

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Tratamento de fluidos de perfuração aquosos empregando géis de goma guar

AUTORES:

Marcus Vinicius Gomes Paixão, Felipe Alexandre Carvalho Vieira¹, Bruno Henrique de Albuquerque Pereira, Luciana Carvalho da Silva, Joaquim Helder Saraiva Girão, Rosangela de Carvalho Balaban

INSTITUIÇÃO:

UFRN – 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.

TRATAMENTO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO AQUOSOS EMPREGANDO GÉIS DE GOMA GUAR

Abstract

During the drilling of oil wells, it is necessary the use of drilling fluids, whose chemical composition depends on the operational conditions of the well. In Brazil, the IBAMA is responsible for the environment regulations relatives to the activities of drilling oil wells, regulating among others the use and discard of drilling muds. In the case of onshore wells, the discard of waste may cause some kind of impact. Due to its great mobility, the salt in water based drilling fluids may contaminate the soil, rivers and ground waters. The contact of soil with high salinity wastes may accelerate the desertification process, leading to serious environmental damage. Thus, this work had the objective of developing a method capable of remove from drilling fluids its principal constituents, resulting, finally, in aqueous solutions with viscosity near to water and with the same salinity of its original fluids. Therefore, drilling fluids with known composition were submitted to guar gum gelation in situ. These gels were responsive to the ionic strength, leading to an appearance of supernatant with equivalent salinity of the initial fluid. The resulting supernatant was submitted to viscosity analysis, solids content in suspension and salinity. The results indicated a possible reuse of brines as continuous phase to prepare new formulations of drilling fluids, contributing to avoid discarding this aqueous solution rich in salts.

1. Introdução

Devido à grande demanda de petróleo no mundo atual tem sido crescente a necessidade de exploração do óleo através de poços profundos e de geometria complexa, e os fluidos de perfuração são considerados um fator muito importante no sucesso da operação de perfuração de poços.

Fluidos de perfuração podem ser definidos como um fluido circulante capaz de tornar viável a atividade de perfuração (API, 1991). Esses fluidos têm uma grande importância em um sistema de exploração de petróleo, tais como carrear os cascalhos gerados pela broca até a superfície; exercer pressão hidrostática sobre as formações, de modo a evitar o influxo de fluidos indesejáveis (kick), além de garantir a estabilidade da parede do poço; resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca (Thomas *et al.*, 2001).

A composição química dos fluidos de perfuração depende do comportamento físico-químico desejado para o sucesso da perfuração. Todavia, nas operações de perfuração de poços são frequentes os problemas provocados pela contaminação do fluido de perfuração.

A aplicabilidade dos fluidos de perfuração de base aquosa com alto poder de inibição está direcionada a perfurações de seções compostas por folhelhos e argilas hidratáveis, e contribuem para sanar problemas de estabilidade de poços que estão relacionados à inabilidade do fluido de perfuração, em controlar a hidratação de tais formações. No entanto, partículas sólidas finamente divididas, de difícil separação, oriundas das altas taxas de cisalhamento geradas pela broca no fundo do poço, podem ser incorporadas aos fluidos de perfuração, conferindo alteração nas suas propriedades. Dependendo do grau de contaminação, o fluido pode ser descartado.

Embora a contaminação dos fluidos de perfuração conduza a sérios problemas, poucos têm sido os estudos sistemáticos que indiquem o desenvolvimento de novas soluções.

No Brasil, o IBAMA é responsável por licenciar as atividades de perfuração exploratória de petróleo, regulando entre outros o uso e descarte dos fluidos de perfuração. Tendo em vista os problemas ambientais causados pelo descarte inadequado de resíduos, é necessário um cuidado especial quanto ao tratamento e descarte dos fluidos utilizados na perfuração. Em ambientes *onshore*, o descarte de resíduos pode provocar algum tipo de impacto. Devido a sua grande mobilidade, o sal presente em fluidos de perfuração aquosos pode contaminar o solo, rios e lençóis freáticos.

Paralelo a esse cenário, a goma guar é um produto muito utilizado em vários setores da indústria, particularmente por formar soluções altamente viscosas, mesmo em baixas concentrações, devido a sua alta massa molar e a presença de interações intermoleculares, através de ligações de hidrogênio (RISICA *et al.*, 2010; MOURÃO, 2008; SANDOLO *et al.*, 2009).

Géis de goma guar podem ser obtidos por reticulação com íon borato. Em solução aquosa, o ácido bórico coexiste em equilíbrio com o íon borato, em função do pH (BISHOP *et al.*, 2004).

O íon borato tem se mostrado um excelente agente de reticulação para polímeros que possuem grupos hidroxila e a sua presença pode conferir ao polímero a formação de um gel. Diferentes moléculas de goma guar podem, assim, estar interconectadas através dos íons borato, formando ligações cruzadas entre as cadeias. A presença de várias ligações cruzadas confere à solução as propriedades de gel (TAYAL; PAI; KHAN, 1999).

A adição de sal pode alterar a hidratação promovida pelas moléculas de água altamente orientadas que rodeiam o polímero. Isto resulta em um aumento do caráter hidrofóbico da cadeia polimérica (EECKMAN; AMIGHI; MOËS, 2001). A presença de sal aumenta a polaridade do meio aquoso, então, aumenta as interações hidrofóbicas. O incremento dessas interações favorece a agregação, fato que resulta em uma menor solubilidade do polímero em água e, conseqüente decréscimo na temperatura de turvação (LIU *et al.*, 2010). Com isso, o efeito *salting out* pode ser utilizado para obtenção de uma fase rica em polímeros e uma fase rica de sais em solução. A natureza da fase aquosa, bem como a diferença das propriedades, principalmente, em termos de polaridade, faz com que seja possível a separação de matérias de propriedades complexas.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um método capaz de remover dos fluidos de perfuração (a serem descartados) através do colapso do gel de goma guar provocado pelo efeito *salting-out*, os seus diversos constituintes, resultando, ao final, em soluções aquosas com viscosidade equivalente à da água e com a mesma salinidade que os respectivos fluidos. A partir dessas soluções serão preparadas novas formulações de fluidos de perfuração aquosos.

2. Metodologia

Todos os produtos utilizados neste trabalho foram cedidos pela PETROBRAS e utilizados sem qualquer purificação adicional, sendo estes a goma xantana (GX), carboximetilcelulose (CMC), hidroxipropilamido (HPA), cloreto de potássio (KCl), inibidor de argila, ácido bórico (H_3BO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

2.1 Preparação e caracterização dos fluidos de perfuração

Foram preparadas duas formulações de fluidos de perfuração através da adição dos aditivos à água, sob agitação constante de 16000 rpm, em um agitador *Hamilton Beach* modelo 936, a 25 °C.

Os aditivos foram adicionados a um volume de 350,5 mL de água nas sequências indicadas nas Tabelas 2 e 3, para cada formulação. A primeira denominada de fluido polimérico catiônico I, com apenas a goma xantana como aditivo polimérico, já na segunda formulação denominada de fluido

polimérico catiônico II, foram acrescentadas a carboximetilcelulose (CMC) e o hidroxipropilamido (HPA) em comparação à primeira formulação.

Tabela 1 - Formulação do fluido polimérico catiônico I

Componente	Quantidade
Água industrial	350,5 mL
Goma xantana	2 lb/bbl
Hidróxido de sódio	QSP pH 9-10
Cloreto de potássio	60 lb/bbl
Inibidor de argila comercial	8 lb/bbl
Carbonato de cálcio 2-44	Até peso 9,5

Tabela 2 - Formulação do fluido polimérico catiônico II

Componente	Quantidade
Água industrial	350,5 mL
Goma xantana	1 lb/bbl
Carboximetilcelulose ADS	3 lb/bbl
Hidroxipropilamido	2 lb/bbl
Hidróxido de sódio	QSP pH 9-10
Cloreto de potássio	60 lb/bbl
Inibidor de argila comercial	8 lb/bbl
Carbonato de cálcio 2-44	Até peso 9,5

Os fluidos de perfuração aquosos preparados foram caracterizados através de: medidas de viscosidade utilizando um viscosímetro rotativo FANN, modelo 35-A; teor de sólidos utilizando um kit retorta 10 mL modelo 871; peso específico através de uma balança de lama FANN 140; e salinidade por meio do método de Mohr.

Posteriormente, os fluidos de perfuração foram contaminados com 20 g de mistura de bentonita e argila da formação (proporção 1:1). As caracterizações feitas anteriormente foram repetidas, agora com a adição do teste de azul de metileno para a determinação da concentração de sólidos ativos para avaliar o grau de contaminação ao qual o fluido foi exposto.

2.2 Preparação dos géis de goma guar *in situ* nos fluidos de perfuração

Géis de goma guar foram preparados de modo *in situ* nos fluidos de perfuração aquosos contaminados de acordo com as Tabelas 3 e 4 através da adição dos aditivos à água, sob agitação constante de 16000 rpm, em um agitador *Hamilton Beach* modelo 936, a 25 °C.

Tabela 3 – Formulação do gel de goma guar base fluido polimérico catiônico I

Componente	Quantidade
Fluido polimérico catiônico I	350,50 mL
Goma guar	2 lb/bbl
Ácido bórico	1 lb/bbl
Hidróxido de sódio	QSP até pH $\geq$ 11

Tabela 4 – Formulação do gel de goma guar base fluido polimérico catiônico II

Componente	Quantidade
Fluido polimérico catiônico II	350,50 mL
Goma guar	2 lb/bbl
Ácido bórico	1 lb/bbl
Hidróxido de sódio	QSP até pH $\geq$ 11

Os géis de goma guar preparados a partir dos fluidos de perfuração permaneceram em repouso por 72 horas frente ao efeito *salting-out*. Em intervalos de tempo de 8 em 8 horas foram retiradas alíquotas de sobrenadante salino. Ao final do tempo final, o volume total de sobrenadante foi quantificado e submetido às análises descritas na sessão 2.1 para os fluidos de perfuração contaminados.

2.3 Preparação de fluidos de perfuração a partir dos sobrenadantes salinos

Os sobrenadantes recolhidos e caracterizados na sessão anterior foram utilizados como base para a preparação de novos fluidos de perfuração com composição equivalente às dos fluidos antes da contaminação com a mistura de bentonita e argila de formação.

Para isso, os volumes de sobrenadante salinos foram ajustados até 1 bbl-eq (350,5 mL), a salinidade corrigida ao valor inicial e o pH ajustado para um valor entre 9-10.

Após o preparo dos fluidos, os mesmos foram submetidos aos testes de caracterização já citados, com o intuito de validar o tratamento proposto.

Resultados e Discussão

Inúmeros problemas podem ser causados pela incorporação de sólidos finos em fluidos de perfuração aquosos, partículas que são geradas pelas altas taxas de cisalhamento oferecidas pela broca no fundo do poço. Os problemas estão associados diretamente ao aumento dos parâmetros reológicos do fluido que podem provocar prisão de ferramenta, má qualidade do reboco (grosso), dentre outros problemas.

Os sólidos finos (de baixa granulometria) quando incorporados aos fluidos de perfuração dificilmente ficam retidos nas peneiras de filtração, tornando-se um contaminante em potencial. Em casos extremos de incorporação de finos, o fluido de perfuração pode ser descartado.

O IBAMA licencia as atividades de perfuração exploratória de petróleo e gás, regulando entre outros o uso e descarte de fluidos de perfuração. A regulação visa a avaliação do potencial de risco ambiental devido ao descarte dos fluidos e cascalhos de perfuração em ambientes *onshore* e *offshore*.

Para início de desenvolvimento de um novo estudo foram escolhidas duas formulações de fluidos de perfuração distintas, sendo ambas aditivadas com inibidor de argila comercial, com o objetivo de se verificar os efeitos de uma contaminação com uma mistura de bentonita e argila da formação (na proporção 1:1) e a possibilidade de reaproveitamento da fase contínua rica em sais do fluido a ser descartado.

Na Tabela 4 é possível observar os valores dos testes realizados com os fluidos poliméricos catiônicos I e II. Os resultados obtidos nos testes provam que houve contaminação com a mistura de sólidos, pois houve aumento, principalmente, nos valores do peso específico, do teor de sólidos, do volume gasto no MBT e da viscosidade aparente.

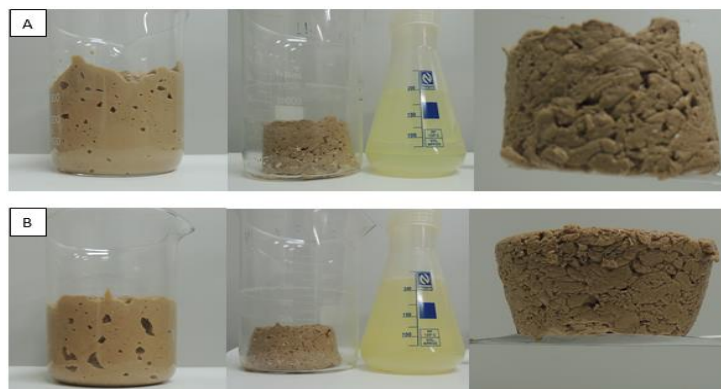
Tabela 4 - Caracterização dos fluidos poliméricos catiônicos I e II, antes e após a contaminação.

Testes	FPC I (antes)	FPC I (depois)	FPC II (antes)	FPC II (depois)
Peso específico (lb/gal)	9,5	10,5	9,5	10,2
Salinidade, Cl⁻ (mg.L⁻¹)	70470,25	77923,84	70696,12	78375,57
Teor de sólidos (%)	9	14	12	15
MBT (mL)	0	4	0	4
Viscosidade (mPa.s)	17	21	15,5	20

O tratamento proposto neste trabalho se baseia na formação do gel de goma guar *in situ* nos fluidos de perfuração, promovendo a gelificação do sistema como todo.

Simultaneamente à gelificação, ocorreu o efeito *salting-out* provocado pela alta concentração de eletrólitos presentes nos fluidos de perfuração, promovendo a diminuição da solubilidade/solvatação das cadeias de goma guar pela água, resultando no colapso do gel. Como consequência, teve-se a separação de fases e consequente captura do material em suspensão pela estrutura formada, como pode ser visualizado nas Figura 1 para os géis formados tanto no FCP I, quanto no FPC II.

Figura 1 – Colapso dos géis de gomar nos fluidos FPC I (A) e FPC II (B)



Os volumes de sobrenadantes recolhidos para os dois diferentes tipos de fluidos de acordo com os resultados mostrados na Tabela 5, apresentam baixos valores de viscosidade, indicando a inexistência de polímero em solução. Já, os valores de salinidade para ambos sobrenadantes coincidem com os dos fluidos contaminados, indicando uma fase rica em eletrólitos e o gel colapsado como resíduo livre da presença de sais.

O teor de sólidos remanescente nos sobrenadantes correspondem aos cristais de KCl que se encontravam dissolvidos na solução.

Tabela 5 – Testes para a caracterização dos sobrenadantes dos fluidos FPC I e FPC II.

Testes	Sobrenadante – FPC I	Sobrenadante – FPC II
Volume (mL)	204	218
Salinidade , Cl (mg.L ⁻¹)	77922,87	78374,67
Teor de sólidos (%S)	5%	~6%
Viscosidade (mPa.s)	1,5	1,5

A partir dos sobrenadantes oriundos do colapso dos géis de goma preparados nos fluidos FPC I e FPC II, foram preparadas novas formulações de fluidos, visando retornar às propriedades dos fluidos antes da contaminação.

De acordo com a Tabela 6 percebe-se que o objetivo principal do trabalho foi alcançado, já que foi possível preparar uma nova formulação a partir dos sobrenadantes salinos. Para isso, o pH dos sobrenadantes foram corrigidos de 12 para 10, para permitir a dispersão e solubilização dos polímeros. Além disso, os volumes dos sobrenadantes foram ajustados para 1 bbl-eq (350,5 mL).

Tabela 6 – Testes de caracterização para os fluidos antes da contaminação e os fluidos preparados a partir dos sobrenadantes.

Testes	FPC I	FPC I (novo)	FPC II	FPC II (novo)
Peso específico (lb/gal)	9,5	9,5	9,5	9,5

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

Salinidade Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	70470,25	70300,50	70696,12	70705,12
Teor de sólidos (%S)	9	10	12	11
MBT	0	0	0	0
Viscosidade aparente (mPa.s)	17	19	15,5	14

Conclusões

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que o tratamento de fluidos de perfuração empregando géis de goma guar foi eficiente para ambos os fluidos testados, pois foram obtidos volumes de sobrenadantes salinos com salinidade próxima a do fluido de origem, sendo assim possível preparar um novo fluido a partir dos sobrenadantes oriundos do colapso de gel de goma guar.

A partir do maior volume de sobrenadante salino obtido, constatou-se que o método de tratamento foi mais eficiente para a formulação do fluido polimérico catiônico II, provavelmente devido ao efeito sinérgico de rede obtido entre diferentes polímeros.

Agradecimentos

Os autores agradecem a PETROBRAS pelos aditivos fornecidos, ao Laboratório de Pesquisa em Petróleo (LAPET – UFRN) e ao programa de recursos humanos PRH-30/ANP pelo incentivo financeiro.

Referências Bibliográficas

BISHOP, M. et al. Determination of the mode and efficacy of the cross-linking of guar by borate using MAS 11B NMR of borate cross-linked guar in combination with solution 11B NMR of model systems. **Dalton Transactions**. USA, p. 2621-2634. 28 jul. 2004.

LIU, D. et al. A new fracturing fluid with combination of single phase microemulsion and gelable polymer system. **Journal of Petroleum Science And Engineering**. China, p. 267-271. set. 2010.

MARK, H. et al. **Rheologica acta-encyclopedia of chemical technology**. 3. ed. USA: John Wiley & Sons, 1980. 12 v.

MOURÃO, E. H. L. **Obtenção de barras de cereais de caju ameixa com alto teor de fibras processadas com ingredientes funcionais**. 2008. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2008.

RISICA, D., BARBETTA, A., VISCHETTI, L., CAMETTI, C., DENTINI, M. Rheological properties of guar and its methyl, hydroxypropyl and hydroxypropyl-methyl derivatives in semidilute and concentrated aqueous solutions. **Polymer**, v. 51, p. 1972 - 1982, 2010.

SANDOLO, C. et al. Effect of temperature and cross-linking density on rheology of chemical cross-linked guar gum at the gel point. **Food Hydrocolloids**, Italy, v. 23, n. 1, p.210-220, jan. 2009.

TAYAL, A.; PAI, V. B.; KHAN, S. A. Rheology and Microstructural Changes during Enzymatic Degradation of a Guar - Borax Hydrogel. **Macromolecules**, USA, v. 32, p.5567-5574, 1999.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, PETROBRAS, 270p, 2001.