

INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA ADSORÇÃO DOS POLÍMEROS SOBRE O CARBONATO DE CÁLCIO E SUA INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E DE FILTRAÇÃO DE FLUIDOS AQUOSOS.

Ulisses Roque de Albuquerque¹; Luiz Joaquim Diniz da Silva²; Fabio Pereira Fagundes³; Keila Regina Santana Fagundes³

¹ Universidade Federal Rural do Semiárido, Engenharia de Petróleo – ulissesrock12@hotmail.com

² Universidade Federal Rural do Semiárido, Engenharia de Petróleo – luiz_joaquim@hotmail.com

³ Universidade Potiguar, Mestrado Profissional em Petróleo e Gás – fabiofagundes_unp@yahoo.com.br

⁴ Universidade Federal Rural do Semiárido, Engenharia de Petróleo – keilaregina@ufersa.edu.br

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 força iônica exerce um papel crucial, particularmente, em fluidos poliméricos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho consiste em avaliar a influência da concentração de NaCl nos fluidos poliméricos, associando-os às propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração base água. Os resultados evidenciam o aumento dos parâmetros reológicos e de filtração com a concentração de sal, esse efeito pode ser explicado devido, provavelmente, a maior interação da cadeia lateral com a cadeia principal, promovendo assim, um aumento da viscosidade aparente, além da redução de solubilidade do polímero no meio causado pelo fenômeno de *salting out*, o que favorece um reboco de baixa permeabilidade, reduzindo o volume de filtrado. A presença do CaCO₃ provocou um aumento significativo nas propriedades reológicas e uma redução no volume de filtrado, esse efeito pode ser explicado pela adsorção dos polieletrólitos na superfície do carbonato de cálcio, aumentando o volume aparente da partícula e contribuindo para uma maior interação entre as partículas de carbonato de cálcio.

Palavras- Chave: polissacarídeos, Cloreto de sódio, Carbonato de Cálcio, propriedades reológicas, filtração.

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas relacionadas a fluidos de perfuração desenvolveram-se com relativa importância conjuntamente com a sua utilização em perfurações rotativas relacionadas à produção de hidrocarbonetos. A indústria do petróleo é bastante complexa e segmentada, quando se trata do objetivo

principal que consiste na obtenção do hidrocarboneto, que dentre vários outros parâmetros.

Seja na perfuração de poços verticais ou direcionais a utilização destes fluidos de perfuração é de suma importância para a concretização deste processo, os fluidos de perfuração são utilizados em várias fases da vida de um poço, desde a própria perfuração



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

até a fase de estimulação possuindo diversas funções nas quais Caenn et al, [1996] destacam: a manutenção dos cascalhos em suspensão e a facilidade de separação destes cascalhos na superfície, resfriar e lubrificar a broca, reduzir o atrito entre a coluna de perfuração, arrefecer e lubrificar a broca, impedir a entrada de fluidos indesejáveis formando uma fina camada impermeável denominada reboco, não prejudicar a formação na qual se está perfurando, mantendo todas estas funções sem agredir o meio ambiente.

Com a crescente necessidade de se perfurar em regiões onde as condições exijam avanços tecnológicos características como temperatura e diferenças de pressão influenciam significativamente nas características de um fluido de perfuração especialmente as relacionadas as propriedades reológicas e de filtração, conseqüentemente são responsáveis por afetar diretamente a estabilidade dos poços tornando a prospecção nestas áreas um desafio [CAENN et al, 1996].

Os fluidos de perfuração são comumente classificados em dois grupos: fluidos de perfuração base água WBF's (*Water Based Fluids*), fluidos não aquosos NAF's (*Non Aqueus Fluids*) e fluidos a base ar, porém são muito pouco utilizados. Os fluidos não aquosos NAF's se subdividem em três grupos os quais englobam os fluidos não

dispersáveis em água e os de base não aquosa [MAIRS et al, 2000].

A classificação destes fluidos tornou-se possível através dos estudo de suas propriedades. Segundo Caenn et al, [1996], as principais propriedades que deverão ser consideradas quanto a classificação de um fluido são: o peso, a viscosidade, reatividade e controle de perda de fluido, cada parâmetro citado possui uma característica específica tais como: a densidade (tratando-se do peso), a força gel e parâmetros reológicos (tratando-se do controle da perda de fluido), teor de sólidos, pH, sólidos ativos e lubrificidade (no caso da reatividade) cada subitem apresentado é de relevante importância, por exemplo, as análises dos parâmetros reológicos auxiliam nos cálculos da perdas de carga na tubulação e na determinação da velocidade que os cascalhos são transportados, os parâmetros reológicos indicam o grau de gelificação de um fluido de perfuração através de informações sobre a resistência de um fluido ao reiniciar seu escoamento após um intervalo na atividade de perfuração.

Durante uma operação de perfuração, diversos fatores tais como: variações de profundidade, interação com a formação perfurada, variações de pressão e temperatura afetam os fluidos de perfuração, estes além de realizar suas funções principais que são a

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

suspensão, o controle de pressão, a estabilização das formações, apresentar poder de flutuação e resfriamento da broca também deve apresentar características adequadas para que possam ser adequadas para que possam ser utilizados em diversas formações. Logo um fluido de perfuração deve ser estável quimicamente, facilitar a separação dos cascalhos na superfície, ser inerte (não reagir) com as formações produtoras, ser capaz de aceitar tratamento físico e/ou químico, ser bombeável, e ainda deve apresentar baixo grau de corrosão e abrasão em relação a coluna de perfuração e a outros equipamentos utilizados e não ser agressivo ao meio ambiente [THOMAS, 2001]

Aditivos poliméricos possuem um papel primordial neste processo, eles atuam como espessantes e redutores de perda de filtrado, associados a uma gama de minerais conferem características específicas, pois a interação adequada entre polímeros a agentes de ponte conferem a estes fluidos características reológicas e de filtração promissoras em relação as propriedades e funções anteriormente referidas reduzindo esta disparidade entre fluidos aquosos e fluidos base óleo principalmente em relação aos danos ambientais provocados neste processo [HAMED et al, 2009].

Diante disto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da

concentração de NaCl sobre os polímeros (CMC e Goma Xantana) utilizados em fluidos de perfuração base água, bem como nas propriedades físico-químicas (propriedades reológicas e de filtração) desses.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os materiais utilizados na preparação dos fluidos de perfuração em foram: goma xantana (GX), carboximetilcelulose (CMC), Cloreto de Sódio (NaCl) e Carbonato de Cálcio (CaCO_3) 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 sal (NaCl).

Tabela 1: Formulação dos fluidos
 poliméricos.

Fluido	GX (lb/bbl)	CMC (lb/bbl)	NaCl (lb/bbl)	CaCO ₃ (lb/bbl)
F1	1,5	--	10	--
F2	1,5	--	20	--
F3	1,5	--	30	--
F4	--	3	10	--
F5	--	3	20	--
F6	--	3	30	--
F7	1,5	--	10	20
F8	1,5	--	20	20
F9	1,5	--	30	20
F10	--	3	10	20
F11	--	3	20	20
F12	--	3	30	20
F13	1,5	3	10	20
F14	1,5	3	20	20
F15	1,5	3	30	20

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 (Tabela 2), conforme a norma API.

Tabela 2: Determinação dos parâmetros Reológicos.

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

2.4. Determinação dos Parâmetros 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

3.1. Influência da concentração de sal nas propriedades reológicas de fluidos poliméricos

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 em função da força iônica do meio. A Tabela 3 mostra as propriedades reológicas dos fluidos poliméricos em função da concentração de sal.

Tabela 3: Parâmetros reológicos dos fluidos poliméricos.

Fluido	n	K mPas ⁿ	R ²	μ _a cP	μ _p cP
F1	0,25	4,34	0,9591	13	8
F2	0,31	4,50	0,9887	14,5	1
F3	0,29	8,25	0,9951	26	7
F4	0,46	0,48	0,9538	6	4
F5	0,49	0,47	0,9796	6,5	4
F6	0,49	0,48	0,9812	6,5	5
F7	0,26	4,27	0,9802	13,5	7
F8	0,26	4,30	0,9843	13	6
F9	0,26	4,30	0,9843	13	6
F10	0,52	0,45	0,9772	7,5	6
F11	0,52	0,45	0,9772	7,5	6
F12	0,52	0,45	0,9772	7,5	6
F13	0,32	5,48	0,9949	24	13
F14	0,32	6,18	0,9775	27	15
F15	0,34	6,56	0,9924	32	18

Observando-se o coeficiente de regressão (R²), percebe-se que houve um bom ajuste do modelo de potência (Equação 1) aos dados reológicos de todos os fluidos. Além disso, o índice de comportamento (n) apresentou valores típicos de fluidos pseudoplásticos, variando de 0,25 a 0,52.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento (s⁻¹)

K = índice de consistência (Pa.sⁿ)

n = índice de comportamento ou de fluxo

0 < n < 1 – fluido pseudoplástico

n = 1 – fluido newtoniano

n > 1 – fluido dilatante

De acordo com dados apresentados na Tabela 3, fica evidenciado o aumento da

viscosidade aparente com a concentração de sal nos fluidos F1 – F3. A literatura reporta que o aumento da força iônica é responsável por blindar eletrostaticamente os grupos carboxilatos presentes na goma xantana e assim, reduzir o volume hidrodinâmico da molécula. Entretanto, foi observado um efeito contrário ao reportado na literatura, podendo ser explicado devido, provavelmente, a maior interação da cadeia lateral com a cadeia principal, promovendo assim, um aumento da viscosidade aparente.

Em relação aos fluidos F4 – F6 (contendo apenas CMC), estes apresentaram os menores valores dos parâmetros reológicos comparado aos fluidos contendo Goma Xantana (F1–F3). Esse efeito está associado ao fato da goma xantana apresentar uma massa molar (M_v) superior a 10⁵ g/mol, enquanto que a CMC possui massa molar de 10⁴ g/mol.

Com a adição do carbonato de cálcio aos fluidos (F7–F15), houve um aumento significativo nas propriedades reológicas, esse efeito pode ser explicado pela adsorção dos polieletrólitos na superfície do carbonato de cálcio, aumentando o volume aparente da partícula e contribuindo para uma maior interação entre as partículas de carbonato de cálcio, através da interação dos polímeros com o carbonato de cálcio, conferindo uma estrutura gel mais estável.

Quando a goma xantana e o CMC são utilizados nos fluidos (F13–F15), observou-se um aumento significativo das propriedades reológicas, quando comparado aos fluidos contendo apenas um dos polímeros. Esse efeito pode ser explicado pelo aumento da concentração de polímero no meio, que passou de 1,5 lb/bbl para 4,5 lb/bbl, além do efeito sinérgico desses polímeros.

3.2. Influência da concentração de sal nas propriedades de filtração dos fluidos poliméricos

A Tabela 4 mostra os volumes de filtrado obtidos dos fluidos poliméricos em função da concentração de sal.

Tabela 4: Volume de filtrado dos fluidos poliméricos.

Fluido	Volume de filtrado (ml)
F1	30
F2	30
F3	31
F4	39
F5	28
F6	24
F7	48
F8	55
F9	47
F10	31
F11	42
F12	42
F13	22
F14	21
F15	20

De acordo com a Tabela 4, o aumento da força iônica do meio não influenciou as

propriedades de filtração dos fluidos F1 – F3 (fluidos contendo apenas goma xantana), justificando assim a necessidade de um agente obturante. Por outro lado, os fluidos F4 – F6, mesmo apresentando um único polímero (CMC) e sem agente obturante, foi observado uma redução do volume de filtrado de 39 para 24 mL com o aumento da concentração de sal. Provavelmente, isso pode ser atribuído à redução de solubilidade do polímero CMC no meio causado pelo fenômeno de *salting out*, o que favorece um reboco de baixa permeabilidade, reduzindo o volume de filtrado [Duarte, 2011].

Para os fluidos contendo goma xantana e carbonato de cálcio (F7 – F9) foi observado um aumento de volume de filtrado com o aumento da concentração de sal no meio, mesmo contendo um agente obturante (CaCO_3). Os mecanismos que controlam a adsorção dos polímeros na superfície do CaCO_3 estão fortemente associados ao impedimento estérico e a interação eletrostática. Dessa forma, em virtude da goma xantana apresentar uma conformação estrutural fortemente dependente do sal, o aumento de cargas catiônicas (NaCl) no meio é responsável por uma maior interação intermolecular, o que dificulta a adsorção na superfície do agente obturante, promovendo assim, o aumento da permeabilidade do

reboco, com conseqüente elevação do volume de filtrado.

Os fluidos F10 – F12 (Contendo CMC e CaCO_3) apresentaram um aumento de volume de filtrado com o aumento da concentração de sal. Esse efeito pode ser explicado devido à redução de solubilidade do CMC com o aumento da força iônica, o que possivelmente, dificulta sua interação com o CaCO_3 . Além disso, em virtude da baixa massa molar da CMC, o fluido polimérico não apresenta viscosidade para manter uma dispersão homogênea do agente obturante, conferindo assim, um reboco com alta permeabilidade e elevado volume de filtrado, corroborando a equação 2 proposta por Darley & Gray [1988].

$$Q_{w2} = Q_{w1} \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

Q_{w2} = volume de filtrado para o fluido 2

Q_{w1} = volume de filtrado para o fluido 1

μ_2 = viscosidade do fluido 2

μ_1 = viscosidade do fluido 1

Para os fluidos contendo carbonato de cálcio, goma xantana e CMC (F13– F15), apresentaram volumes de filtrado inferiores aos demais fluidos (entre 20 ml a 22 ml), esse efeito pode ser explicado devido o mecanismo de filtração dos fluidos ser governado pelo

processo de adsorção desses polímeros (Goma xantana e CMC) nos sítios ativos do CaCO_3 , formando, assim, estruturas mais complexas durante o processo de filtração, aumentando o volume aparente da partícula e contribuindo para uma maior interação entre com as partículas de carbonato de cálcio.

4. CONCLUSÕES

- Os resultados indicaram o aumento da viscosidade aparente dos fluidos contendo apenas a goma xantana com a concentração de sal, devido, provavelmente, a maior interação da cadeia lateral com a cadeia principal, promovendo assim, um aumento da viscosidade aparente.
- Os fluidos poliméricos contendo apenas CMC apresentaram os menores valores dos parâmetros reológicos, visto que a goma xantana apresenta uma massa molar (M_v) superior a 10^5 g/mol, enquanto que a CMC possui massa molar de 10^4 g/mol.
- Os fluidos contendo CaCO_3 apresentaram um aumento significativo nas propriedades reológicas, provavelmente devido a adsorção dos polieletrólitos na superfície do carbonato de cálcio, aumentando o volume aparente da partícula e contribuindo para uma maior interação entre as partículas de carbonato de cálcio.
- O aumento da força iônica do meio não influenciou as propriedades de filtração dos

fluidos contendo apenas goma xantana, justificando assim a necessidade de um agente obturante.

- Os fluidos contendo apenas CMC apresentaram uma redução no volume de filtrado com o aumento da concentração de sal, devido à redução de solubilidade do polímero no meio causado pelo fenômeno de *salting out*, o que favorece um reboco de baixa permeabilidade, reduzindo o volume de filtrado.
- Para os fluidos contendo carbonato de cálcio, goma xantana e CMC, apresentaram volumes de filtrado inferiores aos demais fluidos devido o mecanismo de filtração dos fluidos ser governado pelo processo de adsorção desses polímeros nos sítios ativos do CaCO_3 .

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABODINAR, A.; SMITH, A. M.; MORRIS, G. A. **A novel method to estimate the stiffness of carbohydrate polyelectrolyte polymers based on ionic strength dependence of zeta potential.** Carbohydrate Polymers 112, 6-9 (2014).

BAKINOV, K.G.; VANEV, I.I.; GORLOVSKI, S.I.; EROPKIN, U.I.; ZASHIKHIN, N.V.; KONEV, A.S.; **New methods of sulfide concentrate upgrading,** 7th International Mineral Processing Congress, New York., 1964.

BACKFOLK, K.; LAGERGE, S.; ROSENHOLM, J. B.; EKLUM D. **Aspects on the Interaction between Sodium Carboxymethylcellulose and Calcium Carbonate and the Relationship to Specific Site Adsorption.** Journal of colloid and interface science 248. P. 5–12 (2002).

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. **Drilling Fluids: State of the Art,** Journal of petroleum science and engineering, Vol. 14, p. 221-230, 1996.

CAENN, R; DARLEY, H. C. H.; GRAY, R.G. **“Fluidos de Perfuração e Completação”,** 1º ed. Rio de Janeiro, Elsevier, 2014.

CARASCHI, J. C.; FILHO S. P. C. **Influência do Grau de Substituição e da Distribuição de Substituintes Sobre as Propriedades de Equilíbrio de Carboximetilcelulose em Solução Aquosa.** Polímeros: ciência e tecnologia. 1999.

HAMED, S.; BELHADRI, M. **Rheological Properties of Biopolymers Drilling Fluids,** Journal of petroleum science and engineering, p 84-90, 2009.

HAUNG, H.H.; CALARA, J.V.; BAUER, D.L.; MILLER, J.D.; **Adsorption reaction in the depression of coal by organic colloids.** Recent Developments in Separation Science, v. 4, p. 115–133, 1978.

KHOSLA, N.K.; BHAGAT, R.P.; GANDHI, K.S.; BISWAS, A.K.; **Calorimetric and other interaction studies on mineral-starch**



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

adsorption systems, Colloids and Surface, v.8, p. 321–336, 1984.

KHRAISHEH, M.; HOLLAND, C.; CREANY, C.; HARRIS P.; PAROLIS, L. **Effect Molecular Weight And Concentration on The Adsorption of CMC Onto at Different Ionic Strengths**. J. Miner process 75. P. 197-206, 2005.

LUCAS, E. F.; MANSUR, C. R. E.; SPINELLI, L.; QUEIRÓS, Y. G. C. **polymer science applied to petroleum production**. Pure appl, chem. VOL 81. P. 473-494. 2009.

MAIRS, H.; SMITH, J.; MELTON, R.; PASMORE, F.; MARUCA, S. **Efeitos Ambientais dos Cascalhos Associados a Fluidos Não Aquosos: Fundamentos Técnicos**. Novembro. 2000.

MILLER, J.D.; LASKOWSKI, J.S.; CHANG, S.S.; **Dextrin adsorption by oxidized coal**, Colloids and Surface, v.8, p. 137–151, 1983.

MILLER, J.D.; LIN, C.L.; CHANG, S.S.; **Coadsorption phenomena in the separation of pyrite from coal by reverse flotation**, Coal Prep, v.1, p. 21–38, 1984.

NYSTRON, R.; BACKFOLK, K.; ROSENHOLM, J. B.; NURMI, K. **flocculation of calcite dispersions induced by the adsorption of highly cationic starch**. Colloids and surfaces 219. P. 55-66. 2003.

SOMASUNDARAN, P.; **Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions**,

Journal of Colloid and Interface Science, v. 31, p. 557–565, 1969.

STEENBERG, E.; HARRIS, P.J. **Adsorption of carboxymethylcellulose, guar gum and starch onto talc, sulphides, oxides and salt-type minerals**. South african journal of chemistry. P. 37-85. 1984

STEENBERG, E.; **The Depression of Natural Floatability of Talc: the Mechanism Involved in the Adsorption of Organic Reagents of High Molecular Mass**. DSc Thesis, Potchefstroom University of Christian Higher Education, Johannesburg, 1982.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**, Interciência, Rio de Janeiro, (2001).

WANG, J.; P, SOMASUNDARAN. **Adsorption and conformation of carboxymethylcellulose at solid-liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques**. Journal of colloid and interface science 291. P. 75-83. 2005.

www.conepetro.com
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br