



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

A INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS DE LAMAS DE PERFURAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES GEOQUÍMICAS DE ÓLEOS

Ana Cristina da Silva Serra¹, Eugenio Vaz dos Santos Neto²

¹ COPPE/UFRJ, Programa de Engenharia Civil (PEC), Laboratório de Análise de Métodos Computacionais em Engenharia (LAMCE), Ilha do Fundão, Cidade Universitária, Bloco I-2000/ Sala I-214, caixa postal 68552, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, anaserra@lamce.ufrj.br

² PETROBRÁS, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES), Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ), Cidade Universitária, Quadra 7, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, eugenio@cenpes.petrobras.com.br

Resumo – Nos últimos anos, houve um grande desenvolvimento na pesquisa e produção de diferentes tipos de aditivos usados em lamas de perfuração de poços de petróleo. Esses aditivos ajudam a aumentar as condições de estabilidade e segurança durante as atividades de exploração. Entretanto, alguns aditivos contêm compostos similares aqueles encontrados nos óleos incluindo *n*-parafinas. Portanto, em poços onde tais aditivos são usados, as propriedades geoquímicas do indícios de óleos podem ser significativamente alteradas, tornando-se assim difícil reconhecer a assinatura original do óleo. Os objetivos desse estudo são: fazer uma comparação entre isótopos de carbono e assinaturas geoquímicas (resultados de cromatografia gasosa e biomarcadores) de óleos selecionados e de alguns aditivos usados em lamas de perfuração e avaliar quantitativamente mudanças em amostras sintéticas produzidas pela mistura de um óleo de referência acrescido de percentagens variáveis, 1%, 2%, 5%, e 10%, de “*n*-parafinas” e “UNIVIS”. Os resultados dos experimentos realizados neste trabalho indicam que a identificação e deconvolução das assinaturas isotópicas de óleos e contaminantes pode ser uma maneira conveniente para ajudar na avaliação geoquímica dos blocos em exploração.

Palavras-Chave: aditivos, lamas de perfuração, contaminantes

Abstract – In recent years, there has been a great development in the research and production of different kinds of additives used in drilling muds of petroleum wells. These additives aim to improve conditions of stability and security during exploration activities. However, some additives, contain compounds similars those found in oils includind *n*-paraffins. Therefore, in wells wher such additives are used, the geochemical properties of oil shows, can be significantly altered, becoming difficult to recognize the original oil fingerprint. The objectives of this study are: to make a comparison among stable carbon isotopes and geochemical fingerprints (results of gas chromatography and biomarkers) of selected oils and some additives used in drilling muds, and to evaluate quantitatively changes in synthetic samples produced by the mixing of a reference oil plus variable, 1%, 2%, 5%, e 10%, of “*n*-parafins” and “UNIVIS”. The results of the experiments performed in this work indicate that identification and deconvolution of isotopic signatures of oil and contaminants can be a convenient way to help in a geochemical evaluation of blocks under exploration.

Keywords: additives, drilling muds, contaminants.

1. Introdução

Nos últimos anos houve um grande desenvolvimento na pesquisa e produção de de diferentes tipos de aditivos de lama. Tais compostos são desenvolvidos para diferentes funções durante a perfuração de poços de petróleo, como por exemplo manter as condições de estabilidade e segurança (*World Oil*, 2002). Entretanto, alguns aditivos contém compostos com afinidade química àqueles encontrados em óleos, incluindo olefinas e parafinas, que comumente co-eluem, como já foi observado por Barnard et al. (2001).

Em poços perfurados utilizando tais aditivos, as propriedades geoquímicas dos indícios de óleos podem ser significativamente alteradas tornando-se difícil reconhecer a assinatura original do óleo. Se a razão óleo/contaminante é muito alta, as propriedades PVT, análises petrofísicas e especialmente as assinaturas geoquímicas em amostras de rocha e de fluido, obtidas através de COT (carbono orgânico total), pirólise Rock-Eval e cromatografia gasosa, podem ser seriamente alteradas, conforme já descrito por Van Graas et al. (1997). Portanto, é necessário separar a assinatura do contaminante, da ocorrência do óleo para obter uma avaliação apropriada dos sistemas petrolíferos sobre exploração.

2. Objetivos

Os principais objetivos deste estudo são:

- Fazer uma comparação entre as assinaturas geoquímicas (cromatografia gasosa, CG, biomarcadores, CG/EM, e isótopos estáveis de carbono, $\delta^{13}\text{C}$) de um óleo de referência e dois aditivos comumente usados em lamas de perfuração, “*n*-parafinas” e “UNIVIS”,
- Fazer uma estimativa quantitativa das percentagens de contaminantes “*n*-parafinas” e “UNIVIS” em séries de misturas sintéticas, através de mudanças observadas nos parâmetros geoquímicos.

3. Metodologia

Os aditivos de lama (“*n*-parafinas” e “UNIVIS”) e o óleo de referência (whole oil) foram analisados através de cromatografia gasosa e isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$). Uma alíquota de cada amostra foi fracionada através de cromatografia líquida (MPLC) e a fração de hidrocarbonetos saturados foi analisada por biomarcadores (CG/EM).

O óleo de referência foi misturado com cada aditivo, para obter misturas sintéticas contendo percentagens aproximadas de 1, 2, 5 e 10% destes aditivos. Então estas misturas foram submetidas a cromatografia gasosa e isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$).

Com os resultados das análises geoquímicas obtidas nestas misturas sintéticas, tentou-se encontrar relações qualitativas e quantitativas entre a quantidade de contaminante e as mudanças observadas.

4. Resultados

As figuras 1 a 3 mostram as assinaturas geoquímicas (CG, biomarcadores e $\delta^{13}\text{C}$), do óleo de referência, *n*-parafinas e UNIVIS.

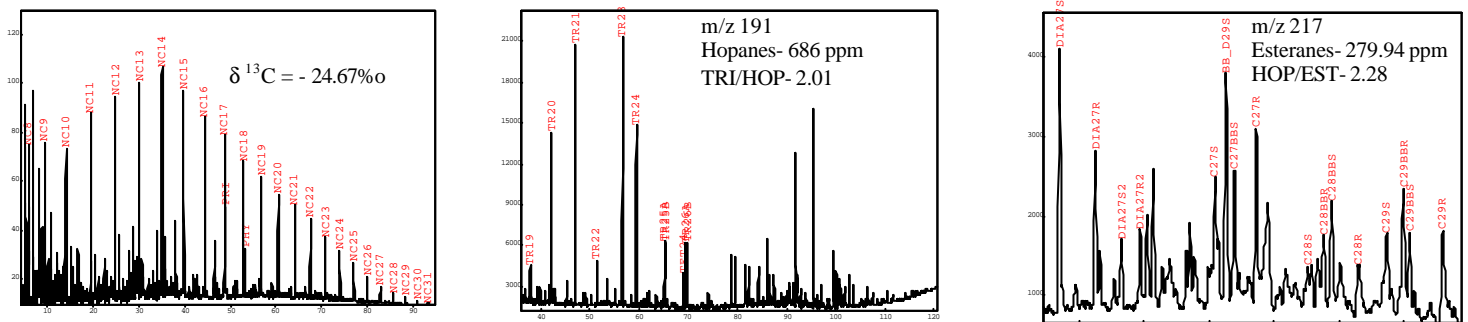


Figura 1. Assinaturas geoquímicas do óleo de referência

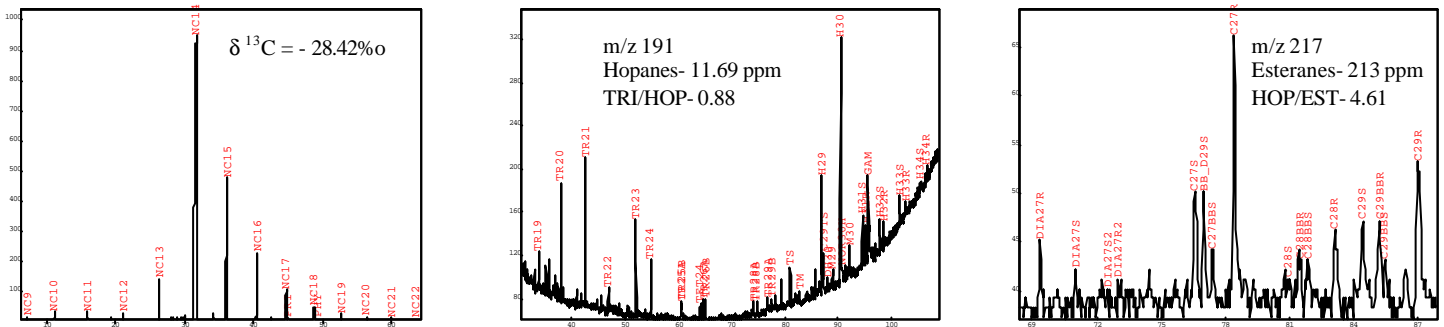


Figura 2. Assinaturas geoquímicas do aditivo “*n*-parafinas”

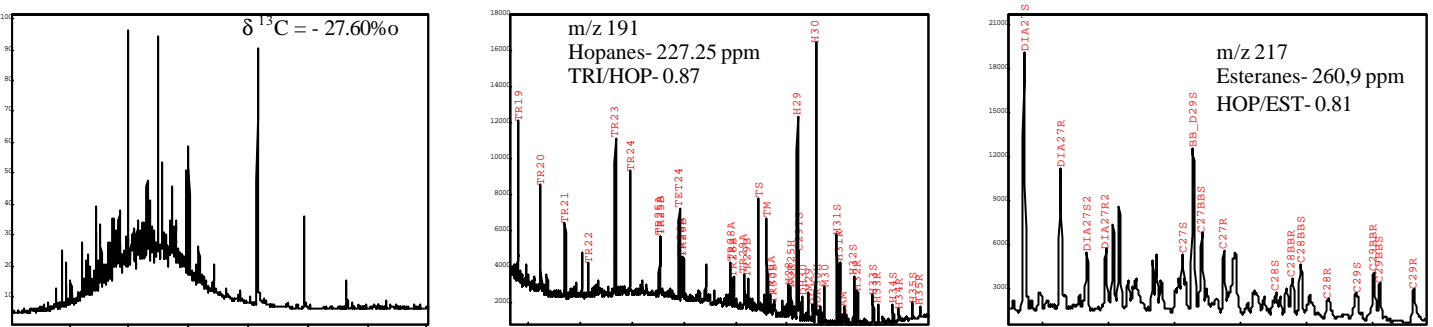


Figura 3. Assinaturas geoquímicas do aditivo “UNIVIS”

Observando-se as Figuras 1 a 3 pode-se constatar que o óleo de referência e os aditivos *n*-parafinas e UNIVIS apresentam assinaturas geoquímicas distintas.

O óleo de referência mostrou um perfil cromatográfico caracterizado pela presença de *n*-alcanos com baixo peso molecular (< *n*-C₁₇), e relativamente alta concentração de biomarcadores, sendo os hopanos mais abundantes do que os esteranos, como pode ser visto na Figura 1.

O aditivo *n*-parafinas mostrou um a concentração de biomarcadores muito menor do que o UNIVIS e o óleo de referência. Esta situação já era esperada, uma vez que o seu cromatograma mostrou uma relativamente elevada somente dos *n*-alcanos *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅, como mostrado na Figura 2.

Da figura 3 observa-se que aditivo UNIVIS mostrou um complexo aspecto cromatográfico, caracterizado pela presença de compostos com alto peso molecular e uma mistura complexa não-resolvida (UCM), produzindo uma complexa rampa. Ao contrário do aditivo *n*-parafinas, o UNIVIS apresenta uma maior concentração de biomarcadores que é mais próxima a do óleo de referência, especialmente com relação aos esteranos.

5. Aproximações para estimar a contaminação por *n*-parafinas e UNIVIS

5.1. Isótopos estáveis de carbono em “whole oil” (δ¹³C)

A composição isotópica de carbono (δ¹³C) de amostras sintéticas mostraram uma variação linear com o acréscimo do conteúdo de contaminante. Estas variações isotópicas podem ser significativas mesmo quando “*n*-parafinas” (δ¹³C = -28.42‰) e “UNIVIS” (δ¹³C = -27.60‰) estão dissolvidos em um óleo de referência (δ¹³C = -24.67‰) em concentrações relativamente baixas (≈ 1%), como pode ser observado na Figura 4. Entretanto, a reprodutibilidade desta análise em amostras com baixas percentagens de contaminantes é esperada ser significativamente mais baixa do que aquelas com maior grau de contaminação.

Desde que a correlação entre as composições de δ¹³C calculadas e medidas para “*n*-parafinas” e “UNIVIS” são altamente significantes ($r^2 = 0,9162$ e $r^2 = 0,9936$, respectivamente), estas regressões podem ser utilizadas para quantificar os respectivos contaminates nos óleos.

De acordo com a Equação 1, podem ser obtidas as relativas percentagens de óleo e contaminante, conhecendo-se os valores de δ¹³C para o óleo e o contaminante.

$$\delta^{13}\text{C da mistura} = f(\delta^{13}\text{C do contaminante}) + (1-f)(\delta^{13}\text{C do óleo}) \quad (1)$$

Esta quantificação é efetiva somente quando o δ¹³C dos óleos é significativamente diferente do δ¹³C dos contaminantes.

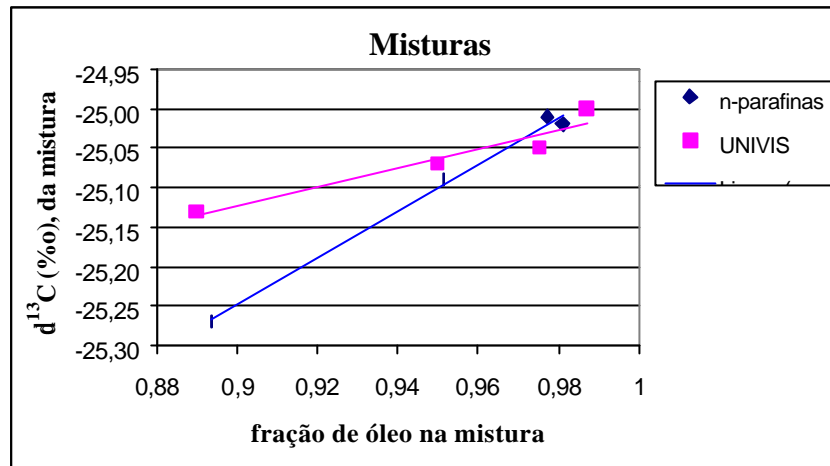


Figura 4. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ das amostras sintéticas com frações variáveis de “n-parafinas” e “UNIVIS”. Note que a variação isotópica é significativa mesmo para os casos em que os contaminantes estão presentes em baixas concentrações.

5.2. Razões de n-alcenos em cromatografia gasosa

Nos perfis de cromatografia gasosa das misturas sintéticas do óleo de referência com n-parafinas pode ser observado um acréscimo usual nos n-alcenos $n\text{-C}_{14}$ e $n\text{-C}_{15}$ à medida que a percentagem de contaminante aumentava.

Entretanto, em misturas sintéticas do óleo de referência e UNIVIS é difícil perceber alguma alteração nos perfis de cromatografia gasosa. Para quantificar as n-parafinas nas misturas sintéticas, foram medidas as razões entre $n\text{-C}_{14}$ e os n-alcenos nas regiões $<n\text{C}_{13}$ and $>n\text{C}_{16}$, para cada cromatograma correspondente às diferentes concentrações de contaminante. O mesmo procedimento foi usado para o n-alceno $n\text{-C}_{15}$. Estas razões foram plotadas *versus* a fração de n-parafinas nas misturas e no óleo de referência. Para o caso do cromatogramas das misturas com UNIVIS, este procedimento não pode ser aplicado.

Na figura 5 podem ser observada uma alta correlação entre as razões de n-alcenos e a fração de n-parafinas nas misturas.

A correlação entre a concentração real e estimada das frações de n-parafinas nas misturas sintéticas (obtidas das equações da reta da Figura 5) mostrou altos coeficientes de correlação linear ($r^2 > 0,97$) para as razões usando os picos $n\text{C}_{14}$ e $n\text{C}_{15}$. Então, usando as razões de n-alcenos em cromatografia gasosa foi possível estimar o conteúdo de n-parafinas nas misturas sintéticas.

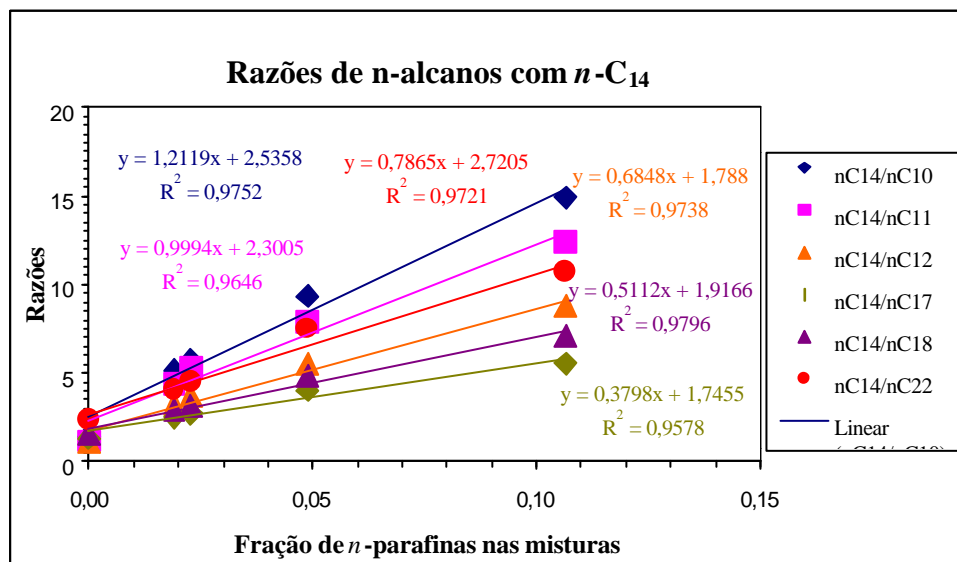


Figura 5. Razões de n-alcenos usando $n\text{-C}_{14}$ versus fração de “n-parafinas” nas misturas sintéticas. Note que a variação linear das razões com o aumento da concentração de “n-parafinas” nas misturas.

6. Conclusões

Isótopos estáveis de carbono em “whole oil” foi usado com sucesso para estimar com uma precisão relativamente boa, a percentagem de *n*-parafinas e UNIVIS em óleos, porque tais contaminantes tem $\delta^{13}\text{C}$ significativamente diferentes comparados com óleo de referência.

Razões de *n*-alcanos em cromatogramas gasosos podem ser usados acuradamente para estimar o conteúdo de *n*-parafinas. A afinidade química entre *n*-parafinas e o óleo permitiu uma mistura de fases mais homogênea tornando mais fácil a sua detecção pela análise por cromatografia gasosa. Entretanto isto não foi efetivo para a contaminação por UNIVIS porque a sua assinatura não é contrastante com a assinatura do óleo.

Estes resultados geoquímicos podem ser usados em outras situações similares para quantificação de contaminantes desde que o óleo e o aditivo de lama sejam significativamente diferentes.

Portanto a identificação e quantificação de contaminantes em óleos, aumenta de modo muito significativo a confiabilidade das interpretações do potencial petrolífero em estudo e permite uma avaliação mais precisa dos óleos produzidos em testes de formação ou presentes como indícios em amostras de calha e testemunhos.

7. Agradecimentos

Ao Laboratório de Métodos Computacionais em Engenharia (LAMCE) e a Petrobrás (Cenpes), pelo suporte técnico e financeiro.

8. Referências

BARNARD, P., VAN GRAAS, G., MILLS, N. *The effects of drilling fluid composition on the quality of geochemical data*. In: 20th International Meeting on Organic Geochemistry. Nancy, France, 2001. Abstracts: v. 1, p. 521-522.

Classification of drilling fluids, *World oil: Exploration, Drilling and Production*, v. 223, n. 6, Gulf Publishing company, 2002.

VAN GRAAS, G.; DAHLGREN, S.; MILLS, N.; SOLLIE, F. *The effects of drilling mud contamination on the quality of geological measurement*. In: 18th International Meeting on Organic Geochemistry. Maastricht, The Netherlands, 1997. Abstracts: v. 1, p. 115-116.