

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CONTRIBUIÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO AQUOSOS

AUTORES:

Bruno H. A. Pereira¹, Luciana C. da Silva², Felipe C. da Cruz³, Rosângela C. Balaban⁴

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

CONTRIBUIÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO AQUOSOS

Abstract

The main scientific-technological contribution expected for the following research is to provide an insightful study about the chemical structure of polymers and its effective contribution in fluids properties, in which the analysis was made for Xanthan Gum, Guar Gum, and Hydroxypropyl Starch. The Xanthan Gum and the Guar Gum stood out for presenting significant characteristics as rheological modifiers, thus being able to observe behavioral divergences when the mean of solubilization was saline. On the other hand, the Hydroxypropyl Starch provided good results only as fluid-loss control additive.

Introdução

São diversas as abordagens sobre a definição de um fluido de perfuração. Segundo o Instituto Americano de Petróleo (API), o fluido de perfuração é o fluido circulante apto a tornar a operação de perfuração executável. Dando um enfoque químico a isso, o mesmo pode ser caracterizado como uma suspensão, dispersão coloidal, ou emulsão. As suas principais funções são a suspensão dos cascalhos, o controle das pressões de poço, a estabilização das formações e resfriamento da broca. Para cumprir tais funções, é essencial que as propriedades reológicas se mantenham constantes e que nenhum dano seja causado à formação rochosa^{1,2}.

Os fluidos de perfuração são normalmente caracterizados pelo meio de dispersão dos aditivos, podendo variar entre fluido base água, fluido base óleo e fluido base gás. Recentemente, surgiu uma nova classificação, denominada fluido de base sintética³. É muito comum encontrar na literatura que o fluido de perfuração base óleo é o mais eficiente, porém, o uso desse tipo de fluido foi reduzido devido às restrições implantadas como resultado da contaminação causada pelo mesmo¹. Na perfuração de poços em todo o mundo, a maior parte das empresas utiliza fluidos de base aquosa³.

Não existe um fluido que seja adequado para todas as situações. Os fluidos apresentam diferentes propriedades, variam em sua composição pela adição dos mais diversos aditivos, variam em salinidade, no tipo de meio de dispersão que é utilizado, podendo ser óleo ou água. O êxito de uma operação de perfuração depende de forma direta da escolha do fluido de perfuração apropriado para aquele poço. A seleção do fluido de perfuração a ser utilizado depende de diversos fatores a serem estudados, como: (a) impacto ambiental; (b) temperatura e pressão da zona a ser perfurada; (c) características geológicas da zona a ser perfurada; (d) trajetória do poço (inclinação do poço); (e) economicidade.⁴

Com interesse na redução da toxicidade, os fluidos base água foram desenvolvidos. Eles são constituídos de água, polímeros naturais ou sintéticos e outros aditivos. Os fluidos poliméricos apresentam a vantagem de poder conceder, na maioria das vezes, elevada viscosidade ao fluido mesmo a baixas concentrações de polímero. Além disso, os polímeros propiciam maior grau de inibição no inchamento de argilas, e a possibilidade de uma velocidade de penetração da broca mais alta. A desvantagem no uso desse tipo de fluido é o seu preço, que é elevado.

As zonas de perfuração que estão sob condições extremas, que são comumente conhecidas como zonas críticas, demandam um estudo aprofundado dos fluidos de perfuração a serem utilizados no decorrer do processo. Há vários anos os fluidos poliméricos são amplamente estudados para

aplicação na perfuração de tais zonas e emprego em poços horizontais.⁵ Isso é resultado de uma legislação que tem se tornado cada vez mais severa quanto a utilização de fluidos de base oleosa.

A literatura é vasta no que se refere a utilização de formulações que são de base aquosa com adição de polímeros, porém o estudo do porquê tal polissacarídeo é utilizado não se é tão abordado, não levando em conta as propriedades estruturais que o composto apresenta, como o seu volume hidrodinâmico em solução e as interações entre cadeias.

Neste trabalho, três polímeros naturais foram selecionados para estudo: Goma Xantana, Goma Guar e Hidroxipropilamido (Figura 1). A Goma Xantana é um polissacarídeo de alta massa molar que pode adotar conformação de simples, dupla ou tripla hélice¹. Ele é obtido através de um processo de fermentação microbiana a partir de açúcares⁶, e é amplamente utilizado em diversos setores da indústria, desde a indústria alimentícia até a indústria petrolífera¹. A Goma Guar é um polissacarídeo hidrossolúvel que provém do endosperma de sementes de leguminosas⁷. Assim como a Goma Xantana, a Goma Guar também apresenta um uso que varia da indústria alimentícia à petrolífera, em ambas ela é comumente utilizada como espessante. Por sua vez, o Hidroxipropilamido é um polímero derivado do amido (geralmente de milho), sendo obtido por meio de uma reação de eteração.

O presente trabalho objetiva oferecer um enfoque químico ao estudo das propriedades reológicas e de filtrado dos fluidos de perfuração aquosos, quanto a adição de polissacarídeos em sua composição, mostrando a correlação entre a estrutura química do mesmo e o comportamento observado no fluido. A literatura é muito vasta no campo dos fluidos de perfuração aquosos, contudo não é tão comum apresentar um enfoque químico ao caso, onde se é apresentado o porquê de se utilizar determinado aditivo à formulação. Com isso, buscou-se apresentar uma justificativa para utilização de tais compostos, relacionando o comportamento do fluido com a estrutura química do composto adicionado.

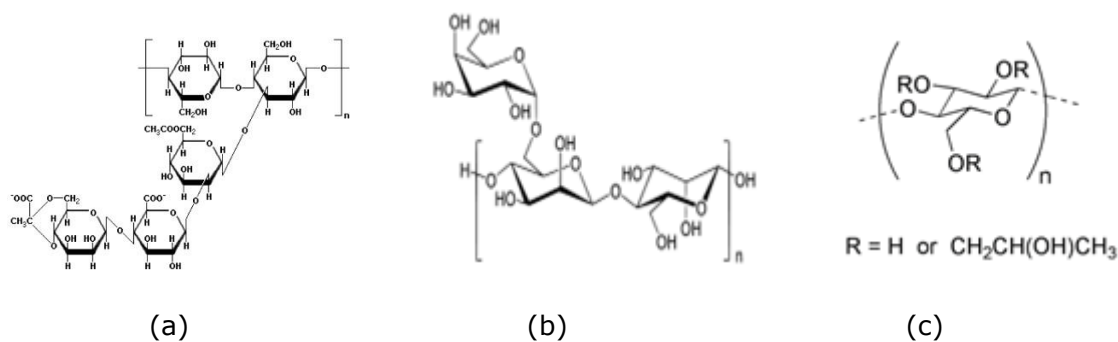


Figura 1: Estrutura química da goma xantana (a), goma guar (b) e hidroxipropilamido (c)

Metodologia

Os polímeros estudados (goma xantana MM = $4,2 \times 10^5$ g/mol), goma guar MM = $5,9 \times 10^5$ g/mol) e hidroxipropilamido (massa molar medida ainda não determinada)), nas concentrações de 1 a 5 lb/bbl, foram solubilizados em água e em salmoura de NaCl 30.000 ppm, sob agitação constante ao longo de 24h, em um agitador magnético RH basic 2 IKAMAG. Esse tempo de mistura foi utilizado para garantir completa hidratação dos polímeros. Em seguida, as propriedades reológicas das soluções foram avaliadas em um Viscosímetro Fann 35A, à temperatura de 25°C. Foi investigado também o comportamento dos polímeros junto a outros aditivos em um fluido de perfuração, cuja composição é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição do fluido de perfuração empregada no estudo

Aditivo	H ₂ O	Polímero	NaOH	NaCl	Triazina	Barita
Concentração	1bbl (350,5 mL)	3 lb/bbl	0,5 lb/bbl	30000ppm	0,3 lb/bbl	9 lb/bbl

Foram preparados quatro fluidos de perfuração, dois deles contendo Goma Guar e os outros dois contendo goma xantana. Em um dos de goma guar e outro de goma xantana foi adicionado hidroxipropilamido, na concentração de 3lb/bbl, para avaliar o seu desempenho como controlador de filtrado. Os fluidos foram preparados em um misturador Hamilton Beach HMD200. Em seguida, o comportamento reológico dos fluidos foi determinado através de um Viscosímetro Fann 35A, e o volume de filtrado foi medido em um filtro API, à temperatura ambiente e 100psi.

No teste reológico, o copo do viscosímetro foi preenchido com o fluido, formando um espaço anular entre um bulbo e um rotor cilíndrico, em seguida o rotor é girado a uma velocidade conhecida, e o torque transmitido ao bulbo pelo fluido é medido pelo tensionamento de uma mola que está conectada a um dial, fornecendo valores de leitura em graus de deflexão da mola, permitindo converter em viscosidade plástica por meio de equações simples. Para o nosso tipo de utilização, usa-se um conjunto padronizado de mola, bulbo e dial. O teste é de grande importância, pois a partir da determinação dos parâmetros reológicos é possível estimar as perdas de cargas e a capacidade de transporte e de sustentação de sólidos no fluido. No caso do teste de filtrado API, uma célula constituinte do filtro prensa é preenchida com o fluido a ser estudado, em seguida o fluido é filtrado através de um filtro de papel especialmente endurecido (Whatman N° 50 ou similar) a pressão de 100 psi por 30 minutos, e o volume de filtrado anotado. A área padrão do papel de filtro é de $7,1 \pm 0,1 \text{ pol}^2$ (45 cm²). Durante a perfuração do poço, existem processos de filtração e invasão de fluidos de perfuração ocorrendo no poço. Logo, faz-se necessário conhecer essas propriedades de filtração que são características de cada fluido, dependendo também da área a ser perfurada, podendo ou não apresentar folhelhos reativos, pois a filtração pode causar danos irreversíveis ao poço e rocha reservatório.

Todos os polímeros foram gentilmente doados pela Petrobras.

Resultados e Discussão

O potencial dos polímeros como modificadores reológicos da água foi inicialmente avaliado em soluções que continham unicamente o polímero e água. A variação da viscosidade com a mudança na concentração de polímero pode ser observada na Figura 2.

Dos três polímeros analisados em água industrial, as gomas Xantana e Guar foram, claramente, os que apresentaram melhor capacidade viscosificante. Esse resultado pode ser justificado pela estrutura química dessas macromoléculas. A viscosidade da solução de um polímero é função do tamanho, forma e conformação de suas moléculas no meio. A goma xantana é um polímero de alta massa molar que apresenta cadeias laterais de trissacarídeos que possuem cargas negativas, todas essas características contribuem bastante para a expansão da macromolécula e o seu grande volume hidrodinâmico no meio. Já a goma guar é também um polímero de alta massa molar, porém com apenas substituintes monossacarídicos (galactose) ligados à cadeia principal e não

apresenta cargas em seu esqueleto polimérico, com isso, apresenta um volume hidrodinâmico menor que a goma xantana, resultando em viscosidade também menor. Por sua vez, o hidroxipropilamido é um polímero obtido a partir da modificação química de uma mistura de polímeros (amilose e amilopectina). A amilose é um polímero de glicose linear, enquanto a amilopectina é altamente ramificada. Um polissacarídeo altamente ramificado apresenta um volume hidrodinâmico bem menor que um de cadeia linear de mesma massa molar, resultando em menor viscosidade. O aumento de viscosidade da solução com a concentração de polímero é devido tanto ao aumento das interações intermoleculares, quanto à formação de entrelaçamentos⁷.

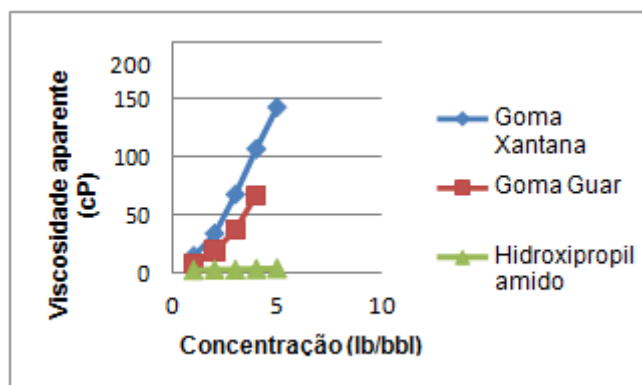


Figura 2: Variação da viscosidade com a concentração de polímero em água industrial, a 1022s^{-1} e 25°C .

A Figura 3 mostra a variação da viscosidade das soluções aquosas com a concentração dos polissacarídeos estudados na presença de NaCl 30.000 ppm.

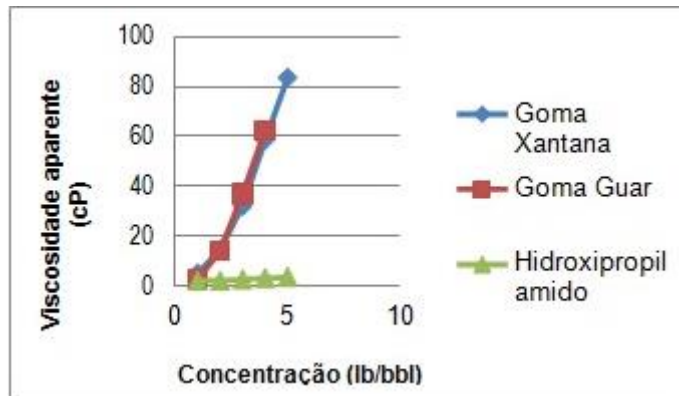


Figura 3: Variação da viscosidade com a concentração de polímero em salmoura de NaCl 30.000 ppm, a 1022s^{-1} e 25°C

Comparando-se as Figuras 2 e 3, observa-se que o perfil de comportamento reológico foi mantido. Entretanto, a solução de goma xantana sofreu uma redução bastante significativa de viscosidade, comparada à goma guar. Em água industrial (Figura 2), as cadeias de goma xantana encontravam-se estendidas em razão da repulsão eletrostática entre os sítios aniônicos, adquirindo assim uma conformação desordenada de grande volume⁷. Na presença de elevada concentração de sal (Figura 3), os grupos aniônicos da goma xantana são blindados pelos íons Na^{+} , o que propicia a redução da repulsão eletrostática seguida de transição conformacional da cadeia polimérica de novelo para hélice, diminuindo o seu volume hidrodinâmico e a viscosidade.

A Figura 4 mostra as curvas de viscosidade correspondentes aos fluidos de composição apresentada na Tabela 1. O comportamento dos fluidos contendo goma xantana foi semelhante aos de goma guar. Apesar do HPA, quando sozinho em solução aquosa, não contribuir para o aumento de viscosidade, ele foi capaz de aumentar a viscosidade dos fluidos de goma guar e goma xantana. Possivelmente, por ter ocorrido interações específicas entre os diferentes polímeros.

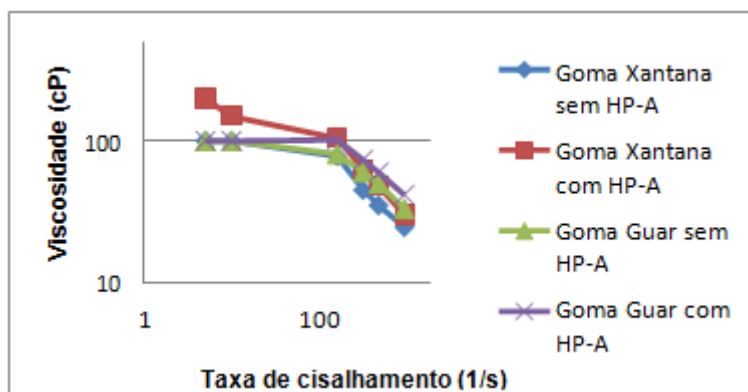


Figura 4: Curvas de viscosidade dos fluidos de perfuração aquosos contendo goma xantana, goma guar e hidroxipropilamido, a 25 °C

A Tabela 2 apresenta os volumes de filtrado obtidos para os fluidos de perfuração contendo goma xantana, goma guar e HPA. Percebe-se que a goma guar contribui de forma mais significativa para a redução do volume de filtrado que a goma xantana. Além disso, o HPA atuou como um bom redutor de filtrado para o fluido à base de goma xantana, mas a sua contribuição foi menor para o fluido contendo goma guar. Apesar do HPA não apresentar propriedades de um eficiente modificador reológico, ele é capaz de contribuir para a formação de um reboco de menor permeabilidade, como evidenciado pela redução do volume de filtrado.

Tabela 2: Volume de filtrado dos fluidos de perfuração aquosos contendo goma xantana, goma guar e hidroxipropilamido, a 25 °C e 100 psi

	Goma Xantana		Goma Guar	
	sem HPA	com HPA	sem HPA	com HPA
Volume de filtrado (mL)	9,3	6,6	6,3	5,7

Conclusões

Os três polímeros avaliados como aditivos em fluidos de perfuração se mostraram eficientes em propriedades diferentes. A Goma Xantana e Goma Guar apresentaram boas propriedades como modificadores reológicos, tendo a goma guar apresentado melhor desempenho que a goma xantana em meio salino. O Hidroxipropilamido não foi capaz de contribuir significativamente para o aumento de viscosidade das soluções aquosas, entretanto, apresentou bom desempenho como redutor de filtrado. Os resultados mostram que a utilização de polímeros auxiliam os fluidos de forma expressiva, onde mesmo sob baixas concentrações acabam por conceder propriedades consideráveis, podendo atuar como um ótimo modificador reológico, dependendo do tamanho e forma de sua cadeia e da presença ou não de cargas na mesma. Além disso, não é apenas como modificador reológico que o mesmo pode atuar, como foi possível ser observado no caso do hidroxipropilamido, onde por meio da formação de um reboco de baixa permeabilidade e maior plasticidade dificulta o processo de filtração, viabilizando a perfuração de poços.

Agradecimentos

Os agradecimentos pela realização do trabalho se destinam à Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ao PRHPB-222, que forneceu suporte monetário durante os meses de pesquisa, e ao LAPET e sua equipe, em especial a Luciana Carvalho da Silva pela co-orientação, e a prof^a. Dr^a. Rosângela de Carvalho Balaban, pelo constante incentivo à evolução pessoal como aluno e pesquisador.

Referências Bibliográficas

¹Samira B. Hamed e Mansour Belhadri, Journal of Petroleum Science and Engineering, 2009, 67, 84.

²Carolina T. Silva, Monografia, PRHANP-14, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.

³Luciana V. Amorim e K. V. Farias, Cerâmica, 2005, 51, 553.

⁴THOMAS, J. E., Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro, Interciência, 2004.

⁵BRADSHAW, R.; HODGE, R.; WOLF, N.O.; KNOX, D.; HUDSON, C.; EVANS, E., Society of Petroleum Engineers, 98347, 2006.

⁶João C. Q. Neto e Evaristo C. B. Júnior, Química Nova, 2007, 30,909.

⁷Léa M. A. Lopes, Tese de Mestrado, CAPES, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1989.