

INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS POLISSACARÍDEOS NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E DE FILTRAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO AQUOSOS

DETERIORATION OF THE INFLUENCE OF THERMAL POLYSACCHARIDES IN PROPERTIES RHEOLOGICAL AND DRILLING FLUIDS FILTRATION AQUEOUS

DAFNE RAVENA P MORAIS

Graduanda em Engenharia de Petróleo. Universidade Federal Rural do Semi Árido. E-mail: dafnepascoal@yahoo.com.br

JÉSSICA PESSOA ARAÚJO

Graduanda em Engenharia de Petróleo. Universidade Federal Rural do Semi Árido. E-mail: jessicpa@hotmail.com

FABIO PEREIRA FAGUNDES

Doutorado em Química. Professor da Universidade Potiguar. E-mail: fabiofagundes_unp@yahoo.com.br

KEILA REGINA SANTANA FAGUNDES

Doutorado em Química. Professora Adjunta da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. E-mail: keilaregina@ufersa.edu.br

Envio em: Maio de 2015

Aceite em: Maio de 2016

RESUMO

Basicamente, o papel dos polissacarídeos é melhorar as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração. Dessa forma, é absolutamente essencial correlacionar esses parâmetros à estrutura química de cada polímero usado. De acordo com a literatura, vários fatores podem influenciar as propriedades físico-químicas dos fluidos de perfuração, dentre os quais, a temperatura exerce um papel crucial, particularmente, em fluidos poliméricos. A degradação térmica de um polímero constitui um dos principais fatores responsáveis pela perda das propriedades físico-químicas dos fluidos e é fortemente influenciada pelas altas temperaturas. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho consiste em avaliar os mecanismos capazes de associar a influência da “temperatura de envelhecimento” às propriedades reológicas (viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel) e de filtração de fluidos à base de carboximetilcelulose (CMC), hidroxipropilamido (HPA) e goma xantana (GX), mostrando o comportamento inerente a cada polímero nos fluidos quando submetidos à diferentes temperaturas (77, 200 e 300 °F).

Palavras-chave: Polissacarídeos. Fluidos de perfuração. Estabilidade térmica. Propriedades reológicas. Filtração.

ABSTRACT

Basically, the role of polysaccharides is to improve the rheological and filtration properties of drilling fluids. Thus, it is absolutely essential to correlate these parameters to the chemical structure of each polymer used. According to the literature, various factors can influence the physico-chemical properties of the drilling fluids of which the temperature plays a critical role, particularly in polymeric fluids. The thermal degradation of a polymer is a major factor responsible for the loss of physical and chemical properties of the fluids and is strongly influenced by the high temperatures. In this context, the aim of this study is to assess the mechanisms to associate the influence of "aging temperature" to the rheological properties (apparent viscosity, plastic viscosity, yield point and gel strength) and filtration carboxymethylcellulose-based fluids (CMC), hydroxypropyl (HPA) and xanthan gum (GX), showing inherent in each polymer in the fluids when subjected to different temperature behavior (77, 200, and 300 ° F).

Keywords: Polysaccharides. Drilling fluids. Thermal stability. rheological properties. Filtration.

1- INTRODUÇÃO

A perfuração é uma das etapas da exploração de óleo e gás que atualmente é capaz de atingir regiões de grande complexidade, desde poços com grande profundidade até poços com uma geometria complicada como os poços direcionais e horizontais. Nessas perfurações se faz necessário manter a estabilidade dos poços durante a perfuração, e isso só é possível com a utilização dos fluidos de perfuração, que são considerados sistemas multifásicos, contendo água, compostos orgânicos, sais dissolvidos, sólidos em suspensão e aditivos nas mais diversas proporções. São essenciais para a perfuração de um poço devendo apresentar características dentre as quais se destacam: produzir pressão hidrostática sobre as formações evitando um influxo para dentro do poço, carrear os cascalhos para a superfície, estabilizar as paredes para que não haja um colapso do poço, resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca (HUIGOL, 2006).

Para isso, suas propriedades físico-químicas devem ser cuidadosamente planejadas e controladas, a fim de suportarem as condições de sub-superfície. A chamada formulação ideal de um fluido é importante uma vez que diversos problemas podem ser gerados caso não esteja de acordo com as especificações necessárias para o poço a ser perfurado. Uma especificação inadequada pode resultar em perda de circulação, ineficiência da limpeza do poço, danos ambientais, formação de hidratos, dentre outros (BOURGOYNE, 1984).

Diante disso, os polissacarídeos apresentam-se como uma solução para melhorar a estabilidade dos fluidos, em virtude da sua utilização em diversos segmentos dos fluidos de perfuração: viscosificantes, floculantes, estabilizadores de argilas, espessantes e controladores de filtrado. A presença de polissacarídeos solúveis em água é responsável por promover interações com as partículas inorgânicas presentes no fluido e, conseqüentemente, contribuir para obtenção de propriedades reológicas e de filtração mais estáveis (ABREU; CAMPANA-FILHO, 2009). Entretanto, essa classe de polímeros apresenta certa instabilidade em condições nas quais os fluidos de perfuração são submetidos durante a operação de perfuração, principalmente, em temperaturas mais altas

(TAYLOR et al., 1998).

De acordo com a literatura, vários fatores podem influenciar as propriedades físico-químicas dos fluidos de perfuração, dentre estes, a temperatura exerce um papel crucial particularmente, em fluidos poliméricos. A degradação térmica de um polímero constitui um dos principais fatores responsáveis pela perda das propriedades físico-químicas dos fluidos e é fortemente influenciada pelas altas temperaturas. Em outras palavras, se a energia térmica (Lei de Boltzmann) é maior que a energia de uma ligação, provavelmente, ocorrerá a quebra das cadeias poliméricas e formação de macro-radicaís, implicando assim, na redução da massa molar e da viscosidade (BACKKOLK et al., 2009). De acordo com a literatura, a temperatura no fundo do poço é responsável por promover fortes mudanças conformacionais e estruturais dos polímeros e, por conseqüência, afetar diretamente as propriedades reológicas e de filtração desse tipo de fluido (ENEBRO, 2007; ALDIBERT et al., 1999; DURAND, 1998). Nesse contexto, constitui um desafio chave, a elucidação de mecanismos capazes de associar a influência da temperatura às propriedades reológicas e de filtração de fluidos à base de carboximetilcelulose (CMC), hidroxipropilamido (HPA) e goma xantana (GX). Diante disto, este trabalho tem como objetivo avaliar a reologia dos fluidos poliméricos em função do comportamento inerente a cada polímero em diferentes temperaturas, além de associar sua estabilidade térmica às propriedades de filtração desses fluidos.

2 METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS POLIMÉRICOS

Os fluidos poliméricos foram preparados em um agitador Hamilton Beach, adicionando sequencialmente todos os aditivos apresentados na Tabela 1. Os aditivos foram incorporados ao fluido em intervalos de 10 minutos e, posteriormente submetidos a diferentes temperaturas de envelhecimento por 16 horas (77, 200 e 300 °F). Os polímeros foram adicionados sem qualquer tratamento prévio.

Tabela 1 – Aditivos utilizados na preparação dos fluidos poliméricos

Aditivos(lb/bbl)	F _{padrão}	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Água	350	350	350	350	350	350	350
NaCl	20	20	20	20	20	20	20
GX	1	1	1	1	0	0	0
CMC	3	0	3	0	3	3	0
HPA	3	3	0	0	3	0	3
MgO	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
CaCO ₃	20	20	20	20	20	20	20

Tabela 2 – Propriedades Reológicas

Propriedades reológicas	Fórmula	Unidade
VA	$L_{600}/2$	cP
VP	$L_{600} - L_{300}$	cP
LE	$L_{300} - VP$	lbf/100ft ²
Gel inicial	L_3 após 10 s	lbf/100ft ²
Gel final	L_3 após 10 min	lbf/100ft ²

2.3 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE FILTRAÇÃO

O fluido foi filtrado através de um filtro de papel Whatman N° 50, sob pressão de 100 PSI exercida com nitrogênio gasoso, por 30 minutos, em filtro prensa API Baixa Pressão, Baixa Temperatura (BPBT) da Fann. Este teste foi realizado de acordo com a norma API 13B-1 2003.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura exerce um papel crucial nas propriedades físico-químicas dos fluidos de perfuração, particularmente, em fluidos poliméricos. As Tabelas 3, 4 e 5 mostram as propriedades reológicas dos fluidos poliméricos em função de diferentes temperaturas de envelhecimento 77, 200 e 300 °F, respectivamente.

Tabela 3 – Propriedades reológicas dos fluidos à temperatura de 77 °F.

Propriedades reológicas	F _{padrão}	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Gi (10 s)	13	11	8	4	1	1	1
Gf (10 min)	18	14	10	6	2	2	2
VA (cP)	32,5	31	21	10	11	5,5	4,5
VP (cP)	47	44	26	10	0	1	1
LE (lbf/100ft ²)	5	3	2	2	1	1	1

Tabela 4 – Propriedades reológicas dos fluidos à temperatura de 200 °F.

Propriedades reológicas	F _{padrão}	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Gi (10 s)	10	16	7	4	1	1	1
Gf (10 min)	13	16	7	4	1	1	1
VA (cP)	31,5	26,5	19	9	9,5	5	3,5
VP (cP)	11	8	10	5	10	5	3
LE (lbf/100ft ²)	41	37	18	8	1	0	1

Tabela 5 – Propriedades reológicas dos fluidos à temperatura de 300 °F.

Propriedades reológicas	F _{padrão}	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Gi (10 s)	9	10	5	3	1	1	1
Gf (10 min)	10	13	7	4	2	1	1
VA (cP)	30	25	18	8	7,5	4,5	3
VP (cP)	9	7	8	3	4	4	2
LE (lbf/100ft ²)	42	36	20	10	7	1	2

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 3, fica evidenciada a influência do polímero no controle de viscosidade das soluções à temperatura de 77 °F. O fluido F_{padrão} foi utilizado como padrão comparativo frente aos demais fluidos. Claramente, podemos observar o efeito dos polímeros em relação à força gel. A massa molar dos polímeros associada às repulsões eletrostáticas dos grupos aniônicos (COO⁻) presentes em cada molécula foi responsável por afetar diretamente a viscosidade. A ausência do polímero goma xantana nos fluidos (F4, F5 e F6) proporcionou um forte declínio nas propriedades reológicas, especialmente a força gel. Esse efeito está associado ao fato da goma xantana apresentar uma massa molar (Mv) superior a 105 g/mol, enquanto que os polímeros CMC e HPA 10⁴ g/mol.

Além da concentração dos polímeros, a temperatura de envelhecimento desempenha um papel crucial nas propriedades reológicas, de filtração e de estabilidade térmica dos fluidos, como pode ser visualizado nas Tabelas 4 e 5. Em todas as situações, as propriedades reológicas sofreram redução nos valores de Gi, Gf, Va, Vp e Le.

Primeiramente, esse efeito pode ser atribuído ao aumento da energia cinética das moléculas com o aumento da temperatura, favorecendo, assim a redução da viscosidade. Em paralelo, a “temperatura de envelhecimento” foi responsável por controlar o equilíbrio entre os estágios de ordem e desordem molecular dos polímeros, principalmente, a goma xantana. A temperatura de 300 °F foi responsável por induzir os polímeros goma xantana, CMC e HPA a assumirem fortes mudanças conformacionais, ditando assim, a viscosidade da solução e a permeabilidade do reboco, propriedades essas, inerentes ao processo de quebra das ligações poliméricas causada pelo aumento de temperatura. Vale salientar que, o carbonato de cálcio (CaCO₃) foi responsável por aumentar ligeiramente a viscosidade dos fluidos à temperatura ambiente, devido à presença do cátion divalente Ca²⁺, o qual possui uma alta capacidade de ligar partículas coloidais e aumentar o potencial de floculação o que leva a um ligeiro incremento de viscosidade. A Tabela 6 mostra o volume de filtrado dos fluidos após envelhecimento em diferentes temperaturas.

Tabela 6 – Volume de filtrado dos fluidos em diferentes temperaturas.

Volume de filtrado (mL)							
T (°F)	F _{padrão}	F1	F2	F3	F4	F5	F6
77	7	7	11	19	13,5	22	15,6
200	7,5	7,4	11,8	20	14,2	22,7	16
300	9,6	8,6	12,4	25,8	14,7	25	17,2

De acordo com a Tabela 6, o volume de filtrado aumentou à medida que houve o aumento na temperatura de envelhecimento. O mecanismo de filtração dos fluidos é governado pelo processo de adsorção desses polímeros (Goma xantana, CMC e HPA) nos sítios ativos do CaCO_3 , formando, assim, estruturas mais complexas durante o processo de filtração. Outro ponto importante refere-se a um ligeiro incremento na espessura do reboco à medida que a temperatura ultrapassava 200 °F, assim como, um aumento significativo no valor do volume de filtrado. Além disso, podemos verificar que o polímero HPA apresenta uma maior estabilidade térmica frente aos demais, já que, com o aumento de temperatura de 77 para 300 °F, todas as formulações apresentaram uma forte diminuição dos parâmetros reológicos juntamente com o relativo aumento do volume de filtrado. Em contra-

partida, os fluidos F4 e F6 apresentaram-se menos susceptíveis às fortes mudanças de temperaturas, enfatizando a maior estabilidade térmica do HPA frente aos demais polímeros.

4 CONCLUSÕES

Dessa forma, concluímos que o entendimento do efeito da “temperatura de envelhecimento” em relação aos mecanismos de filtração e reologia de fluidos poliméricos, constituiu uma ferramenta importante na elucidação de problemas relacionados ao comportamento reológico e perda de fluido para a formação em poços de petróleo. Ficou comprovado que a estabilidade térmica dos polímeros influencia diretamente o processo de adsorção na superfície do carbonato de cálcio e, conseqüentemente, a permeabilidade do reboco.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R. D.; CAMPANA-FILHO, S. P., Characteristics and properties of carboxymethylchitosan, **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 214-221, 2009.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **Specification for Oil-Well Drilling Fluid Materials**, 1988.
- AUDIBERT, A., ARGELLIER, J., LADVA, H.K.J., WAY, P.W., HOVE, A.O., **Role of Polymers on Formation Damage**, European Formation Damage Conference, Hague, SPE 54767, 1999.
- BACKFOLK, K.; LAGERGE, S.; ROSENHOLM, J.B.; EKLUND, D.; Aspects on the Interaction between Sodium Carboxymethylcellulose and Calcium Carbonate and the Relationship to Specific Site Adsorption, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 248, p. 5-12, 2002.
- BOURGOYNE, A. T. Jr., Applied Drilling Engineering, **SPE textbook Series**, v. 2, 1984.
- DURAND, C. Relationship between Composition, Structure and Permeability of Drilling Filter Cakes, **Oil & Gas science And Technology**, v. 51, n. 06, p.777-788, 1996.
- ENEBRO, J., A New Approach for Studying Correlations between the Chemical Structure and the Rheological Properties in Carboxymethyl Cellulose. **Biomacromolecules**, v.10, p. 3253-3257, 2007.
- HUILGOL, R.R. A systematic procedure to determine the minimum pressure gradient required for the flow of viscoplastic fluids in pipes of symmetric cross-section. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 136, p. 140-146, 2006.
- TAYLOR, K. C., NASR-EL-DIN, H. A., Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p. 265-280, 1998.