ω	Fator acêntrico	

Abreviações

std Standard

Siglas

ANOVA	Analysis of Variance
BOP	Blow Out Preventer
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
ECD	Equivalent Circulating Density
PVT	Pressão, Volume, Temperatura
SBM	Synthetic Based Mud
SPE	Society of Petroleum Engineers
WBM	Water Based Mud

1 INTRODUÇÃO

O petróleo vem sendo utilizado pela humanidade desde os primórdios de sua história. Constituindo-se de uma mistura complexa de hidrocarbonetos sólidos, líquidos e gasosos, foi aplicado inicialmente como tintura, impermeabilizante ou para iluminação e assumiu papel fundamental para o desenvolvimento das civilizações a partir do século XIX. Hoje em dia, ele está presente nas mais diversas áreas, desde a de diversão até a aeroespacial, sendo matéria-prima essencial na vida moderna.

A indústria do petróleo tem influenciado decisivamente nos caminhos políticos, sociais e econômicos do planeta e particularmente no Brasil, com mais ênfase a partir da criação da Petrobras, em 1953, conforme analisado por Marinho Jr. (1989).

O estudo do petróleo, em geral, pode ser dividido em quatro grandes etapas, que são:

- exploração, na qual se realizam os estudos para a localização de uma jazida;
- perfuração, que ocorre em locais previamente determinados pelas pesquisas;
- produção, cujo início acontece se o campo for considerado comercial e
- refino, quando o petróleo fica submetido a diversos processos para a obtenção de seus derivados.

Este trabalho se aplica na fase de perfuração, quando os cuidados exigem um planejamento criterioso, envolvendo especialistas de diversas áreas como, por exemplo, cálculos de resistência mecânica para os revestimentos, perfil de temperatura, estabilidade das paredes do poço, além de outras, incluindo-se o conhecimento do fluido de perfuração para se determinar a hidráulica do escoamento. Após ser determinado através de análises geofísicas que certa região pode apresentar reservas de petróleo, começa a responsabilidade da equipe de perfuração. A partir de dados geológicos e geofísicos levantados pela sismografia e outras técnicas, obtém-se uma espécie de radiografia do subsolo e em função do tipo de rochas, sua distribuição e espessura, selecionam-se as brocas, colunas de perfuração e de revestimento e a formulação do fluido de perfuração. Este

deve apresentar várias características fundamentais, cuja lista tem aumentado com o passar dos tempos, conforme compilado por Caenn e Chillingar (1996):

- 1. levar os detritos retirados do poço até a superfície;
- 2. limpar o fundo do poço;
- permitir fácil separação dos materiais que não fazem parte da composição original, possibilitando sua utilização novamente;
- 4. controlar a pressão abaixo da superfície;
- 5. refrigerar e lubrificar as partes móveis;
- 6. reduzir o atrito;
- 7. criar uma proteção nas paredes, em formações permeáveis;
- 8. prover sustentação para que o poço não desmorone, em paradas de circulação;
- 9. evitar a decantação dos cascalhos durante as paradas de circulação;
- 10. suportar parcialmente o peso das colunas e revestimentos;
- 11. não reagir com material da formação;
- 12. minimizar a corrosão da coluna de perfuração e das partes em contato com o fluido;
- 13. transmitir potência hidráulica para a broca;
- 14. não ser tóxico para o ambiente, nem pessoas;
- 15. deter/retardar a subida do gás/óleo que for encontrado no subsolo.

Por isso, o fluido de perfuração, sendo injetado no poço por meio de bombas, é composto basicamente de uma mistura de argila, aditivos químicos e uma fase contínua, que pode ser líquida ou gasosa. Para atingir seus propósitos, ele é continuamente desenvolvido, em laboratório e em campo, estando os de base sintética dentre os mais promissores.

Geralmente, durante o funcionamento da broca, uma vazão do fluido de perfuração é bombeada para dentro do poço, como mostrado na Figura 1.1, através do tubo de perfuração (*drill pipe*), saindo por orifícios existentes na broca, com alta pressão e velocidade, arrastando os cascalhos, indo para o espaço anular (*annulus*) existente entre o tubo de perfuração e o revestimento do poço (*casing*) e retornando para a superfície, onde sofre um tratamento para poder ser utilizado novamente. Existe toda uma série de equipamentos para controlar o teor de

sólidos e de gases, como peneiras vibratórias, hidrociclones, depuradores, decantadores, degaseificadores, etc.



Figura 1.1. Escoamento do fluido de perfuração.

Apesar de todo o desenvolvimento científico, o mapeamento geológico de uma região apenas é capaz de indicar a maior ou menor probabilidade de haver petróleo, não se garantindo a sua existência. Isto somente será confirmado através da perfuração de poços exploratórios. Por isso, essa procura pelos hidrocarbonetos é uma atividade de altíssimo risco, envolvendo vultosos custos. Um dos indicadores de desempenho de uma empresa nesse setor é o índice de sucesso em poços exploratórios. No caso de não ser encontrado o gás/petróleo, ou sua exploração não ser economicamente viável, o poço deve ser fechado e abandonado. Mesmo nessas situações, as informações obtidas são importantes para o conhecimento da área, permitindo o desenvolvimento de futuras perfurações.

Dependendo da sua finalidade, os poços recebem diversas denominações. O primeiro a ser feito em uma determinada região é o *poço pioneiro*, que tem por objetivo encontrar novas jazidas. Depois, *poços limitadores* ou *poços de extensão* ou *poços de delimitação* são aqueles situados nas fronteiras do reservatório, fornecendo uma estimativa das suas dimensões. Esses dois tipos são os *poços exploratórios*. Sendo confirmada a existência de um volume aproveitável de petróleo, são

perfurados *poços de desenvolvimento* utilizados para colocar o reservatório em produção. Em muitos casos, os poços exploratórios também são aproveitados para produção. Para manter a pressão no reservatório existem os *poços injetores* de gás ou água.

Após os detritos de rochas, gerados pela ação da broca, serem carregados até a superfície, eles são separados do fluido de perfuração e analisados. As informações vão criando um banco de dados daquela formação, reconstruindo-se a sua história geológica. Estuda-se a probabilidade de ocorrência de petróleo e/ou gás, ou então, conclui-se que não há possibilidade de quaisquer descobertas e o poço deve ser fechado.

No Brasil, a maior parte das reservas de petróleo encontra-se em águas profundas e ultraprofundas, sendo que a área do pré-sal representa um novo e grande desafio (Almeida et al., 2010). Nesse ambiente, será fundamental saber lidar com a ocorrência de um *kick*, que é a invasão indesejável e descontrolada de fluido da formação para dentro do poço.

Numa operação de perfuração, principalmente num ambiente marítimo, outro dos problemas encontrados diz respeito à variação de temperatura que ocorre desde a profundidade do reservatório até a superfície. O fluido de perfuração está inicialmente a temperatura ambiente, na plataforma. À medida que ele for descendo pela coluna de perfuração, como na Figura 1.2, através da camada de água, a temperatura vai diminuindo.

A temperatura da água do mar no fundo marinho, a grandes profundidades, encontra-se próxima aos 4 °C. Então, penetrando verticalmente no solo, existe um gradiente geotérmico, com a temperatura aumentando com a profundidade. Existem poços que podem atingir formações de mais de 150 °C. Depois de passar pela broca no final do poço, o fluido de perfuração inicia o caminho de volta, entrando pelo anular e retornando à plataforma, onde será recondicionado para ser utilizado novamente. Esse processo de resfriamento e aquecimento do fluido de perfuração não pode ser esquecido na sua formulação, para que se possa garantir que suas características não sejam degradadas ao longo da tubulação e do poço.

Há uma grande variação de pressão, que sempre aumenta com a profundidade (lembrandose que podem haver regiões de pressões anormais). Na Figura 1.2, o equipamento de segurança do poço (BOP – *Blowout Preventer*) e a cabeça de poço estão localizados no fundo do mar. O *riser* de perfuração faz a ligação entre os equipamentos submarinos e a embarcação. Na ocorrência de um *kick*, o BOP deve ser fechado e o acesso ao poço não será mais através do *riser* e sim pelas duas linhas paralelas ligadas lateralmente ao *riser* chamadas de linha do *choke* e linha de matar. Note que existe grande diferença entre a área transversal do espaço anular e a da linha do *choke*, que por sua vez, apresenta elevada perda de carga por fricção.



Figura 1.2. Esquema de um poço submarino.

Outro fenômeno que poderia acontecer em elevadas pressões e baixas temperaturas, condições encontradas no fundo do mar, é a formação de hidratos que são compostos de inclusão, onde uma molécula gasosa fica aprisionada dentro de um retículo cristalino constituído por moléculas de água. Muitas vezes, durante uma operação de perfuração, pode-se encontrar uma formação com gás natural. Esse gás poderá invadir o poço, interagindo com a água proveniente da própria formação ou do fluido de perfuração. Havendo condições de pressão e temperatura favoráveis à ocorrência de hidratos, a molécula de gás se acomoda entre as de água, conferindo estabilidade à estrutura do sólido formado. Esse fenômeno aumenta a perda de carga, dificultando o escoamento e chegando até mesmo a bloquear completamente o fluxo dentro das tubulações e/ou válvulas. Normalmente, esse problema é tratado de forma preventiva, com a utilização de inibidores na formulação do fluido de perfuração. Esses inibidores podem ser do tipo termodinâmico, cinético ou antiaglomerante, de acordo com a natureza do seu mecanismo de ação, para evitar a formação do sólido.

1.1. Aspectos da Perfuração

Historicamente, o primeiro fluido de perfuração foi a água, utilizada para facilitar o trabalho de brocas rotativas manuais, servindo para amolecer a rocha e carregando os cascalhos para a superfície. Com o desenvolvimento da tecnologia de perfuração, sua formulação tornou-se mais complexa, com o acréscimo de aditivos como a baritina, para aumentar a densidade, soda cáustica e cal hidratada, para controlar o pH, polímeros, para ajustar a viscosidade, dentre outros, com funções de dispersantes, redutores de filtrado, floculantes, surfactantes, bactericidas, anticorrosivos e antiespumantes (Thomas, 2001).

Os fluidos de perfuração podem ser classificados de acordo com sua composição em base água (WBM - *Water Based Mud*), base óleo (OBM - *Oil Based Mud*) e base sintética (SBM -*Synthetic Based Mud*), dependendo de qual seja a fase contínua dominante. Em condições muito específicas, podem ser utilizados fluidos a base de gás. Diversas características interferem na escolha do tipo que será utilizado, dentre os quais se destacam as físicas, como a trajetória do poço, as pressões de formação previstas, a temperatura e composição química das rochas; as econômicas, incluindo facilidades de aquisição, transporte e armazenagem e os fatores ambientais, considerando-se normas e regulamentos vigentes na região. Os base óleo e base sintética também podem ser considerados como sendo *base orgânica*. O presente trabalho pretende estudar formulações SBM, cuja fase contínua é constituída por uma substância obtida sinteticamente, a partir de reações químicas. Existem quatro grandes categorias: hidrocarbonetos sintéticos (olefinas alfa lineares – *linear alpha olefins* (LAO), polialfaolefinas – *poly alpha olefins* (PAO), olefinas internas –*internal olefins* (IO), parafinas lineares – *linear paraffins* (LP)), éteres, ésteres e acetais. Este estudo se concentrou nos ésteres.

Um éster pode ser obtido de diversas maneiras, como por exemplo, pelo resultado da reação entre um ácido carboxílico, o 2-etil-hexanóico, com um álcool, o 2-etil-hexanol, que apresenta como produto final o éster carboxilato de octila ou éster octílico de ácido carboxílico, cuja fórmula estrutural pode ser vista na Figura 1.3.



Figura 1.3. Fórmula estrutural do éster carboxilato de octila.

Além do éster octílico, também foram utilizados nos ensaios experimentais outros tipos de ésteres, classificados como *metílicos*, produzidos a partir de óleo de soja e metanol, cujas características podem ser vistas no *Apêndice C – Resultados Experimentais para Célula Ruska*.

Nos dias atuais, uma preocupação permanente da sociedade é com relação aos aspectos ambientais, como foi estudado por Getliff et al. (2000). O entorno de reservas de petróleo e gás deve sofrer o menor impacto possível, com sua exploração contribuindo para um desenvolvimento sustentável. O tratamento dos resíduos e os componentes utilizados na formulação de um fluido de perfuração merecem investimentos constantes para se obter resultados compatíveis com a legislação vigente em cada local. Dentro desse contexto, as bases sintéticas ganharam espaço na fase de perfuração de um poço de petróleo ou gás, devido à baixa

toxicidade e impacto ambiental, aliando-se a isso também as possibilidades de aumento da lubricidade e estabilidade do poço, junto com menor desgaste da broca, conforme foi discutido por Kenny et al. (1994). Entretanto, sua massa específica e reologia são muito dependentes das condições de pressão e temperatura, aumentando a probabilidade de ocorrer uma perda de circulação. O comportamento viscoso e a tixotropia do fluido de perfuração precisam ser bem conhecidos, possibilitando manter as características desejadas ao longo de todo o sistema, sem esquecer o problema da solubilidade de um gás dentro da fase orgânica, objeto de estudo deste trabalho. Esse fenômeno dificulta a detecção de um *kick* de gás, pois a variação de volume do fluido de perfuração torna-se muito pequena. Quanto maior o tempo para se identificar a ocorrência de um influxo para dentro do poço, maior a quantidade de fluido invasor, aumentando os riscos envolvidos no controle de poço.

1.2. Emulsões

Um fluido de perfuração de base sintética é considerado uma emulsão inversa de óleo em água, com a fase contínua sendo representada pelo óleo, sendo que sua aparência pode ser vista na Figura 1.4. Quando dois líquidos imiscíveis, como a água e o éster, forem misturados formando uma fase homogênea, obtém-se uma emulsão líquido/líquido, que é uma dispersão de pequenas gotículas de um determinado líquido em um meio contínuo do outro. Existem dois tipos básicos de emulsões, dependendo de qual seja a fase contínua: água em óleo (W/O – *water oil* na sigla em inglês) e óleo em água (O/W), também conhecida como emulsão invertida.

Colocando-se dois líquidos insolúveis e com diferentes densidades em um recipiente, observa-se a formação de duas camadas, que é a situação mais estável do sistema, com menor área interfacial. Havendo agitação, as duas fases tendem a formar gotículas dispersas de um dos líquidos no interior do outro. Quando cessar o movimento, as gotículas tendem a coalescer e os líquidos são separados por gravidade. O tempo de vida de uma emulsão é aquele decorrido entre o momento em que os líquidos estão completamente homogeneizados, até a separação do sistema.



Figura 1.4. Amostra de uma emulsão que, aditivada, torna-se um fluido de perfuração.

A tensão interfacial é a força por comprimento, requerida para romper a interface. O processo de agitação forma uma emulsão, ocorrendo um grande aumento na área interfacial, graças ao consumo de energia que quebra a tensão interfacial. Esse incremento na energia pode ser diminuído com o uso de um emulsionante, que facilita a formação e a manutenção da emulsão. Na sua estrutura molecular, o emulsionante possui duas partes: uma polar, que interage com a fase aquosa, chamada hidrofílica e a outra, não polar, com afinidade pela fase orgânica, sendo caracterizada como lipofílica. Com a presença de um emulsionante no sistema, as moléculas tentam buscar um arranjo de forma que os grupos polares se aproximam da fase aquosa, enquanto os grupos apolares ficam unidos com a fase orgânica, numa situação de menor tensão interfacial. A proporção entre as partes hidrofílica e lipofílica é conhecida como HLB (*Hidrofile Lipofile Balance*), cujo valor aumenta com a polaridade da molécula.

1.3. Definições

Algumas propriedades termodinâmicas são de especial interesse neste estudo (McCain, 1990), como a *solubilidade*, a *pressão de bolha*, a *massa específica* e os *fatores de formação de volume de óleo e de gás*. A *solubilidade*, *Rs*, é expressa como sendo o volume de gás dissolvido

por quantidade de líquido. Esse gás pode entrar em solução a uma dada temperatura e pressão, dependendo das composições do gás e do líquido.

Em uma mistura gás-líquido submetida a uma pressão tal que permaneça na fase líquida, ao se fazer uma expansão a temperatura constante, a pressão diminuirá e o líquido irá se expandir até que seja atingido um ponto onde algumas moléculas conseguirão deixar o líquido e formar uma pequena bolha de gás. Este é o *ponto de bolha*, ou *pressão de bolha*, *Pb*, definida como sendo aquela na qual a primeira bolha de gás livre escapa da solução. Esse parâmetro termodinâmico define a *linha de bolha (bubble point line)* em um diagrama de fases típico para um sistema multicomponente, mostrado na Figura 1.5, no qual também se encontra a *linha do ponto de orvalho (dew point line)*. Entre as duas linhas, a área dentro do envelope é a região onde coexistem as fases vapor e líquida. A linha de 100 % de líquido corresponde à pressão de bolha, enquanto a de 100 % de gás fornece o ponto de orvalho. O ponto crítico caracteriza o encontro dessas duas curvas, existindo um único par pressão e temperatura, Pc e Tc, onde as propriedades do gás são iguais às do líquido.



Temperatura

Figura 1.5. Diagrama de fases de uma mistura multicomponente.

Além desses conceitos, outros três são importantes para o estudo do comportamento PVT (Pressão, Volume e Temperatura), quais sejam a *massa específica,* ρ , o *fator de formação de volume de óleo, Bo e* o *fator de formação de volume de gás, Bg.* A *massa específica* é responsável por gerar a pressão hidrostática que irá evitar um fluxo de fluidos da formação para o interior do

poço. Seu valor ideal é o equivalente da pressão da formação somada com uma margem de segurança de, normalmente, 0,04 a 0,06 g/cm³ (0,3 a 0,5 lb/gal). Valores mais elevados poderiam causar danos à formação, redução da taxa de penetração e problemas de circulação. As perdas de carga na linha de *choke* e no fluxo através de orifícios têm valor diretamente proporcional à massa específica, que ainda é medida no retorno do fluido à superfície, podendo indicar uma possível contaminação do poço por fluidos da formação. O *fator de formação de volume de óleo* é a razão entre o volume que a fase líquida ocupa em condições de pressão e temperatura quaisquer e o volume que ela ocuparia nas condições de superfície (Thomas, 2001). Ela expressa qual volume da mistura óleo mais gás, numa condição de pressão e temperatura qualquer, é necessário para se obter uma unidade de volume de óleo, nas condições de superfície. O *fator de formação de formação de volume que gás* é definido como a razão entre o volume que o gás ocupa numa condição de pressão e temperatura qualquer e o volume que ele ocuparia nas condições de superfície.

1.4. Motivação/Justificativa

De acordo com o trabalho exposto por Santos (2006), durante a perfuração de um poço de petróleo, se por alguma razão a pressão no interior do poço tornar-se menor que a pressão de uma formação permeável, haverá o fluxo de fluidos dessa formação para o interior do poço, caracterizando-se um *kick*. Todas as ações que forem implementadas com os objetivos de prevenir, detectar e controlar o *kick* e de lidar com as consequências do seu descontrole são referidas como Segurança de Poço. Caso a equipe de uma sonda falhe no controle de um *kick*, esse fluxo pode incorrer numa situação chamada de *blowout*. Os *blowouts* podem ter consequências irremediáveis como perdas de vidas humanas, reservas e equipamentos, prejuízos à imagem da companhia operadora e danos ao meio ambiente.

Dentro da perspectiva de aumento de produção proveniente de campos marítimos, o uso de novas tecnologias de perfuração e o aumento na profundidade da água elevam os riscos relacionados ao controle de poço. É necessário que as equipes de perfuração estejam preparadas e as sondas equipadas para detectar e remover com segurança o fluido invasor para fora do poço. Torna-se imprescindível conhecer as propriedades termodinâmicas dos componentes do fluido de perfuração em função da temperatura e pressão, na presença de um gás. Este trabalho foi um estudo de base, analisando-se o comportamento de misturas de éster e metano e de emulsões de

éster com salmoura e metano, sob condições que simulam em equipamentos PVT aquelas encontradas no fundo do poço, ou seja, alta pressão, chegando-se até 103 MPa (15 000 psi) e alta temperatura, fazendo-se ensaios até 130 °C.

Devido a esses valores de pressão e temperatura, a fase gasosa pode se solubilizar completamente no fluido, fazendo com que as variações de volume e vazões de escoamento tornem-se praticamente imperceptíveis. Por isso o influxo poderia não ser detectado, até que a pressão diminuísse o suficiente para permitir a liberação do gás da solução, que aconteceria num intervalo de tempo muito curto, dificultando-se o trabalho da equipe de perfuração e aumentando-se a possibilidade de ocorrência de um *blowout*.

Os experimentos realizados na presente pesquisa geraram dados de pressão de bolha, solubilidade, massa específica e fatores de formação de volume de óleo e de gás para misturas de metano com éster e suas emulsões. Esses resultados são úteis para serem aplicados em um simulador de *kick*, importante ferramenta utilizada no controle de poço e também no treinamento e certificação dos profissionais envolvidos nas operações de perfuração. Atualmente, não se encontram trabalhos na literatura apresentando essas informações. Os dados experimentais obtidos nesta pesquisa são fundamentais para se garantir tanto a segurança operacional como a ambiental no processo de perfuração de um poço de petróleo ou gás em águas profundas e ultraprofundas.

1.5. Objetivos

Os objetivos do presente trabalho foram:

- estudar as características PVT de misturas de metano com éster e de metano com emulsões de éster em salmoura;
- obter dados experimentais para solubilidade, massa específica e fator de formação de volume de óleo, em função da concentração de metano, fração volumétrica de éster na emulsão, temperatura e pressão, para temperaturas de 70 °C, 90 °C, 110 °C e 130 °C e pressões até 103 MPa, em condições de saturação e de subsaturação, inexistentes hoje na literatura, incluindo-se observações visuais da mistura gás-líquido;
- comparar os resultados experimentais para o ponto de bolha com aqueles obtidos através de um modelo termodinâmico baseado na equação de estado de Peng-Robinson;

- analisar os resultados dos ensaios de laboratório com o auxílio de um planejamento experimental, identificando quais foram os efeitos mais significativos, estatisticamente, sobre o ponto de bolha, a massa específica e o fator de formação de volume;
- encontrar correlações a partir dos pontos experimentais, que pudessem ser utilizadas em simuladores de controle de poço;
- aplicar um procedimento experimental que permitisse cobrir as faixas de interesse das concentrações de metano, pressões e temperaturas, iniciando-se com certa quantidade de amostra líquida em um único ensaio, com posteriores enriquecimentos de gás;
- utilizar os resultados dos modelos obtidos a partir dos dados experimentais para prever o comportamento do poço durante a detecção de um *kick* de gás.

1.6. Estrutura do Trabalho

A confecção desta dissertação foi dividida em sete capítulos. No primeiro, Introdução, apresentou-se a importância do tema Solubilidade em Fluidos de Perfuração, o contexto onde ele se insere, evidenciando o problema de controle de poço na ocorrência de um kick, quando se estiver utilizando um fluido de perfuração base sintética e os objetivos do presente projeto. O segundo, Revisão Bibliográfica, contém uma análise dos principais textos encontrados na literatura, que serviram para atualizar os conhecimentos na área, mostrando que existem poucos dados experimentais de parâmetros termodinâmicos de componentes de fluido de perfuração de base sintética, em condições de pressões até 103 MPa e 130 °C de temperatura, que são encontradas em águas profundas e ultraprofundas. No terceiro, Planejamento Experimental, está um estudo sobre como esse método estatístico é útil para planejar experimentos e analisar seus resultados, identificando-se quais fatores são mais significativos na determinação de uma variável de resposta. O quarto capítulo, Resultados Experimentais, é dedicado a mostrar os dados que foram obtidos em cada teste. No quinto, Análise dos Resultados, é onde os valores dos parâmetros que foram conseguidos nos arranjos experimentais, são comparados e analisados frente àqueles resultantes dos modelos teóricos. Finalmente, no sexto capítulo, Conclusões e Recomendações, é feito o fechamento do trabalho, com a colocação de sugestões para o desenvolvimento contínuo do tema. Depois, encontram-se as *Referências*, que auxiliam o leitor a se aprofundar nos assuntos estudados e os Apêndices, Infraestrutura Experimental e *Procedimento Experimental*, que abordam aspectos relacionados ao aparato disponível no laboratório para os testes; *Resultados Experimentais para Célula Ruska*, onde são mostrados os dados obtidos nos ensaios executados com dois tipos de ésteres, um metílico e outro, octílico; e por último, *Correlações para Aplicação em Controle de Poço*, que é um resumo das equações encontradas, úteis para serem aplicadas em um simulador computacional de controle de poço.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura que buscou organizar e apresentar os principais estudos encontrados sobre o comportamento PVT de misturas gás-líquido, para posicionar o leitor no contexto geral da relevância e aplicação desse conhecimento. Inicialmente, expõe-se a utilização de fluidos de perfuração base éster, depois se estuda a solubilidade de gases nos componentes da formulação de fluidos de perfuração, incluindo-se modelos termodinâmicos e experimentais para a análise dos resultados.

2.1. Fluidos de Perfuração

As crescentes preocupações com os aspectos ambientais, a noção de desenvolvimento sustentável e os desafios tecnológicos impostos pelas novas fronteiras de exploração em águas profundas e ultraprofundas conduziram à utilização e aperfeiçoamento dos fluidos de perfuração base sintética, em especial a partir de 1990.

Growcock et al. (1994) comentaram que, embora cada fluido de perfuração fosse único, algumas propriedades físico-químicas seguiam tendências comuns. O objetivo era ajustar essas características, de forma a se obter um resultado próximo ao comportamento já conhecido dos fluidos base óleo. Eles começaram sua discussão com a composição química, separando os fluidos sintéticos, na faixa de $C_{18} - C_{24}$, em quatro grandes grupos:

- éster, resultado da reação de ácido graxo e álcool, formando um óleo vegetal sintético;
- éter, produzido pela condensação e parcial oxidação de alcoóis;
- poli-α-olefina, hidrocarboneto não aromático de cadeia linear;
- alquilatos, compostos por um anel de benzeno ao qual se adicionou um hidrocarboneto saturado.

O impacto ambiental era avaliado através de ensaios com camarões e algas, bioacumulação e biodegradação, além da dispersibilidade na água do mar. A reologia e a estabilidade térmica
estavam intimamente ligadas, pois a temperatura afetava a viscosidade e a degradação das emulsões, sendo o emulsionante o componente mais sensível. A diferença de concentração de sal presente na emulsão e a da formação poderia levar a um potencial de desidratação que alteraria a estabilidade do poço. Finalmente, abordaram a compatibilidade entre os materiais sintéticos e os elastômeros das vedações, com os melhores resultados para as borrachas nitrílicas hidrogenadas e fluoretadas.

O Golfo do México foi palco de muitas operações em águas cada vez mais profundas, utilizando fluidos de perfuração base éster, como relatado por Carlson e Hemphill (1994). Devido ao ambiente de baixas temperaturas, altas pressões e longas distâncias entre a formação e a superfície, eles identificaram três desafios a serem estudados: hidratos de gás, capacidade de limpeza do riser e solubilidade nas emulsões invertidas. No trabalho, eles apresentaram o planejamento de perfuração de cinco poços, em profundidades de água entre 305 m e 1220 m, empregando fluidos de perfuração base éster. Houve significante economia em termos de tempo de perfuração, requerimentos de liner e eliminação de problemas de instabilidade de poço. As características reológicas dos fluidos de perfuração base éster permitiram uma adequada capacidade de limpeza dos poços. A experiência com a inibição da formação de hidratos em fluidos de perfuração base água indicava a utilização de sistemas com vinte por cento de cloreto de sódio. No caso das emulsões invertidas de éster, a fase de água apresentava salinidade suficiente para a inibição dos hidratos. Testes experimentais indicaram a formulação de emulsões invertidas com cerca de 30 % em peso de CaCl₂, quando nenhum hidrato se formou em temperaturas até – 13 °C, a 7 MPa de pressão. Quanto à solubilidade, a quantidade de gás que podia ser dissolvida no éster era controlada pela temperatura e pressão. Seria melhor para um fluido de perfuração liberar gás sob pressões mais elevadas, pois haveria mais tempo para a identificação de um kick e tomada de providências para o controle de poço, antes que o gás atingisse pontos mais próximos à superfície. Testes foram feitos para se comparar as capacidades do diesel e do éster, para solubilizar e liberar metano, sob condições controladas de temperatura e pressão. Por exemplo, a 37 °C, os resultados mostraram que, para razões gás/óleo (RGO) na faixa de 20-130 m³std / m³, ambos liberaram gás a aproximadamente, iguais pressões, não havendo muita diferença entre eles. Entretanto, a 150 °C, diferenças significativas se tornaram aparentes. Para razões gás/óleo entre 60-130 m³std / m³ as pressões de bolha para misturas com o éster

foram entre 4 e 7 MPa maiores do que para o diesel. No controle de poço isso seria importante, pois, por exemplo, para um poço vertical, circulando um fluido com massa específica igual a 1680 kg/m³ a 150 °C no fundo, o metano sairia de solução do éster a uma profundidade entre 240-430 m mais abaixo do que seria liberado do diesel. Um tempo extra para se detectar o influxo de gás estaria ganho.

Burrows et al. (2001) comentaram que os ésteres seriam a escolha natural como base de fluidos de perfuração, devido às características de lubrificação, baixa toxicidade e alto grau de biodegradabilidade, tanto aeróbica como anaeróbica. Os fluidos base éster possuíam semelhante capacidade de estabilização da formação e superior lubrificação, quando comparados com fluidos base óleo mineral. Cerca de quatrocentos poços haviam sido perfurados com sucesso, em diversas localidades, utilizando fluido base éster, com cadeias moleculares entre C_{12} e C_{14} . Um problema identificado com o uso deste composto orgânico foi relacionado à elevada viscosidade exibida a baixas temperaturas, que provocava excessivos valores de densidade equivalente de circulação (ECD – *Equivalent Circulating Density*), que aumentavam o risco de perda de circulação. Eles apresentaram um estudo sobre o desenvolvimento de um éster com baixa viscosidade, tendo uma cadeia com oito carbonos, especificamente para uso no Golfo do México, onde foi utilizado na perfuração de um poço, sob lâmina de água de 1100 metros.

2.2. Solubilidade

Quando o influxo proveniente da formação estiver na fase líquida, ou seja, quando ele for composto por água ou óleo, sua baixa compressibilidade permitiria que, logo que ele penetrasse no poço, houvesse um aumento de volume o qual seria percebido na superfície, possibilitando a tomada de decisões como o fechamento do poço de forma rápida e segura. Quando o poço for invadido por um gás e o fluido de perfuração for base água, o gás ocuparia um pequeno volume nas condições de alta pressão no fundo do poço e ao subir pelo anular, iria se expandir progressivamente. Estando comprimido, sua detecção seria retardada, porém não se configuraria uma dificuldade tão grave quanto no caso de fluido de base óleo ou sintética, quando ocorreria o fenômeno da solubilidade do gás, principalmente na fase orgânica. Silva e Lomba (2007) relembraram que a semelhança química entre os componentes orgânicos do fluido de perfuração e

o gás das formações faria com que, nas condições de pressão e temperatura do fundo do poço, o gás se misturasse ao fluido de perfuração, constituindo uma solução ao tornar-se parte do mesmo.

O momento de detecção do *kick* é de fundamental importância pois quanto antes ocorrer, menor seria o volume de influxo para o poço e mais seguras seriam as condições para a remoção do *kick*. Uma das formas de se otimizar esse tempo de detecção é compreender os fundamentos da solubilização do gás no fluido de perfuração, elaborando-se um modelo termodinâmico que descreva o comportamento dessa solução. Através da construção de diagramas de fases seria possível elaborar uma previsão de ocorrência desse fenômeno para as diversas condições de pressão e temperatura.

Um dos primeiros trabalhos abordando o problema da solubilidade de gases na perfuração de poços de petróleo foi mostrado por Thomas et al. (1982), que realizaram experimentos com metano em óleo diesel e em uma formulação de fluido de perfuração com base óleo diesel. Eles apresentaram dados experimentais da pressão de bolha para um sistema metano com óleo diesel, a 38 °C, com nove diferentes proporções do gás, entre 19 % e 66 %, em composição molar. Esses ensaios foram conduzidos em uma célula de equilíbrio de volume variável, com uma janela de observação. Para um sistema metano/fluido de perfuração base óleo diesel, devido à sua natureza abrasiva, foi utilizado um cilindro de aço inox, em vez da célula de equilíbrio, não permitindo uma confirmação visual do comportamento de fases. Neste caso, foram investigadas três proporções de metano: 1,8 %, 3,6 % e 5,3 %, em base de massa, também a 38 °C. Ao comparar os dados experimentais com os previstos por um programa computacional baseado na equação de estado de Redlich-Kwong, as diferenças na solubilidade foram atribuídas à presença de surfactantes e sólidos dissolvidos no fluido de perfuração. Em baixas e moderadas pressões, a solubilidade do metano foi independente da temperatura, enquanto pressões mais altas provocaram o aumento da solubilidade com a elevação da temperatura.. Um simulador de blowout de primeira geração foi desenvolvido, aplicando-se modelos multifásicos. O poço estudado foi dividido em um número finito de elementos e a variação do volume nos tanques de fluido de perfuração (pit gain) foi calculada em função do tempo, como sendo a soma das contribuições de cada elemento. Os autores mostraram que, para esse modelo, a equação de Redlich-Kwong não representava adequadamente os pontos experimentais, sendo necessário um ajuste nos parâmetros da equação de estado; após essa modificação, a melhora foi sensível. Seus cálculos indicaram solubilidade infinita para pressões acima de um determinado valor, denominado pressão crítica da mistura.

O'Bryan et al. (1988) estudaram três diferentes tipos de óleos, que foram o Diesel nº 2, o Mentor 28 e o Conoco LVT, utilizados na composição de um fluido de perfuração. Os autores fizeram medidas experimentais de solubilidade nesses óleos, com quatro gases distintos, a saber, metano, etano, uma mistura de gás natural e finalmente gás carbônico. Cada gás foi testado em cada um dos três tipos de óleos, em um emulsionante e em três formulações de fluido de perfuração variando-se o seu peso específico. A influência da temperatura foi avaliada, variandose este parâmetro em três patamares, 38 °C, 93 °C e 150 °C. Nas conclusões desse trabalho foi destacado que a composição do fluido base óleo não influiu na solubilidade a baixas pressões, mas tornou-se importante nas pressões mais elevadas. Devido ao aumento da temperatura, a solubilidade diminuiu. Com a elevação da pressão, a solubilidade foi maior. À medida que existia mais sólidos no fluido de perfuração, mais salmoura ou mais emulsionante, a solubilidade diminuía. Quanto maior o peso específico do gás, maior a solubilidade. Para baixas e moderadas pressões, desenvolveram um método para estimar a solubilidade de um gás hidrocarboneto e do CO₂ em óleo e num emulsionante. Considerando-se uma hipótese aditiva, a razão de solubilidade de um gás em uma emulsão poderia ser determinada a partir da solubilidade desse gás em cada fase e das frações volumétricas que compunham a emulsão.

Silva (2004) procurou entender o comportamento da solubilidade de um gás em fluidos de perfuração base sintética. O trabalho envolveu a caracterização PVT de dois líquidos orgânicos (uma n-parafina, com massa molecular de 207 kg/kgmol e um éster metílico, de 326 kg/kgmol), utilizados em fluidos de perfuração para águas profundas e ultraprofundas. As medidas experimentais das propriedades termodinâmicas de misturas metano-líquido, como pressão de bolha, solubilidade, fator de formação de volume de óleo, fator de formação de volume de gás e massa específica do líquido, foram feitas nas temperaturas de 70 °C e 90 °C. Os ensaios ocorreram em um equipamento PVT, sendo que para a n-parafina testou-se concentração molar de metano de 16 % a 73 % e pressões até 55 MPa. Os experimentos com éster foram realizados com fração molar de metano de 18 % a 74 % e pressões até 69 MPa, às mesmas temperaturas. Os resultados mostraram que a solubilidade do metano foi bem maior na mistura com n-parafina do que com éster.

2.3. Formulação de Fluidos de Perfuração

Na tecnologia da engenharia de poço, os avanços obtidos na formulação dos fluidos de perfuração foram cruciais para se atingir as características necessárias, já apresentadas no capítulo anterior. É preciso controlar a massa específica e as propriedades reológicas do fluido (viscosidade, limites de escoamento, força gel, etc), para se ter o mínimo de perdas de carga e poder carrear os cascalhos gerados pela ação da broca. Alguns problemas encontrados durante a perfuração estão diretamente relacionados ao fluido, como a estabilidade do poço, perdas de circulação e situações de controle de poço.

Kenny et al. (1996) descreveram o desenvolvimento de um fluido de perfuração base óleo de baixa toxicidade, com elevados desempenhos técnico e econômico. O fluido de perfuração deveria satisfazer requisitos ambientais, prover a estabilidade das paredes do poço, lubrificar a coluna de perfuração e a broca, além de outras características, a um custo aceitável. Especial atenção foi dedicada às pessoas envolvidas no manuseio do fluido, pois ele não poderia resultar em problemas de inalação e irritação da pele ou dos olhos. Numa plataforma de perfuração, mais de 90 % dos vapores tinham sua origem no óleo base, que deveria apresentar menos de 4 % de compostos aromáticos e concentrações adequadas de parafinas e naftenos. Foram feitas avaliações da toxicidade marinha com microorganismos como *Mytilus edulis, Abra Alba* e *Skeletonema costatum*. Vários testes em laboratório resultaram no desenvolvimento de um fluido estável até 185 °C, com as desejadas características reológicas. O fluido de perfuração obtido foi utilizado com sucesso em quinze poços, verticais e horizontais, com temperaturas de até 175 °C.

Emulsionantes especialmente formulados foram estudados por Patel e Growcock (1999), para se obter emulsões inversas reversíveis. O desempenho da perfuração e o controle dos danos à formação são otimizados quando a fase óleo recobre os cascalhos retirados pela broca, a formação exposta e a coluna de perfuração. Por outro lado, o descarte dos detritos trazidos para a superfície seria facilitado se estivessem recobertos pela fase água, de uma emulsão direta. Uma emulsão inversa, de óleo em água, pode ser transformada em uma de água em óleo e ser revertida para a original, através do mecanismo químico de ácido-base: adicionando-se ácido tem-se a emulsão direta, enquanto um tratamento com base reverte para a emulsão inversa. O trabalho comprovou que a eficiência dos fluidos de perfuração com emulsionantes reversíveis foi equivalente à dos fluidos base óleo, que eram emulsões inversas. Oakley et al. (2000) demonstraram a importância de se ter um laboratório de fluidos de perfuração numa plataforma *offshore* para permitir a realização de testes rápidos, monitorando-se o desempenho desses fluidos durante todas as etapas de uma perfuração. Os autores descreveram como foi feita a formulação dos fluidos de perfuração utilizados nas diversas fases de construção de um poço com 5250 metros de profundidade, atingindo 212 °C.

No momento do descarte do fluido de perfuração já utilizado, especial atenção deve ser dada às características de biodegradabilidade. Um aditivo especial, contendo compostos de nitrogênio e fósforo, além de ácidos graxos, foi estudado por Durrieu et al. (2003), através de ensaios em laboratório. O fluido de perfuração aditivado não apresentou diferenças significativas, quando comparado com o produto sem o aditivo, nas propriedades de viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel., porém mostrou-se muito mais biodegradável.

Os desafios inerentes na formulação de fluidos de perfuração para poços de altas pressões e altas temperaturas foram descritos e comentados por Bland et al. (2006). Efeitos de compressão e expansão podem ser quantificados em ensaios executados com o auxílio de equipamentos PVT, onde também se levantam informações sobre o perfil de pressões ao longo do poço devido à hidrostática causada pelo fluido, permitindo o modelamento da hidráulica do poço com suas perdas de carga. O perfil de temperaturas, desde o fundo do poço até a superfície, deve ser modelado, influenciando na escolha dos equipamentos utilizados na perfuração. Os parâmetros reológicos do fluido devem ser obtidos em condições de altas pressões e altas temperaturas, demandando viscosímetros e reômetros adequados. A solubilidade e a difusividade de um gás no fluido precisam ser estudadas, bem como as diferenças entre os resultados de um *kick* de gás em um fluido base água e em um base óleo. O controle do peso do fluido de perfuração através da adição de materiais adensantes não pode negligenciar aspectos de abrasão e dureza.

Um fluido de perfuração pode ser preparado conforme o *Apêndice A - Infraestrutura Experimental*. No caso de um fluido base éster, primeiro se definem a proporção óleo-água, em volume e a concentração de sal, em massa. Prepara-se a salmoura, em um recipiente com agitação, acrescentando-se o éster e os aditivos. Na parte final de sua formulação ocorre um ajuste da sua massa específica, acrescentando-se um adensante que, em geral, é a baritina. Isto aumenta o teor de sólidos presentes no fluido de perfuração. Para os ensaios de laboratório, em equipamentos PVT, esses compostos sólidos representam um obstáculo considerável,

aumentando-se os riscos de entupimentos, vazamentos, desgastes de partes móveis, podendo-se até inviabilizar o teste. No presente trabalho, optou-se por fazer ensaios experimentais com misturas metano-éster e metano-emulsões, ou seja, com fluidos não adensados, sem a presença dos sólidos.

2.4. Ensaios Experimentais e Modelos Termodinâmicos

Além dos dados experimentais apresentados nos trabalhos de Thomas et al. (1982) e O'Bryan et al. (1988), outros resultados foram obtidos por Lima (1998), especificamente para estudar a solubilidade do metano em fluido de perfuração base sintética, neste caso, composta por uma n-parafina. Quando o fluido de perfuração fosse submetido a condições extremas de pressões e temperaturas, apresentaria variações consideráveis na massa específica e na viscosidade. Foram feitas medidas experimentais de pressão de bolha em várias misturas de metano-óleo sintético, com diferentes razões gás/óleo para quatro temperaturas, 38 °C, 65 °C, 93 °C e 120 °C. Um simulador hidráulico foi desenvolvido para gerar os perfis de temperatura e pressão durante o escoamento em regime permanente de um fluido sintético em uma configuração riserless. Um modelo de equação de estado foi calibrado com dados PVT experimentais para calcular o inchamento do fluido de perfuração base sintética contendo gás dissolvido. Foi proposta uma correlação para a solubilidade do metano no óleo para pressões de até 48,3 MPa. No intervalo entre 48,3 MPa e 52,4 MPa a solubilidade não mais dependia da temperatura e acima disso, o gás seria totalmente miscível na fase líquida. O autor investigou a hidráulica de perfuração offshore, quando esta empregasse o método 'sem riser' (riserless drilling), ou seja, com uma coluna de perfuração e uma linha de retorno separada, não concêntrica.

Outro trabalho experimental sobre a solubilidade do metano em componentes de fluidos de perfuração foi conduzido por Berthezene et al. (1999), que realizaram vários ensaios mantendo a mistura gás-líquido a 90 °C, entre 15 e 35 MPa, em uma célula PVT com janela de safira, para permitir a visualização do comportamento de fases, pressurizada com a ajuda de uma bomba de mercúrio. O equilíbrio termodinâmico era mais rapidamente atingido devido a um agitador magnético. Foram utilizados quatro tipos de óleos: diesel, mineral, olefínico e éster. Quanto mais pesado o hidrocarboneto líquido, maior a pressão necessária para uma dada solubilidade. Baseando-se na fração molar, a solubilidade na região de baixa pressão foi muito similar,

independente do tamanho da cadeia do hidrocarboneto. Para os três primeiros óleos, uma extrapolação feita com o auxílio de um modelo termodinâmico, a pressões elevadas, atingindo entre 50 e 70 MPa, indicou a existência de um ponto crítico. Essa pressão crítica aumentou rapidamente de acordo com o número de átomos de carbono da fase líquida. Os autores analisaram os dados através de um modelo, a partir da equação de Peng-Robinson. No caso do éster, nenhum ponto crítico foi encontrado. O peso molecular e o comprimento da cadeia das moléculas de éster eram muito maiores do que as dos outros óleos. O n-alcano mais próximo, cuja pressão crítica pôde ser medida na presença de metano, foi o n-tetracosano (n-C₂₄). O valor foi maior do que aquele para n-alcanos menores, mas ainda abaixo de 100 MPa. Os autores concluíram que a diferença de peso molecular e comprimento da cadeia não eram suficientes para esclarecer o fenômeno observado. Os outros três óleos continham apenas moléculas de hidrocarbonetos, com natureza similar àquela do metano. A presença de um grupo éster conferia polaridade à molécula, o que poderia interferir na solubilidade. Embora nenhum dado experimental tenha sido encontrado para binários éster/metano, outras medidas feitas para aromáticos, que eram mais polares do que os alcanos, indicavam uma maior pressão crítica do que para o alcano, com aproximadamente o mesmo valor de massa molecular. Os autores mostraram que se o fluido fosse uma emulsão de água e óleo, a solubilidade do gás poderia ser estabelecida determinando-se essa propriedade separadamente na água e no óleo. Como a solubilidade na água era muito pequena, dados de solubilidade em óleo eram suficientes para se estimar a solubilidade no fluido completo.

Estendendo-se o trabalho anterior, Bureau et al. (2002) estudaram o equilíbrio de fases de sistemas metano/ésteres de cadeia longa, realizando-se experimentos até pressões de 100 MPa e 150°C de temperatura. A posição do grupo éster dentro da cadeia teve influência desprezível no envelope de fases. Para a modelagem, a equação de Peng-Robinson e a de Elliott-Suresh-Donohue foram combinadas com regras de mistura clássicas, utilizando-se parâmetros de interação binária iguais a zero. Já a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong foi utilizada com outras regras de mistura. Em todos os casos, o método de contribuição de grupos foi aplicado para prever as propriedades críticas dos componentes puros. O modelo teórico mais adequado, especialmente para altas pressões, foi o de Elliott-Suresh-Donohue. A interação entre gases e fluido de perfuração poderia provocar:

- modificação das propriedades do fluido (estabilidade da emulsão, massa específica, aspectos reológicos);
- queda de pressão, induzindo-se a maior invasão do gás da formação para dentro do poço;
- formação de hidratos (dependendo-se da pressão, temperatura, composições do fluido e do gás).

Para uma dada temperatura, a pressão de bolha de uma mistura metano e éster foi maior do que aquela encontrada para outra, composta por metano e n-alcano, com peso molecular próximo ao do éster. Isso significou que a solubilidade do metano foi menor em ésteres do que em alcanos. Quanto ao modelo teórico, fizeram as seguintes observações:

- a composição detalhada do éster não era essencial; quando um componente majoritário estivesse presente, isto é, mais de 65 % em peso, o envelope de fases estaria adequadamente caracterizado;
- a equação de Peng-Robinson subestimou os valores da pressão crítica;
- a equação de Soave-Redlich-Kwong previu que o metano permaneceria imiscível, mesmo a elevadas pressões;
- a correlação de Elliott-Suresh-Donohue se mostrou o melhor ajuste para a curva de ponto de bolha; enquanto os melhores resultados foram obtidos com os parâmetros críticos de Elliott.

2.5. Controle de Poço

O controle de poço é um dos mais importantes aspectos das operações de perfuração. Uma falha em seus procedimentos pode provocar uma situação de *blowout*. Santos (2001) estudou o controle de poço em águas ultraprofundas e desenvolveu um simulador numérico que calculava algumas características do escoamento da mistura gás-líquido, como a pressão, velocidades do gás e do líquido e densidade do gás, em qualquer ponto do poço, resolvendo um sistema de cinco equações: continuidade para o líquido, continuidade para o gás, *momentum* linear para a mistura bifásica, equação de estado para o gás e uma correlação empírica entre as velocidades do gás e do líquido. Não havendo solução analítica para esse sistema de equações, ele foi resolvido através de um método de diferenças finitas.

A pesquisa de Silva et al. (2004) abordou a solubilidade do metano em dois líquidos orgânicos (n-parafina e éster), utilizados como base de fluidos de perfuração sintéticos. Um total de 16 ensaios experimentais completos foram reportados (combinações de 4 frações molares, com 2 líquidos, a 2 temperaturas), perfazendo um quadro de 96 pontos experimentais, devido aos seis estados de equilíbrio termodinâmico obtidos durante o processo de liberação diferencial. Os resultados para a pressão de bolha e solubilidade mostraram que a n-parafina possuía pontos de bolha mais baixos e solubilidades maiores do que o éster. Esta observação indicava que um kick de gás (em cuja composição predominasse o metano) em um fluido base n-parafina seria mais difícil de se detectar do que em um fluido base éster. Em termos de fator de formação de volume de óleo (Bo), um fluido base n-parafina teria um aumento de volume maior do que no caso de éster. Isso ajudaria na detecção de um kick, se as condições de temperatura e pressão dentro do poço permitissem a completa dissolução do gás no fluido. Esta observação mostrou um efeito contrário ao comentado anteriormente, na comparação entre os dois líquidos. No caso da massa específica, a quantidade de gás dissolvido em ambos os líquidos teve praticamente o mesmo efeito. Este aspecto particularmente não caracterizou nenhuma vantagem de um fluido sobre o outro. O pequeno efeito do tipo de fluido sobre o fator de formação de volume de gás (Bg), nas faixas de pressões e temperaturas dos experimentos, indicou que alterações insignificantes na composição do gás e do líquido poderiam ter ocorrido. Os resultados obtidos para as duas temperaturas (70 °C e 90 °C) não mostraram diferenças significativas.

Uma contribuição para se melhor entender a interação entre o gás da formação e o fluido de perfuração base sintética durante uma detecção de um *kick* e uma situação de circulação foi feita por Ribeiro et al. (2006). A parte experimental estendeu o trabalho de Silva (2004), incluindo-se mais um líquido orgânico, que foi uma mistura iso+n-parafina, realizando-se testes em duas temperaturas, 70 °C e 90 °C. Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com as características mostradas na Tabela 2.1. Um modelo termodinâmico do sistema gás-líquido foi desenvolvido baseado na correção de Krichevsky-Kasarnovsky da lei de Henry. Isso porque as equações de estado na forma volumétrica, que são mais comuns nas correlações de solubilidade de metano, necessitam da composição molar da mistura e das propriedades de cada um de seus componentes. A obtenção desses dados consome tempo e recursos financeiros, além de ser útil apenas para aquele determinado fluido de perfuração.

Fase líquida	Fração mássica de metano	Pressão		
da mistura	[%]	[MPa]		
n-parafina	1,5 a 17,2	até 55		
Éster metílico	1,1 a 12,4	até 70		
Iso+n-parafina	1,4 a 14,8	até 55		

Tabela 2.1. Condições dos testes.

O modelo baseado no coeficiente de atividade modificado a altas pressões foi o escolhido. Sua principal hipótese é que os desvios do comportamento ideal da descrição assimétrica da fase líquida são desprezíveis. Para muitos sistemas, isso seria um limitante que restringiria seu uso. Quando a fração de gás na fase líquida for baixa, nenhum desvio do comportamento ideal seria necessário. No presente caso, a hipótese continua razoável, mesmo para altas concentrações de metano na mistura, pois nenhuma interação específica, como ligações de hidrogênio, ocorre nesses sistemas e a interação entre o metano e o fluido de perfuração não deve ser substancialmente diferente daquela entre moléculas de solventes. Outra hipótese desse modelo é que o volume parcial do metano não dependeria de sua solubilidade. A validade disso também dependeria da similaridade entre as interações que ocorreriam na dissolução do metano, o que também foi verificado a partir dos dados experimentais. Para a fugacidade do metano na fase gasosa, partiu-se da equação de estado de Peng-Robinson. Baseado nos dados experimentais do fator de formação de volume de gás, foi considerado que a fase gasosa era composta apenas por metano. Os dados experimentais mostraram que a solubilidade do metano nesses fluidos sintéticos foi praticamente a mesma em ambas as temperaturas investigadas. Os valores do fator de formação de volume de óleo mostraram que em todos os casos houve um aumento do volume do fluido quando saturado com metano e esse aumento foi mais pronunciado nas misturas de nparafina do que no caso do éster. Analisando-se os dados obtidos para o fator de formação de volume de gás, estes praticamente não dependeram do tipo de fluido. Os resultados mostraram que a análise da solubilidade do gás da formação no fluido de perfuração, sob condições de dentro do poço e durante a circulação do kick, seria muito importante para um procedimento seguro de perfuração de um poço em águas profundas e ultraprofundas.

Bezerra (2006) apresentou no seu trabalho uma modelagem termodinâmica de misturas multicomponentes e também uma modelagem de controle de poço, numa situação *onshore*, com geometria anular constante. O modelo termodinâmico se baseou na equação de estado de Peng-Robinson, trabalhando-se com regras de mistura e parâmetros de interação binária através de um método de contribuição de grupo. A validação desse modelo foi feita pela comparação de resultados obtidos com dados da literatura. Foram testadas, sempre se considerando o metano como sendo o gás, cinco misturas binárias (com decano, hexano, ciclohexano, dodecano e benzeno) e duas multicomponentes (com n-parafina e diesel), cujas composições foram simplificadas para se aplicar o algoritmo. O modelo para estudo do controle de poço permitiu a previsão de pressões e de volumes no interior do poço, durante a circulação de um *kick* de metano. O efeito da solubilidade do gás no fluido de perfuração durante a detecção e circulação do influxo foi estudado através de uma análise de sensibilidade de parâmetros, tais como volume inicial do *kick*, profundidade do poço, vazão de circulação, temperatura, massa específica do fluido de perfuração e vazão de gás.

Dados experimentais de misturas de metano e n-parafina, incluindo suas emulsões, foram apresentados por Monteiro (2007). Seus resultados foram obtidos em uma célula PVT pressurizada por injeção de mercúrio e com um limite operacional de 175 °C e 70 MPa. Os efeitos da temperatura sobre a solubilidade somente tornaram-se perceptíveis para pressões superiores a 35 MPa. O fator de formação de volume de óleo e a massa específica, entretanto, foram influenciados pela temperatura em toda a faixa de pressões estudada, o que estaria relacionado à dilatação térmica do líquido sob altas temperaturas. Quanto à composição do fluido, a fração de óleo na mistura se mostrou de grande influência sobre a solubilidade e, consequentemente, sobre as demais propriedades. Este comportamento estaria relacionado à baixa solubilidade do gás na salmoura, o que faria com que a solubilidade no fluido aumentasse com a elevação da fração de óleo na mistura. Essa alta solubilidade em fluidos com altas concentrações de óleo indicariam maiores problemas associados à detecção de kick e ao controle de poço. A solubilidade e o fator de formação de volume de óleo não foram afetados pela presença de aditivos no fluido estudado. Foi feita uma modelagem termodinâmica de um sistema metano em n-parafina pura, para aplicação no modelo aditivo de emulsões e um ajuste matemático para emulsões a partir dos dados experimentais, obtendo-se expressões para a solubilidade e fator de

formação de volume de emulsões em função da pressão, temperatura e fração de óleo. Alguns exemplos de cálculo do volume ganho no tanque, usando-se as expressões analíticas obtidas, foram discutidos. Esse cálculo, devido a certo volume de gás no poço, assim como o cálculo do volume do gás no poço a partir de certo ganho no tanque, permitiria um dimensionamento e ajuste adequado dos equipamentos utilizados, além de maior segurança durante a circulação do gás invasor para fora do poço.

Monteiro et al. (2010) discorreram sobre a aplicação das propriedades PVT de misturas de metano e n-parafina em operações de controle de poço. A partir dos seus resultados experimentais, até 70 MPa e 150 °C, determinaram correlações para a solubilidade e o fator de formação de volume de óleo, após o que comentaram seu uso em quatro casos ilustrativos e evidenciaram a diferença em termos de volumes de gás, quando fizeram a simulação de um *kick* em um sistema com fluido base água e outro, com base sintética, além de salientar a importância de se reduzir o ponto de alarme do *pit gain* e de se reavaliar a capacidade do separador de gás na superfície, para se tratar com um eventual excesso de influxo de gás. Os efeitos da variação da temperatura e da presença de aditivos na formulação do fluido foram pouco significativos na solubilidade do metano na n-parafina e suas emulsões, na faixa de pressões e temperaturas estudadas.

Atolini (2008) estudou o sistema metano/n-parafina nas composições de 0 a 95 % em fração molar de metano e numa faixa de temperaturas de 70 °C a 130 °C. Em vez de uma célula PVT com mercúrio como a que Monteiro (2007) realizou seus testes, ela utilizou um novo equipamento PVT, descrito no *Apêndice A – Infraestrutura Experimental*, capaz de atingir até 103 MPa. O aparato experimental é o mesmo onde foram feitos os testes do presente trabalho. Nos ensaios para determinação da solubilidade, densidade, fatores de formação de volume de óleo e de gás, em vez da Liberação Diferencial (que é um processo explicado no item B.2.5), foi aplicada a metodologia do Enriquecimento de Gás (detalhado no item B.1.2). Seus resultados possibilitaram a obtenção do envelope de fases da mistura metano com n-parafina, incluindo dados na região do ponto crítico, onde o equilíbrio foi mais instável. Nessas condições, as fases se formaram lentamente após uma densa nebulosidade da amostra. Enquanto que fora da região crítica as fases se separaram quase que instantaneamente desativando-se a agitação, nessa região a completa separação visual das fases durou mais de vinte minutos. A interface se tornou cada vez mais tênue à medida que o ponto crítico se aproximava. A autora também analisou o sistema metano/emulsão, com duas composições de emulsões, uma com 60 % de n-parafina, em volume e outra, com 70 %, variando-se também fração de gás e temperatura. O comportamento das propriedades analisadas foi semelhante tanto para os testes com n-parafina quanto para as emulsões. Através dos dados experimentais do sistema metano/n-parafina realizou-se modelagem computacional para o cálculo da solubilidade, densidade e fator de formação de volume de óleo, obtendo-se correlações que permitiram avaliar projeções baseadas na hipótese da aditividade. Para a determinação direta dessas propriedades obtiveram-se correlações para o sistema metano/emulsões, as quais foram empregadas em cálculos de volume ganho no tanque como exemplo de sua aplicabilidade. Três estudos de casos foram analisados, com os resultados mostrando que, devido ao aumento da pressão no fundo do poço (consequência da maior profundidade) o volume ganho para o caso de um fluido de perfuração base n-parafina era levado a um valor mais próximo do que seria, quando se utilizasse um fluido base água. O volume ganho para o fluido base sintética era sempre menor do que no base água, sendo que a diferença entre eles tornou-se praticamente comstante com o aumento da pressão.

O tema da modelagem de controle de poço com fluidos de perfuração não aquosos foi abordado por Paula Júnior (2008), com ênfase no aspecto de segurança de poço. O trabalho envolveu a implementação de um modelo de controle de poços em um aplicativo computacional incorporando correlações empíricas derivadas de resultados experimentais obtidos em testes com n-parafina e diesel. A previsão do comportamento das pressões, vazões e volumes desenvolvidos em um poço durante a detecção e circulação de um *kick* de gás, é muito útil para o engenheiro de perfuração que poderá tomar decisões sobre a maneira mais segura de lidar com essas situações. Alguns estudos de casos foram realizados através de comparação com resultados obtidos por outros simuladores disponíveis e também por análise de sensibilidade de parâmetros. Foram simuladas algumas circulações de *kicks* em perfurações feitas em terra e em poços marítimos sob várias lâminas d'água, com trajetórias verticais e horizontais, sendo observados os comportamentos de parâmetros importantes durante o controle de poço, como a pressão no *choke*, *pit gain* e vazão de gás na superfície.

Paula Júnior et al. (2009) apresentaram uma análise sobre os desafios encontrados na perfuração de poços de altas temperaturas e altas pressões, enfatizando-se os aspectos de

segurança. Podem existir poços com altas temperaturas, ainda que as pressões sejam em níveis normais e vice-versa, além de haver necessidade de uma nova classificação como ultra altas temperaturas e altas pressões e até mesmo extrema altas temperaturas e altas pressões. Algumas características da perfuração de poços convencionais foram comparadas com o caso de altas temperaturas e altas pressões. Especial atenção deve ser dedicada ao fenômeno da expansão térmica de um fluido base óleo, esclarecendo-se a diferença do resultado deste efeito com a ocorrência de um *kick*. Foi estudada uma simulação de controle de poço com fluidos base óleo, utilizando-se correlações específicas, obtidas a partir de dados experimentais em faixas de temperaturas e pressões próximas àquelas encontradas nesses poços, para o cálculo do fator de formação de volume de óleo e da solubilidade do gás para misturas de metano com n-parafina. Nessa metodologia, consideraram-se os efeitos da solubilidade do gás no óleo e da variação do volume do fluido base óleo.

2.6. Principais Contribuições do Presente Trabalho

A revisão da literatura evidenciou o problema da solubilidade de gases em fluidos de perfuração de base orgânica, considerando-se as dificuldades relacionadas à segurança operacional e também ambiental, nas operações de controle de poço. A crescente utilização de fluidos base sintética, principalmente nos cenários de águas profundas e ultraprofundas, na região do pré-sal, mostrou a importância de se estudar o comportamento PVT de misturas de éster e suas emulsões com o metano, com o objetivo de se diminuir a possibilidade da ocorrência de *blowouts*.

O presente trabalho contribui para a ampliação do conhecimento do comportamento PVT de combinações gás-líquido que podem ocorrer em operações de perfuração, através da disponibilização de dados experimentais levantados para misturas de metano com ésteres metílico e octílico, além de suas emulsões, submetidas a condições de altas temperaturas e altas pressões. Os resultados obtidos para os ensaios com um éster metílico e para o éster octílico estão mostrados no *Apêndice C – Resultados Experimentais para Célula Ruska*. Esta pesquisa apresenta uma comparação entre a pressão de bolha medida experimentalmente e a obtida por meio de uma modelagem do equilíbrio gás-líquido, em um aplicativo comercial, denominado *PVT Pro (2006)*, baseado na equação de estado de Peng-Robinson, com translação de volume

constante, para corrigir a densidade do líquido, juntamente com a regra de mistura de van der Waals, com coeficiente de interação binária k_{ij} independente da temperatura. Os testes de laboratório, em sistemas PVT, foram realizados com o objetivo de se estudar as características termodinâmicas de misturas gás-líquido, por meio da determinação experimental de propriedades como a pressão de bolha, a solubilidade, a massa específica e o fator de formação de volume.

Para os ensaios em laboratório foram escolhidas algumas concentrações molares de metano, numa faixa de 15 % a 90 %, proporções de éster em salmoura, variando de 60 % a 100 % em volume, temperaturas de 70°C a 130 °C e pressões até 103 MPa, procurando-se simular condições encontradas durante a perfuração de um poço, obtendo-se dados inéditos na literatura, tanto na região saturada, como na subsaturada. O aparato experimental possuía uma janela de observação tal que permitiu a visualização completa da mistura gás-líquido, possibilitando-se a gravação de imagens que muito auxiliaram no estudo do equilíbrio desse sistema. O processo visual com o acompanhamento da variação da pressão mostraram que a solubilização do metano no éster e nas suas emulsões ocorre rapidamente nas condições de fundo do poço. Nesta etapa executada em laboratório ficou evidente a interação da mistura metano-éster com os anéis de vedação constituídos por polímeros, que apresentaram intensa degradação ao longo dos experimentos.

As correlações matemáticas encontradas para se estimar os valores das propriedades termodinâmicas poderão ser aplicadas em modelos que permitirão aos profissionais da área de perfuração estudarem e aprimorarem as técnicas de Controle de Poço, com a simulação do comportamento do escoamento do fluido de perfuração base sintético supondo a ocorrência de um *kick* de gás, dentro dos limites das condições experimentais dos ensaios feitos no presente trabalho.

3 MODELO TERMODINÂMICO E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Uma análise do equilíbrio termodinâmico de uma mistura metano-éster, através de um programa computacional, forneceu os níveis de pressão e temperatura teoricamente esperados para o ponto de bolha de uma determinada concentração de gás na mistura. Esses valores foram utilizados para se planejar os experimentos.

A metodologia de planejamento experimental vem sendo considerada uma ferramenta eficaz e indispensável, tanto para o desenvolvimento de processos como para o melhoramento dos já existentes, oferecendo uma opção a técnicas de tentativa e erro que são ultrapassadas por envolverem excesso de gasto de tempo e material.

3.1. Modelagem Termodinâmica

O aplicativo comercial *PVT Pro* (2006), versão 5.1, pode ser usado para estudar o comportamento de fases e as propriedades dos fluidos, analisando-se dados de pressão-volumetemperatura e simulando-se processos de produção e transporte de hidrocarbonetos, sendo uma poderosa ferramenta para o planejamento de ensaios laboratoriais. É um programa baseado em uma equação de estado, definida pelo usuário entre as de Soave-Redlich-Kwong e de Peng-Robinson, sem ou com translação de volume, havendo neste caso, as possibilidades de translação de volume constante, translação de volume com dependência não-linear da temperatura e translação de volume com dependência linear da temperatura. As regras de mistura de van der Waals disponíveis são três: com coeficiente de interação binária k_{ij} (do termo atrativo, entre o componente *i* e o componente *j*) independente da temperatura; com coeficientes de interação k_{ij} e l_{ij} (do termo repulsivo) independentes da temperatura e com coeficientes de interação k_{ij} e l_{ij} dependentes da temperatura.

3.1.1. Equação de Estado de Peng-Robinson

A simulação com o *software PVT Pro* foi feita escolhendo-se a equação de estado de Peng-Robinson, que é muito utilizada para cálculos de equilíbrio envolvendo misturas de hidrocarbonetos e foi apresentada em Robinson e Peng (1978), *apud* Manual do Aplicativo *PVT Pro*, 2006, definida por:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$
(3.1)

com:

$$a(T) = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$$
(3.2)

$$b = 0,077796 \frac{R T_c}{P_c}$$
(3.3)

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]^2 \tag{3.4}$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,5422 \ \omega - 0,26992 \ \omega^2 \quad para \ \omega \le 0,491 \tag{3.5}$$

$$\kappa = 0,3796 + 1,485 \,\omega - 0,1644 \,\omega^2 + 0,0166 \,\omega^3 \quad para \,\omega > 0,491 \tag{3.6}$$

O coeficiente a(T) está relacionado com as forças de atração entre as moléculas, enquanto o b se refere ao volume ocupado pelas moléculas.

Introduzindo-se dois parâmetros:

$$A = \frac{\alpha(T) P}{R^2 T^2}$$
(3.7)

$$B = \frac{bP}{RT}$$
(3.8)

e o fator de compressibilidade:

$$Z = \frac{P v}{R T}$$
(3.9)

a equação de estado (3.1) pode ser apresentada como:

$$Z^{3} + (B-1) Z^{2} + (A-2B-3B^{3}) Z - AB + B^{2} + B^{3} = 0$$
(3.10)

As raízes dessa equação cúbica podem ser:

- três reais e diferentes, na região bifásica; a maior corresponde ao vapor e a menor, ao líquido; a intermediária não tem significado físico.
- três reais, sendo duas iguais, na região crítica.
- três reais iguais, no ponto crítico.
- uma real e duas complexas conjugadas, na região de vapor superaquecido.

Uma vez determinado o fator de compressibilidade da fase vapor Z^V , o coeficiente de fugacidade, ϕ , de um componente será dado por:

$$\ln \phi^{V} = (Z^{V} - 1) - \ln(Z^{V} - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[\frac{Z^{V} + (1 + \sqrt{2})B}{Z^{V} - (1 - \sqrt{2})B} \right]$$
(3.11)

e para a fase líquida:

$$\ln \phi^{L} = (Z^{L} - 1) - \ln(Z^{L} - B) - \frac{A}{2\sqrt{2B}} \ln \left[\frac{Z^{L} + (1 + \sqrt{2})B}{Z^{L} - (1 - \sqrt{2})B} \right]$$
(3.12)

O equilíbrio termodinâmico gás-líquido é atingido quando a fugacidade, *f*, da fase vapor ficar igual à da fase líquida.

$$\phi = \frac{f}{P} \tag{3.13}$$

Assim, a fugacidade da fase vapor será:

$$f^{V} = P \exp\left[(Z^{V} - 1) - \ln(Z^{V} - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left[\frac{Z^{V} + (1 + \sqrt{2})B}{Z^{V} - (1 - \sqrt{2})B}\right] \right]$$
(3.14)

e para a fase líquida:

$$f^{L} = P \exp\left[(Z^{L} - 1) - \ln(Z^{L} - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left[\frac{Z^{L} + (1 + \sqrt{2})B}{Z^{L} - (1 - \sqrt{2})B} \right] \right]$$
(3.15)

Quando a Equação 3.1 for usada para misturas, os parâmetros dos componentes puros "a(T)" e "b" são substituídos pela regra de mistura de van der Waals:

$$a = \sum \sum x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$
(3.16)

$$b = \sum x_i b_i \tag{3.17}$$

onde k_{ij} é o coeficiente de interação binária entre os componentes *i* e *j*.

Os resultados obtidos através de equações de estado são apenas aproximações, pois elas são utilizadas na tentativa de se descrever o comportamento de fases de misturas. O erro na previsão dos dados na fase líquida é maior do que na fase gasosa e para minimizá-lo, uma alternativa é aplicar a translação de volume. Comparando-se o volume predito pela equação de estado com dados experimentais, em geral, o desvio é praticamente constante em uma ampla faixa de pressão e temperatura. Subtraindo-se do volume predito um termo de correção, pode-se melhorar o valor do volume de líquido predito.

No simulador *PVT Pro*, foi considerada a translação de volume constante, para corrigir o volume da fase líquida, de forma semelhante ao trabalho de Péneloux et al. (1982):

$$v^{corr} = v - c \tag{3.18}$$

onde: v^{corr} = volume corrigido

c = termo de correção

O termo de correção depende das características de cada substância.

3.1.2. Composição Química do Éster

O primeiro passo para se trabalhar com o *PVT Pro* foi determinar a composição do éster metílico que seria utilizado nos experimentos. Uma análise cromatográfica realizada pelo fornecedor do éster resultou nos dados apresentados na Tabela 3.1.

Os trinta e três compostos identificados nessa análise cromatográfica implicariam num tempo computacional considerável para se fazer as diversas simulações exigidas pelo presente estudo. A solução adotada por Bezerra (2006), na análise de misturas de metano com n-parafina,

foi considerar que os componentes mais leves e os mais pesados, a partir de certo limite predefinido, fossem excluídos da composição e que suas frações mássicas fossem adicionadas ao componente mais leve e mais pesado, respectivamente, da nova mistura.

componente	%	componente	%
C3	0,025	C15	0,007
i-C4	0,007	C16	0,008
n-C4	0,000	C17	0,003
i-C5	0,013	C18	0,015
n-C5	0,004	C19	0,029
C6	0,015	C20	7,774
Mciclo-C5	0,033	C21	18,951
Benzeno	0,002	C22	66,322
Ciclo-C6	0,001	C23	1,393
C7	0,013	C24	1,043
C8	0,005	C25	0,618
С9	0,009	C26	0,734
C10	0,005	C27	0,523
C11	0,004	C28	0,505
C12	0,002	C29	0,181
C13	0,008	C30+	1,732
C14	0,015		

Tabela 3.1. Composição química do éster, em massa.

Essa simplificação não resultou em desvios significativos no cálculo da pressão de bolha para a mistura de metano com n-parafina, nas concentrações de gás estudadas. Baseado nessa

análise, para o presente caso com o éster, escolheu-se uma simplificação, reduzindo-se o número de componentes para sete, adotando-se a nomenclatura *C18p* para um pseudocomponente com 18 carbonos e *C26*+ para representar o agrupamento dos elementos com mais de 26 carbonos. Com essa composição simplificada para o éster, determinou-se a Tabela 3.2, calculando-se a massa molecular, MM, para o éster metílico, que foi igual a 351 kg/kgmol.

Componente	Massa [%]	Molar [%]	MM [kg/kgmol]
C18p	0,224	0,264	298
C20	7,774	8,377	326
C21	18,951	19,580	340
C22	66,322	65,813	354
C23	1,393	1,330	368
C24	1,043	0,959	382
C26+	4,293	3,678	410

Tabela 3.2. Composição simplificada do éster.

Partindo-se da composição química de uma substância, diversos autores propõem diferentes procedimentos para se determinar suas propriedades termodinâmicas. A temperatura de ebulição, *Tb*, para cada componente do éster pode ser calculada segundo o método apresentado por Yuan et al. (2005). Utilizando-se o processo de Wilson & Jasperson, apresentado em Poling et al. (2001) para se determinar o ponto crítico (temperatura crítica, *Tc* e pressão crítica, *Pc*) e a correlação de Han & Peng (1993) para o fator acêntrico, ω , constrói-se a Tabela 3.3. Com o auxílio dessas metodologias, para o éster metílico em estudo, determinou-se a temperatura crítica, que foi igual a 540 °C e a pressão crítica, 0,946 MPa. O metano possui esses valores em – 83 °C e 4,599 MPa, respectivamente.

componente	Tb [°C]	Тс [°С]	Pc [MPa]	ω
C18p	363	516	1,182	0,970
C20	385	530	1,048	1,039
C21	395	536	0,988	1,072
C22	405	542	0,932	1,105
C23	414	548	0,881	1,138
C24	423	553	0,833	1,170
C26+	440	565	0,783	1,232

 Tabela 3.3.
 Propriedades de cada componente do éster.

3.2. Planejamento Experimental

A influência das variáveis de entrada, que foram fração molar de gás na mistura, fração volumétrica de éster na salmoura, temperatura e pressão, nas respostas de interesse, ou seja, ponto de bolha, massa específica e fator de formação de volume de óleo, foi avaliada estatisticamente utilizando-se a metodologia do planejamento experimental. Para a mistura metano-éster, a pressão de bolha foi analisada em função da fração molar de gás e da temperatura, através do procedimento conhecido como Delineamento Composto Central Rotacional, enquanto que para as misturas metano-emulsões, a massa específica e o fator de formação de volume de óleo sofreram variações em função da fração molar de gás, fração volumétrica de éster, temperatura e pressão, sendo estudadas pela técnica do planejamento fatorial 2^4 .

Um experimento é um teste no qual alterações propositais são feitas nas variáveis de entrada, para se avaliar as possíveis mudanças ocorridas na variável de resposta. A partir dos resultados desses ensaios, técnicas estatísticas podem ser utilizadas para se determinar a dependência da resposta com as variáveis analisadas e suas interações. O planejamento experimental é uma dessas técnicas, cujo objetivo é permitir que o pesquisador possa extrair do sistema em estudo o máximo de informações, através de um número mínimo de experimentos (Rodrigues e Iemma, 2005).

Os princípios básicos de um planejamento de experimentos são replicação, aleatoriedade e blocagem. A aplicação de réplicas, ou seja, a repetição de um teste sob as mesmas condições, permite a obtenção do erro experimental, que é usado para verificar se as diferenças observadas nos dados estão dentro de um limite de tolerância. Um valor médio possibilita uma estimativa mais precisa da influência da variável. Os experimentos com suas réplicas devem ser conduzidos de forma aleatória, para balancear a influência de fatores não considerados. A aleatoriedade significa que a ordem de execução dos ensaios é casual. A blocagem tem o objetivo de aumentar a precisão de um experimento. Ela é usada, por exemplo, quando uma medida experimental é feita por duas pessoas diferentes, levando a uma possível heterogeneidade nos dados.

3.2.1. Delineamento Composto Central Rotacional

No presente trabalho, a intenção foi avaliar uma resposta (a pressão de bolha, Pb) em função de duas variáveis independentes (a fração molar de gás, FG, junto com a temperatura, T), em cinco níveis. Poderiam ser utilizados três métodos: o primeiro seria o estudo de uma variável por vez, fixando-se o valor de uma e alterando-se a outra, perfazendo-se nove ensaios, como mostra a Figura 3.1, onde cada ponto representa um ensaio, com a variação da temperatura ocorrendo na direção horizontal e o aumento da fração de gás na vertical. Se o objetivo fosse identificar as condições em que ocorre a maior pressão de bolha, neste exemplo, a melhor temperatura, ou seja, aquela registrada quando se obteve a pressão de bolha mais alta, teria sido a do quarto teste, enquanto a fração de gás mais apropriada teria sido a da maior concentração gasosa, no quinto ensaio.



Figura 3.1. Ensaios alterando-se uma variável por vez.

O segundo método aplicaria uma matriz, onde todas as combinações seriam testadas, havendo cinco níveis de temperatura e cinco frações de gás, perfazendo vinte e cinco ensaios, conforme a Figura 3.2.



Figura 3.2. Ensaios com todas as combinações.

Um terceiro método é conhecido como Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Para ser aplicado em um experimento com K variáveis independentes, onde cada uma possui dois níveis de valores, as etapas são:

- 1. elaborar um experimento fatorial 2^{K} completo, com os níveis dos fatores codificados em +1 e –1, representando o maior valor e o menor, respectivamente. Como há dois níveis, um planejamento completo exige a realização de 2 x 2 x ... x 2 = 2^{K} ensaios diferentes, sendo por isso chamado de planejamento fatorial 2^{K} . Esta parte do experimento é denominada *porção fatorial do planejamento*. O número de ensaios desta etapa é identificado por $n_{f} = 2^{K}$.
- 2. adicionar pontos axiais ao longo do eixo correspondente a cada fator do planejamento. Essa adição é conhecida como planejamento em estrela, com um acréscimo de pontos girado de 45 graus em relação à orientação de partida (Figura 3.3). Esses novos pontos ficam a uma distância α do centro da região experimental, onde α é um coeficiente cujo valor pode ser escolhido de forma que o planejamento seja rotacionável, isto é, fazendo-se com que a precisão de cada ponto seja a mesma. Esta parte é denominada *porção axial do experimento*, com um total de $n_{\alpha} = 2$ K pontos axiais.
- 3. acrescentar n_c observações repetidas no centro do planejamento, adotando-se o nível codificado 0 (zero) para representá-las. As repetições no ponto central têm duas finalidades: fornecer uma medida do erro (quanto mais repetições, melhor) e estabilizar a variância da resposta prevista (podem ser realizados de três a cinco ensaios repetidos se o valor de α estiver próximo a \sqrt{K} e somente um ou dois, se α resultar perto do valor unitário).

A Figura 3.3 mostra a representação dos pontos experimentais para o Delineamento Composto Central Rotacional, onde as extremidades do quadrado com as arestas na horizontal e vertical representam os ensaios fatoriais, aos quais são acrescentados os quatro pontos axiais, numa região externa ao quadrado, para testar o modelo de segunda ordem e mais o ponto central, no qual acontecem as repetições das condições de teste.



Figura 3.3. Pontos experimentais do DCCR.

No Delineamento Composto Central Rotacional, o número total de ensaios que devem ser realizados (*N*) será igual à soma das três porções do planejamento:

$$N = n_f + n_a + n_c = 2^K + 2K + n_c \tag{3.19}$$

Para que o planejamento seja rotacionável, a distância da região central até os pontos da porção fatorial deve ser:

$$\alpha = n_f^{1/4} \tag{3.20}$$

Na construção de um planejamento experimental segundo o método do Delineamento Composto Central Rotacional, os valores dos parâmetros a serem adotados são mostrados na Tabela 3.4, em função do número de variáveis independentes *K*. No presente trabalho, para misturas de metano com éster e com suas emulsões, a pressão de bolha será considerada uma função de duas variáveis independentes, a fração molar de gás e a temperatura. Será adotado para a região central um número de repetições igual a três, pois $\alpha = 1,414$.

K	2
n _f	4
n_{α}	4
n _c	3
Ν	11
α	1,414

 Tabela 3.4. Parâmetros do Delineamento Composto Central Rotacional.

A seguir serão detalhadas as características de cada região do Delineamento Composto Central Rotacional, quais sejam a fatorial, a axial e a central, que resultarão no número total de testes a serem executados.

A região fatorial corresponde aos ensaios necessários para se investigar os resultados obtidos nos níveis superior e inferior das variáveis independentes.

A pressão de bolha foi considerada uma função de duas variáveis que foram a fração molar de gás, FG e a temperatura, T, resultando para a parte fatorial o seguinte número de testes:

 $n_f = 2^K = 2^2 = 4$ experimentos.

Os níveis codificados correspondentes a cada um dos quatro experimentos podem ser vistos na Tabela 3.5. O valor (-1) representa o menor nível da variável, enquanto o valor (1) é o do maior nível.

Teste	FG	Т
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1

Tabela 3.5. Ensaios da porção fatorial.

A região axial permite a ampliação em estrela dos limites dos ensaios, minimizando o risco de se deixar uma porção intermediária sem ser tratada. O número de pontos axiais é dado por:

$$n_{\alpha} = 2K = 2x2 = 4$$
 experimentos

Para que o planejamento seja rotacionável, garantindo que a precisão de cada ponto seja a mesma, a distância do ponto central até o ponto axial seria determinada por:

$$\alpha = n_f^{1/4} = 4^{1/4} = 1,414$$

Os níveis codificados associados a cada ensaio serão de acordo com a Tabela 3.6. O nível (0 - zero) corresponde à condição intermediária, entre o (-1) e o (1).

Teste	FG	Т
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41

Tabela 3.6. Ensaios da porção axial.

A região central representa a condição existente entre os níveis superior e inferior, na qual acontecem as repetições dos testes. O número de pontos da porção central, n_c , é de 1 ou 2, se α for próximo a 1, ou 3 a 5 ensaios repetidos quando o valor de α estiver próximo a \sqrt{K} . Para o presente trabalho, considerou-se uma triplicara nas condições do nível central:

$$n_c = 3$$
 experimentos

O nível codificado correspondente ao ponto central do planejamento é o zero, de forma que os ensaios da porção central serão executados de acordo com a Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Ensaios da porção central.

Teste	FG	T
9	0	0
10	0	0
11	0	0

O número total de ensaios que devem ser realizados, N, é a soma dos testes das porções fatorial, n_f , axial, n_{α} , com a central, n_c :

$$N = n_f + n_\alpha + n_c = 4 + 4 + 3 = 11$$

Com onze experimentos será possível avaliar a influência da fração molar de gás e da temperatura sobre o ponto de bolha para misturas de metano com éster metílico, identificando-se uma equação que permita o cálculo da pressão de bolha em função das duas variáveis independentes. É um número relativamente baixo de ensaios experimentais, mas que possibilitará uma análise estatística do modelo para a determinação do ponto de bolha.

3.2.2. Aleatorização da Sequência dos Ensaios

Uma programação aleatória para a sequência de realização dos onze experimentos é mostrada na Tabela 3.8. O primeiro ensaio executado teve as condições do quinto teste, ou seja, fração molar de gás no nível codificado –1,41, enquanto a temperatura permaneceu no seu nível central. Os demais experimentos seguiram a sequência proposta, até o último que foi realizado nas condições do sexto teste.

Essa sequência aleatória diminuiu a possibilidade de um ensaio interferir nos resultados do experimento seguinte, tornando-os independentes.

Sequência	Teste	FG	Т
2	1	-1	-1
9	2	1	-1
3	3	-1	1
10	4	1	1
1	5	-1,41	0
11	6	1,41	0
4	7	0	-1,41
6	8	0	1,41
7	9	0	0
5	10	0	0
8	11	0	0

Tabela 3.8. Ensaios planejados para o DCCR.

3.2.3. ANOVA

Baseado nos resultados dos onze ensaios será proposto um modelo de segunda ordem, que irá relacionar o ponto de bolha em função da fração molar de gás e da temperatura, conforme a Equação 3.21, que apresenta seis parâmetros, de A a F, a serem estimados pela regressão estatística:

$$Pb = A \cdot FG^{2} + B \cdot FG + C \cdot T^{2} + D \cdot T + E \cdot FG \cdot T + F$$
(3.21)

A qualidade do modelo proposto através da regressão, a partir dos dados obtidos experimentalmente, pode ser verificada por uma análise estatística utilizando-se parâmetros como o *coeficiente de correlação* entre os dados do ajuste e os experimentais, junto com o valor estimado para o teste F, conhecido como *fator F*, no qual é feita uma comparação com o valor

tabelado para uma distribuição de referência, estimando-se a relevância estatística dos fatores experimentais no valor da resposta. Uma fonte de variação será considerada significativa se o valor de F calculado for maior do que o F tabelado, mostrando que a equação é estatisticamente significativa e os dados experimentais são de fato representados pelo modelo, que pode ser útil para fins preditivos (Barros Neto et al., 2001). As tabelas para a distribuição F podem ser encontradas em várias referências de análises estatísticas, como por exemplo, em Rodrigues e Iemma (2005).

É possível avaliar a qualidade do modelo determinado estatisticamente e medir os efeitos principais e as interações dos fatores na variável de resposta. Essas análises são reunidas como na Tabela 3.9 e são conhecidas como *Análise de Variância* (ANOVA, do inglês, *Analysis of Variance*).

Fontes de variação	Graus de liberdade v	Soma dos quadrados SQ	Médias quadráticas QM	F calculado Fcalc
Regressão	$v_R = p - 1$	$\sum (\hat{y}_i - \overline{y})^2$	$QM_R = \frac{SQ_R}{p-1}$	$rac{QM_R}{QM_r}$
Resíduo	$v_r = N - p$	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	$QM_r = \frac{SQ_r}{N - p}$	
Total	$v_T = N - 1$	$\sum (y_i - \overline{y})^2$	-	

Tabela 3.9. Resultados da ANOVA (Rodrigues e Iemma, 2005).

onde:

N = número de ensaios

p = número de parâmetros estimados pela regressão

R =índice para a Regressão

r = índice para o resíduo

 y_i = valor experimental

 \hat{y}_i = valor dado pelo modelo

 \overline{y} = média dos valores do modelo

Para a presente análise, o número de ensaios será igual a onze, enquanto que seis serão os parâmetros estimados pela regressão, que terá cinco graus de liberdade. A parte do resíduo está relacionada com as diferenças entre o modelo e os dados experimentais, tendo cinco graus de liberdade. A parte correspondente à expressão 'Total', na Tabela 3.9, representa a soma da regressão com o resíduo, resultando em dez graus de liberdade. As médias quadráticas podem ser usadas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Isso é feito quando a razão entre as médias quadráticas da regressão e do resíduo seguir uma distribuição F, comparando-se os valores do fator F.

3.2.4. Planejamento Fatorial 2⁴

Uma determinada propriedade, por exemplo, a massa específica ou o fator de formação de volume de emulsão, de uma mistura de metano com uma emulsão de éster em salmoura, vai depender de quatro fatores: fração molar de gás, FG, fração volumétrica de éster na emulsão, FE, temperatura, T e pressão, P. O objetivo deste planejamento será identificar quais dessas variáveis e mais as suas interações entre si, são significativas para o cálculo da massa específica e do fator de formação de volume de emulsão.

Considerando-se quatro variáveis independentes, em dois níveis, haverá um total de $2^4 = 16$ ensaios. Os dois níveis correspondem a dois valores para a variável, um valor inferior e outro, superior. Na representação codificada, o nível inferior recebe a notação (-1), enquanto o superior é indicado por (1). Cada um dos 16 ensaios será executado em condições predeterminadas, cuja programação está colocada na Tabela 3.10.

No primeiro ensaio, todos os quatro fatores serão colocados no seu valor inferior. Os testes subsequentes devem seguir o planejamento da Tabela 3.10 até o último ensaio, quando as variáveis independentes estarão no seu valor superior.

Com os resultados experimentais para cada ensaio do planejamento fatorial pode-se determinar os quatro efeitos principais, correspondentes às quatro variáveis independentes, FG, FE, T e P, as seis interações de dois fatores, FGxFE, FGxT, FGxP, FExT, FExP e TxP, as quatro interações de três fatores, FGxFExT, FGxFExP, FGxTxP e FExTxP e, finalmente, a interação dos quatro fatores, FgxFExTxP, totalizando quinze efeitos.

ensaio	FG	FE	Т	Р
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1

Tabela 3.10. Programação dos ensaios, para o fatorial 2⁴.

No cálculo de cada um dos quinze efeitos sobre a variável de resposta, o primeiro passo é obter a matriz dos coeficientes de contraste, multiplicando, elemento a elemento, as colunas da matriz de planejamento (Tabela 3.10), primeiramente duas a duas, depois, três a três e finalmente determina-se o produto de todas as quatro colunas, resultando na Tabela 3.11, que apresenta nas suas colunas, a média, os efeitos individuais de 1 a 4, correspondendo a FG, FE, T e P, respectivamente, os efeitos das interações de dois fatores, 12, 13, 14, 23, 24 e 34, que se referem

às interações entre FG e FE (12), FG e T (13) e assim sucessivamente. O efeito será a soma dos dezesseis resultados, considerando-se o divisor adequado.

Para este planejamento de dois níveis com quatro fatores, realizando um total de dezesseis ensaios, o divisor para os efeitos será igual a 2^{4-1} , ou seja, oito, enquanto que para a média, será 2^4 , resultando em 16.

	Tabela 3.11 . Coeficientes de contraste, para o fatorial 2 ⁴ .														
média	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1
1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1
1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1
1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1
1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

3.3. Considerações

A modelagem termodinâmica de um sistema multicomponente, através da equação de estado de Peng-Robinson é um procedimento frequentemente escolhido, que utiliza equação cúbica com duas constantes, sendo estas, empíricas. Esta técnica é comumente empregada na análise de misturas de hidrocarbonetos. Uma dificuldade encontrada foi com relação às propriedades termodinâmicas dos componentes do éster, que foram determinadas com o auxílio de correlações encontradas na literatura. O ideal seria obter essas propriedades através de ensaios realizados com a amostra utilizada nos experimentos. Um método de contribuição de grupos para estimar o parâmetro de interação binária apresentou dados para seis grupos: CH₃, CH₂, CH, C, CH₄ e C₂H₆, em Jaubert e Mutelet (2004). Mais dois grupos, CH_{aro} e C_{aro}, contemplando-se compostos aromáticos, foram incluídos por Jaubert et al. (2005). Na sequência desse trabalho, Vitu et al. (2006) adicionaram outros dois grupos naftênicos, que são hidrocarbonetos cíclicos, o CH_{2,cyclic} e o CH_{cyclic} = C_{cyclic}. A falta do grupo éster provocou a necessidade de se estimar o valor do parâmetro de interação binária para o presente caso, através de várias tentativas computacionais.

O planejamento experimental visa realizar e analisar experimentos, fazendo-se um número mínimo de ensaios, mas obtendo-se o máximo de informações possíveis. Através dessa metodologia, torna-se possível extrair dos resultados conclusões estatisticamente válidas, indispensável no tratamento de problemas de pesquisa e desenvolvimento. O Delineamento Composto Central Rotacional será aplicado para mostrar se a pressão de bolha de uma mistura metano-éster sofre efeitos mais estatisticamente significativos da fração molar de gás, da temperatura ou da interação fração molar de gás com temperatura, além de evidenciar a qualidade da repetibilidade do processo. O planejamento fatorial 2⁴ auxiliará na determinação de quais as variáveis, dentre as independentes e as interações, possuem efeitos significantes no cálculo da massa específica e do fator de formação de volume de óleo, para misturas metano-emulsões.

A seguir serão apresentados os resultados experimentais obtidos nos ensaios de laboratório, que serão analisados com o auxílio da modelagem termodinâmica e do planejamento experimental.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O estudo experimental do equilíbrio termodinâmico de misturas gás-líquido foi executado em uma célula PVT, possibilitando a medição e controle da pressão, volume e temperatura. A partir dos resultados obtidos no laboratório, várias características puderam ser determinadas, dentre elas, o *ponto de bolha* (P_b), a *solubilidade* (R_s), a *massa específica* (ρ) e o *fator de formação de volume de óleo* (B_o).

Uma célula PVT Schlumberger, descrita a seguir, foi utilizada para realizar ensaios experimentais com um éster metílico e duas emulsões com razão óleo-água, em volume, de 70-30 e 60-40, respectivamente, compondo misturas com várias concentrações de metano. Dados adicionais obtidos em experimentos com diferentes ésteres, um segundo éster metílico e um octílico, realizados em outro equipamento PVT, fornecido pela Ruska e mostrado no *Apêndice A - Infraestrutura Experimental*, que atingia até 70 MPa, estão apresentados no *Apêndice C – Resultados Experimentais para Célula Ruska*. Os resultados mostraram que o tipo de éster influiu nos valores das propriedades termodinâmicas estudadas.

4.1. Aparato Experimental

O equipamento, fornecido pela Schlumberger, foi um modelo Z16, mostrado na Figura 4.1, composto por uma célula PVT (100 cc, 103,4 MPa), dentro de uma câmara climática (-73 °C a 200 °C), sendo alimentada por uma bomba automática (500 cc, 130 MPa) e auxiliada por um sistema de aquisição de dados.

A célula PVT foi projetada especificamente para se medir, em laboratório, propriedades do comportamento de fases de fluidos, sob pressões e temperaturas controladas. Ela estava presa a um sistema mecânico que permitia sua rotação. A mistura de interesse era contida dentro de um tubo de vidro transparente, com um pistão flutuante que a separava do fluido hidráulico que a pressurizava, a partir da bomba. Entre o tubo de vidro e a carcaça metálica também havia fluido hidráulico que permitiu a igualdade de pressão dos dois lados do vidro. A célula apresentava uma
janela na parte da frente do tubo de vidro e outra atrás, de forma que, se o fluido que a preenchia fosse transparente, era possível observar toda a extensão do tubo, incluindo-se o pistão.



Figura 4.1. Sistema PVT Schlumberger.

A câmera CCD (*Charged-Couple Device*), colorida e de alta definição, permitia a medição de forma rápida e precisa da altura do fluido, podendo a medida ser convertida diretamente em volume. Ela era uma parte do Sistema de Medição de Nível, que ainda contava com um monitor colorido de alta resolução para a visualização da imagem da câmera.

Na Figura 4.2 está mostrado um diagrama do sistema PVT. O fluido de teste ficava contido em um cilindro e era inserido na célula pela parte de baixo, onde se situava o agitador magnético que promovia a homogeneização do fluido. Depois, fechando-se a válvula da entrada do cilindro, desviava-se o fluido hidráulico proveniente da bomba de deslocamento positivo, para que ele passasse a pressurizar o fluido de teste dentro da célula.



Figura 4.2. Esquema do equipamento PVT.

No presente trabalho, de acordo com a metodologia do enriquecimento de gás comentada no *Apêndice B - Procedimento Experimental*, uma amostra inicial do líquido foi colocada dentro da célula e adicionou-se uma pequena quantidade de gás. Em um processo a temperatura constante, a pressão foi elevada até um valor acima do ponto de bolha, tornando a mistura monofásica. Daí, a pressão foi reduzida gradualmente, para a determinação do ponto de bolha da mistura. A seguir, a temperatura foi alterada para um novo valor e o procedimento foi repetido. Foram realizados ensaios a 70 °C, 90 °C, 110 °C e 130 °C. Ao término dessa etapa, a adição de mais uma quantidade de metano para dentro da célula resultava no aumento de sua fração molar, repetindo-se os testes.

Após o cálculo do ponto de bolha em cada uma das condições, determinou-se a solubilidade, a massa específica e o fator de formação de volume de óleo, em função da pressão e da temperatura, para o caso das misturas na região saturada.

Em certas condições, a mistura gás-líquido encontra-se na região subsaturada, onde a coleta de dados também é importante para ser aplicada na simulação da ocorrência de um *kick* nas operações de controle de poço. Foram levantados gráficos da massa específica e do fator de formação de volume de óleo, em função da pressão, da temperatura e da fração molar de gás, quando as misturas se apresentaram na região subsaturada.

Além dos ensaios de misturas de metano com o éster metílico puro, também foram testadas duas emulsões inversas de éster em salmoura, uma com 70 %, em volume, de óleo e outra, com 60 %. Essas emulsões foram denominadas de emulsão 70-30 e 60-40, respectivamente.

As seções a seguir apresentam os resultados experimentais obtidos no presente trabalho.

4.2. Ponto de Bolha

No caso de misturas metano-éster, os resultados experimentais para o ponto de bolha, Pb, em função da fração molar de metano, FG, para as quatro temperaturas testadas, estão mostrados na Figura 4.3.



Figura 4.3. Ponto de bolha, metano-éster.

A fração molar de metano, FG, deve ser calculada em relação apenas ao éster, mesmo no caso das emulsões.

Os ensaios executados com uma mistura de metano e emulsão 70-30, isto é, 70 % de éster e 30 % de salmoura, em volume, geraram os dados da Figura 4.4.



Figura 4.4. Ponto de bolha, metano-emulsão 70-30.

A Figura 4.5 mostra os resultados obtidos nos testes com a segunda emulsão, denominada emulsão 60-40, composta por 60 % de éster e 40 % de salmoura, em volume.



Figura 4.5. Ponto de bolha, metano-emulsão 60-40.

A célula PVT permitiu a visualização da mistura gás-líquido que estava sob ensaio. Na região de baixas concentrações de metano, a primeira bolha se formava na pressão de bolha e a interface gás-líquido era bastante nítida, conforme se pode observar na Figura 4.6.



Figura 4.6. Detalhe da janela de observação da célula.

Em altas concentrações de metano (acima de 90 %), aconteceu uma mudança de cor da mistura quando a pressão se aproximava do ponto de bolha. O fluido no interior da célula, inicialmente transparente, ficou avermelhado e se turvou na pressão de bolha, originando uma interface espumosa que foi se desfazendo, lentamente, após cessar a agitação da mistura. O equilíbrio foi atingido após cerca de trinta minutos, quando as duas fases se separaram totalmente. A título de comparação, em menores concentrações de gás, a interface foi formada quase instantaneamente, ao se desligar o agitador da célula, permanecendo estável, com as duas fases bem separadas. Já em maiores proporções de metano, o equilíbrio foi desfeito facilmente, bastando pequenas variações de pressão ou temperatura e a separação entre as duas fases foi quase imperceptível, visualmente, o que indicou que as propriedades tanto do gás como do líquido eram muito próximas entre si.

Os resultados dos experimentos mostraram que a baixas concentrações de metano a temperatura teve pouca influência no ponto de bolha das misturas metano-éster e metanoemulsões. Nessa região, o aumento da temperatura provocou uma pequena elevação na pressão de bolha, conforme mostrado na Figura 4.7, que é uma parte ampliada da Figura 4.3. Para maiores quantidades de gás, acima de, aproximadamente, 60 % molar, esse comportamento se invertia, com a pressão de bolha diminuindo à medida que se incrementava a temperatura, de acordo com o que pode ser visto na Figura 4.3.



Figura 4.7. Pressão de bolha na região com menor concentração de gás.

4.3. Solubilidade

A solubilidade do gás no líquido em função da pressão, para as quatro temperaturas testadas, está mostrada na Figura 4.8, no caso de misturas metano-éster puro.



Figura 4.8. Solubilidade, metano-éster.

Para as misturas de metano com emulsão 70-30, os dados estão colocados na Figura 4.9.



Figura 4.9. Solubilidade, metano-emulsão 70-30.

A Figura 4.10 mostra os resultados da solubilidade do gás no líquido, para as misturas de metano com emulsão 60-40.



Figura 4.10. Solubilidade, metano-emulsão 60-40.

Observou-se que a temperatura influiu levemente no fenômeno da solubilidade do gás no líquido, para pressões abaixo de, aproximadamente, 35 MPa, ou seja, na região correspondente a até cerca de 60 % de concentração molar de metano, quando elas foram inversamente

proporcionais, como pode ser visto na Figura 4.11, que é uma parte ampliada da Figura 4.8. A partir daí, com o aumento da fração molar de gás, a solubilidade passou a se elevar com o aumento da temperatura.



Figura 4.11. Solubilidade na região com menor concentração de gás.

No caso das misturas de metano com as emulsões, quanto menor a proporção de éster na emulsão, menores foram os níveis dos valores da solubilidade, já que o gás se solubilizou muito mais na fração orgânica da mistura.

4.4. Massa Específica

Os resultados experimentais para a massa específica em função da pressão estão apresentados a seguir. Com o objetivo de se fazer uma comparação entre os valores obtidos nas misturas de metano com o éster puro e com as duas emulsões, manteve-se o mesmo intervalo de variação no eixo vertical, onde foi colocada a massa específica, em [kg/m³].

Para misturas de metano com éster metílico puro, os resultados para a massa específica na pressão de bolha, para as quatro temperaturas testadas, está mostrada na Figura 4.12.



Figura 4.12. Massa específica, metano-éster.

Observou-se que a massa específica diminuiu com o aumento da pressão. Nesse gráfico, os pontos estão na condição de saturação, de forma que a elevação da pressão é o resultado da maior concentração de metano, que é o componente mais leve da mistura. À medida que a temperatura aumentou, a massa específica diminuiu, pois a tendência é que o volume tenha um comportamento diretamente proporcional à temperatura.

Para as misturas de metano com emulsão 70-30, os resultados experimentais estão apresentados na Figura 4.13.



Figura 4.13. Massa específica, metano-emulsão 70-30.

A Figura 4.14 mostra os dados obtidos para as misturas de metano com emulsão 60-40.



Figura 4.14. Massa específica, metano-emulsão 60-40.

Em relação às misturas de metano com as emulsões, quanto menor a proporção de éster, maiores foram os valores da massa específica, pois passou a haver nas misturas maior quantidade de salmoura, um produto mais denso do que o éster.

4.5. Fator de Formação de Volume

Quando se trabalha com uma mistura de um gás com um óleo, a propriedade que relaciona o volume, nas condições de reservatório, necessário para produzir um volume nas condições de superfície, é o fator de formação de volume de óleo, conhecido por Bo. Já no caso de uma mistura de um gás com uma emulsão, optou-se por denominar esta propriedade de fator de formação de volume de emulsão, Bm.

O fator de formação de volume de óleo na pressão de bolha, para misturas metano-éster puro, nas quatro temperaturas testadas, está mostrado na Figura 4.15.



Figura 4.15. Fator de formação de volume de óleo, metano-éster.

Observou-se o aumento do fator de formação de volume de óleo em função da pressão e também com a elevação da temperatura.

Na Figura 4.16, mostram-se os resultados experimentais para o fator de formação de volume de emulsão para as misturas de metano com emulsão 70-30.



Figura 4.16. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 70-30.

As misturas de metano com emulsão 60-40 têm seus dados contidos na Figura 4.17.



Figura 4.17. Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 60-40.

Para as emulsões, quanto menor a proporção de éster, menores foram os valores do fator de formação de volume de emulsão, pois essa propriedade depende diretamente da quantidade de éster na mistura, que influencia na solubilização do gás.

4.6. Condição Subsaturada

A seguir serão apresentados os resultados experimentais obtidos para pressões acima do ponto de bolha, determinando-se a massa específica e o fator de formação de volume de óleo, em função de quatro variáveis, a fração molar de gás, FG, a fração volumétrica de éster, FE, a temperatura, T e a pressão, P. Esses pontos experimentais foram obtidos da seguinte forma:

- inicialmente, carregou-se a célula PVT com uma quantidade predeterminada de líquido de teste (éster puro ou emulsão);
- programou-se o equipamento para atingir a temperatura desejada;
- mediu-se o volume, após ser atingido o equilíbrio, num intervalo de pressões de 7 MPa a 70 MPa, em incrementos de 7 MPa;
- adicionou-se a primeira quantidade de metano dentro da célula;

- anotou-se o volume da mistura, em várias pressões (não se realizaram todos os ensaios até 70 MPa, pois a intenção foi executar testes suficientes que permitissem a obtenção de correlações matemáticas da massa específica e do fator de formação de volume em função das quatro variáveis estudadas);
- acrescentou-se mais uma quantidade de metano na célula, repetindo-se o procedimento e seguiu-se com as outras concentrações de gás;
- partiu-se para os ensaios com a outra temperatura prevista.

4.6.1. Massa Específica

Os resultados da massa específica das misturas metano-éster puro a 70 °C estão mostrados na Figura 4.18. A cada etapa do ensaio, sendo a composição da mistura constante dentro da célula, a massa específica deve aumentar com a elevação da pressão, pois o volume tende a diminuir. Na legenda dos gráficos, as porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. Figura 4.18. Massa específica, metano-éster, a 70 °C.

Na Figura 4.18 pode-se notar que foram poucos os pontos referentes à maior concentração molar de metano (90,23 %), pois nessas condições os níveis de pressão já estavam atingindo o limite operacional da célula PVT.

A Figura 4.19 mostra os resultados do teste a 90 °C, na Figura 4.20, estão os dados obtidos a 110 °C e na Figura 4.21, a 130 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster.

Figura 4.19. Massa específica, metano-éster, a 90 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster.

Figura 4.20. Massa específica, metano-éster, a 110 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.21.** Massa específica, metano-éster, a 130 °C.

A massa específica para as misturas metano-emulsão 70-30 tem seus resultados mostrados a seguir, na Figura 4.22, a 70 °C, na Figura 4.23, a 90 °C, na Figura 4.24, a 110 °C e finalmente na Figura 4.25, a 130 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster.

Figura 4.22. Massa específica, metano-emulsão 70-30, a 70 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster.





As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.24.** Massa específica, metano-emulsão 70-30, a 110 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.25.** Massa específica, metano-emulsão 70-30, a 130 °C.

Para a massa específica das misturas metano-emulsão 60-40, na região de subsaturação, os resultados estão na Figura 4.26, a 70 °C, na Figura 4.27, a 90 °C, na Figura 4.28, a 110 °C e na Figura 4.29 a 130 °C. Observou-se que neste caso as pressões máximas foram um pouco acima de 100 MPa, valores não atingidos nos outros ensaios.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster.

Figura 4.26. Massa específica, metano-emulsão 60-40, a 70 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster.

Figura 4.27. Massa específica, metano-emulsão 60-40, a 90 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster.

Figura 4.28. Massa específica, metano-emulsão 60-40, a 110 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.29.** Massa específica, metano-emulsão 60-40, a 130 °C.

4.6.2. Fator de Formação de Volume

Os resultados para o fator de formação de volume de óleo das misturas de metano com éster puro, na região de subsaturação, são mostrados na Figura 4.30, a 70 °C, na Figura 4.31, a 90 °C, na Figura 4.32, a 110 °C e na Figura 4.33, a 130 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.30.** Fator de formação de volume de óleo, metano-éster, a 70 °C.

De forma análoga ao estudo para a massa específica, a cada composição de mistura constante, dentro da célula PVT, com o aumento da pressão, o volume nas condições de reservatório deve diminuir, reduzindo o valor de Bo.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster.

Figura 4.31. Fator de formação de volume de óleo, metano-éster, a 90 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster.

Figura 4.32. Fator de formação de volume de óleo, metano-éster, a 110 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.33.** Fator de formação de volume de óleo, metano-éster, a 130 °C.

Na região de subsaturação, para as misturas de metano com emulsão 70-30, o fator de formação de volume de emulsão está mostrado na Figura 4.34, a 70 °C, na Figura 4.35, a 90 °C, na Figura 4.36, a 110 °C e na Figura 4.37, a 130 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.34.** Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 70-30, a 70 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.35.** Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 70-30, a 90 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.36.** Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 70-30, a 110 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.37.** Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 70-30, a 130 °C.

No caso das misturas metano-emulsão 60-40, na região de subsaturação, os resultados do fator de formação de volume de emulsão estão na Figura 4.38, a 70 °C, na Figura 4.39, a 90 °C, na Figura 4.40, a 110 °C e na Figura 4.41, a 130 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.38.** Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 60-40, a 70 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.39.** Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 60-40, a 90 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.40.** Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 60-40, a 110 °C.



As porcentagens indicam a fração molar de metano em relação à fração volumétrica de éster. **Figura 4.41.** Fator de formação de volume de emulsão, metano-emulsão 60-40, a 130 °C.

5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados dos testes experimentais permitiram, para o caso das misturas na condição saturada, a construção dos gráficos de pressão de bolha em função da fração molar de metano e da temperatura, mostrados nas Figuras 4.1 a 4.3. Para a solubilidade, a massa específica e o fator de formação de volume em função da pressão e da temperatura, os dados obtidos foram apresentados nas Figuras 4.6 a 4.15. Na análise das misturas na região subsaturada, os gráficos construídos foram os da massa específica e do fator de formação de volume em função da pressão, da temperatura, da fração molar de metano e da fração volumétrica do éster na emulsão, mostrados nas Figuras 4.16 a 4.39.

A pressão de bolha foi avaliada a seguir com o auxílio de um aplicativo comercial, denominado *PVT Pro* (2006), baseado na equação de estado de Peng-Robinson, mostrando a influência do coeficiente de interação binária nos resultados.

Para se analisar quais os efeitos com significância estatística que interferiram na determinação da pressão de bolha foi utilizado um planejamento experimental, segundo o método do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Outro tipo de planejamento experimental, o Fatorial Completo, possibilitou a identificação dos efeitos com significância estatística sobre a massa específica e o fator de formação de volume na condição subsaturada.

O modelamento do controle de poço permite a simulação da ocorrência de um *kick*, calculando pressões, vazões e volumes ao longo do escoamento do fluido de perfuração, auxiliando as equipes na plataforma na prevenção e detecção do influxo e sua circulação para fora do poço, além de contribuir para o treinamento do pessoal envolvido nesse tema. Nos diversos cálculos executados pelo modelo que simula uma operação de controle de poço, pode-se utilizar correlações obtidas a partir de dados experimentais. Um aplicativo computacional de ajuste multivariável que encontra uma função matemática para representar um dado conjunto de dados experimentais é o *LabFit*, de Silva e Silva (2009). Nesse algoritmo existem disponíveis quase 500 funções predefinidas, com uma e duas variáveis independentes. O usuário pode escolher entre

uma procura automática das melhores funções de ajuste ou escrever uma correlação considerada mais adequada.

5.1. PVT Pro

Conforme citado na seção 3.1, escolheu-se a equação de estado de Peng-Robinson para se utilizar este programa computacional no cálculo da pressão de bolha de misturas metano-éster puro. Inicialmente, o coeficiente de interação binária, k_{ij}, entre o metano e cada um dos componentes do éster metílico foi considerado como sendo igual a zero. Depois, esse parâmetro foi alterado. O valor mais adequado para o coeficiente foi determinado após diversas tentativas computacionais, até que as diferenças entre os resultados experimentais e os teóricos fossem os menores possíveis.

5.1.1. Coeficiente de Interação Binária k_{ij} = 0

O ponto de bolha de uma determinada mistura gás-líquido, de composição constante, varia de acordo com a temperatura. A seguir apresenta-se uma comparação entre os resultados obtidos nos experimentos e os previstos pelo modelo do PVT Pro, para quatro valores de concentração molar de metano.

O PVT Pro utiliza os valores característicos para o éster, apresentados na Tabela 3.3, mais a informação sobre a razão gás-óleo (RGO), para calcular a curva PxT (Pressão x Temperatura). As propriedades do metano já estão no banco de dados do programa.

No ensaio experimental, a célula PVT foi carregada com 33,41 g de éster e 0,60 g de metano, perfazendo uma razão gás-óleo igual a 0,0179 g/g, correspondendo a uma concentração de metano de 28,18 % molar.

Executando-se o simulador PVT Pro, obteve-se a Figura 5.1, onde também foram colocados os pontos experimentais. Observou-se que o modelo subestimou os valores para a pressão de bolha, quando confrontados com os resultados experimentais.



Figura 5.1. Diagrama P x T, metano-éster, 28,18 % molar.

Uma comparação entre os valores experimentais e os teóricos pode ser vista na Tabela 5.1.

Т	[° C	C]Exp. [MPa]	Teor. [MPa]	Dif. [%]
	70	9,22	6,77	27
	90	9,39	7,30	22
	110	9,38	7,73	18
	130	9,48	8,10	15

Tabela 5.1. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 28,18 % molar.

Na faixa de temperaturas analisada, as diferenças entre os valores experimentais e os teóricos foram expressivas, indicando que o modelo poderia não estar representando bem a mistura de metano com éster metílico. Uma forma de se alterar o modelo termodinâmico seria modificar a simplificação feita na seção 3.1.2. incluindo-se um maior número de componentes, ao invés dos sete compostos considerados. A utilização de outros métodos para se determinar a temperatura de ebulição, o ponto crítico e o fator acêntrico, implicaria em dados diferentes daqueles apresentados na Tabela 3.3. A equação de estado de Peng-Robinson poderia ser trocada

por outra, como por exemplo, a de Soave-Redlich-Kwong. Finalmente, o valor do coeficiente de interação binária poderia ser ajustado. Antes de se decidir sobre qual alteração deveria ser feita no modelo termodinâmico para que ele representasse melhor os resultados experimentais, a seguir serão mostrados os dados obtidos para outras concentrações de metano na mistura.

Após o primeiro enriquecimento da mistura com uma quantidade a mais de metano, uma nova razão gás-óleo igual a 0,0323 g/g foi obtida, correspondendo a 41,46 % molar de metano.

O simulador PVT Pro determinou as curvas mostradas na Figura 5.2.



Figura 5.2. Diagrama P x T, metano-éster, 41,46 % molar.

Uma comparação entre os valores experimentais e os teóricos pode ser vista na Tabela 5.2.

Т [°С]	Exp. [MPa]	Teor. [MPa]	Dif. [%]
70	11,62	11,28	3
90	12,33	12,13	2
110	12,45	12,80	-3
130	12,77	13,35	-5

Tabela 5.2. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 41,46 % molar.

O modelo calculou valores muito próximos dos resultados experimentais, indicando que para uma mistura com 41,46 % de fração molar de metano e coeficiente de interação binária nulo, o simulador termodinâmico conseguiu reproduzir satisfatoriamente o fenômeno físico na determinação do ponto de bolha da mistura gás-líquido.

Na próxima etapa do experimento, mais uma quantidade de metano foi acrescentada na célula resultando numa razão gás-óleo igual a 0,1102 g/g, ou seja, a 70,70 % de concentração molar.

Com os dados do simulador PVT Pro, construiu-se a Figura 5.3.



Figura 5.3. Diagrama P x T, metano-éster, 70,70 % molar.

Uma comparação entre os valores experimentais e os teóricos pode ser vista na Tabela 5.3.

Т [°С]	Exp. [MPa]	Teor. [MPa]	Dif. [%]
70	39,32	27,98	29
90	39,36	29,54	25
110	38,79	30,74	21
130	38,11	31,60	17

Tabela 5.3. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 70,70 % molar.

Nessas condições, os resultados do modelo voltaram a subestimar o valor para a pressão de bolha da mistura metano-éster puro.

Com um terceiro acréscimo de gás, chegou-se a uma razão gás-óleo igual a 0,4217 g/g, equivalente a 90,23 % de fração molar de metano.





Figura 5.4. Diagrama P x T, metano-éster, 90,23 % molar.

Uma comparação entre os valores experimentais e os teóricos é mostrada na Tabela 5.4.

Т [°С]	Exp. [MPa]	Teor. [MPa]	Dif. [%]
70	96,11	50,33	48
90	88,16	52,01	41
110	82,11	53,49	35
130	77,68	53,98	31

Tabela 5.4. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 90,23 % molar.

Novamente, os cálculos do modelo subestimaram os valores para a pressão de bolha.

Os resultados obtidos para a pressão de bolha em função da temperatura em misturas de metano com éster puro, considerando-se todos os coeficientes de interação binária nulos, nas concentrações molares do gás iguais a 28,18 %, 41,46 %, 70,70 % e 90,23 % mostraram que as diferenças entre os valores teóricos e os experimentais estavam muito elevadas, exceto para o segundo caso. Conforme foi citado anteriormente, o modelo termodinâmico permitia a utilização de diferentes opções para calcular o ponto de bolha da mistura. Primeiro, tentou-se trabalhar com um maior número de pseudocomponentes, ao invés dos sete compostos definidos. Utilizando-se quinze constituintes para o éster metílico, o simulador PVT Pro calculou resultados com pequena diferença, quando comparados com os obtidos através do modelo de sete componentes. A alteração dos valores da temperatura de ebulição, do ponto crítico e do fator acêntrico, através de outros modelos propostos para sua determinação, produziu dados semelhantes aos já mostrados. A substituição da equação de estado de Peng-Robinson pela de Soave-Redlich-Kwong fez com que o modelo não conseguisse convergir para uma resposta final em algumas condições. Mantendo-se a simplificação da composição do éster com sete frações, suas propriedades apresentadas na Tabela 3.3 e a equação de Peng-Robinson, o valor do coeficiente de interação binária foi ajustado, inicialmente, com todos os valores sendo iguais a 0,50. Como os resultados não foram satisfatórios, testaram-se diversas combinações de valores, desde 0,01 até 0,40, modificando-se a interação entre o metano e cada componente do éster metílico, até se encontrar a mais adequada, exposta na Tabela 5.5.

5.1.2. Coeficiente de Interação Binária k_{ij} = 0,06

Alterando-se o valor do coeficiente de interação binária, a pressão de bolha também variou. Após várias tentativas, incluindo-se valores diferentes para cada par de combinações, chegou-se a um único valor para todos os coeficientes que estão indicados na Tabela 5.5.

_	Tabela 5.5 . Coeficientes de interação binária k_{ij} .						
	$C_1 - C_{18p}$	$C_1 - C_{20}$	$C_1 - C_{21}$	$C_1 - C_{22}$	$C_1 - C_{23}$	$C_1 - C_{24}$	$C_1 - C_{26+}$
	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06

85

Utilizando-se esses novos coeficientes de interação binária, os resultados obtidos são comparados com os dados experimentais a seguir.

Para fração molar de metano de 28,18 %, executando-se o simulador PVT Pro, obteve-se os resultados mostrados na Figura 5.5.



Figura 5.5. Diagrama P x T, metano-éster, 28,18 % molar, novo k_{ij}.

Uma comparação entre os valores experimentais e os teóricos pode ser vista na Tabela 5.6.

Т [°С]	Exp. [MPa]	Teor. [MPa]	Dif. [%]
70	9,22	8,15	12
90	9,39	8,60	8
110	9,38	8,99	4
130	9,48	9,26	2

Tabela 5.6. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 28,18 % molar, novo kij.

Observou-se que o modelo novamente subestimou os valores para a pressão de bolha, quando confrontados com os resultados experimentais, porém a curva teórica se aproximou mais dos pontos experimentais. No caso da segunda fração molar de metano, igual a 41,46 %, o simulador PVT Pro calculou as curvas apresentadas na Figura 5.6.



Figura 5.6. Diagrama P x T, metano-éster, 41,46 % molar, novo k_{ij}.

Uma comparação entre os valores experimentais e os teóricos pode ser vista na Tabela 5.7.

Т [°С]	Exp. [MPa]	Teor. [MPa]	Dif. [%]
70	11,62	13,94	-20
90	12,33	14,64	-19
110	12,45	15,21	-22
130	12,77	15,51	-21

Tabela 5.7. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 41,46 % molar, novo k_{ij}.

Desta vez, o modelo superestimou a pressão de bolha, encontrando valores superiores aos resultados experimentais. Esse comportamento foi esperado, pois a utilização de um coeficiente de interação binário positivo provocaria um aumento no valor da pressão de bolha calculada teoricamente. Conforme foi visto na Figura 5.2, quando todos os coeficientes de interação binária

foram nulos, as diferenças entre os resultados do modelo e os experimentais estiveram bem próximos.

Para fração molar de metano de 70,70 %, com os dados do simulador PVT Pro, construiuse a Figura 5.7.



Figura 5.7. Diagrama P x T, metano-éster, 70,70 % molar, novo k_{ij}.

Uma comparação entre os valores experimentais e os teóricos pode ser vista na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 70,70 % molar, novo k_{ij}.

Т [°С]	Exp. [MPa]	Teor. [MPa]	Dif. [%]
70	39,32	39,36	-0,1
90	39,36	39,67	-0,8
110	38,79	39,90	-2,9
130	38,11	39,90	-4,7

Nessas condições, o modelo voltou a superestimar os resultados para a pressão de bolha, porém, a curva teórica ficou bem próxima dos pontos experimentais.

No teste com fração molar de metano igual a 90,23%, os resultados do simulador PVT Pro podem ser vistos na Figura 5.8.



Figura 5.8. Diagrama P x T, metano-éster, 90,23 % molar, novo k_{ij}.

Uma comparação entre os valores experimentais e os teóricos pode ser vista na Tabela 5.9.

Т [°С]	Exp. [MPa]	Teor. [MPa]	Dif. [%]
70	96,11	97,26	-1
90	88,16	90,80	-3
110	82,11	84,33	-3
130	77,68	79,87	-3

Tabela 5.9. Valores experimentais e teóricos para a pressão de bolha, 90,23 % molar, novo k_{ij} .

Conforme se observou, os resultados do modelo se aproximaram dos dados experimentais para a pressão de bolha, mostrando que o valor do coeficiente de interação binária, entre o metano e os pseudocomponentes do éster metílico, igual a 0,06 foi mais adequado do que o valor nulo.
5.1.3. Considerações

Uma equação de estado pode não representar muito bem o equilíbrio de uma mistura metano-éster pois a composição da fase óleo varia consideravelmente, dependendo do tipo do óleo vegetal e do álcool utilizados na produção do éster. O tamanho da cadeia molecular e dos segmentos carboxilato e alcoila, a presença de insaturações e de ramificações podem ter grande influência nas propriedades termodinâmicas do éster. Após ser produzido, no éster é iniciado um processo de degradação que pode alterar sua composição química. O produto utilizado nos ensaios poderia ter compostos diferentes daqueles apresentados na análise cromatográfica, na Tabela 3.1. O equilíbrio termodinâmico de misturas metano-éster possui grupos polares, cujas interações podem ser diferentes daquelas previstas nos modelos de equações de estado. Essas considerações mostram que muitos fatores poderiam interferir na determinação das propriedades termodinâmicas dos componentes das misturas metano-éster, dificultando o seu modelamento. O modelo baseado na equação de Peng-Robinson, utilizando coeficientes de interação binária iguais a 0,06 para todos os pares de componentes estudados, foi bem sucedido, apresentando resultados teóricos próximos aos dados experimentais, nos casos de fração molar de metano de 28,18 %, 70,70 % e 90,23 %. Quando a concentração molar desse gás na mistura foi igual a 41,46 %, o modelo calculou valores mais próximos aos dados experimentais para a pressão de bolha ao se tomar todos os coeficientes de interação binária iguais a zero.

5.2. Planejamento Experimental

Nesta seção, serão apresentados dois casos: primeiro, o ponto de bolha da mistura metanoéster, cujos resultados experimentais foram mostrados na seção 4.1, será analisado como função de duas variáveis que foram a fração molar de gás e a temperatura, aplicando-se o método denominado Delineamento Composto Central Rotacional, descrito na seção 3.2.

Para o caso da condição subsaturada, a massa específica e o fator de formação de volume das misturas de metano com éster puro e com suas emulsões serão estudados como função de quatro variáveis independentes, quais sejam, a fração molar de metano, a fração volumétrica do éster, a temperatura e a pressão. A cada uma dessas quatro variáveis independentes serão atribuídos dois níveis de valores, possibilitando uma análise com o auxílio do planejamento fatorial 2^4 .

5.2.1. Ponto de Bolha

O método do Delineamento Composto Central Rotacional, visto na seção 3.2.1, utiliza cinco níveis para cada uma das duas variáveis (FG e T) que influenciam na determinação da pressão de bolha da mistura metano-éster, conforme pode ser visto na Figura 5.9.



Figura 5.9. Níveis codificados para se aplicar o DCCR.

A porção fatorial que compõe o planejamento experimental corresponde aos pontos *a*, *b*, *c* e *d*, cujas coordenadas são, respectivamente, (1; 1), (-1; 1), (-1; -1) e (1; -1). Na porção axial, os pontos são: *e* (0; 1,41), *f* (-1,41; 0), *g* (0; -1,41) e *h* (1,41; 0). As condições do ponto central, *i*, onde ocorrem as repetições do ensaio, são (0; 0). Essas coordenadas representam os níveis codificados atribuídos a cada variável.

Os cinco níveis codificados e os correspondentes valores experimentais utilizados para as duas variáveis independentes, quais sejam a fração molar de gás e a temperatura, estão apresentados na Tabela 5.10.

No ponto central foram feitas três repetições, conforme a Tabela 3.7. Os resultados dos testes para a determinação da pressão de bolha em misturas de metano com éster puro para os onze ensaios programados estão mostrados na Tabela 5.11.

Observou-se que a realização de triplicata dos ensaios na condição central, ou seja, fração molar de metano de 80,0 % e temperatura de 90,0 °C, resultou em três valores distintos para a pressão de bolha, cuja média foi 61,7 MPa com desvio padrão de 4,1 %. Esse é o valor do erro

experimental envolvido no ensaio para a obtenção da pressão de bolha em misturas de metano com éster puro, utilizando-se o equipamento PVT disponível no laboratório.

níveis	T [°C]	FG [%]
-1,41	61,8	65,9
-1	70,0	70,0
0	90,0	80,0
1	110,0	90,0
1,41	118,2	94,1

Tabela 5.10. Valores das variáveis e os níveis correspondentes.

 Tabela 5.11. Resultados dos testes para o DCCR.

ensaio	FG	Τ	FG [%]	T [°C]	P [MPa]
1	-1	-1	70,0	70,0	39,2
2	1	-1	90,0	70,0	96,0
3	-1	1	70,0	110,0	38,7
4	1	1	90,0	110,0	82,0
5	-1,41	0	65,9	90,0	31,6
6	1,41	0	94,1	90,0	105,4
7	0	-1,41	80,0	61,8	62,7
8	0	1,41	80,0	118,2	56,1
9	0	0	80,0	90,0	59,7
10	0	0	80,0	90,0	60,9
11	0	0	80,0	90,0	64,5

Com esses dados foi possível determinar e avaliar um modelo matemático de segunda ordem para o cálculo da pressão de bolha de misturas de metano com éster puro, em função da fração molar de metano e da temperatura. De acordo com a Equação 3.9, esse modelo utilizou seis parâmetros. Introduzindo-se as informações da Tabela 5.11, com os níveis codificados, no programa dedicado STATISTICA (2008), foram obtidos os valores dos seis fatores do modelo, mostrados na Tabela 5.12.

Fatores	Coeficientes de regressão
média	61,70
FG [%] (L)	25,59
FG [%] (Q)	3,41
T [K] (L)	-3,00
T [K] (Q)	-1,14
FG x T	-3,37

Tabela 5.12. Resultados fornecidos pelo Statistica (2008).

L - termo linear

Q - termo quadrático

No modelo calculado pelo programa, a pressão de bolha, Pb [MPa], em função da fração molar de gás e da temperatura, respectivamente FG e T, ambas com os níveis codificados, na faixa estudada, pode ser determinada através da Equação 5.1.

$$Pb = 3,41* \underline{FG}^{2} + 25,59* \underline{FG} - 1,14* \underline{T}^{2} - 3,00* \underline{T} - 3,37* \underline{FG}* \underline{T} + 61,70$$
(5.1)

onde a barra representa uma variável codificada, cujo valor está no intervalo entre [-1,41 e 1,41]. A comparação entre os dados experimentais e o modelo está na Tabela 5.13.

			Experimental	Modelo	Desvio	Desvio
ensaio	FG [%]	T [°C]	P [MPa]	P [MPa]	[MPa]	[%]
1	70,0	70,0	39,2	38,0	-1,2	-3,1
2	90,0	70,0	96,0	95,9	-0,1	-0,1
3	70,0	110,0	38,7	38,7	0,1	0,1
4	90,0	110,0	82,0	83,2	1,2	1,4
5	65,9	90,0	31,6	32,4	0,8	2,6
6	94,1	90,0	105,4	104,6	-0,8	-0,7
7	80,0	61,8	62,7	63,7	0,9	1,5
8	80,0	118,2	56,1	55,2	-0,9	-1,6
9	80,0	90,0	59,7	61,7	2,0	3,3
10	80,0	90,0	60,9	61,7	0,8	1,3
11	80,0	90,0	64,5	61,7	-2,8	-4,3

 Tabela 5.13. Comparação entre os resultados dos testes e os do modelo.

Observou-se que os desvios, d_i , entre os resultados dos ensaios e os previstos pelo modelo, às vezes, apresentaram valores positivos e outras vezes, negativos. A média desses onze desvios, \overline{d}_i , foi igual a 0,04 %. O valor máximo absoluto foi 3,3 % enquanto o mínimo absoluto ficou em - 4,3 %. Esses números podem confundir uma interpretação do conjunto dos dados. Um parâmetro capaz de fornecer uma ideia mais interessante sobre a variação dos onze desvios é a média quadrática, *med q*, de *N* elementos, que é a raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos elementos, conforme a Equação 5.2.

$$med \ q = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{(y_i - \hat{y}_i)}{y_i}.100\right)^2}{N}}$$
(5.2)

Os desvios entre os resultados dos ensaios e os previstos pelo modelo apresentaram uma média quadrática igual a 2,2 %.

Os resultados da análise de variância, ANOVA, são apresentados na Tabela 5.14, seguindo o formato da Tabela 3.9. Como o Fcalc foi altamente significativo, pois Ftab = 5,05, concluiu-se que os resultados gerados pela Equação 5.1 foram estatisticamente significativos, sendo que os pontos experimentais obtidos foram representados pelo modelo, que poderia ser utilizado para fins preditivos, dentro do intervalo de valores dos dados experimentais.

	Tabela 5.14.Resultados da ANOVA.								
Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Médias quadráticas	F calculado					
	ν	SQ	QM	Fcalc					
Regressão	5	5464,42	1086,88	297					
Resíduo	5	18,29	3,66						
Total	10	5452,71							

Dessa forma, a ANOVA mostrou que o modelo foi estatisticamente significante, sendo útil para se estimar a pressão de bolha sem a necessidade de se fazer experimentos, na faixa de valores de fração molar de gás e temperaturas estudada. Os resultados apresentaram uma influência muito significativa da fração de metano sobre a pressão de bolha. A interação fração molar de gás e temperatura também foi mais significativa do que a temperatura, isoladamente.

5.2.2. Massa Específica na Condição Subsaturada

Esta análise se aplica à região com pressões acima da pressão de bolha, onde a massa específica, ρ , é uma função da fração molar de metano, FG, fração volumétrica de éster, FE, temperatura, T e pressão, P, que serão consideradas variáveis independentes de dois níveis, um inferior, codificado como (-1), enquanto o outro corresponde ao (1), conforme a Tabela 5.15. Os dois tipos de misturas, que participaram desta etapa dos estudos, foram uma metano-éster puro e outra, metano-emulsão 60-40.

nível	FG [%]	FE [%]	T [°C]	P [MPa]
-1	17	60	70	48,3
 1	62	100	130	55,2

Tabela 5.15. Níveis escolhidos para as variáveis independentes.

Considerando-se o planejamento fatorial 2⁴, para as quatro variáveis independentes, em dois níveis, houve um total de 16 ensaios, com os resultados mostrados na Tabela 5.16.

Tabela 5.10 . Resultados dos ensalos para massa específica.								
ensaio	FG [%]	FE [%]	T [°C]	P [MPa]	ρ [kg/m ³]			
1	17	60	70	48,3	1036			
2	62	60	70	48,3	962			
3	17	100	70	48,3	861			
4	62	100	70	48,3	792			
5	17	60	130	48,3	1002			
6	62	60	130	48,3	920			
7	17	100	130	48,3	828			
8	62	100	130	48,3	755			
9	17	60	70	55,2	1043			
10	62	60	70	55,2	967			
11	17	100	70	55,2	864			
12	62	100	70	55,2	796			
13	17	60	130	55,2	1005			
14	62	60	130	55,2	925			
15	17	100	130	55,2	832			
16	62	100	130	55,2	762			

Tabela 5.16. Resultados dos ensaios para massa específica.

Seguindo a metodologia proposta na seção 3.2.4, os resultados dos quatro efeitos principais e das onze interações entre as variáveis sobre a massa específica das misturas de metano com emulsões de éster, obtidos através do planejamento fatorial 2^4 , foram determinados e estão mostrados na Tabela 5.17. A penúltima linha representa a soma dos dezesseis valores. O efeito foi calculado pela razão entre a soma e o divisor adequado, que para a média foi igual a 16, enquanto que para as outras colunas, o divisor apropriado foi 8, conforme visto na seção 3.2.4.

ρ [kg/m ³]	média	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
1036	1036	-1036	-1036	-1036	-1036	1036	1036	1036	1036	1036	1036	-1036	-1036	-1036	-1036	1036
962	962	962	-962	-962	-962	-962	-962	-962	962	962	962	962	962	962	-962	-962
861	861	-861	861	-861	-861	-861	861	861	-861	-861	861	861	861	-861	861	-861
792	792	792	792	-792	-792	792	-792	-792	-792	-792	792	-792	-792	792	792	792
1002	1002	-1002	-1002	1002	-1002	1002	-1002	1002	-1002	1002	-1002	1002	-1002	1002	1002	-1002
920	920	920	-920	920	-920	-920	920	-920	-920	920	-920	-920	920	-920	920	920
828	828	-828	828	828	-828	-828	-828	828	828	-828	-828	-828	828	828	-828	828
755	755	755	755	755	-755	755	755	-755	755	-755	-755	755	-755	-755	-755	-755
1043	1043	-1043	-1043	-1043	1043	1043	1043	-1043	1043	-1043	-1043	-1043	1043	1043	1043	-1043
967	967	967	-967	-967	967	-967	-967	967	967	-967	-967	967	-967	-967	967	967
864	864	-864	864	-864	864	-864	864	-864	-864	864	-864	864	-864	864	-864	864
796	796	796	796	-796	796	796	-796	796	-796	796	-796	-796	796	-796	-796	-796
1005	1005	-1005	-1005	1005	1005	1005	-1005	-1005	-1005	-1005	1005	1005	1005	-1005	-1005	1005
925	925	925	-925	925	925	-925	925	925	-925	-925	925	-925	-925	925	-925	-925
832	832	-832	832	832	832	-832	-832	-832	832	832	832	-832	-832	-832	832	-832
762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762
soma	14349	-591	-1369	-291	39	31	-18	3	19	-3	1	6	5	6	7	-2
efeito	897	-73,86	-171,19	-36,39	4,91	3,86	-2,29	0,41	2,39	-0,41	0,17	0,79	0,59	0,72	0,83	-0,22

Tabela 5.17. Efeitos sobre a massa específica, para o fatorial 2^4 .

Um quadro resumo dos efeitos está na Tabela 5.17.

Tabela 3.17. Analise do planejamento fatofiai, para a massa específica.								
Efeitos	FG	FG		Т	Т			
principais	- 73,86		- 171,19	- 36,39		4,91		
Interações	FG x FE	FG x T	FG x P	FE x T	FE x P	ТхР		
de dois fatores	3,86	- 2,29	0,41	2,39	- 0,41	0,17		
Interações	FGxFExT		FGxFExP	FGxTxP)	FExTxP		
de tres fatores	0,79	0,79 0,59				0,83		
Interação de quatro fatores	FGxFExTxP							
			- 0),22				

Tabela 5.17. Análise do planejamento fatorial, para a massa específica

A cada um dos 15 efeitos associou-se uma probabilidade cumulativa para montar o gráfico da distribuição normal padronizada, no qual os pontos mais afastados do centro do eixo horizontal, onde o efeito é igual a zero, foram interpretados como efeitos realmente significativos e tanto mais significativos quanto mais longe da região central.

Para representar todos os 15 efeitos num gráfico normalizado, primeiramente eles foram colocados em ordem crescente, associando-se a cada um deles uma probabilidade cumulativa de 100/15 = 6,67 %. Logo, cada efeito correspondeu a uma faixa de probabilidade cumulativa, cujo ponto central pode ser visto na Tabela 5.18. A cada ponto central associa-se o valor da distribuição normal padronizada Z*, que é tabelada. Por definição, padronizar uma variável aleatória *x* de média μ e variância σ^2 é construir a partir dela uma nova variável aleatória Z*, cujos valores são obtidos subtraindo-se de cada valor de *x* a média populacional e dividindo-se o resultado pelo desvio padrão (Barros Neto et al., 2001), conforme a Equação 5.3.

$$Z^* = \frac{x - \mu}{\sigma} \tag{5.3}$$

A padronização simplesmente alterou a escala e deslocou a origem do eixo da variável aleatória, transformando a variável original *x*, que se distribuía de acordo com (μ ; σ^2), numa nova variável Z* que segue a distribuição padrão (0; 1).

		Ordem		Probab.	Ponto	
Efeitos	Valor	cresc.	Efeitos	cumulat.	central	Z*
FG	-73,86	-171,19	FE	6,67	3,33	-1,838
FE	-171,19	-73,86	FG	13,33	10,00	-1,282
Τ	-36,39	-36,39	Τ	20,00	16,67	-0,967
Р	4,91	-2,29	FGxT	26,67	23,33	-0,728
FGxFE	3,86	-0,41	FExP	33,33	30,00	-0,524
FGxT	-2,29	-0,22	FGxFExTxP	40,00	36,67	-0,341
FGxP	0,41	0,17	TxP	46,67	43,33	-0,168
FExT	2,39	0,41	FGxP	53,33	50,00	0,000
FExP	-0,41	0,59	FGxFExP	60,00	56,67	0,168
TxP	0,17	0,72	FGxTxP	66,67	63,33	0,341
FGxFExT	0,79	0,79	FGxFExT	73,33	70,00	0,524
FGxFExP	0,59	0,83	FExTxP	80,00	76,67	0,728
FGxTxP	0,72	2,39	FExT	86,67	83,33	0,967
FExTxP	0,83	3,86	FGxFE	93,33	90,00	1,282
FGxFExTxP	-0,22	4,91	Р	100,00	96,67	1,838

Tabela 5.18. Conversão para o gráfico normalizado, massa específica.

(em negrito estão os efeitos significativos)

É possível construir um gráfico com os valores dos efeitos nas abscissas e Z* nas ordenadas, como o da Figura 5.10, onde se verifica imediatamente que os pontos centrais se

ajustaram muito bem na região de $Z^* = 0$, comprovando que foram gerados por uma população normal de média zero, ou seja, representaram efeitos que não foram significativos, estatisticamente, no resultado da massa específica da mistura. Já os pontos mais afastados da área correspondente ao efeito de valor zero, no eixo das abscissas, estiveram relacionados com os efeitos realmente significativos e tanto mais significativos quanto mais longe da região central.



Figura 5.10. Distribuição normal padronizada Z*, para a massa específica.

Obsevou-se que apenas os efeitos principais da fração volumétrica de éster, FE, fração molar de metano, FG e temperatura, T, foram de fato significativos, para a determinação da massa específica, enquanto a pressão e as diversas interações foram não significativas, para os casos na condição subsaturada.

5.2.3. Fator de Formação de Volume na Condição Subsaturada

Uma análise semelhante à feita para a massa específica pode ser estendida para o fator de formação de volume, em misturas de metano-éster puro e de metano-emulsão, na condição subsaturada. No caso da emulsão, rigorosamente, deveria ser determinado o fator de formação de volume de emulsão, Bm, porém, para simplificar a notação nesta etapa, o símbolo deste parâmetro foi mantido como Bo. Esta propriedade foi considerada como sendo uma função de

quatro variáveis independentes, em dois níveis, um superior e outro inferior, para ser realizado o planejamento fatorial 2^4 , com um total de 16 ensaios, sendo os resultados apresentados a seguir, na Tabela 5.19.

ensaio	FG [%]	FE [%]	Т [°С]	P [MPa]	Bo [m ³ / m ³ std]
1	17	60	70	48,3	1,023
2	62	60	70	48,3	1,137
3	17	100	70	48,3	1,008
4	62	100	70	48,3	1,158
5	17	60	130	48,3	1,058
6	62	60	130	48,3	1,189
7	17	100	130	48,3	1,048
8	62	100	130	48,3	1,218
9	17	60	70	55,2	1,017
10	62	60	70	55,2	1,131
11	17	100	70	55,2	1,003
12	62	100	70	55,2	1,153
13	17	60	130	55,2	1,054
14	62	60	130	55,2	1,182
15	17	100	130	55,2	1,041
16	62	100	130	55,2	1,204

Tabela 5.19. Resultados dos ensaios para fator de formação de volume.

Os resultados dos efeitos principais e de suas interações sobre o fator de formação de volume, calculados com o auxílio do planejamento fatorial estão na Tabela 5.20.

Tabela 5.20. Análise do planejamento fatorial, para o fator de formação de volume.									
Efeitos	FG	FG		Т	Τ				
principais	0,140		0,005	0,046		- 0,007			
Interações	FG x FE	FG x T	FG x P	FE x T	FE x P	ТхР			
de dois fatores	0,018	0,008	- 0,001	0,002	- 0,001	- 0,001			
Interações	FGxFExT		FGxFExP	FGxTxP	•	FExTxP			
fatores	0,000		- 0,001	- 0,001		- 0,002			
Interação de quatro fatores	FGxFExTxP								
		0,000							

A análise desses efeitos foi executada de forma análoga à realizada no caso da massa específica, com o auxílio de um gráfico normalizado, para o que, primeiramente, preparou-se a Tabela 5.21.

O gráfico normalizado pode ser visto na Figura 5.11, que mostra que os mais significativos foram os efeitos principais da fração molar de gás (FG) e da temperatura (T), seguidos a certa distância, pela interação entre a fração molar de gás e a fração volumétrica de éster (FGxFE). Um pouco menos significativos foram os efeitos da interação entre a fração molar de gás e a temperatura (FGxT) e os da pressão (P) e fração volumétrica de éster (FE). É interessante notar que a fração volumétrica de éster e a pressão foram menos significativas para a determinação do fator formação de volume de óleo do que a interação entre a fração molar de gás e a fração volumétrica de éster (FGxFE).

		ordem		probab	ponto	
efeitos	valor	cresc	efeitos	cumulat	central	Z*
FG	0,140	-0,007	Р	6,67	3,33	-1,838
FE	0,005	-0,002	FExTxP	13,33	10,00	-1,282
Т	0,046	-0,001	FGxP	20,00	16,67	-0,967
Р	-0,007	-0,001	FExP	26,67	23,33	-0,728
FGxFE	0,018	-0,001	TxP	33,33	30,00	-0,524
FGxT	0,008	-0,001	FGxFExP	40,00	36,67	-0,341
FGxP	-0,001	-0,001	FGxTxP	46,67	43,33	-0,168
FExT	0,002	0,000	FGxFExT	53,33	50,00	0,000
FExP	-0,001	0,000	FGxFExTxP	60,00	56,67	0,168
TxP	-0,001	0,002	FExT	66,67	63,33	0,341
FGxFExT	0,000	0,005	FE	73,33	70,00	0,524
FGxFExP	-0,001	0,008	FGxT	80,00	76,67	0,728
FGxTxP	-0,001	0,018	FGxFE	86,67	83,33	0,967
FExTxP	-0,002	0,046	Τ	93,33	90,00	1,282
FGxFExTxP	0,000	0,140	FG	100,00	96,67	1,838

 Tabela 5.21. Conversão para o gráfico normalizado, fator de formação de volume.

(em negrito estão os efeitos significativos)



Figura 5.11. Distribuição normal padronizada Z*, para o fator de formação de volume.

5.2.4. Considerações

O planejamento experimental, através do método do Delineamento Composto Central Rotacional, demonstrou que a pressão de bolha de misturas de metano com éster puro pôde ser modelada utilizando-se uma correlação de segunda ordem, com seis parâmetros, a partir dos resultados de ensaios de laboratório. O método da análise de variâncias, ANOVA, comprovou que o modelo foi estatisticamente significante.

Com o auxílio do planejamento fatorial 2^4 , foi verificado que, na condição subsaturada, a massa específica das misturas, sendo função da fração molar de metano, da fração volumétrica de éster, temperatura e pressão, apresentou efeitos mais significativos da fração volumétrica de éster, da fração molar de metano e da temperatura. Os efeitos da pressão e das diversas interações foram pouco significativos.

Analogamente, o planejamento fatorial 2⁴ demonstrou que o fator de formação de volume de misturas na condição subsaturada teve efeitos mais significativos da fração molar de metano, da temperatura e da interação entre a fração molar de metano e a fração volumétrica de éster.

5.3. Ajuste Multivariável

Programas computacionais que simulem a ocorrência de um *kick* são uma importante ferramenta auxiliar no planejamento, acompanhamento e treinamento de situações de controle de poço. Tem havido constante evolução nos simuladores de *kick* para fluidos base água, fluidos base óleo e fluidos base orgânica. Procura-se representar com maior fidelidade os fenômenos físicos que ocorrem no poço durante a circulação de um *kick*. Parâmetros fundamentais para a previsão do comportamento da mistura gás-fluido de perfuração, ao longo do poço, podem ser calculados através do uso de correlações obtidas a partir de dados experimentais, levantados em laboratório.

O *LabFit* é um aplicativo computacional desenvolvido para análise e tratamento de dados experimentais, utilizando no ajuste de curvas o método dos mínimos quadrados, que procura fazer com que a soma dos quadrados das distâncias entre o modelo (curva ajustada) e cada um dos pontos experimentais seja a menor possível. Essas diferenças entre a curva ajustada e cada um dos dados são denominadas *resíduos*. O objetivo é encontrar uma equação que resulte nos menores valores de resíduos. Existem diversos algoritmos para resolver problemas de mínimos quadrados não-lineares e aqui é utilizado o de Levenberg-Marquardt, que representa um aperfeiçoamento do método de Gauss-Newton, que por sua vez é uma variante da técnica de Newton, sendo todos iterativos. Dado um ponto inicial, o método produz uma série de valores que vão convergir para um só, um mínimo local para a função de entrada a ser ajustada.

Ao se definir uma equação para calcular uma propriedade em função de algumas variáveis independentes, às vezes, pode-se chegar a uma singularidade matemática. Por exemplo, na determinação do ponto de bolha dependendo da concentração de gás e da temperatura, esta última variável poderia estar no denominador de uma fração. Se ela estiver em graus Celsius, a correlação não poderia ser utilizada no valor de 0 °C, que representa um valor facilmente encontrado em perfurações *offshore*. Uma forma de se resolver essa dificuldade é utilizar a temperatura absoluta, em graus kelvin.

Nas equações a seguir, devem ser consideradas a pressão em [MPa], a temperatura em [K], a fração molar de gás em [%] e a fração volumétrica de éster na emulsão em [%].

5.3.1. Ponto de bolha

Retomando-se os onze experimentos realizados no Delineamento Composto Central Rotacional, cujos dados para o ponto de bolha em função da fração molar de gás e da temperatura para misturas de metano com éster metílico foram mostrados na Tabela 5.11, foi realizada a procura de uma correlação através do ajuste multivariável, aplicando-se o método de Levenberg-Marquardt, utilizando-se o programa computacional *LabFit*.

Nesses experimentos, a fração molar de metano variou de 65,9 % a 94,1 %, enquanto a temperatura ficou entre 61,8 °C e 118,2 °C.

Trabalhando-se com a pressão em MPa, a temperatura em K e a fração molar de gás em %, a melhor equação para o cálculo da pressão de bolha, para misturas metano-éster puro, foi determinada pelo ajuste multivariável, apresentando quatro coeficientes, como sendo:

$$Pb = A \cdot \exp\left(\frac{B}{FG} + C \cdot T\right) + D \cdot T$$
(5.4)

onde os parâmetros foram: A = 2,35.10⁴ ; B = -3,73.10² ; C = -4,48.10⁻³ e D = 4,51.10⁻² .

Os pontos para a pressão de bolha calculados com a utilização dessa correlação foram confrontados com as medidas experimentais, sendo que os resultados se mantiveram de acordo com a Tabela 5.22.

Os desvios entre os valores dos dados experimentais e os previstos pelo modelo apresentaram uma média quadrática de 2,8 %.

A partir dessas informações, pode-se comparar os resultados dos dois modelos, o primeiro sendo um polinômio de segunda ordem, Equação 5.1, calculado pelo planejamento experimental com a técnica do Delineamento Composto Central Rotacional e o segundo, uma função exponencial, Equação 5.4, proposto pelo programa *LabFit* de ajuste de pontos, através do gráfico mostrado na Figura 5.12, onde se nota que os dois métodos foram equivalentes, apresentando um coeficiente de correlação entre eles de mais de 0,99.

			Experim.	Modelo	desvio
Ensaio	FG [%]	Τ [°C]	P [MPa]	P [MPa]	[%]
1	70,0	70,0	39,2	40,1	2,3
2	90,0	70,0	96,0	95,9	-0,2
3	70,0	110,0	38,7	37,9	-2,1
4	90,0	110,0	82,0	84,5	3,0
5	65,9	90,0	31,6	32,6	3,1
6	94,1	90,0	105,4	104,4	-0,9
7	80,0	61,8	62,7	64,8	3,3
8	80,0	118,2	56,1	56,3	0,3
9	80,0	90,0	59,7	60,2	0,8
10	80,0	90,0	60,9	60,2	-1,2
11	80,0	90,0	64,5	60,2	-6,7

Tabela 5.22. Comparação entre os dados experimentais e os do modelo multivariável.



Figura 5.12. Comparação entre os modelos do DCCR e do ajuste multivariável.

Nos onze experimentos mostrados na Tabela 5.22, a menor fração molar de metano considerada foi igual a 65,9 %, que é valor relativamente alto. Incluindo-se a região de baixa concentração de gás, utilizando-se todos os pontos experimentais da Figura 4.1, o ajuste multivariável determinou a melhor equação como sendo uma função igual à proposta pela Equação 5.4, porém com diferentes valores para os parâmetros, que foram os seguintes: $A = 1,14.10^4$; $B = -3,20.10^2$; $C = -3,93.10^{-3}$ e $D = 2,81.10^{-2}$.

As diferenças entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo apresentaram uma média quadrática de 6,9 %. Com o objetivo de se diminuir esse desvio, testou-se uma equação quadrática, com seis coeficientes, similar àquela encontrada na análise do planejamento experimental (Equação 5.1), de forma que o programa de ajuste multivariável calculou os parâmetros para a seguinte correlação:

$$Pb = A \cdot FG^{2} + B \cdot FG + C \cdot T^{2} + D \cdot T + E \cdot FG \cdot T + F$$
(5.5)

onde: $A = 2,65.10^{-2}$; $B = -3,76.10^{-1}$; $C = 1,96.10^{-4}$; $D = 5,07.10^{-2}$; $E = -4,18.10^{-3}$ e F = -1,68.

Os desvios entre os valores experimentais e os calculados pela Equação 5.5 apresentaram uma média quadrática de 15,1 %, mostrando que, para esse conjunto de dados, o método de regressão utilizado pelo algoritmo do Statistica (Equação 5.1, média quadrática dos desvios igual a 2,2 %) foi superior ao do LabFit. A Equação 5.1 foi determinada com base em onze testes propostos pelo planejamento experimental Delineamento Composto Central Rotacional, de acordo com a Tabela 5.11. Para aplicá-la em todos os pontos experimentais apresentados na Figura 4.3, seria necessário converter os dados de pressão, temperatura e fração molar de metano em valores codificados.

Observando-se a Figura 4.3, resolveu-se dividir o problema em duas partes: a primeira até fração molar de metano de 60 % e a segunda, a partir desse valor. Esse limite, que corresponde a uma pressão de cerca de 35 MPa, foi escolhido com base no trabalho experimental desenvolvido por Monteiro (2007). Cada região deveria apresentar uma equação diferente para o cálculo da pressão de bolha, com menores valores de desvio entre o ponto previsto pelo modelo e a medida experimental.

Para frações molares de metano abaixo de 60 %, a melhor equação foi:

$$Pb = \frac{1}{A+B \cdot FG + \frac{C}{T}}$$
(5.6)

onde: $A = 1,35.10^{-1}$; $B = -1,97.10^{-3}$ e $C = 1,02.10^{1}$.

A média quadrática das diferenças entre os valores experimentais e os resultados do modelo foi igual a 1,2 %.

Para frações molares de metano maiores que 60 %, a correlação teve a mesma função proposta pela Equação 5.4, sendo que os novos parâmetros foram: $A = 1,46.10^4$; $B = -3,36.10^2$; $C = -4,16.10^{-3}$ e $D = 3,22.10^{-2}$. As diferenças entre os valores experimentais e os resultados do modelo apresentaram média quadrática de 3,6 %.

Os resultados obtidos para a pressão de bolha referentes às misturas de metano com emulsões de éster, apresentados na seção 4.1, mostraram que passaram a existir três variáveis independentes: a fração molar de gás, FG, a temperatura, T e a fração volumétrica de éster, FE. Na utilização do aplicativo *LabFit*, este era capaz de encontrar, automaticamente, uma expressão com, no máximo, duas variáveis independentes. Devido a essa limitação do algoritmo, foi testada uma equação de quarta ordem, em função de três variáveis, com seis parâmetros. O programa calcula o valor desses coeficientes, uma vez implementada a correlação desejada. Observando-se os dados mostrados nas Figuras 4.2 e 4.3, aqui também foi feita a divisão em duas regiões.

Para concentrações molares de metano abaixo de 60 % a correlação para a determinação da pressão de bolha em misturas de metano com emulsões de éster torna-se:

$$Pb = A.FG^{4} + B.FG^{3} + C.FG^{2}.FE^{2} + D.FG + E.T + F$$
(5.7)

onde: A = 1,22.10⁻⁶; B = 8,59.10⁻⁶; C = -1,14.10⁻⁷; D = 5,11.10⁻²; E = 6,92.10⁻³ e F = 5,22.

A média quadrática das diferenças entre os valores experimentais e os resultados do modelo foi igual a 1,4 %.

Para frações molares de metano maiores que 60 %, a melhor equação de quarta ordem para o cálculo da pressão de bolha, agora com sete parâmetros, foi:

$$Pb = A.FG^{4} + B.FG^{3} + C.FG^{2}.T^{2} + D.FG.T + E.FG + F.FE + G$$
(5.8)

sendo: A = 1,74.10⁻⁶ ; B = 4,74.10⁻⁵ ; C = -1,74.10⁻⁷ ; D = 8,46.10⁻³ ; E = -1,26 ; F = -2,02.10⁻² e G = -33,85 .

As diferenças entre os valores experimentais e os resultados do modelo apresentaram média quadrática de 3,8 %.

Nas Equações 5.7 e 5.8 é difícil identificar prontamente a influência de um fator, seja a fração molar de metano, FG, a temperatura, T, ou a fração volumétrica de éster, FE, na determinação da pressão de bolha. Outras funções matemáticas foram testadas.

Para FG < 60 %:

$$Pb = A.FG^{B}.T^{C}.FE^{D} + E.FG + F$$
(5.9)

onde: $A = 2,33.10^{-4}$; B = 2,10; $C = 1,30.10^{-1}$; $D = 4,70.10^{-1}$; $E = -1,73.10^{-1}$ e F = 11,87.

A média quadrática das diferenças entre os valores experimentais e os resultados do modelo foi igual a 1,1 %.

Para FG >60 %:

$$Pb = A.\exp\left(\frac{B}{FG}\right) T^{C} . FE^{D} + E.FG + F$$
(5.10)

sendo: $A = 2,13.10^7$; B = -399,58; C = -1,19; $D = -2,28.10^{-1}$; $E = -4,33.10^{-1}$; F = 41,98.

As diferenças entre os valores experimentais e os resultados do modelo apresentaram média quadrática de 3,1 %.

5.3.2. Solubilidade

Os resultados experimentais para a solubilidade do metano em éster puro e em emulsões de éster foram apresentados na seção 4.2.

A partir do conjunto de dados mostrado na Figura 4.8, para misturas de metano com éster puro, a melhor equação matemática com quatro parâmetros para a solubilidade, Rs [m³ std / m³] em função da pressão, P [MPa] e da temperatura, T [K], foi determinada como sendo:

$$R_s = A.\exp\left(\frac{B}{P} + C.T\right) + D.P$$
(5.11)

onde os parâmetros foram: A = 26,34; B = -350,33; C = 1,69.10-2 e D = 3,37.

Esse modelo apresentou resultados que, comparados com os pontos experimentais, mostraram desvios com uma média quadrática de 12,9 %, valor muito elevado.

Foi testada uma equação de potência à quarta com cinco parâmetros:

$$R_s = A \cdot P^4 + B \cdot P^3 + C \cdot P^2 \cdot T^2 + D \cdot P + E$$
(5.12)

na qual: A = 2,48.10-6 ; B = -2,48.10-4 ; C = 4,68.10-7 ; D = 3,84.10-1 e E = 22,68 .

Neste caso, a média quadrática foi igual a 14,5 %.

Analogamente ao estudo da pressão de bolha, foi feita, para estimar a solubilidade do metano no éster puro, uma separação em duas regiões, a primeira até cerca 35 MPa, limite que correspondeu a, aproximadamente, 60 % de fração molar de metano, enquanto a segunda, a partir desta pressão. A melhor equação para representar os dados experimentais foi:

$$R_s = A.\exp\left(\frac{B}{T} + C.P\right) + \frac{D}{P}$$
(5.13)

para P < 35 MPa, com: A = 31,82 ; B = 72,80 ; C = $3,27.10^{-2}$ e D = -274,35.

Os desvios entre os resultados desse modelo com os dados experimentais apresentaram média quadrática de 1,0 %.

Na faixa das maiores pressões, para 35 MPa < P < 103 MPa:

$$R_s = A.\exp\left(\frac{B}{P} + C.T\right) + D.P$$
(5.14)

onde os parâmetros foram: A = 15,23 ; B = -4,06.10² ; C = 1,98.10⁻² e D = 3,60 .

As diferenças entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo apresentaram média quadrática igual a 2,6 %.

Considerando-se os resultados obtidos para a solubilidade do metano em emulsões de éster com salmoura, apresentados na seção 4.2, passaram a existir três variáveis independentes: a pressão, P, a temperatura, T e a fração volumétrica de éster, FE, de maneira que as melhores equações para se calcular essa propriedade estão colocadas a seguir.

Para a faixa inicial de pressões, P < 35 MPa:

$$R_{s} = A \cdot P^{4} + B \cdot P^{3} + C \cdot P^{2} \cdot T^{2} + D \cdot P + E \cdot F E + F$$
(5.15)

sendo: A = -6,09.10⁻⁵ ; B = 1,89.10⁻³ ; C = 5,82.10⁻⁸ ; D = 4,20 ; E = 0,96 e F = -89,42 .

A média quadrática das diferenças entre os valores experimentais e os resultados do modelo foi igual a 3,8 %.

Na faixa das maiores pressões, 35 MPa < P < 103 MPa:

$$R_{s} = A \cdot P^{4} + B \cdot P^{3} \cdot T^{3} + C \cdot P^{2} + D \cdot P + E \cdot F E + F$$
(5.16)

com: A = -1,07.10⁻⁶ ; B = 1,28.10⁻¹¹ ; C = -8,59.10⁻³ ; D = 1,52 ; E = 1,76 e F = -48,25 .

Os desvios entre os resultados desse modelo com os dados experimentais apresentaram média quadrática igual a 3,6 %.

Nas Equações 5.15 e 5.16, mantendo-se as mesmas condições de pressão e temperatura, a contribuição da fração molar de éster na solubilidade do metano em emulsões seria linear, o que não corresponderia aos resultados experimentais obtidos. Uma outra função matemática foi testada para representar os dados experimentais, para P < 35 MPa:

$$R_s = A.P^B T^C .FE^D + E.P + F$$

$$(5.17)$$

sendo: $A = 2,08.10^{-7}$; $B = -3,39.10^{-1}$; $C = 3,83.10^{-1}$; D = 4,02; E = 4,95 e F = -49,21.

A média quadrática das diferenças entre os valores experimentais e os resultados do modelo foi igual a 5,6 %.

Para 35 MPa < P < 103 MPa, a mesma função matemática apresentada na Equação 5.17 foi a melhor, com: A = $1,27.10^{-5}$; B = 1,89; C = 1,43; D = $2,36.10^{-1}$; E = -4,56 e F = 167,22.

Os desvios entre os resultados desse modelo com os dados experimentais apresentaram média quadrática igual a 5,8 %.

5.3.3. Massa Específica

A partir dos resultados experimentais para a massa específica [kg/m³], como função da pressão [MPa], para as quatro temperaturas [K] testadas, colocados na Figura 4.12, para a mistura de metano com éster puro, foi determinada a melhor equação, com quatro parâmetros, representada por:

$$\rho = A.\exp\left(\frac{B}{T} + C.P\right) + D \tag{5.18}$$

onde: $A = 1,12.10^4$; B = 13,11; $C = -2,25.10^{-4}$ e $D = -1,08.10^4$.

Os desvios entre os resultados desse modelo comparados com os experimentais apresentaram uma média quadrática de 1,9 %.

De forma análoga àquela apresentada para o caso da solubilidade, testando-se outra equação, escolhida pelo usuário, agora com cinco parâmetros, para se estimar a massa específica de misturas de metano com éster:

$$\rho = A.P^4 + B.P^3 + C.P^2.T^2 + D.P + E$$
(5.19)

sendo: A = -3,86.10⁻⁶ ; B = 7,49.10⁻⁴ ; C = -4,54.10⁻⁷ ; D = -1,94.10⁻¹ e E = 797,78 .

Para os desvios entre os pontos experimentais e os calculados por esse modelo, verificou-se uma média quadrática de valor igual a 1,3 %.

A partir dos dados mostrados na Figura 4.11 e na Figura 4.12, a equação mais adequada, com quatro parâmetros, para se estimar a massa específica das misturas de metano com emulsões de éster foi calculada como sendo:

$$\rho = A.P^{(B+C.T)} + D.P$$
(5.20)

onde os parâmetros dependem do tipo de emulsão:

- para a emulsão 70-30: A = 841,95; B = 0,18; C = $-3,50.10^{-4}$ e D = -3,54.
- para a emulsão 60-40: A = 1044,63 ; B = 0,11 ; C = $-3,27.10^{-4}$ e D = -2,49.

Comparando-se os resultados do modelo matemático com os experimentais, as médias quadráticas dos desvios foram 0,8 % e 1,2 %, para ambas as emulsões, respectivamente.

A Equação 5.20 para o cálculo da massa específica é uma função da pressão e da temperatura. Entretanto, no estudo das emulsões, a massa específica deveria ser considerada como sendo função de três variáveis, quais sejam a pressão, a temperatura e a fração volumétrica de éster:

$$\rho = \rho(P, T, FE) \tag{5.21}$$

A Equação 5.20, apesar de calcular valores para a massa específica muito próximos dos dados experimentais, não é conveniente para ser aplicada em um simulador computacional de controle de poço, pois os quatro parâmetros precisam ser alterados ao se utilizar emulsões com diferentes frações volumétricas de éster na salmoura.

A partir do conjunto de dados apresentados na Figura 4.11 e na Figura 4.12 pode-se escolher uma equação de quarta ordem com seis parâmetros:

$$\rho = A.P^4 + B.P^3 + C.P^2.T^2 + D.P + E.FE + F$$
(5.22)

sendo: A = -8,42.10⁻⁶ ; B = 1,34.10⁻³ ; C = -4,77.10⁻⁷ ; D = -1,51 ; E = -4,21 e F = 1242,89 .

Quando os resultados do modelo foram comparados com os experimentais, os desvios apresentaram uma média quadrática de 1,4 %.

A Equação 5.22 pode ser utilizada para se determinar a massa específica de misturas de metano com emulsões de éster, até 103 MPa, numa faixa de temperaturas de 70 °C a 130 °C (lembrando-se que deve ser convertida para kelvin) e frações volumétricas de éster na salmoura acima de 60 %, que foram as condições programadas para se fazer os ensaios experimentais que geraram os dados necessários para a determinação da correlação.

5.3.4. Fator de Formação de Volume

Os dados experimentais para as misturas metano-éster, do fator de formação de volume de óleo como função da pressão para as quatro temperaturas de ensaio testadas foram mostrados na Figura 4.15. A partir desse conjunto de pontos, o aplicativo *LabFit* conseguiu determinar a melhor equação, com quatro parâmetros, para calcular o fator de formação de volume de óleo, em m^3/m^3 std, sendo a temperatura em K e a pressão em MPa:

$$B_o = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C.\ln P\right) + D$$
(5.23)

onde: A = -4,98 ; B = -1616,12 ; C = 2,09 e D = 1,11 .

Esse modelo apresentou desvios em relação aos pontos experimentais com uma média quadrática de 1,5 %.

De forma análoga à discussão feita nos casos da pressão de bolha e da solubilidade, pode-se separar o conjunto de dados em duas regiões. O limite foi, novamente, fração molar de metano de cerca de 60 %, correspondendo a, aproximadamente, 35 MPa, de maneira que se encontraram duas expressões. A primeira foi:

$$B_o = A.\exp\left(\frac{B}{T} + C.P\right) + D$$
(5.24)

para P < 35 MPa, sendo: A = 0,91 ; B = -557,52 ; C = 1,93.10⁻² e D = 0,87 .

Quando os resultados do modelo foram comparados com os experimentais, os desvios apresentaram uma média quadrática de 0,3 %.

Na segunda correlação, para 35 MPa < P < 103 MPa, o fator de formação de volume de óleo pode ser estimado por:

$$B_o = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C.\ln P\right) + D \tag{5.25}$$

sendo: A = -6,44 ; B = -1956,16 ; C = 2,60 e D = 1,21 .

A média quadrática dos desvios foi igual a 1,0 %.

A partir dos dados mostrados na Figura 4.16 e na Figura 4.17, as equações mais adequadas, com três variáveis independentes e seis parâmetros, para se estimar o fator de formação de volume de óleo das misturas de metano com emulsões de 70-30 e 60-40 foram determinadas. Fazendo-se a separação do conjunto de dados, na primeira região, para P < 35 MPa:

$$B_m = A.P^4 + B.P^3 + C.P^2.T^2 + D.P + E.FE + F$$
(5.26)

sendo: $A = 4,99.10^{-7}$; $B = -2,83.10^{-5}$; $C = 2,87.10^{-9}$; $D = 7,40.10^{-3}$; $E = 1,80.10^{-3}$ e F = 0,88.

A média quadrática dos desvios foi 1,1 %.

Na região de 35 MPa < P < 103 MPa:

$$B_m = A.P^4 + B.P^3 + C.P^2.T^2 + D.P + E.FE + F$$
(5.27)

sendo: A = 1,98.10⁻⁹ ; B = -5,88.10⁻⁷ ; C = 1,16.10⁻⁹ ; D = -5,62.10⁻³ ; E = 4,76.10⁻³ e F = 0,96 . A média quadrática dos desvios foi 1,3 %.

Analogamente à análise feita para a solubilidade do metano em emulsões, outras equações foram propostas para o fator de formação de volume, em vez das Equações 5.26 e 5.27.

Na faixa de P < 35 MPa:

$$B_m = A.B^P . T^C . F E^D + E.P + F (5.28)$$

sendo: A = -26,69 ; B = 1,01 ; C = -0,53 ; D = -0,16 ; E = 1,79.10⁻² e F = 1,60 .

A média quadrática dos desvios foi 0,9 %.

Na região de 35 MPa < P < 103 MPa:

$$B_m = A.\exp\left(\frac{B}{P} + C.T\right).FE^D + E.P + F$$
(5.29)

sendo: A = 5,86.10⁻⁵; B = -213,58; C = 1,54.10⁻²; D = 1,36; E = 1,42.10⁻⁴ e F = 1,23.

A média quadrática dos desvios encontrados entre os valores calculados pela Equação 5.29 e as medidas experimentais foi igual a 1,5 %.

5.3.5. Condição Subsaturada

Na condição subsaturada, a mistura metano-éster puro apresentou a massa específica e o fator de formação de volume de óleo como funções não apenas da pressão e da temperatura, mas também da fração molar de gás.

Como o programa de ajuste multivariável *LabFit* era capaz de encontrar, automaticamente, uma expressão com duas variáveis independentes (no máximo), foi feita uma análise primeiramente à temperatura constante, de forma que a massa específica fosse função apenas da pressão e da concentração de gás.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos na procura das melhores equações para predizer a massa específica das misturas gás-líquido na região de subsaturação, cujos dados experimentais foram mostrados na seção 4.5.

Com os dados da massa específica das misturas de metano com éster puro para cada temperatura, que foram mostrados na Figura 4.18, para 70 °C, na Figura 4.19, para 90 °C, na Figura 4.20, para 110 °C e na Figura 4.21, para 130 °C, a melhor equação com quatro parâmetros, calculada pelo aplicativo, foi a seguinte:

$$\rho = \frac{(A(T) + FG)}{(B(T) + C(T).P)} + D(T)$$
(5.30)

onde os parâmetros dependem da temperatura, de acordo com a Tabela 5.23.

T [°C]	Α	В	С	D
70	-6,36.10 ⁴	-5,52.10-1	-3,54.10-6	-1,14.10 ⁵
90	-7,64.10 ⁴	-5,25.10 ¹	-3,44.10 ⁻⁶	-1,45.10 ⁵
110	-6,90.10 ⁴	-5,01.10 ¹	-3,79.10 ⁻⁶	-1,37.10 ⁵
130	-5,99.10 ⁴	-4,72.10 ¹	-3,16.10 ⁻⁶	-1,26.10 ⁵

 Tabela 5.23. Parâmetros da correlação para massa específica, condição subsaturada.

Entretanto, a Equação 5.27, com quatro parâmetros, função de apenas duas variáveis que foram a pressão e a fração molar de gás, permaneceu independente da temperatura. Por isso, buscou-se uma nova expressão, de quarta ordem, com seis parâmetros, em função de três variáveis: a pressão, a fração molar de gás e a temperatura, para o cálculo da massa específica de misturas de metano com éster puro, chegando-se à equação:

$$\rho = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FG^2.T^2 + D.FG + E.P + F$$
(5.31)

onde: A = -1,07.10⁻⁵; B = 9,38.10⁻⁴; C = -1,84.10⁻⁷; D = -7,29.10⁻¹; E = 7,66.10⁻¹ e F = 817,31.

Os desvios entre os resultados calculados por esse modelo e os dados experimentais apresentaram média quadrática de 1,4 %.

Na região subsaturada, as misturas de metano com emulsões de éster em salmoura tiveram sua massa específica em função de quatro variáveis, a pressão, P, a fração molar de gás, FG, a temperatura, T e a fração volumétrica de éster, FE, sendo seus resultados experimentais apresentados nas seções 4.5.2 e 4.5.3 . Considerando-se a análise do planejamento experimental, método fatorial 2⁴, estudado na seção 5.5.4.2, onde a massa específica sofreu efeitos mais significativos da fração volumétrica de éster, fração molar de gás, temperatura e finalmente, da pressão, testou-se uma expressão de quarta ordem, com sete parâmetros:

$$\rho = A.FE^4 + B.FG^3 + C.FE^2.FG^2 + D.FE.FG + E.T^2 + F.P + G$$
(5.32)

onde os parâmetros foram iguais a: A = -4,65.10⁻⁶ ; B = -5,41.10⁻⁴ ; C = 4,82.10⁻⁶ ; D = -9,51.10⁻³ ; E = -1,06.10⁻³ ; F = 7,54.10⁻¹ e G = 120,83 .

Os desvios entre os resultados do modelo e os pontos experimentais apresentaram média quadrática de 1,7 %.

De maneira análoga à que foi feita nos casos de solubilidade e do fator de formação de volume para as misturas saturadas de metano com emulsões de éster, outras funções matemáticas foram testadas para se determinar a massa específica das misturas subsaturadas, porém, apenas o polinômio mostrado na Equação 5.32 foi capaz de representar os dados experimentais.

A seguir serão mostrados os resultados obtidos na determinação das melhores equações para o fator de formação de volume na região de subsaturação, para as misturas de metano com éster e suas emulsões a partir dos dados experimentais apresentados na seção 4.5.2, de forma análoga à discussão realizada para a massa específica.

A mistura metano-éster apresentou o fator de formação de volume de óleo como função da pressão, P, da temperatura, T e também da fração molar de gás, FG:

$$B_o = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FG^2.T^2 + D.FG + E.P + F$$
(5.33)

onde: A = 5,79.10⁻⁸ ; B = -4,85.10⁻⁶ ; C = 5,22.10⁻¹⁰ ; D = 2,84.10⁻³ ; E = -1,06.10⁻³ e F = 1,06 .

A média quadrática dos desvios entre os resultados calculados pela correlação e os dados experimentais foi igual a 1,4 %.

Para as misturas de metano com emulsões de éster em salmoura, nos casos subsaturados, o fator de formação de volume de emulsão pode ser calculado por:

$$B_m = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FE^2.FG^2 + D.FE.FG + E.T + F.P + G$$
(5.34)

onde: A = 3,54.10⁻⁸ ; B = -2,57.10⁻⁶ ; C = -4,44.10⁻⁹ ; D = 7,37.10⁻⁵ ; E = 1,22.10⁻³ ; F = -1,04.10⁻³ e G = 0,60.

Os desvios entre os resultados do modelo e os pontos experimentais apresentaram média quadrática de 2,3 %.

As tentativas de se encontrar outras funções matemáticas, como as mostradas pelas Equações 5.28 e 5.29, não atingiram resultados satisfatórios.

5.3.6. Considerações

Os dados experimentais foram utilizados para se determinar correlações que pudessem ser aplicadas no cálculo de parâmetros como a pressão de bolha, a solubilidade, a massa específica e o fator de formação de volume, para misturas de metano com éster puro e suas emulsões, em condições saturadas e subsaturadas. Esses resultados podem ser inseridos em um simulador de controle de poço, que auxilia a equipe encarregada das operações de perfuração na prevenção, detecção e circulação de um *kick* para fora do poço.

Atolini (2008) utilizou o aplicativo *LabFit* para, a partir de seus dados experimentais, encontrar funções matemáticas para a modelagem tanto de misturas de metano com n-parafina como de metano com emulsões de n-parafina em salmoura. No primeiro caso, trabalhou com uma faixa de pressões de 3 a 60 MPa, temperaturas entre 70 e 130 °C e frações molares de gás de 10 a 95 %, enquanto no segundo, nos mesmos intervalos, realizou experimentos com duas emulsões distintas, uma de fração volumétrica de n-parafina igual a 60 % e outra, de 70 %. Na condição de saturação, suas correlações foram as apresentadas a seguir.

Para a solubilidade do metano em n-parafina, P < 35 MPa:

$$Rs_{o} = A.P^{2} + B.P + C \tag{5.35}$$

Na faixa de 35 MPa < P < 60 MPa:

$$Rs_o = A.\exp\left(\frac{B}{P} + C.T\right) + D.P$$
(5.36)

O fator de formação de volume de óleo pode ser calculado, para P < 35 MPa, por:

$$B_{a} = A \cdot B^{P} \cdot T^{C} + \exp\left(D \cdot P\right)$$
(5.37)

Para 35 MPa < P < 60 MPa:

$$B_{o} = A \cdot B^{P} \cdot T^{C} + \exp(D \cdot P) + E$$
(5.38)

A determinação da massa específica pode ser feita por:

$$\rho_o = A.P^4 + B.P^3 + C.P^2.T^2 + D.P + E$$
(5.39)

Na condição de subsaturação das misturas gás-líquido, as correlações encontradas são mostradas a seguir.

Para o fator de formação de volume de óleo:

$$B_{o} = A.FG^{5} + B.FG^{4} + C.FG^{3} + D.FG^{2} + E.FG + F.FG.P + G.P + H$$
(5.40)

A expressão para se estimar a massa específica é:

$$\rho_{o} = A.FG^{3} + B.FG^{2} + C.FG + D.P + E$$
(5.41)

Nos cálculos do fator de formação de volume de óleo e da massa específica, na região de subsaturação, os parâmetros incluídos nas Equações 5.40 e 5.41, foram função da temperatura.

A seguir serão mostradas as equações para o caso das misturas de metano com emulsões de n-parafina, apresentadas por Atolini (2008).

Para a solubilidade do metano em emulsões de n-parafina, sendo FO a fração volumétrica de n-parafina na emulsão, até P < 35 MPa:

$$Rs_m = A.P^2.FO^2 + B.P + C$$
(5.42)

Na faixa de 35 MPa < P < 60 MPa:

$$Rs_o = A.FO^B \exp\left(\frac{C}{P} + D.T\right) + E.P.FO + F$$
(5.43)

O fator de formação de volume de óleo pode ser calculado, para P < 35 MPa, por:

$$B_{m} = A \cdot B^{P} \cdot T^{C} \cdot FO^{D} + \exp(E \cdot P) + F$$
(5.44)

Para 35 MPa < P < 60 MPa:

$$B_{m} = A \cdot B^{P} \cdot T^{C} \cdot FO^{D} + \exp(E \cdot P) + F$$
(5.45)

A massa específica das misturas de metano com emulsões de n-parafina pode ser calculada por:

$$\rho_m = A.P^4 + B.P^3 + C.P^2.T^2 + D.P + E.FO + F$$
(5.46)

Na condição de subsaturação, as correlações encontradas são mostradas a seguir. O fator de formação de volume de óleo pode ser estimado por:

$$B_m = A.FG^5 + B.FG^4 + C.FG^3 + D.FG^2 + E.FG + F.FG.P + G.P + H$$
(5.47)

Para a massa específica, a expressão é:

$$\rho_m = A.FG^3 + B.FG^2 + C.FG + D.P + E$$
(5.48)

As Equações 5.47 e 5.48, que determinam o cálculo do fator de formação de volume de óleo e da massa específica, na região de subsaturação, apresentam parâmetros que foram função da temperatura e da fração de óleo.

Na condição de subsaturação, os polinômios para calcular a massa específica e o fator de formação de volume apresentados por Atolini (2008), Equações 5.40 e 5.41, para misturas de metano com n-parafina e Equações 5.47 e 5.48, para misturas do gás com emulsões de n-parafina, precisaram de uma tabela, em função da temperatura, para se identificar o valor dos coeficientes a serem utilizados, de forma análoga à mostrada pela Equação 5.30, com a Tabela 5.23. No presente trabalho, as correlações para a determinação do fator de formação de volume e da massa específica das misturas gás-líquido já incorporaram a influência da temperatura e da fração volumétrica de éster, podendo ser aplicadas sem a necessidade de uma tabela auxiliar, como pode ser visto nas Equações 5.31, 5.32, 5.33 e 5.34.

A partir dos resultados experimentais, foram testados diversos tipos de equações polinomiais, como os apresentados nas correlações a seguir, tomando-se como exemplo o fator de formação de volume de emulsão, na condição de subsaturação, como função de fração molar de gás, fração volumétrica de éster, temperatura e pressão. O aplicativo *LabFit* foi utilizado para

calcular os parâmetros de cada modelo. Os desvios entre os resultados determinados pela equação proposta e os pontos experimentais foram determinados para cada modelo. O polinômio escolhido foi o que apresentou a menor média quadrática para os desvios.

$$B_m = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FE^2.FG^3 + D.FE.FG^2 + E.FG + F.T + G.P + H$$
(5.49)

$$B_m = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FE^2.FG^3 + D.FE^2.FG^2 + E.FG + F.T + G.P + H$$
(5.50)

$$B_m = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FE.FG^3 + D.FE.FG^2 + E.FG + F.T + G.P + H$$
(5.51)

$$B_m = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FE^3.FG^3 + D.FE.FG^2 + E.FG + F.T + G.P + H$$
(5.52)

$$B_{m} = A.FG^{4} + B.FG^{3} + C.FE.FG^{3} + D.FE.FG^{2} + E.FE.FG + F.T + G.P + H$$
(5.53)

$$B_m = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FE.FG^2 + D.FE.FG + E.T + F.P + G$$
(5.54)

$$B_m = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FG^2 + D.FE.FG + E.T + F.P + G$$
(5.55)

5.4. Aplicação dos Resultados no Controle de Poço

Para exemplificar a utilização das correlações matemáticas mostradas anteriormente, segue uma análise de situações de controle de poço, onde dois casos poderiam ser simulados, o primeiro seria determinar o valor do volume ganho nos tanques (*pit gain*) devido a uma certa quantidade de gás (*kick*) proveniente da formação que teria entrado no fundo do poço e o segundo, calcular o volume de gás que entrou no poço provocando o acionamento de um alarme, programado para disparar quando o *pit gain* chegasse a um valor predeterminado. Nesta seção foram utilizadas unidades de campo, por serem mais familiares para uma equipe de profissionais da área de petróleo.

Em cada caso foram estudados poços com duas profundidades diferentes, de forma a apreciar o efeito da solubilidade do gás sobre os resultados, conforme a Tabela 5.24, utilizando-se fluido de perfuração base éster. As características desses poços foram definidas dentro da

pesquisa de Monteiro et al. (2010), que analisaram misturas de metano com n-parafina, sendo aplicadas também no presente trabalho para permitir uma comparação dos resultados obtidos com o éster metílico.

Tabela 5.24. Características dos poços.				
Parâmetro	Poço I	Poço II		
Profundidade [ft]	8000	14000		
Pressão da formação [psi]	4000	7300		
Temperatura da formação [°F]	200	200		
Fração de éster no fluido [%]	63	63		
Vazão do fluido [stb/min]	5	5		
Tempo de fechamento [min]	10	10		

Os cálculos foram executados com o auxílio das correlações elencadas no Apêndice D – *Correlações para Aplicação em Controle de Poço*. Consideraram-se as seguintes hipóteses, as mesmas de Monteiro et al. (2010):

- 1. o fluido de perfuração, sem a contaminação pelo metano, era incompressível;
- 2. o gás se solubilizava apenas na porção orgânica da mistura;
- 3. o fator de compressibilidade do metano foi baseado em Yarborough e Hall (1974).

5.4.1. Caso 1 – Volume Ganho nos Tanques

A ocorrência de um *kick* com um determinado volume de gás provocaria um ganho no tanque de lama, cuja quantificação possibilitaria um melhor dimensionamento e ajuste dos equipamentos utilizados, além de definir níveis adequados para o alarme do sondador, contribuindo para aumentar o grau de segurança nas operações de controle de poço.

O volume de fluido contaminado, considerando-se uma vazão para o fluido de perfuração de 5 stb/min e os dez minutos para o fechamento, foi igual a 50 bbl.

Considerando-se a saturação de todo o fluido contaminado, a vazão de gás, Q_{gas} , que invadiu o poço foi igual a vazão do fluido de perfuração, Q_{fluido} , vezes a solubilidade, R_s :

$$Q_{gas} = Q_{fluido} \cdot R_s \tag{5.56}$$

O volume do gás, Vgas, nas condições de superfície, foi calculado por:

$$V_{gas} = Q_{gas} . (tempo \ de \ fechamento)$$
(5.57)

A solubilidade do gás, Rs, foi determinada através da Equação (D.1), com os parâmetros adequados para o poço I e para o II.

Nessa situação, toda a quantidade de gás que invadiu o fundo do poço foi solubilizada dentro do fluido de perfuração, não havendo gás livre. Se o *kick* apresentasse um volume maior de gás, este permaneceria como gás livre, pois a capacidade de saturação do fluido teria sido ultrapassada.

O volume ganho nos tanques, para um fluido base sintético (SBM), segundo Atolini (2008), é dado por:

Pit Gain_{oleo} =
$$V_{fluido \ contaminado}$$
. $(B_m - B_{m,SG})$ (5.58)

O fator de formação de volume de emulsão, *Bm*, foi estimado com a Equação (D.2) para o poço I e (D.3) para o poço II.

O fator de formação de volume de emulsão, $B_{m, SG}$, para a situação sem gás, na condição saturada, é sempre igual a 1, devido à hipótese de incompressibilidade do fluido não contaminado.

$$Pit \ Gain_{oleo} = V_{fluido \ contaminado} \cdot (B_m - 1)$$
(5.59)

Para comparação, se fosse utilizado um fluido base água (WBM), o ganho de volume nos tanques seria calculado pela expressão apresentada em Monteiro et al. (2010):

$$Pit \ Gain_{agua} = V_{gas} \cdot \left(\frac{P_{sc}}{P_{form}}\right) \left(\frac{T_{form}}{T_{sc}}\right) \frac{Z_{form}}{5,615}$$
(5.60)
O subscrito *SC* corresponde à propriedade nas condições de superfície (*standard conditions*, 14,7 psi e 60 °F), enquanto o subscrito *form* se refere às condições da formação.

Os resultados obtidos para os volumes ganhos nos tanques, a partir dos dados de ambos os poços, utilizando-se as equações adequadas, estão apresentados na Tabela 5.25.

Parâmetro	Poço I	Poço II
V _{fluido} contaminado [bbl]	50	50
R _s [scf/stb]	546	1054
V _{gas} [scf]	27300	52700
B _m [bbl/stb]	1,19	1,31
Pit gain - SBM [bbl]	9,5	15,5
Pit gain - WBM [bbl]	21,3	28,3

Tabela 5.25. Resultados para o cálculo do pit gain, fluido base éster.

Com as características admitidas para o poço I, considerando-se o fluido de perfuração base éster, obteve-se um valor para o *pit gain* 56 % menor do que o que seria observado para o caso de utilização de fluido base água.

No poço II, o *pit gain* para o fluido base éster foi 45 % menor do que o que seria registrado para o fluido base água.

Observou-se que a redução no volume ganho no tanque para um fluido base éster, quando comparado com um fluido base água, com a maior profundidade, ou seja, com a elevação do valor da solubilidade do gás no fluido, foi menor.

5.4.2. Caso 2 – Alarme de 20 bbl

Calcular o volume de gás que entrou no poço, provocando um determinado ganho no tanque, também tem sua importância relacionada com os aspectos de segurança durante a circulação do gás para fora do poço. Os exemplos seguintes tratam desse problema, em duas diferentes profundidades.

Os resultados obtidos a partir dos dados de ambos os poços, considerando-se as equações propostas, estão apresentados na Tabela 5.26.

Parâmetro	Poço I	Poço II
Rs [scf/stb]	546	1054
Bm [bbl/stb]	1,19	1,31
Volume do gás - SBM [scf]	57778	68220
Volume do gás - WBM [scf]	25526	37116

Tabela 5.26. Resultados para um valor de alarme de 20 bbl, fluido base éster.

Fixando-se o alarme em 20 bbl, no poço de 8000 ft, a quantidade de metano que entrou pelo fundo do poço foi 126 % maior no caso do SBM. Essa diferença poderia comprometer o tratamento do fluido de perfuração na superfície durante a circulação do gás para fora do poço.

Para o poço de 14000 ft, a quantidade de metano que entrou no poço, quando o alarme foi acionado, no caso SBM superou em 84 % o valor para o WBM.

5.4.3. Comparação com Fluido Base N-Parafina

Monteiro et al. (2010) discorreram sobre a aplicação dos dados experimentais das propriedades PVT de misturas de metano e n-parafina e suas emulsões, em operações de controle de poço. A partir dos seus resultados obtidos em laboratório, até 70 MPa e 150 °C, determinaram correlações para a solubilidade e o fator de formação de volume.

Para dois poços de diferentes profundidades, com as mesmas características daqueles mostrados na Tabela 5.24, os resultados comparando-se os valores dos volumes ganhos nos tanques, devido à invasão de um influxo gasoso pelo fundo do poço durante a perfuração, podem ser vistos na Tabela 5.27.

O poço I teria um valor para o *pit gain*, considerando-se a perfuração sendo executada com o fluido base n-parafina, 31 % menor do que o que seria observado para o uso do fluido base água. No poço II, o *pit gain* para o SBM seria 17 % menor do que o observado para o WBM.

Parâmetro	Poço I	Poço II
V _{fluido contaminado} [bbl]	50	50
R _s [scf/stb]	502	1873
V_{gas} [scf]	25087	93629
B _m [bbl/stb]	1,27	1,84
Pit gain - SBM [bbl]	13,5	42,1
Pit gain - WBM [bbl]	19,6	50,4

Tabela 5.27. Resultados para o cálculo do *pit gain*, fluido base n-parafina (Monteiro et al., 2010).

Tomando-se o caso do alarme de 20 bbl, para a utilização de fluido base n-parafina, os resultados para a determinação do volume de gás que penetrou no poço estão na Tabela 5.28.

Parâmetro	Poço I	Poço II
Rs [scf/stb]	502	1873
Bm [bbl/stb]	1,27	1,84
Volume do gás - SBM [scf]	37180	44512
Volume do gás - WBM [scf]	25616	37185

Tabela 5.28. Resultados para um valor de alarme de 20 bbl, fluido base n-parafina (Monteiro et al. 2010)

No poço de 8000 ft, a quantidade de metano que invadiria o sistema pelo fundo do poço seria 45 % maior no caso do SBM. Para o segundo poço, de 14000 ft, a quantidade de metano que entraria no poço, quando o alarme fosse acionado, no caso do fluido base n-parafina superaria em 20 % o valor para o WBM.

As diferenças entre os resultados dos volumes ganhos nos tanques, quando da utilização do fluido base éster em comparação com os obtidos para o base n-parafina foram consideráveis. A

Figura 5.13 mostra a solubilidade do metano nos dois fluidos, calculada a partir das correlações apresentadas por Monteiro et al. (2010) e das determinadas no presente trabalho.



Figura 5.13. Solubilidade do metano na n-parafina (Monteiro et al., 2010) e no éster (presente trabalho).

Na região de baixas e moderadas pressões, até 5000 psi, o comportamento da solubilidade do metano no éster foi semelhante ao apresentado pelo caso da n-parafina, sendo que as diferenças entre os valores encontrados para o éster e os do hidrocarboneto sintético tiveram uma média quadrática de 20 %. Como a solubilidade do gás foi maior para a n-parafina, um volume superior de gás no poço seria esperado numa comparação com o éster, para uma mesma quantidade de fluido contaminado.

Para a faixa das maiores pressões, os resultados mostraram que a diferença entre os comportamentos registrados para a n-parafina e para o éster tornou-se bem nítida.

A Figura 5.14 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos para o fator de formação de volume de óleo em função da pressão, para as misturas de metano com n-parafina e de metano com éster.



Figura 5.14. Fator de formação de volume na n-parafina (Monteiro et al., 2010) e no éster (presente trabalho).

A variação do volume nos tanques de fluido de perfuração foi sempre superior para o base água em comparação com o base sintética, devido à solubilização do gás na fase orgânica. A solubilidade do metano na n-parafina foi maior do que no éster, mesmo comportamento observado para o fator de formação de volume. Se uma quantidade de gás invadisse o fundo do poço, quanto maior a solubilidade, menor seria o volume do fluido contaminado. Da Equação 5.55, o aumento no volume dos tanques de fluido de perfuração (*pit gain*) depende do volume de fluido contaminado e do fator de formação de volume. Apenas baseado nos dados de menor solubilidade do metano no éster do que na n-parafina, *a priori* não seria possível afirmar que o uso do éster resultaria em maiores valores do aumento de volume nos tanques. É preciso verificar as informações do fator de formação de volume.

Na situação do alarme de 20 bbl, o volume de metano que invadiu o fundo do poço foi sempre inferior para o base água, comprovando que a utilização de fluido de perfuração base sintética exige um cuidado especial por parte da equipe encarregada da perfuração.

Ressalte-se que essas diferenças poderiam comprometer o tratamento do fluido de perfuração na superfície durante a circulação do gás para fora do poço. O separador de gás precisa ser dimensionado adequadamente para considerar esse volume em excesso.

Se o fluido de perfuração for base orgânica, o valor atribuído para o alarme da variação do volume ganho nos tanques deveria ser reduzido em comparação com o caso base água.

5.4.4. Condição de Subsaturação

Nos exemplos considerados na seção anterior, a quantidade de gás incorporada ao fluido de perfuração foi igual à solubilidade do metano no fluido, nas condições de fundo do poço, obtendo-se misturas saturadas.

A razão gás-óleo representa a relação entre o volume de gás invasor e o volume do fluido de perfuração. Quando ela for menor do que a solubilidade, configura-se a condição de subsaturação. Nesse caso, as correlações adequadas devem ser aplicadas, aquelas baseadas nos resultados mostrados na seção 4.5.

Para o cálculo da solubilidade do metano em uma emulsão de éster, com 63 % de éster em salmoura, em volume, adota-se a Equação D.1, resultando em 546 scf/stb, para o poço I, conforme a Tabela 5.25. Sendo a razão gás-líquido menor do que esse valor, todo o gás do influxo entraria em solução no fluido de perfuração, não havendo gás livre e mantendo a mistura na condição de subsaturação. Admitindo-se uma vazão de metano de 600 scf/min, invadindo o fundo do poço, durante dez minutos, com o fluido de perfuração sendo bombeado a 5 stb/min, a razão gás-fluido de perfuração ficaria igual a 120 scf/stb. Como a fração volumétrica de éster foi considerada de 63 %, a razão gás-óleo, RGO, valeria 190,5 scf/stb, que foi menor do que a solubilidade.

A fração molar de metano na mistura foi determinada através da seguinte relação:

$$FG = \frac{n_{metano}}{n_{metano} + n_{ester}}$$
(5.61)

O número de moles é dado pela massa dividida pela massa molecular:

$$n = \frac{(M)}{(MM)} \tag{5.62}$$

A massa específica é calculada por:

$$\rho = \frac{M}{V} \tag{5.63}$$

131

Para os fluidos analisados no presente trabalho, a massa específica, em condições de superfície, resultou em:

 $\rho = 0,678 \text{ kg/m}^3$ para o metano $\rho = 860 \text{ kg/m}^3$ para o éster metílico

Consideram-se os seguintes fatores de conversão:

1 bbl =
$$158,9873 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

1 scf/bbl = $0,1801175 \text{ m}^3 \text{ std/m}^3$

Através do auxílio das Equações 5.59, 5.60 e 5.61, com os valores das massas específicas do metano e do éster metílico, aplicando-se os fatores de conversão entre o sistema de unidades de campo e o internacional, com as massas moleculares do metano e do éster metílico, iguais a 16,043 kg/kgmol e 351 kg/kgmol, respectivamente, a razão gás-óleo de 190,5 scf/stb correspondeu a uma fração molar de gás de 37,19 %.

O volume ganho nos tanques, quando se utiliza fluido base éster, pode ser determinado pela Equação 5.58, novamente mostrada.

$$Pit \ Gain_{oleo} = V_{fluido \ contaminado} \cdot (B_m - B_{m,SG})$$
(5.58)

O volume de fluido contaminado, considerando-se os dez minutos para o fechamento da vazão do fluido de perfuração, foi igual a 50 bbl.

O fator de formação de volume de emulsão, B_m , na condição subsaturada, foi calculado pela Equação D.5:

$$B_m = 3,54.10^{-8} \cdot 37,19^4 - 2,57.10^{-6} \cdot 37,19^3 - 4,44.10^{-9} \cdot 63^2 \cdot 37,19^2 + 7,37.10^{-5} \cdot 63 \cdot 37,19 + 1,22.10^{-3} ((200-32)/1,8+273,15) - 7,15.10^{-6} \cdot 4000 + 0,60$$
ou seja, $B_m = 1,101$ stb/scf.

O fator de formação de volume de emulsão, $B_{m, SG}$, para a situação sem gás, na condição subsaturada, também pode ser encontrado com o auxílio da mesma expressão:

$$B_{m,SG} = 3,54.10^{-8} \cdot 0^4 - 2,57.10^{-6} \cdot 0^3 - 4,44.10^{-9} \cdot 63^2 \cdot 0^2 + 7,37.10^{-5} \cdot 63 \cdot 0 + 1,22.10^{-3} ((200-32)/1,8+273,15) - 7,15.10^{-6} \cdot 4000 + 0,60$$

resultando em $B_{m,SG} = 1,017$ stb/scf.

Aplicando-se os valores numéricos na Equação 5.58, o aumento do volume nos tanques de fluido de perfuração base éster, devido ao *kick* que invadiu o fundo do poço, provocando uma fração molar de metano de 37 %, numa situação de subsaturação, foi igual a 4,19 bbl.

Para comparação, se fosse utilizado um fluido base água (WBM), o *pit gain* seria calculado pela expressão 5.60, repetida a seguir.

$$Pit \ Gain_{agua} = V_{gas} \cdot \left(\frac{P_{sc}}{P_{form}}\right) \cdot \left(\frac{T_{form}}{T_{sc}}\right) \frac{Z_{form}}{5,615}$$
(5.60)

O volume de gás que entrou no poço foi igual a:

$$V_{gas} = 600 . 10 = 6000 \ scf$$

Para se determinar o volume ganho nos tanques, utilizando-se fluido de perfuração base água, o cálculo foi feito da seguinte forma.

$$Pit \ Gain_{agua} = 6000. \left(\frac{14,7}{4000 + 14,7}\right) \left(\frac{200 + 460}{60 + 460}\right) \frac{0,94}{5,615} = 4,68 \ \text{bbl}$$

No caso de se estudar um poço com maior profundidade, resultando em maior pressão de formação, a partir dos dados referentes ao poço II, Tabela 5.24, considerando-se um influxo da formação invadindo o fundo do poço a uma vazão de 2000 scf/min, a determinação dos parâmetros de interesse, seguindo uma metodologia análoga à realizada para o poço I, resultou nos valores resumidos na Tabela 5.29. A fração molar de metano, correspondente ao poço de 14000 ft, foi igual a 67 %.

Nessas condições de subsaturação, o poço de 8000 ft de profundidade apresentou uma diferença de 0,68 bbl entre o volume ganho, utilizando-se um fluido base água e o volume ganho para um fluido com 63 %, em volume, de éster metílico. O aumento no volume dos tanques de

fluido de perfuração, quando se executar a perfuração com o auxílio de um fluido base orgânica, foi 86 % do valor que seria detectado para o uso de um fluido base água, para um mesmo volume de *kick*.

Com relação ao poço de 14000 ft de profundidade, a diferença entre os ganhos de volume ficou igual a 2,41 bbl, sendo que o *pit gain* do fluido base éster foi igual a 77 % do valor que corresponderia ao caso base água.

Parâmetro	Poço I	Poço II
Pressão da formação [psi]	4000	7300
Temperatura da formação [°F]	200	200
Vazão de gás da formação [scf/min]	600	2000
V _{fluido contaminado} [bbl]	50	50
R _s [scf/stb]	546	1054
RGO [scf/stb]	190,5	635
V_{gas} [scf]	6000	20000
B _m [bbl/stb]	1,101	1,159
B _{m,SG} [bbl/stb]	1,017	0,993
Pit gain - SBM [bbl]	4,19	8,27
Pit gain - WBM [bbl]	4,68	10,76

Tabela 5.29. Resultados para o cálculo do pit gain, fluido base éster, subsaturado.

Investigando a região de subsaturação, Atolini (2008) observou que o volume ganho nos tanques de fluido de perfuração diminuiu com o aumento da pressão, para um mesmo volume de fluido invasor. Num fluido base água, o volume ganho foi representado apenas pelo volume de gás comprimido nas condições de fundo do poço, diminuindo rapidamente com o aumento da pressão. Num fluido base orgânica, o volume ganho foi calculado através da diferença entre os fatores de formação de volume, com e sem o gás. Um aumento na concentração de gás tende a aumentar essa diferença. O volume ganho diminuiu com o aumento da pressão, porém, numa taxa

inferior à exibida pelo fluido base água. A diferença entre o volume ganho em fluido base óleo e fluido base água diminuiu com o aumento da pressão.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O trabalho desenvolvido permitiu aprofundar o conhecimento relativo ao tema da solubilidade do metano em fluidos de perfuração base sintética, fundamental para a segurança de operações de controle de poço, principalmente em águas profundas e ultraprofundas. Nos casos reais, em reservatórios de hidrocarbonetos, é o gás natural quem está presente, sendo que na sua composição, o metano é responsável por mais de 90 %.

As conclusões foram separadas em seções abordadas no texto: revisão bibliográfica, resultados experimentais e aplicação dos resultados no controle de poço. Ao final, algumas recomendações auxiliam o leitor que se interesse em se aprofundar nessa pesquisa.

6.1. Revisão Bibliográfica

O comportamento PVT de misturas gás-líquido, em atividades de perfuração de petróleo e gás, vem sendo estudado com importância crescente desde os anos 1980, quando os fluidos de perfuração base óleo passaram a ser muito utilizados. A solubilidade de um gás no fluido dificulta a detecção imediata de um *kick*, aumentando a possibilidade de ocorrência de um *blowout*, comprometendo a segurança das operações de perfuração.

A solubilidade de um gás é muito baixa na água e nos aditivos presentes na formulação de um fluido de perfuração. Já na fase óleo, esse fenômeno não pode ser negligenciado, pois a pronta identificação de um *kick* é fundamental para a sua circulação para fora do poço de forma segura.

Devido às preocupações ambientais, as bases sintéticas têm sido uma opção interessante por apresentarem características de baixa toxicidade, aliadas ao alto desempenho técnico. Dentre esses compostos sintéticos, o éster é uma das possibilidades existentes.

Propriedades termodinâmicas dos componentes de um éster e de suas misturas com gases, como por exemplo, o metano, ainda são escassos na literatura, evidenciando a necessidade de extensos ensaios experimentais para o levantamento dessas características. Os trabalhos disponíveis têm aplicado modelos teóricos dessas misturas baseados, principalmente, na equação de estado de Peng-Robinson.

O conhecimento do comportamento PVT de misturas de metano com éster e suas emulsões é fundamental no desenvolvimento de um modelo que permita a simulação da ocorrência de um *kick* de gás, durante uma perfuração utilizando um fluido base éster. A aplicação desse modelo em campo aumenta o grau de segurança numa situação de controle de poço.

6.2. Resultados Experimentais

A capacidade de visualização da amostra dentro da célula PVT foi fundamental para se identificar a pressão de bolha em altas concentrações de metano, pois nessas condições a determinação dessa característica termodinâmica através dos pontos experimentais do diagrama pressão *versus* volume foi difícil, já que não ocorreu uma alteração significativa no comportamento apresentado pela mistura na região monofásica, ao passar para a situação bifásica. Essa identificação visual apresentou grande confiabilidade, pois as primeiras bolhas de gás que deixavam a fase líquida eram facilmente observadas e o valor da pressão de bolha, determinado numa duplicata do experimento, realizada imediatamente a seguir, repetia o ponto encontrado, com diferença menor do que 3 %.

O procedimento experimental de enriquecimento de gás permitiu cobrir as faixas de interesse das concentrações molares de metano em relação à fase óleo (10 a 95 %), pressões (até 103 MPa) e temperaturas (70, 90, 110 e 130 °C), iniciando-se os testes com pequena quantidade de amostra líquida em um único ensaio, com posteriores adições de gás, reduzindo-se o tempo de duração do experimento. Numa comparação frente ao processo de liberação diferencial (comentado no *Apêndice B – Procedimento Experimental*), os ensaios necessários para se obter resultados nas mesmas condições levariam mais do que o dobro do tempo. O método de enriquecimento de metano, ao contrário da liberação diferencial, aproximou-se mais do fenômeno físico da ocorrência de um *kick* de gás, que invade e contamina certa quantidade de fluido de perfuração.

A pressão de bolha apresentou um pequeno aumento com a elevação da temperatura, no intervalo entre 70 °C a 130 °C, para concentrações de gás de até 60 % molar, aproximadamente. A partir daí, o comportamento se inverteu, com o valor da pressão diminuindo à medida que se

incrementou a temperatura. Quanto maior a fração de metano, mais pronunciado se tornou o efeito da temperatura. A variação da fração de óleo não provocou alterações consideráveis na pressão de bolha.

A solubilidade do gás no líquido diminuiu levemente quando se aumentou a temperatura, na faixa das menores pressões, até cerca de 35 MPa, que corresponde a uma fração molar de metano de, aproximadamente, 60 %, numa mistura metano-éster. Acima deste valor, a quantidade de metano dissolvido no líquido foi maior, quanto maior a temperatura.

A massa específica e o fator de formação de volume de óleo foram influenciados pela temperatura em toda a faixa de pressões, pois dependiam da dilatação térmica da mistura.

O modelo termodinâmico, baseado na equação de estado de Peng-Robinson, calculou a pressão de bolha de misturas de metano com éster puro, considerando-se coeficientes de interação binária iguais a 0,06 para todos os pares de componentes estudados, nos casos de fração molar de metano de 28,18 %, 70,70 % e 90,23 %. Quando a concentração molar desse gás na mistura foi igual a 41,46 %, o modelo calculou valores mais próximos aos dados experimentais para a pressão de bolha ao se tomar todos os coeficientes de interação binária k_{ij} como sendo nulos. A importância da escolha do valor do coeficiente de interação foi ressaltada para a mistura metano-éster, com a presença do grupo polar.

Um planejamento experimental foi aplicado concluindo que as variáveis de entrada mais estatisticamente significantes no cálculo da pressão de bolha, para uma mistura metano-éster, foram a fração molar de gás, a interação fração molar de gás com temperatura e a variável independente temperatura. Na determinação da massa específica de misturas metano-emulsões, as variáveis mais estatisticamente significantes foram a fração volumétrica de éster, a concentração de gás e a temperatura. O fator de formação de volume, para misturas metano-emulsões, teve como efeitos mais estatisticamente significantes a fração molar de gás, a temperatura e a interação fração molar de gás com fração volumétrica de éster. Essas informações auxiliaram na escolha de quais polinômios deveriam ser testados na busca das melhores correlações para representar os dados experimentais.

A partir dos resultados de laboratório, foram testadas diversas correlações matemáticas, na faixa de temperaturas e pressões estudadas, para a pressão de bolha, solubilidade, massa específica e fator de formação de volume, para as misturas de metano com éster e com suas

emulsões. Essas equações são úteis para serem aplicadas em simuladores de controle de poço. Os desvios entre os resultados calculados por esses modelos e os dados experimentais obtidos em ensaios PVT realizados no laboratório apresentaram valores de média quadrática abaixo de 4 %.

6.3. Aplicação dos Resultados no Controle de Poço

A ocorrência de um *kick* de gás no fundo do poço durante uma perfuração pode ser detectado através de um ganho no volume do tanque de fluido de perfuração. Os resultados experimentais do presente trabalho foram utilizados para se obter correlações que permitiram o cálculo do volume ganho nos tanques, devido a certa quantidade de influxo proveniente da formação. Foram comparados os valores dos ganhos de volume nos tanques de fluido de perfuração, devidos ao evento de um *kick*, relacionados a fluidos base éster, n-parafina e água.

A solubilidade do metano na n-parafina foi maior do que no éster, resultando em um volume superior de gás no poço, para uma mesma quantidade de fluido contaminado. A diferença entre a solubilidade em um fluido e no outro foi se acentuando, à medida que a pressão aumentou, mesmo comportamento observado para o fator de formação de volume.

O alarme que é acionado ao se atingir um ganho de volume predeterminado nos tanques deve ser ajustado em valores diferentes ao se utilizar fluido de perfuração base éster ou n-parafina ou água.

Os exemplos estudados evidenciaram a importância de se dimensionar e ajustar os equipamentos utilizados, definindo níveis adequados para o alarme do sondador, ao se trabalhar com fluidos base éster. As informações obtidas sobre o comportamento PVT de misturas de metano com éster e com suas emulsões contribuem para aumentar o grau de segurança nas operações de controle de poço.

6.4. Recomendações

Alguns aspectos poderiam ser mais detalhados e outros incorporados na pesquisa estudada. Como a solubilização completa do gás não ocorre no momento do contato gás-líquido, seria de interesse analisar esse fenômeno em função do tempo. Os limites de pressão e temperatura precisariam ser ampliados, pois as localidades onde estão sendo perfurados os novos poços apresentam condições bastante severas, havendo exemplos da ordem de 170 MPa e atingindo até 230 °C (Paula Júnior et al., 2009). Quando o éster for o componente base do fluido de perfuração, o estudo deve considerar ainda a agressividade deste composto na interação com elementos poliméricos como juntas e vedações, impondo um grau maior de complexidade nos experimentos de laboratório, principalmente se os ensaios envolverem altas pressões e altas temperaturas. O aparato experimental demanda um estudo mais aprofundado de incertezas e erros envolvidos no procedimento, com o objetivo de se aumentar a confiabilidade dos resultados. Os futuros ensaios poderiam incluir diferentes gases como o dióxido de carbono e o gás natural, existentes na formação geológica na área recém-descoberta do pré-sal (Almeida et al., 2010).

Na parte de modelagem termodinâmica podem ser citados alguns pontos para serem aprofundados em trabalhos futuros:

- identificação de procedimentos necessários para a aplicação de cromatografia, para que se obtenha quais os componentes dos ésteres e sua massa molecular, bem como suas propriedades termodinâmicas;
- investigação sobre qual o melhor método na atribuição de propriedades termodinâmicas, como ponto crítico, temperatura de ebulição e fator acêntrico desses componentes, bem como o coeficiente de interação k_{ij}, que poderia ser influenciado pelos valores de concentração e de temperatura;
- estudo mais detalhado sobre a quantidade de componentes a que poderia ser reduzida a composição do éster, trabalhando-se com pseudocomponentes, com a finalidade de se obter sensíveis ganhos computacionais; neste trabalho, passou-se de trinta e três componentes para sete;
- adequação do modelo termodinâmico, especificamente para funcionar com fluidos de perfuração, incluindo todos os compostos da formulação.

Quanto às correlações matemáticas, obtidas a partir de dados experimentais, para calcular os valores das propriedades termodinâmicas das misturas de metano com éster e suas emulsões, que são úteis para modelos que permitem o estudo e aprimoramento das tecnologias de controle de poço, uma possibilidade seria torná-las adimensionais, por exemplo, utilizando-se propriedades críticas como referência. Aconteceram casos onde houve uma separação em duas regiões, por exemplo, o modelo da solubilidade do metano no éster para baixas e moderadas pressões diferente do modelo para altas pressões. A transição entre as duas regiões poderia ser contínua, com a derivada da equação também sendo contínua.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A.S., LIMA, S.T.C., ROCHA, P.S., ANDRADE, A.M.T., BRANCO, C.C.M. and PINTO, A.C.C., CCGS Opportunities in the Santos Basin Pre-Salt Development. SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Rio de Janeiro, Brazil, SPE 126566, 2010.
- ATOLINI, T.M., Estudo do Comportamento PVT de Misturas de Metano em Emulsões Base N-Parafina a Altas Temperaturas, Pressões e Concentrações de Metano, 125 p., Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, SP, 2008.
- BERTHEZENE, N., HEMPTINNE, J.C., AUDIBERT, A. and ARGILLIER, J.F., Methane Solubility in Synthetic Oil-Based Drilling Muds, Journal of Petroleum Science and Engineering, 23, pp. 71-81, 1999.
- BEZERRA, E.M., Estudo do Controle de Poço Considerando-se o Comportamento de Fases da Mistura Gás-Líquido, 196 p., Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, SP, 2006.
- BLAND, R., MULLEN, G., GONZALEZ, Y., HARVEY, F. and PLESS, M., HP/HT Drilling Fluids Challenges. In: IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition, Bangkok, Thailand, SPE 103731, 2006.
- BUREAU, N., DEFIOLLE, D. and HEMPTINNE, J.C., Phase Equilibria of (Methane-Long Chain Ester Cuts) Systems in Drilling Conditions, Fluid Phase Equilibria, 194-197, pp. 831-846, 2002.
- BURROWS, K., EVANS, J., HALL, J. and KIRSNER, J., New Low Viscosity Ester Is Suitable for Drilling Fluids in Deepwater Applications. In: **SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference**, Texas, USA, SPE 66553, 2001.
- CAENN, R. and CHILLINGAR, G.V., Drilling Fluids: State of the Art, Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 14, pp 221-230, 1996.

- CARLSON, T. and HEMPHILL, T., Meeting the Challenges of Deepwater Gulf of Mexico Drilling With Non-Petroleum Ester-Based Drilling Fluids. In: International Petroleum Conference & Exhibition of Mexico, SPE 28739, 1994.
- DURRIEU, J., BENAISSA, S., CLARK, D.E. and AUBRY, F., Invert Emulsion Fluid System with Enhanced Rate of Biodegradation. Part 2. In: Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Jakarta, Indonesia, SPE 80559, 2003.
- GETLIFF, J.M., BRADBURY, A.J., SAWDON, C.A., CANDLER, J.E., and LOKLINGHOLM,
 G., Can Advances in Drilling Fluid Design Further Reduce the Environmental Effects of
 Water and Organic-Phase Drilling Fluids? In: SPE International Conference on Health,
 Safety, and the Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Norway, SPE
 61040, 2000.
- GROWCOCK, F.B., ANDREWS, S.L., and FREDERICK, T.P., Physicochemical Properties of Synthetic Drilling Fluids. In: IADC/SPE Drilling Conference, Texas, USA, SPE 27450, 1994.
- HAN, B., and PENG, D., A Group-Contribution Correlation for Predicting the Acentric Factors of Organic Compounds, **The Canadian Journal of Chem. Eng.**, 71, pp 332-333, 1993.
- JAUBERT, J.N. and MUTELET, F., VLE Prediction with the Peng-Robinson Equation of State and Temperature Dependent k_{ij} Calculated Through a Group Contribution Method, Fluid Phase Equilibria, 224, pp. 285-304, 2004.
- JAUBERT, J.N., VITU, S., MUTELET, F. and CORRIOU, J.P., Extension of the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng-Robinson EOS with Temperature Dependent k_{ij} Calculated Through a Group Contribution Method) to Systems Containing Aromatic Compounds, Fluid Phase Equilibria, 237, pp. 193-221, 2005.
- KENNY, P., HEMPHILL, T. and BELL, G., Unique Hole Cleaning Capabilities of Ester-Based Drilling Fluid System. In: Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, LA, USA, SPE 28308, 1994.
- KENNY, P., NORMAN, M., FRIESTAD, A. M. and RISVIK, B., The Development and Field Testing of a Less Hazardous and Technically Superior Oil Based Drilling Fluid. In: International Conference on Health, Safety & Environment, New Orleans, LA, USA, SPE 35952, 1996.

- LIMA, H.R., A Dynamic Model of Well Hydraulics in Deepwater Riserless Drilling Operations Using Synthetic-Based Drilling Fluids, 101 p., Doctor of Philosophy Thesis, Texas A&M University, USA, 1998.
- MARINHO JR., I.P., **Petróleo: Política e Poder Um Novo Choque do Petróleo**, 468 p., Rio de Janeiro: Editora José Olympio, 1989.
- McCAIN JR., W.D., **The Properties of Petroleum Fluids**, Second Edition, 548 p., Penn Well Publishing Company, Oklahoma, USA, 1990.
- MONTEIRO, E.N., Estudo do Comportamento PVT de Misturas de Metano e Fluidos de Perfuração Base N-Parafina, 96 p., Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, SP, 2007.
- MONTEIRO, E.N., RIBEIRO, P.R. and LOMBA, R.F.T., Study of the PVT Properties of Gas-Synthetic Drilling Fluid Mixtures Applied to Well Control, **SPE Drilling & Completion**, SPE 116013, pp. 45-52, March 2010.
- O'BRYAN, P.L., BOURGOYNE, A.T. JR., MONGER, T.G. and KOPCSO, D.P., An Experimental Study of Gas Solubility in Oil-Based Drilling Fluids, **SPE Drilling Engineering**, March, pp. 33-42, 1988.
- OAKLEY, D.J., MORTON, K., EUNSON, A., GILMOUR, A., PRITCHARD, D. and VALENTINE, A., Innovative Drilling Fluid Design and Rigorous Pre-Well Planning Enable Success in an Extreme HTHP Well. In: **IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology**, Kuala Lumpur, Malaysia, SPE 62729, 2000.
- PAULA JÚNIOR, R.R., Modelagem de Controle de Poço com Fluidos de Perfuração Não Aquosos e Estudos de Casos, 137 p., Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, SP, 2008.
- PAULA JÚNIOR, R.R., RIBEIRO, P.R. and SANTOS, O.L.A., HPHT Drilling New Frontiers for Well Safety. In: SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition, Amsterdam, The Netherlands, SPE 119909, 2009.
- PATEL, A.D. and GROWCOCK, F.B., Reversible Invert Emulsion Drilling Fluids: Controlling Wettability and Minimizing Formation Damage. In: European Formation Damage Conference, The Hague, The Netherlands, SPE 54764, 1999.

- PÉNELOUX, A., RAUZY, E. and FRÉZE, R., A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes, Fluid Phase Equilibria, 8, pp. 7-23, 1982.
- POLING, B.E, PRAUSNITZ, J.M. and O'CONNELL, J.P., **The Properties of Gases & Liquids**, Fifth Edition, 768 p., McGraw-Hill Book Company, Chapter 2, 2001.

PVT Pro, Version 5.1, Oilphase-DBR, Schlumberger Canada Ltd, 2006.

- RIBEIRO, P.R., PESSOA FILHO, P.A., LOMBA, R.F.T. and BONET, E.J., Measurement and Modeling of Methane Dissolution in Synthetic Liquids Applied to Drilling Fluid Formulation for Deep and Ultradeep Water Wells, Journal of Petroleum Science and Engineering 51, pp. 37-44, 2006.
- ROBINSON, D.B. and PENG, D.Y., The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng-Robinson Programs, Gas Processors Association, Research Report RR-28, 1978.
- SANTOS, O.L.A., A Study on Blowouts in Ultra Deep Waters. In: SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Buenos Aires, Argentina, SPE 69530, 2001.
- SANTOS, O.L.A., Segurança de Poço em Lâminas de Água Ultraprofundas, ENAHPE Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás, Pedra Azul, Domingos Martins, ES, 2006.
- SILVA, C.T., Estudo da Solubilidade de Metano em Líquidos Orgânicos Utilizados na Formulação de Fluidos de Perfuração, 93 p., Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, SP, 2004.
- SILVA, C.T., MARIOLANI, J.R.L., BONET, E.J., LOMBA, R.F.T., SANTOS, O.L.A. and RIBEIRO, P.R., Gas Solubility in Synthetic Fluids: A Well Control Issue, In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, USA, SPE 91009, 2004.
- SILVA, R.A. e LOMBA, R.F.T., Mecanismos de Ganho de Volume na Perfuração com Fluidos Não-Aquosos, II ENAHP – Encontro Nacional de Hidráulica de Poços, Teresópolis, RJ, 2007.

- SILVA, W.P. and SILVA, C.M.D.P.S., LAB Fit: Curve Fitting Software (Nonlinear Regression and Treatment of Data Program), V7.2.44 (1999-2009), on line, disponível em <<u>http://zeus.df.ufcq.edu.br/labfit/index_p.htm</u>>, acesso em 16.mar.2009.
- STATISTICA, version 8, StatSoft, 2008.
- THOMAS, D.C., LEA, J.F.Jr. and TUREK, E.A., Gas Solubility in Oil-Based Drilling Fluids: Effects on Kick Detection. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, New Orleans, USA, SPE 11115, 1982.
- THOMAS, J.E. (Organizador), **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 271 p., Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2001.
- VITU, S., JAUBERT, J.N., and MUTELET, F., Extension of the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng-Robinson EOS with Temperature Dependent k_{ij} Calculated Through a Group Contribution Method) to Systems Containing Naphtenic Compounds, Fluid Phase Equilibria, 243, pp. 9-28, 2006.
- YARBOROUGH, L.E. and HALL, K.R., How to Solve Equation of State for Z-factors, **Oil & Gas J.**, pp. 86, 1974.

YUAN, W., HANSEN, A.C. and ZHANG, Q., Vapor Pressure and Normal Boiling Point Predictions for Pure Methyl Esters and Biodiesel Fuels, **Fuel** 84, pp. 943-950, 2005.

APÊNDICE A – INFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL

O Departamento de Engenharia de Petróleo, na Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, colocou à disposição do presente trabalho toda a infraestrutura necessária para a execução dos ensaios de laboratório.

A.1 Células PVT

O laboratório do Departamento de Engenharia de Petróleo possui dois equipamentos PVT, um fornecido pela Schlumberger, mostrado no Capítulo 4 e outro, pela Ruska. Os experimentos realizados no primeiro atingiram pressões de até 103 MPa, utilizando um éster metílico. Na segunda célula, os testes foram realizados com um éster octílico, chegando a pressões de 69 MPa. Em ambas, os mesmos patamares de temperaturas foram ensaiados.

A.1.1 Schlumberger

O aparato deste fornecedor foi apresentado no item 4.1.

A.1.2 Ruska

A Figura A.1 mostra um modelo do equipamento *Ruska 2370 Hg-Free*, constituído por uma célula PVT dentro de uma câmara climática, um micro computador e um gasômetro.

A célula principal possuía um tubo de safira que permitia a visualização do fluido de trabalho através de duas janelas e um sistema de espelhos. Ela estava montada dentro de um banho de ar com temperatura controlada e era pressurizada através de um pistão acionado por um motor de passo. O equilíbrio termodinâmico era obtido mais rapidamente pela agitação proporcionada por um anel magnético. Um motor de passo estava conectado a dois redutores que acionavam um parafuso sem fim, ao qual ficava solidário o pistão. Dessa forma era medido e controlado o volume deslocado pelo movimento do pistão.

Existiam três pontos de medição de temperatura, dentro e fora da célula e no banho de ar, com faixa de operação entre 313 K (40 °C) e 473 K (200 °C), sendo utilizados sensores de

termorresistência. Os valores de pressão, volume e temperatura eram controlados através de um *software* desenvolvido dentro do ambiente LabVIEW 5.1, denominado *PVT-Bcolor2.vi*, instalado num microcomputador dedicado ao sistema PVT. A referência para os valores de volume era obtida ao se enviar o pistão para a posição de volume máximo, que dependia da temperatura ambiente. O gasômetro era utilizado para a medição, à temperatura ambiente, do volume de gás liberado pelo sistema.



Figura A.1. Sistema PVT Ruska.

A.2 Aparato para Preparação do Fluido de Perfuração

Nos ensaios experimentais foram utilizados três tipos de ésteres, conforme pode ser visto na Tabela A.1, dois metílicos e um octílico. Ora se usava um, ora outro. Nunca uma mistura deles. Os metílicos foram obtidos a partir do óleo de soja e do metanol, resultando numa cadeia não tão longa e não ramificada. O octílico era 100 % sintético, apresentando cadeia mais longa e ramificada, com baixo ponto de fluidez, sendo indicado para poços mais profundos.

As emulsões eram compostas por éster, salmoura e emulsionante.

Na preparação do fluido de perfuração, eram pesados na balança a água e o sal e feita a homogeneização desses dois componentes em um béquer, com o auxílio de um bastão de vidro. A salmoura ficava homogênea e era deixada em uma proveta. A seguir, preenchia-se outra proveta com o volume necessário de éster e pesava-se o emulsionante. Colocava-se o éster na vasilha de aço do misturador, adicionando-se o emulsionante. Ligava-se o misturador, na velocidade baixa, durante dez minutos. Então, acrescentava-se a salmoura, operando-se por mais trinta minutos. A mistura resultante ficava emulsionada, de aparência leitosa e homogênea. A essa emulsão eram adicionados um redutor de filtrado e um viscosificante, permanecendo-se em agitação durante mais trinta minutos, obtendo-se um fluido de perfuração não adensado. O acerto da massa específica poderia ser feito com baritina.

Éster	Metílico	Octílico	Metílico
Código do fornecedor	LIOVAC 3218	LIOVAC 297	ULTRALUB L 5391
Classificação	Éster metílico de ácidos graxos de óleo de soja	Éster octílico de ácido carboxílico	Éster graxo
Ponto de fluidez	-3 °C	-69 °C	Nada consta
Ponto de fulgor	170 °C	130 °C	129 °C
Viscosidade	5 cSt a 40°C	5 cSt a 40°C	6 mPa.s, a T ambiente

Tabela A.1. Ésteres utilizados como base de fluido de perfuração.

Essa metodologia para a preparação de fluidos de perfuração foi indicada pelo CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – Petrobras), no Rio de Janeiro, onde foram feitos alguns ensaios experimentais que permitiram a familiarização com os procedimentos.

APÊNDICE B – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Serão apresentadas as metodologias utilizadas na execução dos experimentos nas duas células PVT, a fornecida pela Schlumberger e a da Ruska.

B.1 Operação do Equipamento Schlumberger

Este equipamento PVT está mostrado na Figura 4.1. Um esquema do seu funcionamento pode ser visto na Figura 4.2.

Depois de uma limpeza e evacuação da célula e das linhas de conexão, o líquido de teste contido no cilindro reservatório era empurrado para dentro da célula, deslocando o pistão, cuja posição do topo era monitorada através do Sistema de Medição de Nível. Sabendo-se a altura do pistão e o fator de conversão de altura em volume, calculava-se o volume de líquido dentro da célula.

A seguir, trocava-se o cilindro reservatório por outro, que continha o gás, que seria admitido para dentro da célula, sendo seu volume controlado pelo *lap top* acoplado na bomba. Não foi possível medir o volume de metano da mesma forma que o volume de líquido, pois o gás ao penetrar na célula, imediatamente se solubilizava na fase líquida.

Agora, a célula continha uma quantidade conhecida de gás e de líquido, denominada razão gás-óleo. Programava-se a câmara climática para atingir uma determinada temperatura e aguardava-se o equilíbrio térmico, após o que se iniciava o processo de CCE (*Constant Composition Expansion*). Completada esta etapa, partia-se para outro valor de temperatura. Ao final da seqüência em todas as temperaturas, ocorria o Enriquecimento de Gás, que se constituía na admissão de mais uma quantidade de metano.

B.1.1 Expansão a Composição Constante

A Expansão a Composição Constante (*Constant Composition Expansion - CCE*) compreendia um procedimento que permitiu a determinação da pressão de bolha da mistura,

medindo-se o volume em função da pressão para um sistema apresentando composição e temperatura constantes.

A célula era pressurizada até um valor onde a mistura se tornava monofásica, com o agitador ligado para atingir o equilíbrio mais rapidamente. O volume era anotado e diminuía-se a pressão, em intervalos previamente determinados, repetindo-se o processo. Dessa forma, num certo ponto, ocorria o surgimento de uma bolha de gás na mistura, fato que era visualizado através da janela de observação. Consequentemente, passou-se a conhecer uma estimativa da pressão de bolha e para um ajuste fino dessa leitura, repetia-se o procedimento desde o ponto de maior pressão, agora com variações de pressão mais controladas.

Além desse método visual de identificação do ponto de bolha, este podia ser calculado graficamente, através de um diagrama pressão *versus* volume, como indicado na Figura B.1.



Figura B.1. Determinação do ponto de bolha, graficamente.

Percebe-se duas regiões distintas nesse gráfico, uma que apresentou pouco incremento de volume para grandes variações de pressão e outra, com grande variação de volume para pequenas diferenças de pressão. A interseção de ambas as curvas aconteceu no ponto de bolha. Para o resultado mostrado na Figura B.1 foi utilizada uma mistura de metano com emulsão composta por éster, salmoura e emulsionante. A fração molar de metano foi igual a 23,26 %, enquanto a

proporção óleo-salmoura, em massa, foi igual a 75-25. O ponto de bolha dessa mistura foi determinado em 35,9 MPa, a 70 °C.

Na região de fase única, a altas pressões, onde só deveria existir líquido, a pressão variava linearmente com o volume. Aumentando-se este, a correlação passa a ser quadrática, indicando a presença de fase gasosa. Matematicamente, na interseção das duas curvas, estava o ponto de bolha. Este método para a determinação da pressão de bolha apresenta limitações a temperaturas muito altas ou se o sistema estiver próximo ao ponto crítico, onde a descontinuidade torna-se difícil de ser notada.

A estimativa do ponto de bolha foi realizada pelas duas maneiras, visual e gráfica, cujos resultados eram bastante próximos entre si, com a visualização sendo preferida pois era possível se observar a estabilidade da bolha formada. As equações matemáticas dependiam no número de pontos utilizados para a correlação e às vezes, foi impossível obter o cruzamento entre as duas curvas (nos casos com grandes quantidades de gás).

B.1.2 Enriquecimento de Gás

A primeira quantidade de gás admitida para dentro da célula deveria ser pequena e após a realização dos testes em todas as temperaturas desejadas, partia-se para o enriquecimento da mistura com mais metano. Não era necessário descarregar a mistura da célula para se fazer outro ensaio com nova fração molar de gás, fato que ocorria com o outro equipamento PVT. Através do método de enriquecimento de gás, houve um melhor aproveitamento e redução do tempo de duração dos experimentos, o que foi importante, pois as severas condições de alta pressão e alta temperatura levam ao desgaste de equipamentos e vedações.

B.2 Operação do Equipamento Ruska

A Figura A.3 mostra o equipamento Ruska, onde foram executados os ensaios com as misturas de metano com éster octílico puro e com três emulsões. A primeira emulsão apresentou 70 % de éster octílico e 30 % de salmoura, em volume. A segunda e a terceira continham 78 % e 80 % de éster, em volume, respectivamente. Numa segunda etapa de ensaios, foram testadas misturas de metano com um éster metílico puro (diferente do utilizado nos experimentos na célula PVT Schlumberger) e com outras três emulsões.

Um teste com uma mistura de metano com um emulsionante, utilizado para se obter essas emulsões,também foi feito nesta célula. Os resultados desses experimentos podem ser vistos no *Apêndice C – Resultados Experimentais para Célula Ruska*.

B.2.1 Abastecimento de Líquido

Primeiramente, retirava-se o cabeçote do cilindro, onde se situava a janela de visualização, feita de safira, para se ter acesso ao compartimento útil da célula. Esta operação se revelou necessitar de extremo cuidado, pois nesse cabeçote estava localizada a ligação dos chicotes dos sensores de pressão e temperatura, fixados através de conectores de grau militar.

Devia-se limpar todos os resíduos existentes nas paredes, ranhuras e anéis *O-rings*, devido a outros experimentos, com o auxílio de lenços de papel, não se esquecendo do agitador magnético. Esses anéis, por serem poliméricos, sofriam severa degradação devido ao metano e ao éster, sendo substituídos a cada ensaio.

Enviando-se o pistão para a posição de volume máximo, colocava-se a quantidade desejada de líquido dentro da célula PVT.

B.2.2 Abastecimento de Gás

A pressão do gás a ser injetado foi calculada previamente de forma aproximada, com base nos experimentos anteriores, a partir da fração mássica de gás desejada.

Utilizou-se uma garrafa de aço, cujo volume útil foi igual a aproximadamente 500 cm³, carregada com metano. A cada experimento, essa garrafa foi abastecida com o gás proveniente de um cilindro, que se localizava na parte externa do laboratório. Uma purga sempre foi feita após esse abastecimento para se eliminar o ar existente na tubulação entre a garrafa e o cilindro.

O coeficiente de compressibilidade z do metano era função da pressão e temperatura e pôde ser obtido de McCain (1990).

A pressão barométrica foi conseguida consultando-se regularmente uma página da Internet, www.cepagri.unicamp.br .

A garrafa era conectada à célula com a válvula de topo fechada. Abria-se a válvula da garrafa e, lentamente, a de topo da célula. A pressão na célula aumentava, provocando um pequeno incremento no volume de fluido.

A pressão final na garrafa de aço tinha seu valor indicado na célula PVT, a uma certa temperatura ambiente.

B.2.3 Aquecimento

A célula era programada para atingir a temperatura desejada para o experimento, por exemplo, 70,0 °C. Devia-se observar a execução deste aquecimento acompanhando-se a leitura das temperaturas da câmara e da base, que precisavam apresentar o valor ZERO, instantaneamente, ação que confirmava o comando.

B.2.4 Pressão de Bolha

Neste equipamento, o ponto de bolha era determinado através do método gráfico, pois não se visualizava todo o interior da célula.

B.2.5 Liberação Diferencial

Após se determinar a pressão de bolha, normalmente, tomavam-se vários pontos entre ela e a pressão atmosférica, para se fazer a liberação diferencial a pressão constante. A diferença de pressão entre um ponto e outro era constante.

Deixava-se o sistema agitando durante um mínimo de duas horas, pressurizado a um valor suficiente para ser maior do que a pressão de bolha, estando-se na temperatura desejada e após isso, reduzia-se a pressão para um valor próximo da primeira liberação.

Ao volume da célula, indicado na tela do computador que controla a PVT, devia ser somado 2,55 cm^3 , que representava o espaço entre as válvulas de topo e a de saída da PVT.

Após a agitação do sistema, ele permanecia em repouso pelo tempo necessário para o gás deixar a emulsão e atingir o equilíbrio gás-líquido.

Para liberar o gás da célula, a válvula de topo era aberta lentamente, observando-se a entrada de metano no gasômetro, de tal forma a se evitar a formação de névoa ou a saída de líquido.

Entre a válvula de topo e a entrada do gasômetro existia um erlenmeyer, imerso em um banho de gelo, fechado com uma rolha, o qual evitava que quaisquer quantidades de líquido (condensado ou arrastado pelo gás) atingisse o gasômetro. Essa rolha, analogamente aos *O-rings*

do cabeçote da PVT, também sofria degradação devido ao ataque dos componentes envolvidos no ensaio, sendo substituída diversas vezes.

Através da janela de observação, monitorava-se a interface líquido-gás. Quando ela passava pela janela, a válvula de topo era fechada. Anotavam-se os valores da pressão, volume e temperatura da célula PVT, além da temperatura ambiente e da pressão barométrica, partindo-se para o próximo ponto de liberação.

O processo de liberação de gás prosseguia até o último passo, à temperatura ambiente.

A diferença essencial entre a Expansão à Composição Constante e a Liberação Diferencial era a remoção da fase gasosa a cada pressão de equilíbrio abaixo do ponto de bolha. A composição da mistura que permanecia dentro da célula, então, era progressivamente alterada devido à retirada dos compostos mais leves. No caso deste trabalho, admitiu-se que apenas o metano compunha a fase gasosa que era descartada.

APÊNDICE C – RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA CÉLULA RUSKA

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados com os ésteres octílico e metílico, realizados na célula PVT Ruska.

C.1 Testes Experimentais

Para cada combinação gás-líquido foi executada uma série de testes de laboratório, o que possibilitou a construção das seguintes curvas:

- pressão versus volume,
- solubilidade versus pressão,
- massa específica versus pressão,
- fator de formação de volume de óleo versus pressão,
- fator de formação de volume de gás versus pressão.

A fase gasosa sempre era composta pelo metano, enquanto a fase líquida foi apenas o éster, numa etapa, somente o emulsionante, em outra, depois emulsões e finalmente, o fluido de perfuração.

C.1.1 Análise Química do Éster Octílico

O fornecedor da amostra de éster informou que o composto era resultado da reação entre um ácido carboxílico, o 2-etil-hexanóico e um álcool, o 2-etil-hexanol, apresentando como produto final o éster carboxilato de octila (ou éster octílico de ácido carboxílico), com uma cadeia de dezesseis carbonos, sem insaturações, com peso molecular aproximadamente igual a 256 kg/kgmol.

Um ensaio de cromatografia para identificar a composição de um éster pode seguir três etapas:

- HPSEC High Performance Size Exchange Cromatography
- medida de acidez
- cromatografia gasosa

Todas elas foram feitas para analisar o éster octílico. Em cada uma dessas fases, os resultados foram:

 HPSEC – permite separar moléculas da amostra, a partir do seu tamanho, identificando ácidos, ésteres e outros eventuais compostos. As condições da análise estão na Tabela C.1.

Tabela C.1. Condições da análise HPSEC.		
Equipamento	Cromatógrafo Líquido Perkin Elmer 250	
Detector	Índice de Refração Sicon Analytic	
	Sensitivity 10	
Parâmetros detector IR	Filter 1,0	
	Polarity +	
Calanaa	1 - JORDI GEL DVB 300 x 7,8 mm, 500 Å	
Colunas	2 - JORDI GEL DVB 300 x 7,8 mm, 100 Å	
Fase móvel	Tetrahidrofurano (THF)	
Fluxo	1 ml/min	
Amostra	1 % em Tetrahidrofurano	

A referência da metodologia foi a indicada pela AOCS (American Oil Chemists´ Society), Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils, Ca5a – 40 (1997). O teste apresentou como resultado uma pequena quantidade de ácido, além dos ésteres.

Medida de acidez – determina a quantidade de ácidos. Feita em duplicata, a titulação resultou em:

A1 = 1,7 mg KOH / g amostra

A2 = 1,7 mg KOH / g amostra

3. Cromatografia gasosa – método físico-químico de separação no qual os constituintes da amostra são particionados entre duas fases, uma estacionária e de grande área e outra, móvel, um fluido insolúvel que percola através da primeira. Com o passar da fase móvel, as substâncias começam a migrar de acordo com as interações de suas propriedades físico-químicas com as das fases estacionária e móvel.

O ensaio foi feito de acordo com a Tabela C.2.

Tabela C.2. Condições da análise cromatográfica.			
Equipamento	Cromatógrafo Gasoso Capilar – CGC AGILENT 6850 Series GC SYSTEM		
Coluna Capilar	LM-5, coluna n. 171200, L&M, 30 m, Ø int: 0,25 mm, filme: 0,30 µm		
	Fluxo na coluna	1,1 ml/min	
	Temperatura do detector	320 °C	
Parâmetros	Temperatura do injetor	320 °C	
		180 °C, 5 minutos	
	Temperatura do forno	180 °C a 300 °C, 4 °C/min	
		300 °C, 35 minutos	
	Gás de arraste	hélio	
	Volume injetado	1,0 µl	
	Split	1:50	

Utilizando como padrão uma amostra de ésteres metílicos (para este caso, o padrão continha C 16, C 18, C 20, C 22 e C 24), o cromatograma permitiu identificar a presença de pelo menos quatro compostos predominantes no éster octílico testado, indicados na Tabela C.3.
Tempo de retenção [min]	Composto semelhante	Quantidade relativa
1,8	C 11	1,7
6,0	C 13	39,0
12,6	C 16	6,6
16,5	C 18	52,7

Tabela C.3. Resultado do cromatograma.

Notando-se que o padrão, que era conhecido, apresentava uma estrutura de 16 carbonos a 12,6 minutos, foi necessário estimar o número de carbonos para compostos com menores tempos de retenção, o que aconteceu para o C 11 e o C13. Num cromatograma, tempos de retenção semelhantes não significam precisamente compostos idênticos. Dessa forma, não seria possível afirmar, por exemplo, que o pico a 12,6 minutos corresponderia a uma cadeia de 16 carbonos. Foi feita uma simplificação na quantidade relativa de cada substância que poderia ser determinada integrando-se a área do cromatograma. Sendo necessário conhecer

mais profundamente essas quantidades deve-se considerar uma cromatografia mais sofisticada, incluindo a obtenção de padrões mais adequados.

Próximo ao tempo de retenção igual a 16,5 minutos foram registrados vários picos menores, que poderiam ser devido a insaturações da cadeia de carbonos.

Concluindo, a amostra deveria possuir na sua maioria, dezesseis carbonos saturados, segundo o fornecedor. O cromatograma mostrou que na realidade, pelo menos quatro cadeias carbônicas poderiam estar presentes: C 11, C 13, C 16 e C 18, além de prováveis insaturações, bem como a existência de outras substâncias, em menores proporções.

C.1.2 Equipamentos Utilizados

Os experimentos de misturas de metano e éster e suas emulsões foram realizados com os seguintes equipamentos:

1. Balança, marca Marte, modelo A 1000, Cepetro 0571.

- 2. Misturador, marca Hamilton Beach, modelo Scovill, Cepetro 1067.
- 3. Vidrarias.
- 4. Sistema PVT de Janela Dupla, sem mercúrio, marca Ruska, Unicamp 7965.
- 5. Gasômetro, marca Brooks, modelo B-924-A-008-WA-A, Cepetro 1260.
- 6. Garrafa de aço, marca Suprilab, capacidade 500 ml, Cepetro 1275.

C.1.3 Testes Realizados

Este projeto estendeu os resultados obtidos em estudos anteriores, onde foram levantadas as características termodinâmicas de sistemas compostos por n-parafina e metano, como os apresentados por Silva, 2004.

Os ensaios do presente trabalho foram feitos com o gás metano misturado com os ésteres metílico e octílico e depois, com o emulsionante; numa terceira etapa, com as emulsões resultantes da mistura entre éster, salmoura e emulsionante e finalmente, com o fluido de perfuração não adensado, isto é, sem atingir o valor real da densidade utilizada em campo.

C.2 Resultados Experimentais

A seguir, são apresentados os resultados experimentais obtidos para os ésteres metílico, com massa molecular de 291 kg/kgmol e octílico, de massa molecular igual a 256 kg/kgmol.

Para cada um dos dois tipos de ésteres foram analisadas três composições de emulsões a 70 °C, o que permitiu avaliar o efeito da variação da razão óleo-água. Testes também foram conduzidos em emulsões com os aditivos utilizados nos fluidos de perfuração para determinação de sua influência nas propriedades PVT. Um teste no emulsionante foi realizado para se avaliar a solubilidade do gás no mesmo em comparação com a solubilidade do gás nos ésteres.

Como pode ser observado através da Tabela C.4, foram realizados 11 ensaios, cada um destes com, no mínimo, seis liberações diferenciais em diversas pressões. As maiores concentrações de metano foram aplicadas nos testes com os ésteres puros, resultando nos maiores valores de pressão de bolha encontrados. Os demais ensaios foram conduzidos com menor fração de metano, resultando em menores pressões de bolha.

Fluido	Razão Óleo- Água (em volume)	Fração molar de metano em relação ao óleo [%]	Pressão de bolha [MPa]
Éster metílico	100	77	64,7
Éster octílico	100	74	54,2
Emulsionante	100	70	37,6
Emulsão de éster metílico	70-30	58	21,2
	78-22	61	26,7
	80-20	62	28,4
Emulsão de éster octílico	70-30	62	27,5
	78-22	65	36,3
	82-18	60	28,5
Fluido não adensado de éster metílico	70-30	62	29,7
Fluido não adensado de éster octílico	70-30	59	27,7

Tabela C.4. Relação de ensaios realizados a 70°C.

A razão óleo-água de 70-30, em volume, representava a formulação que foi sugerida pelo Cenpes. A proporção 80-20 procurou investigar a influência de uma quantidade maior de éster na mistura. As outras razões óleo-água, 78-22 e 82-18, foram escolhidas porque, no início dos ensaios experimentais, haviam sido feitos testes com proporções 75-25 e 80-20, em base de massa, que transformados em base volumétrica, resultavam em 78-22 e 82-18, respectivamente.

As seções seguintes apresentam a análise do efeito dos diversos parâmetros sobre as propriedades PVT de interesse.

C.2.1 Efeito do Tipo de Éster

O tipo de éster utilizado nos testes provocou pequenas variações nas propriedades medidas, conforme pode ser visto a seguir. O éster octílico deveria possuir cadeias mais ramificadas, com

maiores possibilidades de ocorrência de reações de esterificação incompletas. Dessa forma, seria esperado que o metano se solubilizasse com maior facilidade no éster octílico.



Figura C.1. Solubilidade de metano em ésteres metílico e octílico.

Com relação à solubilidade do metano nos ésteres, os resultados mostrados na Figura C.1 permitem concluir que a influência do tipo de éster foi muito pequena para pressões abaixo de, aproximadamente, 30 MPa. Para pressões superiores, entretanto, a solubilidade tendeu a aumentar mais rapidamente com a pressão para o éster octílico. Pode-se observar inclusive que a curva de solubilidade para o octílico apresentou uma mudança de inclinação mais acentuada para pressões acima de 45 MPa.

A Figura C.2 apresenta os resultados obtidos para o fator de formação de volume do líquido saturado, cujo comportamento foi similar àquele encontrado para a solubilidade.

A massa específica, por sua vez, foi sempre maior para o éster metílico, como pode ser observado através da Figura C.3.



Figura C.2. Fator de formação de volume das misturas saturadas de metano em ésteres.



Figura C.3. Massa específica das misturas saturadas de metano em ésteres.

O tipo de éster teve pouca influência sobre o fator de formação de volume do gás liberado, conforme apresentado na Figura C.4.



Figura C.4. Fator de formação de volume do gás liberado das misturas saturadas de metano em ésteres.

C.2.2 Efeito da Razão Óleo-Água nas Emulsões de Éster Metílico

Para determinação do efeito da razão óleo-água nas propriedades PVT, foram testadas três composições de emulsões à temperatura de 70 °C, variando a fração de óleo entre 70, 78 e 80 %, em volume.

A Figura C.5 compara a solubilidade do metano nas três composições analisadas e no éster metílico puro. Pode-se observar que, para um mesmo valor de pressão, a solubilidade do gás aumenta com a fração de óleo no sistema, atingindo seu máximo para a condição de 100 % de éster. Este resultado reflete a baixa solubilidade do gás na salmoura e no emulsionante.

Com relação ao fator de formação de volume da fase líquida, a Figura C.6 permite concluir que os maiores valores foram para a mistura saturada de metano em éster metílico puro. Este comportamento foi uma conseqüência direta da maior solubilidade do gás para líquidos com maior fração de óleo, uma vez que quanto maior a quantidade de gás dissolvida no líquido maior será o inchaço deste líquido.



Figura C.5. Solubilidade de metano em emulsões de éster metílico.



Figura C.6. Fator de formação de volume das misturas saturadas de metano em emulsões de éster metílico.

O comportamento da massa específica foi o oposto ao observado para a solubilidade e o fator de formação de volume. Como pode ser observado pela Figura C.7, a massa específica diminuiu com o aumento da razão óleo-água. Esta relação pode estar ligada tanto à maior solubilidade do gás em líquidos com maior fração de óleo, quanto à menor massa específica do óleo em comparação com a salmoura utilizada no preparo das emulsões.



Figura C.7. Massa específica das misturas saturadas de metano em emulsões de éster metílico.

O fator de formação de volume do gás não sofreu influência da quantidade de éster na fase líquida, conforme a Figura C.8. Isto indicou que a composição do gás livre em cada etapa da liberação diferencial não deve ter se alterado.



Figura C.8. Fator de formação de volume do gás liberado das misturas saturadas de metano em emulsões de éster metílico.

C.2.3 Efeito da Razão Óleo-Água nas Emulsões de Éster Octílico

O comportamento destas emulsões, em função da variação da razão óleo-água, seguiu o mesmo padrão daquele observado no caso de éster metílico.



Figura C.9. Solubilidade de metano em emulsões de éster octílico.

A Figura C.9 e a Figura C.10 mostram que a solubilidade e o fator de formação de volume foram maiores para o éster puro.



Figura C.10. Fator de formação de volume das misturas saturadas de metano em emulsões de éster octílico.

A massa específica do éster puro foi sensivelmente menor do que a das emulsões, como pode ser visto na Figura C.11.



Figura C.11. Massa específica das misturas saturadas de metano em emulsões de éster octílico.

A Figura C.12 mostra a influência da variação da quantidade de éster na mistura sobre o fator de formação de volume do gás.



Figura C.12. Fator de formação de volume do gás liberado das misturas saturadas de metano em emulsões de éster octílico.

C.2.4 Efeito dos Aditivos nas Emulsões de Éster Metílico

Um fluido de perfuração base sintética, além do éster, salmoura e emulsionante que constituem a emulsão base, incorpora em sua composição uma série de aditivos com diferentes funções. Os aditivos utilizados num fluido de perfuração base éster são: argila organofílica (como

modificador reológico), redutor de filtrado e adensante. É importante destacar que, por limitações experimentais e de segurança, optou-se por não utilizar os sólidos adensantes na composição dos fluidos. Adota-se a hipótese que o efeito destes sólidos nas propriedades medidas seja apenas volumétrico, não apresentando maiores distorções nos resultados obtidos.

Para verificar o efeito da presença destes aditivos, os resultados para emulsões sem aditivos foram comparados com aqueles obtidos para estes fluidos aditivados na razão óleo-água 70/30, em volume, com temperatura de 70 °C.

A seguir apresentam-se os resultados obtidos para as quatro propriedades analisadas. Podese observar que, para a solubilidade do gás, na Figura C.13, a inclusão dos aditivos na composição do fluido não trouxe efeitos significativos.



Figura C.13. Solubilidade do metano em emulsões de éster metílico com e sem aditivos.

A Figura C.14 mostra que o fator de formação de volume do óleo teve uma tendência de aumento devido aos aditivos. As interações entre os aditivos e a emulsão de éster metílico podem ter facilitado o aumento de volume da mistura.



Figura C.14. Fator de formação de volume das misturas saturadas de metano em emulsões de éster metílico com e sem aditivos.

Com relação à massa específica do fluido, mostrada na Figura C.15, observou-se que os fluidos aditivados são um pouco mais densos que as emulsões puras.



Figura C.15. Massa específica das misturas saturadas de metano em emulsões de éster metílico com e sem aditivos.

O fator de formação de volume do gás, mostrado na Figura C.16, também não apresentou alterações significativas com o acréscimo dos aditivos.



Figura C.16. Fator de formação de volume do gás liberado das misturas saturadas de metano em emulsões de éster metílico com e sem aditivos.

C.2.5 Efeito dos Aditivos nas Emulsões de Éster Octílico

Os resultados comparando as emulsões com e sem aditivos, utilizando-se como base o éster octílico estão a seguir.

Na Figura C.17 pode-se notar que a solubilidade do metano praticamente não se alterou com a influência dos aditivos.



Figura C.17. Solubilidade do metano em emulsões de éster octílico com e sem aditivos.

A Figura C.18 mostra a influência dos aditivos no fator de formação de volume.



Figura C.18. Fator de formação de volume das misturas saturadas de metano em emulsões de éster octílico com e sem aditivos.

A massa específica, vista na Figura C.19, foi maior para o fluido aditivado.



Figura C.19. Massa específica das misturas saturadas de metano em emulsões de éster octílico com e sem aditivos.

O fator de formação de volume de gás pode ser visto na Figura C.20.



Figura C.20. Fator de formação de volume do gás liberado das misturas saturadas de metano em emulsões de éster octílico com e sem aditivos.

C.2.6 Solubilidade no Emulsionante

O emulsionante utilizado no preparo dos fluidos foi testado a 70 °C com o objetivo de se avaliar o comportamento da solubilidade do gás. Como ele é uma mistura de derivados de óleos vegetais, sua estrutura química deve ser possuir menos afinidade com o metano do que os ésteres. Consequentemente, a solubilidade do metano no emulsionante deve ser menor. A comparação entre as solubilidades é apresentada na Figura C.21, mostrando que a solubilidade do gás no emulsionante foi inferior à solubilidade observada do mesmo gás nos ésteres puros.



Figura C.21. Comparação entre as solubilidades de metano em ésteres metílico e octílico, além do emulsionante.

APÊNDICE D – CORRELAÇÕES PARA APLICAÇÃO EM CONTROLE DE POÇO

A seguir estão apresentadas as correlações necessárias para os cálculos numa situação de controle de poço, conforme a seção 5.4, para serem aplicadas tanto em unidades do Sistema Internacional, como nas de campo.

D.1 Unidades do Sistema Internacional

Através dos resultados obtidos para a solubilidade, Rs [m³ std / m³], do metano em emulsões de éster com salmoura, como função de três variáveis independentes, quais sejam a pressão, P [MPa], a temperatura, T [K] e a fração volumétrica de éster, FE [%], as melhores equações, de acordo com a seção 5.3, estão repetidas a seguir.

Para P < 35 MPa:

$$R_{s} = A.P^{B}.T^{C}.FE^{D} + E.P + F$$
sendo: A = 2,08.10⁻⁷; B = -3,39.10⁻¹; C = 3,83.10⁻¹; D = 4,02; E = 4,95 e F = -49,21.

No intervalo de 35 MPa < P < 103 MPa, a função matemática que representou os pontos experimentais foi a mesma determinada pela Equação 5.17, porém com diferentes coeficientes, ou seja: $A = 1,27.10^{-5}$; B = 1,89; C = 1,43; $D = 2,36.10^{-1}$; E = -4,56 e F = 167,22.

As equações, com três variáveis e seis parâmetros, para o fator de formação de volume de óleo, em $[m^3 / m^3 \text{ std}]$, das misturas de metano com emulsões de éster são listadas a seguir.

Para P < 35 MPa:

$$B_{m} = A.B^{P}.T^{C}.FE^{D} + E.P + F$$
(5.28)

sendo A = -26,69 ; B = 1,01 ; C = -0,53 ; D = -0,16 ; E = 1,79.10⁻² e F = 1,60 .

Na região de 35 MPa < P < 103 MPa:

$$B_m = A.\exp\left(\frac{B}{P} + C.T\right).FE^D + E.P + F$$
(5.29)

onde: A = 5,86.10⁻⁵ ; B = -213,58 ; C = 1,54.10⁻² ; D = 1,36 ; E = 1,42.10⁻⁴ e F = 1,23 .

Para a condição subsaturada, o fator de formação de volume de óleo, em $[m^3 / m^3 \text{ std}]$, das misturas de metano com éster, pode ser calculada por:

$$B_o = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FG^2.T^2 + D.FG + E.P + F$$
(5.33)

onde: A = 5,79.10⁻⁸ ; B = -4,85.10⁻⁶ ; C = 5,22.10⁻¹⁰ ; D = 2,84.10⁻³ ; E = -1,06.10⁻³ e F = 1,06 .

A determinação do fator de formação de volume de emulsão, em $[m^3 / m^3 \text{ std}]$, das misturas de metano com emulsões de éster, é feita com a aplicação da expressão a seguir.

$$B_m = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FE^2.FG^2 + D.FE.FG + E.T + F.P + G$$
(5.34)

onde: A = 3,54.10⁻⁸ ; B = -2,57.10⁻⁶ ; C = -4,44.10⁻⁹ ; D = 7,37.10⁻⁵ ; E = 1,22.10⁻³ ; F = -1,04.10⁻³ e G = 0,60.

D.2 Unidades de Campo

Partindo-se das expressões da seção anterior, para se calcular a solubilidade, Rs [scf/stb], do metano em emulsões de éster com salmoura, com as variáveis independentes pressão, P [psi], temperatura, T [°F] e fração volumétrica de éster, FE [%],as equações estão mostradas a seguir.

Para P < 5000 psi:

$$R_{s} = A.P^{B} \cdot \left(\left(\frac{T - 32}{1,8} \right) + 273,15 \right)^{C} \cdot FE^{D} + E.P + F$$
(D.1)

onde: $A = 6,24.10^{-6}$; $B = -3,39.10^{-1}$; $C = 3,83.10^{-1}$; D = 4,02; $E = 1,89.10^{-1}$ e F = -273,23.

No intervalo dos maiores valores de pressões, 5000 psi < P < 15000 psi, a função matemática foi a mesma apresentada pela Equação D.1, sendo que os novos parâmetros foram iguais a: $A = 5,92.10^{-9}$; B = 1,89; C = 1,43; $D = 2,36.10^{-1}$; $E = -1,75.10^{-1}$ e F = 928,39.

A correlação para o fator de formação de volume de fluido, em [bbl/stb], das misturas de metano com emulsões de éster, para P < 5000 psi, é dada por:

$$B_m = A.B^{6,89.10^{-3}.P} \left(\frac{T-32}{1,8} + 273,15\right)^C .FE^D + E.P + F$$
(D.2)

sendo A = -26,69 ; B = 1,01 ; C = -0,53 ; D = -0,16 ; E = 1,23.10⁻⁴ e F = 1,60 .

Na região de 5000 psi < P < 15000 psi:

$$B_m = A.\exp\left(\frac{B}{P} + C.\left(\frac{T-32}{1,8} + 273,15\right)\right).FE^D + E.P + F$$
(D.3)

onde: A = 5,86.10⁻⁵ ; B = -30976,92 ; C = 1,54.10⁻² ; D = 1,36 ; E = 9,81.10⁻⁷ e F = 1,23 .

Na condição subsaturada, o fator de formação de volume de óleo, em [bbl/stb], das misturas de metano com éster, sendo a fração molar de gás em [%], a temperatura em [°F] e a pressão em [psi], pode ser calculada por:

$$B_o = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FG^2 \left(\left(\frac{T - 32}{1.8} \right) + 273.15 \right)^2 + D.FG + E.P + F$$
(D.4)

onde: A = 5,79.10⁻⁸ ; B = -4,85.10⁻⁶ ; C = 5,22.10⁻¹⁰ ; D = 2,84.10⁻³ ; E = -7,30.10⁻⁶ e F = 1,06 .

Para se determinar o fator de formação de volume de emulsão, nas unidades de campo, das misturas de metano com emulsões de éster, aplica-se a expressão a seguir.

$$B_m = A.FG^4 + B.FG^3 + C.FE^2.FG^2 + D.FE.FG + E\left(\left(\frac{T-32}{1,8}\right) + 273,15\right) + F.P + G$$
(D.5)

onde: A = 3,54.10⁻⁸ ; B = -2,57.10⁻⁶ ; C = -4,44.10⁻⁹ ; D = 7,37.10⁻⁵ ; E = 1,22.10⁻³ ; F = -7,15.10⁻⁶ e G = 0,60.

As expressões apresentadas são úteis para se fazer os cálculos envolvidos numa situação de controle de poço, permitindo a previsão de parâmetros dentro de um amplo intervalo de condições de pressão, temperatura e fração volumétrica de óleo.