

INFLUÊNCIA DE CATIONS BIVALENTES (Ca^{2+} E Mg^{2+}) NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E DE FILTRAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO AQUOSOS

INFLUENCE OF BIVALENT CATIONS (Ca^{2+} AND Mg^{2+}) IN THE RHOLOGICAL AND FILTRATION PROPERTIES OF AQUEOUS DRILLING FLUIDS

ULISSES R. DE ALBUQUERQUE

Graduando em Engenharia de Petróleo. Universidade Federal de Rural do Semi-Árido. E-mail: ulissesrock12@hotmail.com.br

FABIO PEREIRA FAGUNDES

Professor de Engenharia de Petróleo - Universidade Potiguar. E-mail: fabiofagundes_unp@yahoo.com.br

KEILA R. SANTANA FAGUNDES

Professora de Engenharia de Petróleo - Universidade Federal de Rural do Semi-Árido, keilaregina@ufersa.edu.br

Envio em: Maio de 2015
Aceite em: Agosto de 2017

RESUMO

O entendimento das propriedades reológicas e de filtração é de grande importância na formulação de fluidos de perfuração. Dependendo das características químicas das formações reativas, Os fluidos de perfuração devem atravessar formações permoporosas com diferentes composições sem alterar suas propriedades físico-químicas e sem provocar danos à formação. No entanto, o surgimento de formações contendo cátions bivalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) durante a perfuração dos poços representa um inconveniente, tendo em vista, as fortes interações com os polissacarídeos presentes no fluido (Carboximetilcelulose, goma Xantana, hidroxipropilamido). Dessa forma, o objetivo desse trabalho consiste em avaliar a interação dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} com os polissacarídeos presentes, associando-os às propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração base água. Os resultados evidenciam que, em geral, a presença do Ca^{2+} e Mg^{2+} provocou uma redução nas propriedades reológicas, justificada provavelmente pela precipitação dos polímeros, além de reduzir o volume de filtrado devido ao acúmulo de “massa polimérica” no reboco formado. A presença do íon Mg^{2+} nos fluidos foi responsável por promover uma maior interação com as cadeias dos polímeros presentes nos fluidos, através do aumento das interações hidrofóbicas, apresentando um comportamento similar ao efeito do Ca^{2+} . Nesse contexto, constitui um desafio-chave o entendimento dos mecanismos inerentes à presença desses íons quando em contato com os polissacarídeos no meio.

Palavras-chave: Polissacarídeos. Propriedades Reológicas. Filtração. íons Ca^{2+} e Mg^{2+}

ABSTRACT

The understanding of the rheological and filtration properties is of great importance in the formulation of drilling fluids. Depending on the chemical characteristics of the reactive formations, drilling fluids must cross permoporous formations with different compositions without changing their physicochemical properties and without causing damage to the formation. However, the formation of bivalent (Ca^{2+} and Mg^{2+}) cations during drilling of the wells represents an inconvenience in view of the strong interactions with the polysaccharides present in the fluid (Carboxymethylcellulose, Xanthan Gum, Hydroxypropylamido). Thus, the objective of this work is to evaluate the interaction of the Ca^{2+} and Mg^{2+} cations with the polysaccharides present, associating them with the rheological and filtration properties of the water-based drilling fluids. The results show that, in general, the presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} caused a reduction in the rheological properties, probably due to the precipitation of the polymers, besides reducing the volume of filtrate due to the accumulation of "polymer mass" in the plaster formed. The presence of the Mg^{2+} ion in the fluids was responsible for promoting a greater interaction with the chains of the polymers present in the fluids, through the increase of the hydrophobic interactions, presenting a behavior similar to the Ca^{2+} effect. In this context, it is a key challenge to understand the mechanisms inherent in the presence of these ions when in contact with the polysaccharides in the medium.

Keywords: Polysaccharides. Rheological properties. Filtration. Ca^{2+} and Mg^{2+} ions.

1- INTRODUÇÃO

Polieletrólitos têm sido frequentemente utilizados em fluidos de perfuração base água, principalmente, a goma xantana e a carboximetilcelulose (MENEZES et al, 2010; HAMMED et al, 2009). Esses polímeros são, provavelmente, os mais usados rotineiramente para aumentar a viscosidade e controlar a perda de filtrado para a formação. Por sua vez, os íons exercem um importante papel na formação das associações e no tipo de estrutura apresentada pelas cadeias poliméricas. Dzialowski (1993) e Käistner (1996) mostraram que a presença de íons, em soluções contendo alginatos e a carboximetilcelulose (CMC), induz à gelificação. Por se tratar de polímeros com caráter aniônico, carga negativa, a presença de contra íons ou cátions resulta num decréscimo das interações repulsivas intramoleculares.

Devido às cargas negativas, a presença de contra íons ou cátions resulta em um decréscimo das interações repulsivas intramoleculares, além do que a adição de íons cálcio bivalente reduz a repulsão intramolecular e contribui para formação de pontes iônicas, entre grupos ou zonas, contendo cargas negativas, presentes na cadeia do polímero, favorecendo as interações intermoleculares. A formação de interações intermoleculares é acompanhada de uma mudança conformacional das cadeias do polímero, resultando em uma extensa rede de ligação cruzada física (WOODHOUSE; JOHNSON, 1991). Dessa forma, torna-se imprescindível o entendimento dos mecanismos que

ditam o efeito de cátions bivalentes no comportamento reológico e de filtração dos fluidos de perfuração.

Diante desse cenário, este trabalho tem como objetivo principal avaliar o efeito que os cátions bivalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) exercem sobre as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração base água.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados na preparação dos fluidos de perfuração em foram: goma xantana (GX), carboximetilcelulose (CMC), hidroxipropilamido (HPA), Cloreto de Sódio (NaCl), Carbonato de Cálcio (CaCO_3), cloreto de cálcio (CaCl_2) e óxido de magnésio (MgO), todos doados pela PETROBRAS.

2.2 PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS

Os fluidos poliméricos (Tabela 1) foram preparados em um agitador Hamilton Beach, adicionando sequencialmente todos os aditivos. Os aditivos foram incorporados ao fluido em intervalos de 10 minutos e, posteriormente submetidos a análise de suas propriedades reológicas e de filtração, onde foram avaliados os efeitos da concentração de Cálcio (Tabela 2) e de Magnésio (Tabela 3) sobre estas e comparado com as propriedades dos fluidos base.

Tabela 1 – Formulação dos fluidos base

	F _{1Base}	F _{2Base}	F _{3Base}
Água	350,5 ml	350,5ml	350,5ml
GX	2g	–	–
CMC	–	2g	–
HPA	–	–	2g
NaCl	20g	20g	20g
CaCO_3	20g	20g	20g

Tabela 2 – Efeito da concentração de Cálcio

	F _{1Cálcio}	F _{2Cálcio}	F _{3Cálcio}
ÁGUA	350,5 ml	350,5 ml	350,5 ml
GX	2 g	–	–
CMC	–	2 g	–
HPA	–	–	2 g
NaCl	20 g	20 g	20 g
CaCO_3	20 g	20 g	20g
CaCl_2	2 %	2 %	2%

Tabela 3 – Efeito da concentração de Magnésio

	F ₁ Magnésio	F ₂ Magnésio	F ₃ Magnésio
ÁGUA	350,5 ml	350,5 ml	350,5 ml
GX	2 g	–	–
CMC	–	2 g	–
HPA	–	–	2 g
NaCl	20 g	20 g	20 g
CaCO₃	20 g	20 g	20 g
MgO	2 %	2 %	2 %

2.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS

As propriedades reológicas foram determinadas em um viscosímetro rotativo da FANN, modelo 35 A, combinação de R1-B1 e mola de torção F1. A análise

reológica de cada fluido foi realizada em diferentes rotações (600, 300, 200, 100, 6 e 3 rpm) e, posteriormente, a viscosidade plástica (VP), viscosidade aparente (VA), limite de escoamento (LE) e a força gel (Gel inicial e final) foram determinadas, conforme a norma API.

Tabela 4 – Demonstração das formulas da reologia

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

2.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE FILTRAÇÃO

O fluido foi filtrado através de um filtro de papel Whatman No 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.

2.5 CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO

Utilizando o filtrado coletado no teste de filtrado API, foi verificado o teor do cálcio e magnésio com o uso de indicadores através de titulação, sendo usados como indicadores para o teor de cálcio o calcon e o ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA), e já para o teor de magnésio foi usado o Eriocromo, tampão amoniacal e ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA). Os valores foram determinados de acordo com as equações 1 (Ca²⁺) e 2 (Mg²⁺).

$$Ca^{2+} (mg/L) = \frac{400,8 \times V_1(EDTA, ml)}{Vol_da_amostra(ml)} \quad [1]$$

$$Mg^{2+} \text{ (mg/L)} = \frac{243,2x(V_2 - V_1)}{\text{Vol_da_amostra(ml)}} \quad [2]$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 EFEITO DA ADIÇÃO DE Ca^{2+}

A Tabela 5 mostra as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração com e sem a presença do contaminante cloreto de cálcio ($CaCl_2$).

Tabela 5 – Influência do cloreto de cálcio nos fluidos poliméricos

	F ₁ Base	F ₁ Cálcio	F ₂ Base	F ₂ Cálcio	F ₃ Base	F ₃ Cálcio
VA (cP)	25	18	10,5	5	2,5	3
VP (cP)	11	6	4	3	2	2
LE lbf/100ft ²	28	24	3	4	1	2
Gi (10s)	12	11	1	1	1	1
Gf (10min)	17	15	1	1	1	2
Filtrado (mL)	6,8	5,6	95	4,9	110	8,6
Teor de Cálcio (mg/L)	200	2444	120	2364	120	2364

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5 é possível observar a influência dos polímeros no controle dos parâmetros reológicos dos fluidos (VA, VP, LE, Gi e Gf). Os fluidos F_{1Base}, F_{2Base} e F_{3Base} foram utilizados como padrão comparativo frente aos demais fluidos deste trabalho. Pode-se observar claramente a contribuição do polímero de goma xantana na viscosidade aparente do fluido F1Base. Esse efeito pode ser explicado devido, provavelmente, à massa molar superior aos

demais (aproximadamente 106 g/mol) e às fortes repulsões eletrostáticas dos grupamentos aniônicos (COO⁻) presentes em sua cadeia. A ausência do polímero goma xantana nos fluidos F_{2Base} e F_{3Base} proporcionou um forte declínio nas propriedades reológicas (especialmente força gel), além de evidenciar a dependência do volume de filtrado com a viscosidade do fluido, o que corrobora com a equação 3 proposta por Darley & Gray (1988).

$$Q_{w2} = Q_{w1} \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} \quad [3]$$

Onde:

Q_{w2} = Volume de filtrado do fluido 2

Q_{w1} = Volume de filtrado do fluido 1

μ_2 = Viscosidade do fluido 2

μ_1 = Viscosidade do fluido 1

Em paralelo, ao avaliarmos o efeito do cálcio nos fluidos F1Base, F2Base e F3Base (F1 Cálcio F2 Cálcio F3 Cálcio, respectivamente), observamos claramente a mudança de suas propriedades reológicas e de filtração.

Ao compararmos o fluido F1Base e F1Cálcio, fica evidenciada a redução das propriedades reológicas, inclusive a força gel, parâmetro esse responsável pela sustentação dos cascalhos durante uma parada de circulação. Essa redução nas propriedades reológicas pode ser justificada, provavelmente, pela precipitação do polímero em presença de cátions bivalentes como o cálcio (Ca^{2+}), o que certamente irá acarretar a perda de viscosidade. Da mesma forma, com a precipitação parcial do polímero haverá um acúmulo de "massa polimérica", a qual será respon-

sável por diminuir a permeabilidade do reboco, promovendo assim, a redução do volume de filtrado de 6,8 para 5,6 mL. A presença de íons bivalentes como o Ca^{2+} estabelece pontes iônicas intermoleculares entre os grupos aniônicos, favorecendo uma maior interação hidrofóbica e conseqüentemente, a precipitação. O mesmo comportamento tem sido observado com os fluidos $F_{2\text{Base}} / F_{2\text{Cálcio}}$ e $F_{3\text{Base}} / F_{3\text{Cálcio}}$, entretanto, de uma forma menos acentuada, afinal de contas o CMC e HPA

apresentam um volume hidrodinâmico e uma densidade de cargas inferior ao da goma xantana, o que certamente, justifica esse efeito.

3.2 EFEITO DA ADIÇÃO DE Mg^{2+}

A Tabela 6 mostra as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração com e sem a presença do contaminante óxido de magnésio (MgO).

Tabela 6 – Influência do Óxido de Magnésio nos fluidos poliméricos

	F_1 Base	F_1 Magnésio	F_2 Base	F_2 Magnésio	F_3 Base	F_3 Magnésio
VA (cP)	25	18,5	10,5	7,5	2,5	3
VP (cP)	11	7	4	7	2	3
LE lbf/100ft2	28	23	3	1	1	0
Gi (10s)	12	10	1	2	1	1
Gf (10min)	17	13	1	2	1	2
Filtrado (mL)	6,8	6,4	95	6,6	110	280
Teor de Magnésio (mg/L)	48	121	48	145	48	170

A presença do íon magnésio, na mistura, é responsável por promover uma maior interação com as cadeias dos polímeros presentes nos fluidos, através do aumento das interações hidrofóbicas, dando origem a estruturas mais organizadas e rígidas. A Tabela 6 mostra as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração com e sem a presença do contaminante Mg^{2+} (MgO), nesta percebe-se que comparando os fluidos $F_{1\text{Base}} / F_{1\text{Magnésio}}$ e $F_{2\text{Base}} / F_{2\text{Magnésio}}$ houve uma redução das propriedades reológicas e no volume de filtrado na presença do MgO , de forma semelhante ao comportamento observado na Tabela 5 (presença do CaCl_2), devido a precipitação dos polímeros (Goma Xantana e CMC), reduzindo a viscosidade do fluido e a permeabilidade do reboco formado. Analisando o $F_{3\text{Base}} / F_{3\text{Magnésio}}$ podemos observar que não houve alteração considerável nas propriedades reológicas, porém com um aumento no volume de filtrado, de 110 ml para 280 ml, este resultado sugere que nos fluidos $F_{1\text{Magnésio}}$ e $F_{2\text{Magnésio}}$ o íon Mg^{2+} estabelece pontes iônicas intermoleculares entre os grupos ou zonas que apresentam carga negativa, este tipo de interação contribui também para redução das repulsões entre as cadeias (CEREDA, 2001). Esses dois fatores: o estabelecimento de interações intermoleculares e a redução das repulsões entre as cadeias contribuem para produzir uma rede tridimensional reticulada, aumentando capacidade de gelificação, diferentemente do $F_{3\text{Magnésio}}$ devido à presença do HPA, que

por se tratar de um polímero neutro, formam outros tipos de estruturas e para isso, é necessária uma quantidade maior de íons Mg^{2+} na mistura para que o comportamento seja semelhante aos fluidos $F_{1\text{Magnésio}}$ e $F_{2\text{Magnésio}}$, resultados semelhantes foram obtidos por ROHR (2001).

4 CONCLUSÕES

- Os resultados indicaram a influência dos polímeros no controle dos parâmetros reológicos dos fluidos. Sobretudo a contribuição do polímero de goma xantana na viscosidade aparente do fluido $F_{1\text{Base}}$ superior aos demais fluidos ($F_{2\text{Base}}$ e $F_{3\text{Base}}$), devido à massa molar superior e às fortes repulsões eletrostáticas dos grupos aniônicos (COO^-) presentes em sua cadeia, além de evidenciar a dependência do volume de filtrado com a viscosidade do fluido.
- A presença do cálcio nos fluidos ocasionou uma redução nas propriedades reológicas, justificada provavelmente pela precipitação do polímero em presença de cátions bivalentes, além de reduzir o volume de filtrado devido ao acúmulo de “massa polimérica” no reboco formado, reduzindo sua permeabilidade.
- A presença do íon magnésio nos fluidos é responsável por promover uma maior interação com as cadeias dos polímeros presentes nos fluidos, através do aumento das interações hidrofóbicas. Portanto, os fluidos $F_{1\text{Base}} /$

$F_{1 \text{ Magnésio}}$ e $F_{2 \text{ Base}}/F_{2 \text{ Magnésio}}$ apresentaram um comportamento similar aos fluidos na presença do cálcio, o que não foi observado no fluido $F_{3 \text{ Base}}/F_{3 \text{ Magnésio}}$ devido a presença do HPA, que por se tratar de um polímero

neuro, formam outros tipos de estruturas e para isso, é necessária uma quantidade maior de íons Mg^{2+} na mistura para que o comportamento seja semelhante aos fluidos $F_{1 \text{ Magnésio}}$ e $F_{2 \text{ Magnésio}}$.

REFERÊNCIAS

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **Specification for Oil-Well Drilling Fluid Materials**, 1988.

CEREDA, P. M. **Propriedades gerais do amido**. Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas, Fundação Cargill, v. 1, 2001.

DZIALOWSKI, A.; HALE, A. ;MAHAJAN, S. **Lubricity and Wear of Shale**: Effects of Drilling Fluids and Mechanical Parameters. SPE-25730, SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam, Netherlands, 1993.

Darley, H.C.H.; Gray, G.R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, 1988.

HAMED, S.B., BELHADRI. M., Rheological properties of biopolymers drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.67, p. 84–90, 2009.

KAISTNER, U.; HOFFMANN, H.; DONGES, R.; HILBIG, J. Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose. *Colloids Surfaces A: Physicochem*, v. 123-124, p. 307-328, 1996.

MENEZES R.R.; MARQUES, L.N.; CAMPOS, L.A.; FERREIRA, H.S.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A., Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, v.49, p.13-20, 2010.

WOODHOUSE, J. M.; JOHNSON, M. S. Effects of soluble salts and fertilizers on water storage by gelforming soil conditioners. **Acta Horticulturae**, v.294, p.261-270, 1991.

ROHR, T.G., **Estudo reológico da mistura carboximetilcelulose/ amido e sua utilização como veículo de inoculação bacteriano**, 2007. 113p. Dissertação(Mestrado em Engenharia Química)- Instituto de Tecnologia Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Seropédica, RJ, 2007.