

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS MOLECULARES DA
CARBOXIMETILCELULOSE SOBRE O COMPORTAMENTO DE
FILTRAÇÃO DE FLUIDOS ARGILOSOS

AUTORES:

Karine Castro Nóbrega¹, Sarah Suelen Simões Silva², Antonio Luis Barboza Filho³, Hélio de Lucena Lira⁴, Luciana Viana Amorim⁵

INSTITUIÇÃO:

Aluna de Doutorado pelo CNPq em Ciência e Engenharia de Materiais - UFCG,
karine.nobrega@hotmail.com, ¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, ²Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Campina Grande, ³Denver Especialidades Químicas, Cotia (São Paulo), ⁴Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, ⁵ Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Campina Grande

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

EFEITO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS MOLECULARES DA CARBOXIMETILCELULOSE SOBRE O COMPORTAMENTO DE FILTRAÇÃO DE FLUIDOS ARGILOSOS

Abstract

Drilling fluids are commonly added with modified polymers to improve or control their rheological and filtration properties. Among the most common and routinely used additives in the composition of fluids such as a viscosifier and filter reducer are carboxymethylcellulose (CMC). Its use reduces filtration losses and produces very fine filter cakes, which are able to prevent fluid flow through the geological formations being drilled. The physicochemical properties of CMC depend on the average degree of polymerization (DP), average degree of substitution (DS), substitution uniformity and product purity. In this work, a sample of commercially manufactured bentonite clay known as Volclay and five different CMC samples were used to evaluate the effect of the molecular chemical characteristics of CMC (viscosity, DS and substitution uniformity) on the drilling fluid filtration behavior of clay. The fluids were prepared with fixed concentration of clay (15g/350mL of water) and different concentrations of CMC (0,5; 1,0; 2,0g/350mL of water). After 24 hours of rest, the filtration properties (VF), spurt loss (SPL), thickness (h) and permeability (k) were determined. According to the results, it was observed that: i) addition of CMC to the fluid reduced the volume of filtrate when compared to the fluid formulated with clay only; ii) the addition of fluid with low (0,5g/350mL of water) and mean (1g/350mL of water) concentration of CMC provide lower values of filter cake thickness and permeability, respectively and (iii) all fluids presented negative spurt loss value, indicating that the formation of the filter cake occurred almost instantaneously, there being insufficient time for the continuous phase of the fluid to pass therethrough. In view of the obtained results, the influence of the different physical and chemical characteristics of the CMCs on the evaluated filtration properties was not evidenced. The observed behavior was attributed to the dynamics of the interactions between the clay and the short polymer chain of the CMC resulting from the strong contribution of the electrostatic interactions and the hydrogen bonds between the carboxylate and hydroxyl groups located along the chain of this polymer and the ionic sites and polar regions of the clay surface.

Keywords: Filtration properties. Carboxymethylcellulose. Chemical characteristics.

Introdução

O fluido de perfuração, independentemente do tipo de formação geológica em que o mesmo esta sendo utilizado, é projetado basicamente para exercer as seguintes funções: limpar eficientemente o poço e transportar os cascalhos gerados pela broca até a superfície; exercer pressão hidrostática sobre as formações, de modo a evitar o influxo de fluidos indesejáveis e manter a estabilidade do poço; resfriar e lubrificar a broca e, reduzir o atrito entre a coluna de perfuração e as paredes do poço [1, 2, 3].

Durante a perfuração, quando a broca atinge o reservatório, ocorre inicialmente uma rápida invasão de fluido (*spurt loss*) para a formação e, em seguida, a formação de um reboco interno, uma vez que ainda não existe reboco externo para evitar que a fase líquida e partículas sólidas do fluido penetrem na formação rochosa. Em seguida, há uma progressiva deposição das partículas criando um reboco na parede do poço (reboco externo) que controla principalmente a taxa de invasão de filtrado.

No final do período de *spurt loss*, os rebocos internos e externos estão completamente formados e nenhuma partícula sólida adentra o reservatório [4].

O controle de perda de fluido pode ser alcançado por dois mecanismos básicos: aumento da viscosidade do fluido, utilizando altas concentrações de polímero ou por reticulação do polímero, e desenvolvimento de um reboco interno e/ou externo usando aditivos para perda de fluido (carboximetilcelulose (CMC), amido, carbonato de cálcio, mica, por exemplo), de forma a bloquear as gargantas de poro do meio poroso da formação [5].

Todas as gomas mais difundidas no mercado são, via de regra, exsudadas de espécies botânicas ou obtidas mediante processos biológicos. Esses modos de obtenção, porém, não permitem que essas gomas sejam “moldadas” com objetivo de obter uma ampla gama de propriedades físico-químicas. A CMC, por sua vez, é obtida mediante processamento químico bem controlado a partir da celulose, o polissacarídeo mais abundante na natureza, cujas fontes renováveis normalmente são madeira e algodão. Esse processamento químico permite que, mediante estabelecimento de formulações e condições de processo diferenciadas, diferentes tipos de CMC sejam obtidos [6].

A carboximetilcelulose é, em geral, preparado e utilizado na forma sódica (CMCNa) que, uma vez dissolvida em água, apresenta as características típicas de polieletrólitos. Suas propriedades e aplicações dependem, essencialmente, da viscosidade de suas soluções aquosas, do grau médio de substituição, definido como o número médio de grupos hidroxila substituídos por unidade D-glicopiranosil da cadeia polimérica, e da distribuição dos grupos carboximetila. Este último fator (distribuição dos grupos carboximetila ao longo das cadeias) influencia fortemente suas propriedades, o comportamento reológico de suas soluções e a abrangência de suas aplicações [7].

Os estudos relacionados à compreensão da influência das propriedades físico-químicas da CMC em sistemas aquosos contendo argila e sua relação com o mecanismo de redução de filtrado ainda são muito limitados. Heinle, Shah e Glass [8], examinaram a adsorção de vários polissacarídeos em montmorilonita peptizada e a influência dos polissacarídeos sobre as propriedades de controle de filtração de fluidos de perfuração argilosos modificados com polímero em função do aumento da salinidade da solução. De acordo com os autores, a capacidade de um polímero aniônico em efetuar o controle da filtração, com aumento da salinidade, está relacionada à natureza e quantidade de substituinte aniônico no polímero. Aqueles polímeros com altas densidades de carga aniônica adsorvem com o aumento da salinidade para proporcionar maior estabilidade às partículas de argila, devido a laços prolongados de segmentos carregados aniônicamente e ao aumento de hidrogênio que esses segmentos fornecem.

Estudos realizados por Nóbrega e Amorim [9] tiveram como objetivo avaliar o comportamento reológico e de filtração de suspensões argilosas, em função do aumento da concentração de aditivo polimérico com diferentes massas molares e mesmo grau de substituição (DS) (0,7). Os autores observaram que os menores valores de volume de filtrado (VF) foram obtidos quando da aditivação do fluido com concentração máxima (2g/350mL de água) de CMC 1 ($9,0 \times 10^4$ g/mol) ou CMC 2 ($2,5 \times 10^5$ g/mol) e com calcita (10g/350mL de água). Além disto, observaram que menores valores de espessura de reboco (h) foram obtidos com as suspensões argilosas preparadas com menor concentração de CMC 1 (1g/350mL de água) e menores valores de permeabilidade foram observados quando da preparação da suspensão com maiores concentrações de CMC 1 (1,5 e 2g/350mL de água) e com calcita. Todas as suspensões argilosas estudadas apresentaram valor de *spurt loss* negativo.

Controlar a quantidade de fluido perdida para as zonas permeáveis é um dos requisitos mais importantes em uma operação de perfuração. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo

avaliar o efeito das características químicas moleculares da CMC (viscosidade, DS e uniformidade de substituição) sobre o comportamento de filtração de fluidos de perfuração argilosos.

Metodologia

Para a preparação dos fluidos de perfuração argilosos, foram utilizados os seguintes aditivos: uma amostra de argila bentonítica industrializada, comercialmente conhecida por Volclay, fornecida pela Empresa Bentonit União Nordeste Ltda (BUN) situada em Campina Grande/PB e, cinco amostras de carboximetilcelulose com diferentes características químicas (viscosidade, DS e uniformidade de substituição) fornecidas pela Empresa Denver Especialidades Químicas/SP.

Foram preparados dezesseis (16) formulações de fluidos de perfuração argilosos com concentração fixa (15g/350mL de água deionizada) de argila bentonítica e diferentes concentrações (0,5; 1,0; 2,0g/350mL de água deionizada) de CMC. As formulações estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Formulação dos fluidos de perfuração argilosos (*g/350mL de água).

Fluidos	Argila	CMCs				
		1	2	3	4	5
1	15,0	-	-	-	-	-
2	15,0	0,5	-	-	-	-
3	15,0	1,0	-	-	-	-
4	15,0	2,0	-	-	-	-
5	15,0	-	0,5	-	-	-
6	15,0	-	1,0	-	-	-
7	15,0	-	2,0	-	-	-
8	15,0	-	-	0,5	-	-
9	15,0	-	-	1,0	-	-
10	15,0	-	-	2,0	-	-
11	15,0	-	-	-	0,5	-
12	15,0	-	-	-	1,0	-
13	15,0	-	-	-	2,0	-
14	15,0	-	-	-	-	0,5
15	15,0	-	-	-	-	1,0
16	15,0	-	-	-	-	2,0

Para preparação dos fluidos, a argila foi adicionada a 200mL de água deionizada, sob agitação constante a uma velocidade de 13.000rpm em agitador *Hamilton Beach*, modelo 936. Após adição da argila, a velocidade do agitador foi aumentada para 17.000rpm, permanecendo por 15 minutos sob agitação. Enquanto a dispersão argilosa estava sob agitação uma solução polimérica foi preparada separadamente; a mesma continha 150mL de água deionizada e concentrações variadas de CMC conforme apresentado na Tabela 1. Para o preparo da solução de CMC, o aditivo polimérico foi adicionado a água sob agitação constante a uma velocidade de 13.000rpm em agitador *Hamilton Beach*. Em seguida, a velocidade do agitador foi aumentada para 17.00rpm, permanecendo por 5min com o objetivo de garantir a hidratação das cadeias poliméricas. Por fim, a solução polimérica foi adicionada à dispersão argilosa, a qual permaneceu sob agitação por mais 5 minutos a uma velocidade de 17.000rpm.

Os volumes de filtrado final e inicial (SPL) foram determinados conforme a norma ANSI/API 13I [10] em filtros-prensa API. O fluido foi agitado por 1min em agitação constante, em seguida, o mesmo foi transferido para o recipiente do filtro-prensa, com aplicação de uma pressão na ordem de 100psi (7,0kgf/cm²) e o filtrado foi coletado nos tempos de 1; 5; 7,5; 10; 15; 25 e 30 minutos.

A espessura do reboco (h) foi determinada com auxílio do extensômetro conforme a metodologia desenvolvida por Farias [11].

A permeabilidade do reboco (k) foi determinada segundo a norma ANSI/API 13I [10], de acordo com a equação (1).

$$k = Q_f \cdot \varepsilon \cdot \mu \cdot 8,95 \times 10^{-5} \quad (1)$$

Onde, k é dada em mD; Q_f é o volume de filtrado, dado em cm³; ε é a espessura do reboco, dada em mm; e μ é a viscosidade da fase líquida do fluido, dada em cP.

Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta os resultados referentes às propriedades de filtração obtidas para os fluidos estudados.

Tabela 2 - Propriedades de filtração dos fluidos argilosos estudados.

Fluido	VF (mL)	h (mm)	k (10 ⁻³ mD)
1	17,40	1,209	1,888
2	10,35	0,531	0,492
3	9,25	0,706	0,584
4	8,35	1,306	0,976
5	11,90	0,576	0,613
6	10,10	0,691	0,625
7	8,30	0,924	0,686
8	11,35	0,897	0,912
9	9,65	0,595	0,514
10	8,45	1,289	0,975
11	10,20	0,581	0,531
12	9,10	0,801	0,652
13	8,30	1,223	0,909
14	10,80	0,564	0,545
15	9,40	0,742	0,624
16	8,05	1,205	0,868

De acordo com a Tabela 2, pode-se observar que o fluido F1 apresentou maiores valores de VF (17,4mL) e de k (1,888x10⁻³mD), provavelmente devido a maior quantidade de água livre no sistema e ausência do aditivo polimérico em sua formulação. Nota-se também que o fluido F4 formulado com concentração máxima (2g/350mL de água) de CMC 1 apresentou o maior valor de h (1,306mm), provavelmente devido esta carboximetilcelulose ter a maior massa molar dentre as outras amostras de polímeros estudadas.

Os fluidos argilosos aditivados com polímeros tendem a apresentar melhor comportamento reológico e menor perda por filtração. Isto acontece, porque no meio aquoso, o polímero se expande devido à hidratação das cadeias poliméricas, diminuindo a água livre presente no sistema. Como consequência, tem-se o aumento da viscosidade e redução no VF. Esse fenômeno torna-se mais pronunciado quando da presença de argila bentonítica no fluido. O polímero interage com a argila, devido à formação da camada de solvatação entre as cargas negativas do polímero e as cargas positivas presentes nas arestas das partículas de argila [12].

A Tabela 3 mostra a taxa de redução do volume de filtrado dos fluidos preparados com concentração máxima (2g/350mL de água) de carboximetilcelulose em relação ao fluido formulado apenas com argila (15g/350mL de água).

Tabela 3 - Taxa de redução do volume de filtrado dos fluidos preparados com concentração máxima de polímero em relação ao fluido F1 sem aditivação polimérica.

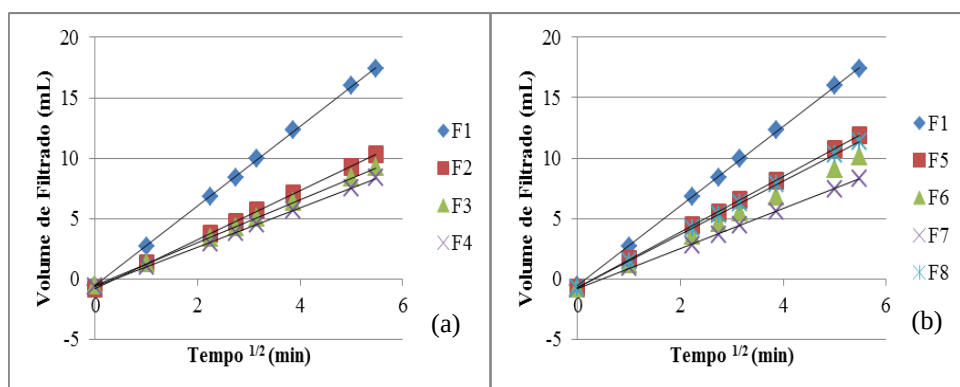
CMC	CMC 1	CMC 2	CMC 3	CMC 4	CMC 5	Média
Taxa de redução (%)	52,01	52,30	51,43	52,30	53,73	52,35

Observa-se na Tabela 3 que as propriedades de filtração foram melhoradas consideravelmente com o uso de aditivos poliméricos, no caso as CMCs, quando comparadas ao fluido F1. Porém, os valores de volume de filtrado foram semelhantes para todas as CMCs utilizadas, o que mostra uma baixa influência das características químicas analisadas no volume de filtrado. Em todos os fluidos, tanto ao aumentar a concentração de CMC de 0,5g para 1g e ao quadruplicar para 2g/350mL de água, houve redução do volume de filtrado. Na concentração máxima, a redução média foi de 52,35% no VF (em relação volume de filtrado do fluido de controle F1), conforme ilustrado na Tabela 3.

Baseando-se ainda na Tabela 2 foi observado que os fluidos aditivados com o polímero também apresentaram valores semelhantes de espessura de reboco para todas as CMCs utilizadas. A concentração mínima de polímero (0,5g/350mL de água) propiciou melhores valores de h , variando de 0,531 a 0,897mm.

Segundo Lomba [13], a permeabilidade de rebocos formados em suspensões de argila é muito baixa, devido à forma planar das partículas, que favorece o depósito de sedimentos normal à direção do fluxo de fluido. Os fluidos F2 e F9, preparados com baixa e média concentração de carboximetilcelulose, apresentaram os menores valores de permeabilidade correspondente a $0,492$ e $0,514 \times 10^{-3} \text{ mD}$, respectivamente.

Os gráficos da Figura 1 apresentam os resultados do volume de filtrado, obtidos em diferentes intervalos de tempo, plotados para determinar a perda de filtrado inicial, conhecida por *spurt loss*.



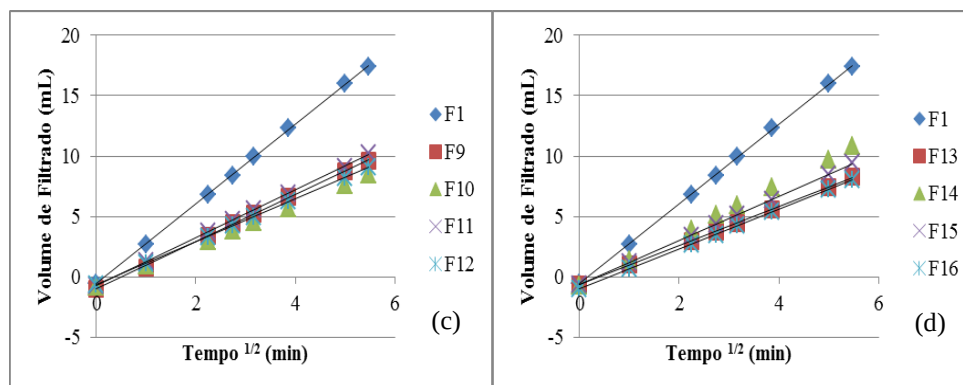


Figura 1 - Curvas de *spurt loss* dos fluidos argilosos estudados: (a) Fluidos F1, F2, F3 e F4; (b) Fluidos F1, F5, F6, F7 e F8; (b) Fluidos F1, F9, F10, F11 e F12; (c) Fluidos F1, F13, F14, F15 e F16.

Após análise da Figura 1, verifica-se que todos os fluidos argilosos apresentaram valor de *spurt loss* negativo. Isso indica que os poros do papel de filtro utilizado no ensaio para determinar o volume de filtrado foram instantaneamente bloqueados quando a pressão foi aplicada. Os valores negativos para o *spurt loss* não têm significado físico e confirma o volume nulo de filtrado obtido experimentalmente no instante em que começou a filtração.

Uma análise conjunta dos resultados confirma que as diferentes características das CMCs não influenciaram as propriedades de filtração dos fluidos argilosos estudados. As repulsões eletrostáticas entre os grupos aniônicos da CMC e a camada da argila carregada negativamente restringiram provavelmente a adsorção desse polímero nas arestas da argila carregadas positivamente. Dessa forma, pode-se inferir que a estrutura química da CMC em associação com a força iônica do meio afetou intrinsecamente tanto a solubilidade do polímero no meio aquoso, quanto a seu desempenho na redução do volume de filtrado [14].

Conclusões

Com o objetivo de avaliar o efeito das características químicas moleculares da CMC (viscosidade, DS e uniformidade de substituição) sobre o comportamento de filtração de fluidos de perfuração argilosos, conclui-se que: a adição de CMC ao fluido argiloso reduziu o volume de filtrado quando comparado com o fluido formulado apenas com argila; a aditivação do fluido com baixa (0,5g/350mL de água) e média (1g/350mL de água) concentração de CMC conferiu menores valores de espessura e permeabilidade de reboco, respectivamente e, todos os fluidos argilosos estudados apresentaram valor de *spurt loss* negativo. De modo geral, as propriedades de filtração, em especial, o volume de filtrado, não foram praticamente influenciadas pelas diferentes características físico-químicas das CMCs.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)/Processo 140295/2015-1. Os autores agradecem ao Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) e ao Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração (PeFLab) pelo uso de suas instalações físicas e apoio à pesquisa, às empresas BUN/PB e Denver Especialidades Químicas/SP pelo fornecimento das amostras de argila e carboximetilceluloses, respectivamente.

Referências Bibliográficas

- [1] SALMACHI, A., TALEMI, P., TOOSKI, Z. Y. Psyllium Husk in water-based drilling fluids: an environmentally friendly viscosity and filtration agent. In: Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference (SPE-183308-MS). Abu Dhabi (Emirados Árabes Unidos), 2016.
- [2] VAJARGAH, A. K.; OORT, E. Determination of drilling fluid rheology under downhole conditions by using real-time distributed pressure data. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 24, p. 400-411, 2015.
- [3] THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2001, 271p.
- [4] DING, Y., RENARD, G. Modelling of near-wellbore formation damage for open hole horizontal wells in anisotropic media. In: SPE European Formation Damage Conference (SPE 82255). Hague (Países Baixos), 2003.
- [5] NAVARRETE, R. C., HIMES, R. E., SEHEULT, J. M. Applications of xanthan gum in fluid-loss control and related formation damage. In: SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference (SPE 59535). Midland (Texas), 2000.
- [6] DENVER ESPECIALIDADES QUÍMICAS. Carboximetilcelulose (CMC), “a goma”. **www.revista-fi.com**, Food Ingredients Brasil, n. 32, p. 42, 2015.
- [7] CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P. Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de carboximetilcelulose em solução aquosa. **Polímeros**, v.9, n.2, p. 70-77, 1999.
- [8] HEINLE, S. A.; SHAH, S.; GLASS, J. E. Influence of water-soluble polymers on the filtration control of bentonite muds. Chapter 11 in **Water-Soluble Polymers**. Washington DC: Advances in Chemistry; American Chemical Society, 1986, p. 183-196.
- [9] NÓBREGA, K. C.; AMORIM, L. V. Influência da massa molar de CMC no comportamento reológico e de filtração de suspensões argilosas. **Cerâmica**, v. 61, p. 399-408, 2015.
- [10] ANSI/API, **Recommended Practice for Laboratory Testing of Drilling Fluids 13I**, Eighth Edition, 2009.
- [11] FARIAS, K. V. **Influência de umectante aniônico na reologia e espessura do reboco de fluidos hidroargilosos**. 2005. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis PRH ANP – 25, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.
- [12] NASCIMENTO, R. C. A. M. **Estudo do fenômeno de prisão diferencial e da estabilidade térmica de fluidos argilosos**. 2013. 138f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.
- [13] LOMBA, R. **Fundamentos de filtração e controle das propriedades de filtração**. 2010. 26p. Apostila.
- [14] SANTANA, K. R. 93f. **Interações entre a carboximetilcelulose, carbonato de cálcio e bentonita: repercussões sobre as propriedades dos fluidos de perfuração aquosos**. 2014. 93f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal-Rio Grande do Norte.