

USO DO CMC COMO COLÓIDE PROTETOR EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO À BASE DE ÁGUA E ARGILAS: PARTE II

Luciana Viana Amorim¹, Josiane Dantas Viana², Kássie Vieira Farias², Kepler Borges França³,
Hélio de Lucena Lira⁴, Heber Carlos Ferreira⁴

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Doutorado em Engenharia de Processos
Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande, Paraíba
luciana@labdes.ufpb.br - Bolsista ANP/PRH-25

² Universidade Federal de Campina Grande, Graduação em Engenharia de Materiais
Bolsista CNPq/PIBIC

³ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química
kepler@labdes.ufpb.br

⁴ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais
helio@dema.ufpb.br; heber@dema.ufpb.br

Este trabalho tem como objetivo avaliar a ação protetora do carboximetilcelulose (CMC) de baixa viscosidade em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água e argilas bentoníticas sódicas obtidas em laboratório, aditivados com agentes de degradação. Os fluidos de perfuração foram preparados com concentração de 4,86% em massa de argila, segundo as normas da Petrobras, sendo estudadas três amostras de argilas bentoníticas naturais, provenientes das jazidas do Município de Boa Vista, PB, tratadas com Na₂CO₃. Os fluidos foram tratados com três proporções de CMC, e após 24 h de cura, foram aditivados com cloretos de cálcio e magnésio (aditivo degradante). Foi também realizada a aditivação em ordem inversa; inicialmente os fluidos foram tratados com o aditivo degradante, e após 24 h de cura, com o CMC. A seguir, foram determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) em viscosímetro Fann 35A e o volume de filtrado (VF) em filtro prensa Fann. Os resultados mostraram que o CMC protege os fluidos da ação floculante do cálcio e do magnésio e anula os danos causados pelo aditivo degradante, bem como que a ordem de adição dos aditivos (protetor e degradante) não apresenta influência expressiva nas propriedades reológicas dos fluidos estudados.

Palavras-Chave: fluidos de perfuração; argilas bentoníticas; propriedades reológicas; CMC

The aim of this work is to study the protect effect of the low viscosity caboxymethyl cellulose (CMC) on water based oil well drilling fluids and bentonite clays treated with sodium, additivated with degrading agents. The drilling fluids were prepared with a concentration of 4.86% w/w, according to Petrobras norms. It was studied three samples of natural bentonite clays treated with Na₂CO₃, from Boa Vista, PB. The drilling fluids were treated with three different concentration of CMC and submitted to a cure for a period of 24 hours. After it were added degrading agents (CaCl₂ + MgCl₂). Also, it was done the treatment in a reverse order, i.e., first the drilling fluids were treated with degrading agents and after with CMC. It was measured apparent viscosity (AV), plastic viscosity (PV) by using a Fann Viscosimeter and water loss (WL), by using a Fann filter press. The results showed that CMC protect the drilling fluids from the flocculating effect of calcium and magnesium and stop the damage caused by degrading agents. Also, the order of the treatment (degrading agent - CMC) does not present significant influence in the rheological properties of the studied drilling fluids.

Keywords: drilling fluids; bentonite clays; rheological properties; CMC

1. Introdução

Vários trabalhos foram realizados visando a aplicação de diversos polímeros, desde os dispersantes de baixo peso molecular, como os lignosulfonatos, até os de alto peso molecular, como as poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas, em fluidos de perfuração à base de água, como relatado por Hughes et al. (1993). Segundo esses autores, o polímero mais comum e rotineiramente utilizado no controle da perda de filtrado e como viscosificante é o carboximetilcelulose (CMC). Seu uso reduz as perdas por filtração em formações arenosas muito permeáveis e produz rebocos (camada de baixa permeabilidade formada nas paredes do poço para evitar a perda do fluido) muito finos e capazes de impedir que o escoamento do fluido através das formações geológicas que estão perfuradas (Pereira, 2002).

Segundo Darley e Gray (1988), o primeiro registro do uso de CMC em fluidos de perfuração foi em 1944 em Oklahoma, EUA. No Brasil, vêm sendo utilizado desde a década de 70 e os excelentes resultados de produtividade dos poços fizeram do CMC a mais nobre matéria prima dos fluidos de perfuração (Pereira, 2002).

O CMC é um polímero aniônico, derivado da celulose, solúvel em água e que produz soluções homogêneas e de viscosidades variadas. Suas propriedades físico-químicas dependem do grau de substituição (DS), grau de polimerização (DP), uniformidade da substituição e pureza do produto final. O DP é definido como o número médio de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica; quanto maior DP maior o seu peso molecular. DS é definido como o número médio de grupos carboximéticos substituídos por unidade monomérica e de grande importância para a interação do CMC com a água; quanto maior DS, maior será a sua capacidade de retenção de água. Os CMCs comerciais apresentam DS máximo de 1,4, sendo os mais comuns compreendidos entre 0,7 e 0,8 (Pereira, 2002).

Hughes et al. (1993), estudaram amostras de CMC de baixa, média e alta viscosidade, com DS variando entre 0,8 e 0,96, e sua relação com a reologia e a perda de filtrado em fluidos à base de argila bentonítica. Os resultados mostraram que a adição do CMC ao fluido provoca marcante redução no seu volume de filtrado e que esta propriedade é independente do tipo de CMC utilizado. Quanto ao estudo reológico, os autores observaram a dependência da viscosidade e do limite de escoamento com a concentração e tipo de CMC; maiores viscosidade e limites de escoamento são obtidos com o uso do CMC de alta viscosidade.

Recentemente, Amorim et al., (2002) apresentaram um estudo realizado com fluidos de perfuração à base de água e argilas bentoníticas industrializadas da Paraíba tratados com cloretos de cálcio e magnésio e aditivados com uma amostra de CMC de baixa viscosidade. Os primeiros resultados mostraram a eficiência do CMC na proteção e na recuperação das propriedades reológicas dos fluidos, podendo ser utilizado quando da contaminação por agentes floclulantes.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a ação protetora do carboximetilcelulose (CMC) de baixa viscosidade em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água e argilas bentoníticas sódicas obtidas em laboratório, provenientes do Município de Boa Vista, PB, aditivados com cloreto de cálcio e cloreto de magnésio.

2. Materiais

2.1. Argilas Bentoníticas

Foram estudadas três amostras de argilas bentoníticas naturalmente policatiônicas, denominadas de Bofe, Chocolate e Verde-Iodo, provenientes das jazidas do Município de Boa Vista, PB.

2.1. Aditivo de Proteção e Recuperação

Como aditivo de proteção e de recuperação das propriedades reológicas dos fluidos foi utilizada uma amostra de carboximetilcelulose (CMC) de baixa viscosidade. De acordo com a literatura, o DS do CMC de baixa viscosidade é da ordem de 0,8 (Hughes et al., 1993).

2.2. Aditivo de Degradação

Como aditivo de degradação foram utilizados o cloreto de cálcio PA (CaCl_2) e cloreto de magnésio PA (MgCl_2) da marca VETEC.

3. Metodologia

3.1. Transformação das Argilas Bentoníticas Naturais em Sódicas

As argilas naturais foram aditivadas com solução concentrada de Na_2CO_3 (0,2g/ml) nas seguintes proporções: 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca para a argila Bofe; 75 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca para a argila Chocolate e 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca para a argila Verde-Iodo. Após 05 dias de cura em câmara úmida com 100 % de umidade relativa, foram preparados os fluidos de perfuração de acordo com o item 3.2.

3.2. Preparação dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração foram preparados com concentração de 4,86 % em massa de argila (24,3 g de argila em 500ml de água deionizada), de acordo com a norma N-2605 (Petrobras, 1998).

3.3. Tratamentos de Proteção e Recuperação

Após preparação, os fluidos de perfuração foram tratados com o CMC, em proporções de 0,58 g/24,3 g de argila seca, 1,16 g/24,3 g de argila seca e 1,74 g/24,3 g de argila seca, e agitados por 5 min.

3.4. Tratamento de Degradação

Após preparação, os fluidos de perfuração foram tratados com 10 meq/100 g de argila seca de CaCl_2 e 10 meq/100 g de argila seca de MgCl_2 e agitados por 5 min.

Os fluidos tratados com o aditivo protetor (CMC) foram degradados com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. Foi realizado ainda o tratamento dos fluidos com os aditivos introduzidos na ordem inversa (degradante - protetor). Após cada tratamento, os fluidos permaneceram em repouso por 24 h em câmara úmida com 100 % de umidade relativa. Antes e após os tratamentos de proteção e recuperação e de degradação, foram determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), em viscosímetro Fann 35A e o volume de filtrado em filtro Prensa Fann, segundo a norma da Petrobras (1998).

4. Resultados e Discussão

Nas Figuras 1, 2 e 3, estão apresentados os resultados obtidos através dos tratamentos de proteção, recuperação e degradação dos fluidos de perfuração à base de água preparados com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo tratadas com Na_2CO_3 , respectivamente.

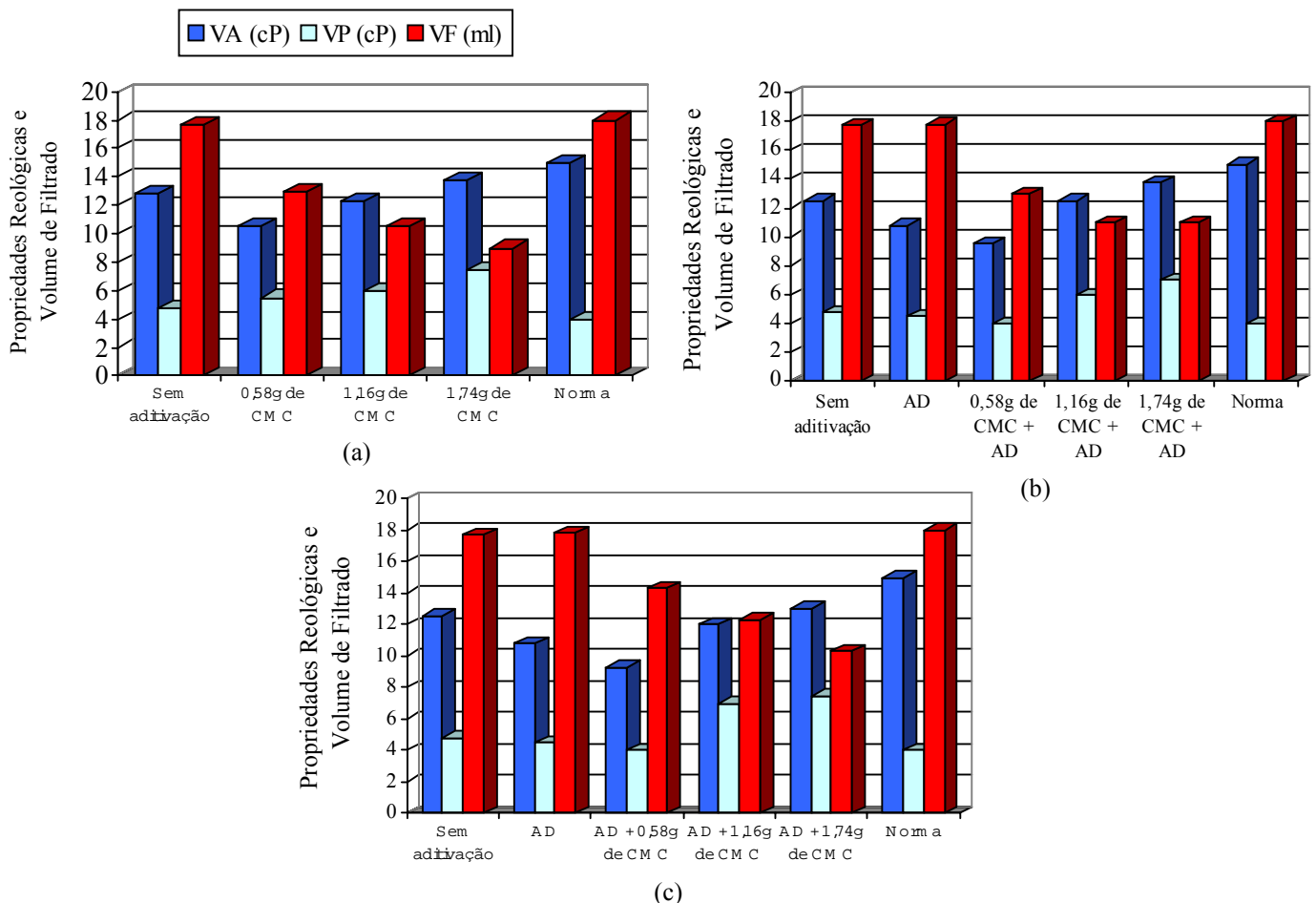


Figura 1 - Propriedades reológicas e volume de filtrado dos fluidos de perfuração à base de água preparados com a argila Bofe tratada com 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca. (a) Tratados com CMC, (b) tratados com CMC degradados com 10meq de $\text{CaCl}_2 + 10\text{meq}$ de MgCl_2 (AD) e (c) degradados com 10meq de $\text{CaCl}_2 + 10\text{meq}$ de MgCl_2 e tratados com CMC

Através das Figuras 1 (a), 2 (a) e 3 (a), observou-se que a adição do CMC aos fluidos preparados com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo, tratadas com Na_2CO_3 , promoveu o aumento nos valores de VA (com exceção dos fluidos preparados com a argila Verde-lodo) e de VP e queda nos valores de VF, sendo obtidas perdas de filtrado muito abaixo de 18,0 ml, valor máximo permitido pela norma da Petrobras (1998a). Esse comportamento era esperado, uma vez que o CMC estudado foi o de baixa viscosidade, com grau de substituição da ordem de 0,8, que tem como principal

função reduzir a perda de filtrado, através da formação de uma película impermeável, embora elevações nas viscosidade aparente e plástica tenham sido obtidas. Segundo Ferraz (1977), há três teorias para explicar a ação do CMC na redução do volume de filtrado; nas duas primeiras, as longas cadeias do CMC são introduzidas nas aberturas da formação geológica como chumaços ou bolas de obturação, e na terceira, tem-se a formação de uma película polimérica sobre as partículas de argila, estabilizando-as.

De acordo com Hughes et al. (1993), os mecanismos de redução de filtrado pela introdução de aditivos poliméricos em fluidos de perfuração à base de água não são claramente entendidos. Theng (1979), estudou a adsorção de polissacarídeos aniônicos em argilas e concluiu que o provável mecanismo para essa adsorção é a formação de uma ligação eletrostática entre o grupo carboxilato e o cátion trocável da argila. Heinle et al. (1986), acreditam que o controle da perda de filtrado é provavelmente obtido pela adsorção do CMC nas partículas de bentonita e pela prevenção da floculação da bentonita pela estabilização eletrostática. O mecanismo de estabilização eletrostática promove o aumento das forças de repulsão, necessário para a obtenção de suspensões dispersas, através do desenvolvimento de cargas elétricas nas partículas, em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido (Oliveira et al., 2000).

Outro tipo de mecanismo, denominado de estabilização eletroestérica (Oliveira et al., 2000), pode estar presente no sistema água-argila-CMC. Neste caso, a queda em VF poderia ser explicada pela adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis nas superfícies das partículas de argila. Os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis promovem uma barreira eletrostática que somada ao efeito estérico da barreira composta por cadeias poliméricas dificulta a aproximação das partículas de argila.

Através das Figuras 1 (b), 2 (b) e 3 (b), observou-se que o aditivo degradante ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$) afetou as propriedades reológicas dos fluidos estudados; para os fluidos preparados com a argila Bofe, tratada com Na_2CO_3 , observou-se alteração apenas na VA, com queda de 12,5 cP para 10,8 cP. Para os fluidos preparados com as argilas Chocolate e Verde-lodo, tratadas com Na_2CO_3 , a adição do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ conduziu o sistema ao estado floculado-gel (estado no qual as associações entre partículas são do tipo face-aresta e aresta-aresta, gerando uma estrutura do tipo castelo-de-cartas), caracterizado pelos elevados valores de VA e VF, e valores de VP próximos da unidade. Essas alterações são consequência da sensibilidade do sistema água-argila bentonítica aos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , que quando adicionados provocam a troca de cátions, ou seja, Ca^{2+} e Mg^{2+} substituem o Na^+ nas posições de troca. Essa substituição reduz a espessura da camada de água adsorvida ao redor das partículas de argila, promovendo a sua floculação.

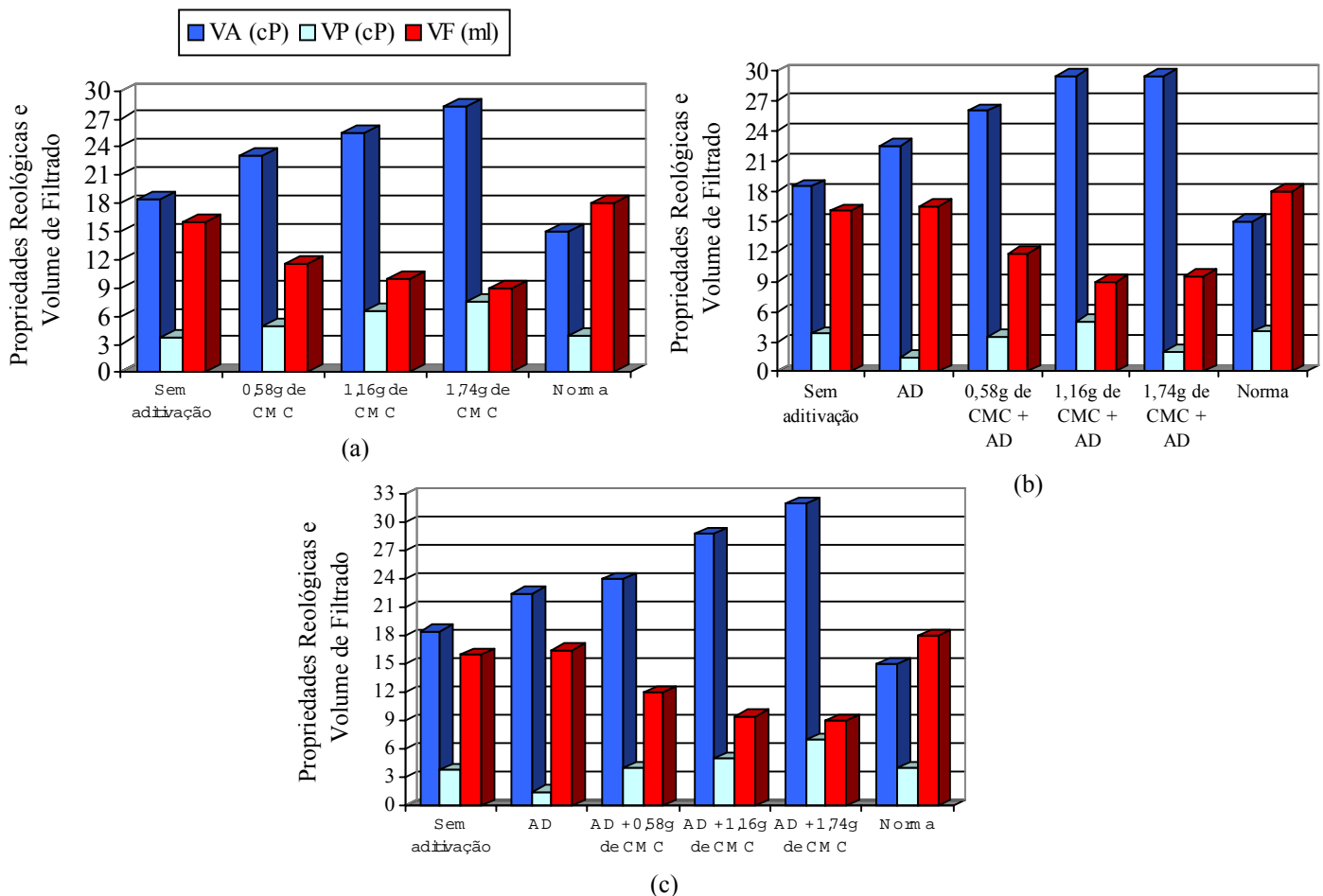


Figura 2 - Propriedades reológicas e volume de filtrado dos fluidos de perfuração à base de água preparados com a argila Chocolate tratada com 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. (a) Tratados com CMC, (b) tratados com CMC e degradados com 10meq de $\text{CaCl}_2 + 10\text{meq de MgCl}_2$ (AD) e (c) degradados com 10meq de $\text{CaCl}_2 + 10\text{meq de MgCl}_2$ e tratados com CMC

As Figuras 1 (b), 2 (b) e 3 (b) e 1 (c), 2 (c) e 3 (c) apresentam os resultados obtidos através dos tratamentos de proteção e recuperação, com o uso do CMC, dos fluidos degradados com $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, respectivamente. Os resultados obtidos para os fluidos preparados com a argila Bofe, tratada com Na_2CO_3 (Figuras 1 (b) e (c)), mostraram que o CMC, em concentrações de 1,16 g e 1,74 g, protegeu os fluidos da ação floculante do cálcio e do magnésio, quando adicionado anteriormente ao agente de degradação, e recuperou as suas propriedades reológicas e o volume de filtrado, quando adicionado posteriormente ao agente de degradação.

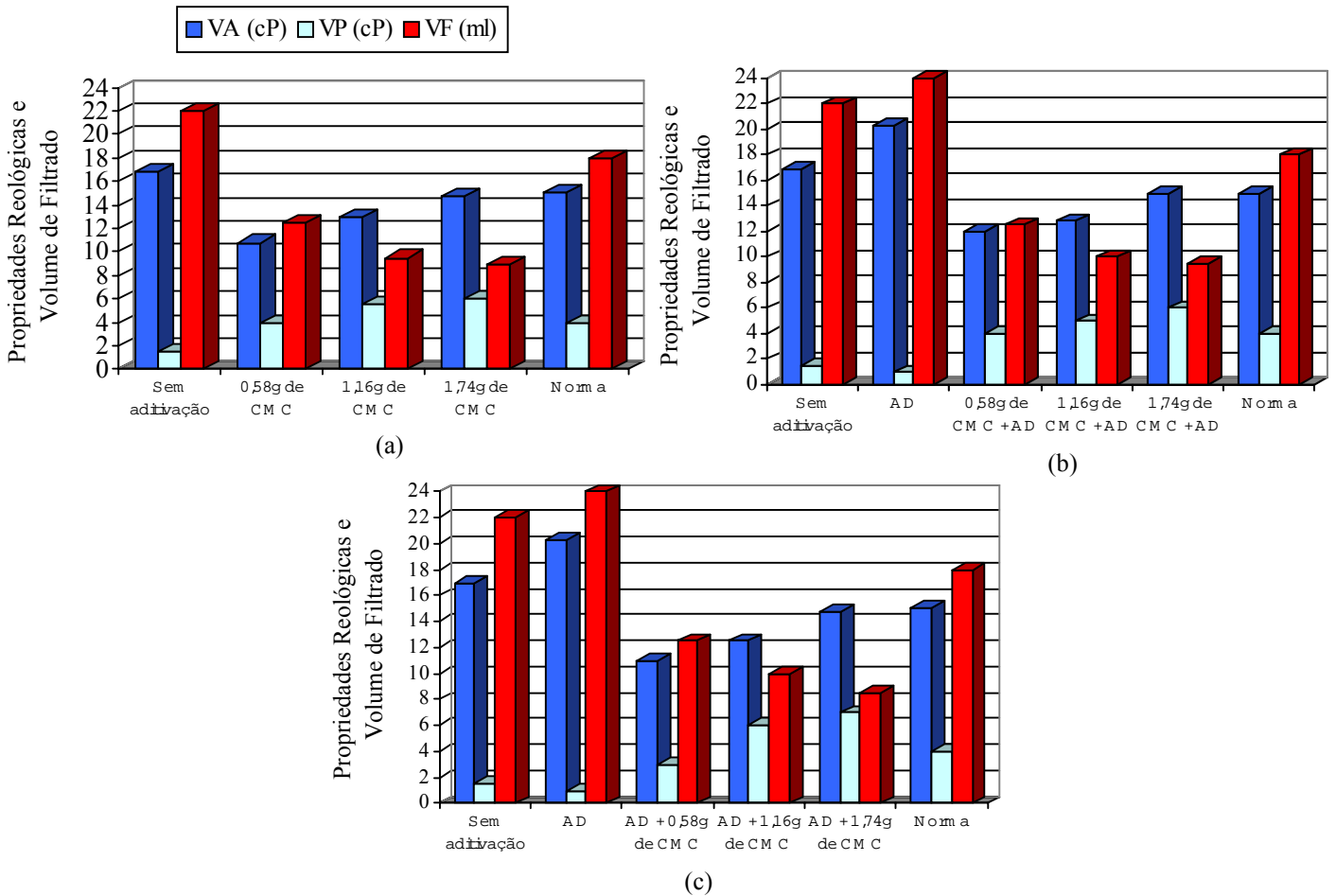


Figura 3. Propriedades reológicas e volume de filtrado dos fluidos de perfuração à base de água preparados com a argila Verde-lodo tratada com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca. (a) Tratados com CMC, (b) tratados com CMC e degradados com 10meq de $\text{CaCl}_2 + 10\text{meq}$ de MgCl_2 (AD) e (c) degradados com 10meq de $\text{CaCl}_2 + 10\text{meq}$ de MgCl_2 e tratados com CMC

Para os fluidos preparados com a argila Chocolate, tratada com Na_2CO_3 , os resultados mostraram que o CMC, em concentrações de 0,58 g e 1,16 g, quando adicionado anteriormente ao aditivo de degradação (Figura 2 (b)) protegeu parcialmente os fluidos da ação floculante do cálcio e do magnésio, contudo, os valores de VA obtidos foram muito elevados, o que caracteriza um sistema floculado. Por outro lado, quando adicionado posteriormente ao $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ (Figura 2 (c)), observou-se que o CMC reverteu o estado floculado-gel promovido pela adição do agente de degradação, com valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998a).

Para os fluidos preparados com a argila Verde-lodo, tratada com Na_2CO_3 , os resultados mostraram que o CMC, nas três concentrações estudadas, protegeu os fluidos da ação floculante do cálcio e do magnésio e reverteu o estado floculado-gel acentuado pela adição do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ quando adicionado anteriormente e posteriormente ao aditivo de degradação (Figuras 3 (b) e (c)). O comportamento apresentado por esses fluidos foi bastante diferenciado dos demais; os valores de VA, VP e VF apresentados quando do tratamento da argila apenas com o Na_2CO_3 traduz um sistema no estado floculado-gel (Figura 3 (a)). Após tratamento com o CMC (Figura 3 (a)), verificou-se uma mudança brusca de comportamento, com elevação em VP e diminuição em VF, atingindo os limites especificados pela Petrobras (1998a). Em particular, o CMC em concentração de 1,74 g confere aos fluidos preparados com a argila Verde-lodo, tratada com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, propriedades reológicas de acordo com as especificações supracitadas. Outra observação também de grande importância é que a adição do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ ao fluido apenas provoca alterações negativas em sua reologia se não tratado com um colóide protetor. E mais uma vez, os fluidos aditivados com 1,74 g de CMC, na presença do aditivo deletério, apresentaram reologia adequada, com valores que satisfazem as especificações da Petrobras (1998a).

Comparando os resultados apresentados nesse estudo com os obtidos em trabalho anterior com os fluidos preparados com três amostras de argilas bentônicas sódicas industrializadas da Paraíba (Amorim et al., 2002), observou-se comportamento semelhante, contudo, para as argilas industrializadas melhores resultados são obtidos quando o CMC é adicionado anteriormente ao aditivo de degradação.

A ação do CMC como agente de proteção e recuperação das propriedades reológicas em fluidos à base de água e argila bentônica deve-se, provavelmente, aos mecanismos de estabilização eletrostática e eletroestérica, discutidos anteriormente. O CMC envolve as partículas de argila com um filme superficial protegendo-as dos efeitos floculantes dos cátions cálcio e magnésio.

5. Conclusões

Com o objetivo de avaliar a ação protetora do carboximetilcelulose (CMC) de baixa viscosidade em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água e argilas bentônicas provenientes das jazidas de Boa Vista, PB aditivados com agentes degradantes, concluiu-se que:

- i) a adição do CMC melhora o comportamento reológico dos fluidos, promovendo aumento nos valores de VA e de VP e queda nos valores de VF;
- ii) os fluidos preparados com a argila Verde-lodo, tratada com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, e aditivados com 1,74 g de CMC, apresenta reologia de acordo com as especificações da Petrobras (1998a);
- iii) a adição do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ afeta negativamente as propriedades reológicas e o volume de filtrado dos fluidos, principalmente dos preparados com as argilas Chocolate e Verde-lodo, conduzindo o sistema ao estado floculado-gel;
- iv) concentrações de 1,16 g e 1,74 g protegem e recuperam as propriedades reológicas e o volume de filtrado dos fluidos preparados com a argila Bofe, tratada com 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, quando da presença do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ (aditivo de degradação);
- v) a adição do CMC, em concentrações de 0,58 g e 1,16 g, aos fluidos preparados com a argila Chocolate, tratada com 75 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, reverte o estado floculado-gel promovido pela adição do agente de degradação, com valores de VA, VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras (1998a) e
- vi) para os fluidos preparados com a argila Verde-lodo, tratada com 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca, a adição do CMC, nas três concentrações estudadas, protege os fluidos da ação floculante do cálcio e do magnésio e reverte o estado floculado-gel acentuado pela adição do $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, quando adicionado anteriormente e posteriormente ao aditivo de degradação.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo - ANP, ao CNPq/CTPETRO, ao MCT e à FINEP, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

7. Referências

- AMORIM, L. V., GOMES, C. M., FARIAS, K. V., VIANA, J. D., FERREIRA, H. C. Uso do CMC como colóide protetor em fluidos de perfuração à base de água e argila. In: *XV Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais*, Natal, Brasil: nov., 2002.
- DARLEY, H. C. H., GRAY, G. R. *Composition and properties of drilling and completion fluids*, Gulf Publishing Company, 1988.
- FERRAZ, A. I. *Manual de engenharia dos fluidos de perfuração*, Divisão Magcobar Grupo Oilfield Products Dresser Industries, 1977.
- HEINLE, S. A., SHAH, S., GLASS, J. E. Influence of water-soluble polymers on the filtration control of bentonite muds, *Amer. Chem. Soc.*, v. 11, p. 183, 1986.
- HUGHES, T. L., JONES, J., HOUWEN, O. P. Chemical characterization of CMC and its relationship to drilling-mud rheology and fluid loss, *SPE Drilling & Completion*, sept., p. 157-164, 1993.
- OLIVEIRA, I. R., STUART, A.R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. *Dispersão e Empacotamento de Partículas, Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*, Fazenda Arte Editorial, 2000.
- PEREIRA, E. Fluido de perfuração - PAC/CMC x bentonita: Um confronto desigual, Disponível em <www.systemmud.com.br/acervo>. Acesso em 08 de julho de 2002.
- PETROBRAS, Viscosificante para fluido de perfuração base de água na exploração e produção de petróleo. Método, N-2604, Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- PETROBRAS, Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração base de água na exploração e produção de petróleo. Método, N-2605, Rio de Janeiro, Brasil, 1998a.
- THENG, B. K. G. Formation and properties of clay-polymer complexes, *Elsevier*, v. 10, p. 243, 1979.