Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

AVALIAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE BASE AQUOSA CONTENDO POLIGLICÓIS MODIFICADOS

Rafael Dias Freire de Almeida
William Godoy de Azevedo Lopes da Silva

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Alexandre Leiras Gomes
Jorge de Almeida Rodrigues Jr.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO, 2010

AVALIAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE BASE AQUOSA CONTENDO POLIGLICÓIS MODIFICADOS

Rafael Dias Freire de Almeida
William Godoy de Azevedo Lopes da Silva

PROJETO FINAL SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DO PETRÓLEO DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE INTEGRANTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DO PETRÓLEO.

Aprovado por:

_____
Alexandre Leiras Gomes, D.Sc
(Orientador)

_____
Jorge de Almeida Rodrigues Jr, B.Sc
(Co-orientador)

_____
Regina Sandra Veiga Nascimento, PhD

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO, 2010

Almeida, Rafael Dias Freire de

Silva, William Godoy de Azevedo Lopes da

Avaliação de Fluidos de Perfuração de Base Aquosa Contendo Poliglicóis Modificados / Rafael Dias Freire de Almeida / William Godoy de Azevedo Lopes da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2010.

X, 62p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alexandre Leiras Gomes, Jorge de Almeida Rodrigues Jr.

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia do Petróleo, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 60-62.

1. Fluidos de Perfuração. 2. Polímeros. 3. Poliglicóis. 4. Inibição de Folhelhos. 5. Volume de Filtrado. I. Gomes, Alexandre Leiras *et al*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia do Petróleo. III. Titulo.

Dedicatória

Dedicamos este trabalho aos nossos pais, familiares e amigos, por todo apoio e suporte concedidos ao longo de todos estes anos.

Agradecimentos

Rafael:

Agradeço primeiramente a Deus, por guiar o meu caminho até aqui e me dar a força necessária para superar os obstáculos e dificuldades do percurso, quando nem eu mesmo acreditava em mim.

Aos meus familiares, principalmente meus pais, Suely e Deusdedit, meu irmão Rodrigo e minha tia Silvania, pelo carinho, pelo apoio constante em todos os momentos da minha vida, pelos sacrifícios que fazem por mim.

Aos amigos, pois nos momentos mais difíceis pude contar com sua compreensão, cooperação e companhia. Aos amigos mais próximos, um agradecimento especial, pois sem eles eu não seria nada. Ao meu grande amigo William Godoy, que tornou o trabalho muito mais agradável e contribuiu de forma singular para a elaboração do projeto.

À Cinthia, por estar ao meu lado e me fortalecer. Por acreditar no meu potencial e mostrar que eu sou capaz de atingir meus objetivos. Por ajudar com que eu me torne uma pessoa melhor a cada dia.

Ao Professor Doutor Jorge de Almeida Rodrigues, pelo grande suporte e pelos valiosos conhecimentos transmitidos e conselhos dados, colaborando significativamente para a elaboração do trabalho.

Ao Professor Doutor Alexandre Leiras, pois até mesmo fora do contexto do trabalho, sempre forneceu orientações úteis durante todos estes cinco anos de faculdade.

À Professora Doutora Regina Sandra, por disponibilizar a infra-estrutura necessária para as formulações e execução dos ensaios, sem os quais o projeto não seria possível.

William:

Agradeço aos meus pais pelo apoio incondicional e por todo o suporte ao longo destes anos, meus irmãos, avós, tios, tias, cunhadas e primos.

Aos amigos da segunda turma de Engenharia de Petróleo da UFRJ, ao C.R. (pelas longas madrugadas nas vésperas das provas e pela grande amizade), aos meus veteranos e calouros (grandes chopadas), aos amigos da Federal de Química e da Escola Naval e, claro, aos meus companheiros da Chemtech.

Ao prof. Doutor Jorge de Almeida Rodrigues, pela ajuda incontestável sem a qual esse trabalho não teria sido elaborado e, claro, pelo excelente gosto musical.

Ao prof. Doutor Alexandre Leiras, pelo apoio concedido e por me ajudar em todas as questões burocráticas (foram muitas).

À prof.ª Doutora Regina Sandra, pelo apoio e por nos deixar usar o laboratório sob quaisquer circunstâncias.

Aos meus amigos e amigas, em particular ao Rafael Dias, grande amigo e companheiro de trabalho (além de Flamenguista, é claro), que tanto me ajudou naquele quente verão de 2010.

“Ninguém será deixado para trás” – Lema do CR

“É melhor acender uma vela do que praguejar contra a escuridão” – Adágio

Sumário

Dedicatória ..... **iv**
Agradecimentos ..... **v**
1 Introdução **1**
1.1 Relevância 1
1.2 Objetivo 2
2 Revisão da Literatura **4**
2.1 Fluidos de Perfuração 4
2.1.1 Aspectos Gerais 4
2.1.2 Classificação 5
2.2 Reologia 6
2.2.1 Conceitos 6
2.2.2 Classificações 7
2.2.2.1 Corpos elásticos ideais 7
2.2.2.2 Fluidos viscosos ideais 7
2.2.3 Tipos de Fluido Viscosos 7
2.2.3.1 Fluidos Newtonianos 8
2.3 Viscosimetria 9
2.3.1 Viscosímetro Fann V.G. Metter Modelo 35A 10
2.4 Instabilidade de Poços 11
2.4.1 Argilominerais 11
2.4.1.1 Conceitos 11
2.4.1.2 Estrutura dos argilominerais 12
2.4.1.3 Classificação dos Argilominerais 12
2.4.2 Inibição de Reatividade de Argilas: Sistemas Polímero - Argila 13
2.4.2.1 Aspectos gerais 13
2.5 Poliglicóis 13
2.5.1 Aspectos Gerais 13
2.5.2 Mecanismo de Ação dos Poliglicóis 14
2.5.3 Outros Tipos de Inibidores de Reatividade de Folhelhos 15
2.6 Principais Aditivos Utilizados na Formulação de Fluidos de Perfuração de Base Aquosa 17
2.6.1 Goma de Xantana 17
2.6.2 Cloreto de Potássio 18
2.6.3 Hidróxido de Sódio 18
2.6.4 Barita 19

2.6.5 Polímeros como Modificadores Reológicos 19
2.6.5.1 Goma de xantana 19
3 Materiais e Métodos 20
3.1 Materiais Utilizados 20
Onde: MM é a massa molecular referente à cadeia hidrofílica do polímero. 21
3.2 Formulação dos fluidos 21
3.3 Ensaios de Rolamento 23
3.4 Ensaios reológicos 24
3.5 Ensaios de filtração 26
3.6 Medidas de densidade 26
4 Resultados e Discussões 28
4.1 Ensaios de Reologia 28
4.2 Ensaios de Filtração 42
4.3 Ensaios de Rolamento (Inibição de Folhelhos Reativos) 46
4.4 Medidas de Densidade 57
5 Conclusões 59
6 Referências Bibliográficas 60

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Petróleo.

Avaliação de Fluidos de Perfuração de Base Aquosa Contendo Poliglicóis Modificados

Rafael Dias Freire de Almeida
William Godoy de Azevedo Lopes da Silva

Março/2010

Orientadores: Alexandre Leiras Gomes
Jorge de Almeida Rodrigues Jr.

Curso: Engenharia do Petróleo

Fluidos de perfuração de base aquosa contendo polímeros têm sido extensamente utilizados em perfurações de poços que atravessem formações contendo folhelhos sensíveis a água, principalmente onde legislações ambientais restringem o uso de fluidos com base óleo. O principal objetivo deste trabalho foi o estudo da inibição da reatividade natural de folhelhos, das propriedades reológicas e do volume de filtrado em fluidos de base aquosa contendo poliglicóis. Poliglicóis e seus respectivos estearatos foram avaliados quanto à sua capacidade de inibição da reatividade de folhelhos e controle do volume de filtrado. A influência da adição de cloreto de potássio também foi avaliada. Foram realizados ensaios reológicos, de rolamento, de filtração e a medida da densidade dos fluidos. Todos os ensaios necessários foram realizados em laboratório seguindo as normas API (*American Petroleum Institute*). Os ensaios de rolamento mostraram que todos os sistemas contendo poliglicóis são capazes de inibir a reatividade natural do folhelho em água quando estão na presença de íons potássio e de controlar o volume de filtrado. A hidrofobização parcial destes polímeros teve grande influência sobre a capacidade de inibição obtida. O estearato do poliglicol de massa molar 350 também se mostrou capaz de alterar significativamente os parâmetros reológicos dos fluidos. De forma geral, os fluidos formulados com os poliglicóis modificados se mostraram bastante promissores como fluidos de perfuração de poços de óleo e gás, com bom desempenho e reduzindo impactos ambientais, quando comparados aos fluidos base óleo.

Palavras-chave: Fluidos de Perfuração, Polímeros, Poliglicóis, Inibição de Folhelhos, Volume de Filtrado.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

Evaluation of Water-Based Drilling Fluids with Modified Polyglycols

Rafael Dias Freire de Almeida
William Godoy de Azevedo Lopes da Silva

March/2010

Advisor: Alexandre Leiras Gomes
Jorge de Almeida Rodrigues Jr.

Course: Petroleum Engineering

Water-based drilling fluids containing polymers have been widely used in drilling wells through formations containing water-sensitive shales, especially where environmental laws restrict the use of oil-based fluids. The main objective was the study of the inhibition of the reactive shales, the rheological properties and water loss promoted by water-based systems containing polyglycols. Polyglycols and they respective stearates were evaluated about their inhibition of the shale as well as their water loss control capacities. The influence of the potassium chloride addition was also studied. Experiments for the evaluation of other parameters were also performed, such as the rheological parameters and the density of fluids. All the tests were performed in the laboratory following the API (American Petroleum Institute) standards. Running trials showed that all systems with polymer additives studied were able of inhibiting the natural reactivity of shale in water when in the presence of potassium ions come from the addition of potassium chloride to the medium and the type of polymer and its molecular weight affects the ability of inhibition promoted by polymers and control the water loss. In general, all fluids formulated with the modified polyglycols proved to be promising in the use of these fluids when drilling oil and gas wells, allowing the achievement of a good performance, besides the fact that the environmental impacts would be reduced, when compared with oil based fluids.

Keywords: Drilling Fluids, Polymers, Polyglycols, Shale Inhibition, Water Loss.

1 Introdução

1.1 Relevância

O processo de perfuração de poços de petróleo é uma atividade que se destina não só à extração do óleo ou do gás natural (poços produtores), como também na construção de um poço injetor, que tem como finalidade a injeção de algum tipo de fluido que auxilie na recuperação dos hidrocarbonetos, sendo realizadas tanto em ambientes *onshore* (em terra) quanto em ambientes *offshore* (no mar), podendo-se classificar os mesmos como verticais ou horizontais.

Com a necessidade de se prospectar hidrocarbonetos em ambientes cada vez mais desafiadores, novas tecnologias devem ser alcançadas de forma a atender às necessidades decorrentes da perfuração de poços de geometria complexa, em diferentes tipos de formações, que podem envolver trechos de alta inclinação e horizontais de grande afastamento. Desta forma torna-se imprescindível a obtenção de novos fluidos de perfuração que atendam as demandas técnicas, ambientais e econômicas.

Este processo de desenvolvimento de novas tecnologias em fluidos de perfuração estabeleceu que estes devem, além de desempenhar seus papéis fundamentais na perfuração de um poço, ou seja, mantendo em suspensão os cascalhos formados, lubrificando e resfriando a broca e a coluna e controlando as pressões exercidas pelas formações (controle do filtrado), estabilizando-as, atuar de forma significativa na inibição de argilas/folhelhos e no controle de viscosidade, sendo também ambientalmente corretos e de baixo custo.

Fluidos de perfuração são fluidos utilizados durante a perfuração de poços de petróleo. São suspensões em água, salmoura ou óleo. Também pode haver uma emulsão de óleo em uma fase contínua de água, ou vice-versa. Mais uma possibilidade é o uso de vapor ou gás natural com adição de espumantes. Apesar de ter um custo relativamente baixo, a escolha adequada do fluido de perfuração, e a manutenção de suas propriedades durante a operação são essenciais para o sucesso da perfuração de poços. Isto se deve ao grande número de funções que o fluido de perfuração desempenha. Os fluidos de perfuração podem ser classificados como: fluidos de base aquosa, base óleo ou base ar. Os fluidos a base de óleo (OBM - *Oil Based Muds*) ou de base orgânica sintética (SBM – *Synthetic Based Muds*) são em geral formados por *n*-parafinas ou ésteres de ácidos graxos de óleos vegetais. Já os fluidos a base de água (WBM – *Water Based Muds*) possuem como fase contínua e

principal componente a água, além de aditivos como argilas e/ou polímeros em suas formulações.

Os fluidos base óleo possuem vantagens em relação aos fluidos de base aquosa, como a lubricidade, a estabilidade de folhelhos reativos e o controle do volume de filtrado (DAVISON *et al,* 2001). Fluidos base óleo e base sintética, apesar da grande capacidade de aplicação na indústria de petróleo e das vantagens em relação aos fluidos de base aquosa, são ambientalmente menos aceitáveis. O primeiro ponto a ser levado em consideração para o projeto de um fluido de base aquosa, que seja menos agressivo ao meio ambiente e que possua as características necessárias para o processo de perfuração de poços, é o controle da reatividade dos folhelhos da formação (BLAND *et al,* 2002).

A crescente necessidade de se obter fluidos que atendam às demandas técnicas impostas, como a capacidade do fluido em formar gel, de carrear os cascalhos gerados durante a penetração da broca, de resfriar a broca, de reduzir o volume de filtrado para as formações, entre outras, e que reduzam os danos que podem vir a ser causados ao meio ambiente e os custos envolvidos no descarte de cascalhos contaminados com fluidos orgânicos tem levado à procura de aditivos que confiram aos fluidos de base água as mesmas qualidades dos fluidos de base orgânica (DARLEY *et al,* 1988). Dessa forma os fluidos de base água devem não somente desempenhar adequadamente as funções dos fluidos de base óleo (lubricidade, manutenção da estabilidade de folhelhos, entre outras), mas também serem biodegradáveis e apresentarem baixa bioacumulação.

Portanto, torna-se imprescindível o estudo de novos aditivos para fluidos de perfuração de base aquosa (WBM) que tornem estes fluidos aplicáveis durante a fase de perfuração de um poço. Um caminho possível é através da utilização de aditivos poliméricos modificados com segmentos hidrofóbicos, de forma a se obter estruturas com boa interação com as entrecamadas do folhelho, através dos segmentos hidrofílicos, e capazes de impedir a entrada de água nas entrecamadas do folhelho, por conta da impermeabilização promovida pelos segmentos hidrofóbicos (LIMA, 2004). A modificação também seria capaz de alterar as propriedades reológicas dos sistemas obtidos, devido à formação de micelas.

1.2 Objetivo

Este Projeto de Curso teve como objetivo principal a avaliação de fluidos de perfuração de base aquosa contendo poliglicóis modificados quanto às suas

propriedades como modificadores reológicos, agentes redutores de filtrado e como inibidores de reatividade de folhelhos.

O enfoque principal do estudo dos aditivos foi verificar o potencial dos produtos no exercício de algumas funções dos fluidos tais como suas propriedades reológicas, inibição de folhelhos reativos e redução de filtrado. Para tal, foram desenvolvidas e avaliadas formulações completas de fluidos de perfuração de base aquosa.

A capacidade do fluido de perfuração de formar uma camada de reboco fina e de baixa permeabilidade nas paredes da formação é um fator importantíssimo para a completação bem sucedida de um poço. Se não houvesse a formação desse reboco, o fluido de perfuração invadiria as formações permeáveis, reduzindo a pressão hidrostática da coluna de fluido. Se esta pressão for menor que a pressão de poros da formação, haverá um fluxo indesejado de fluidos para dentro do poço (DARLEY, 1988).

Por fim, o objetivo deste trabalho consiste no estudo e no desenvolvimento de fluidos de perfuração de base aquosa ecologicamente corretos, com potencial de aplicação em campos petrolíferos que apresentem folhelhos reativos, ao invés dos fluidos base óleo, que são mais agressivos ao meio ambiente.

2 Revisão da Literatura

Após a descrição do objetivo, faz-se necessária uma breve explicação dos principais conceitos envolvidos na busca por novas formulações de fluidos de perfuração. Os principais tópicos são abordados de forma a introduzir uma base de entendimento para o leitor.

Os conceitos apresentados na literatura no âmbito dos fluidos de perfuração para poços de petróleo são apresentados neste capítulo. Inclui-se uma revisão acerca das funções dos fluidos de perfuração, propriedades e também sobre as estruturas dos argilominerais e suas interações com diferentes aditivos poliméricos. Além disso, os mecanismos de inibição de folhelhos são descritos de acordo com a literatura para diferentes sistemas poliméricos.

2.1 Fluidos de Perfuração

2.1.1 Aspectos Gerais

Os fluidos de perfuração podem ser definidos como sendo fluidos circulantes utilizados em sistemas de perfuração, com o objetivo de proporcionar as condições necessárias na operação (CHILINGARIAN, 1981). Outra definição explicita estes fluidos como materiais multifásicos que contém água, material orgânico, sólidos em suspensão e sais dissolvidos em diversas proporções, auxiliando na penetração das brocas e na suspensão dos cascalhos gerados durante a perfuração (DARLEY, 1988). CAEN (1996) definiu as principais funções dos fluidos, incluindo-se o resfriamento e limpeza da broca, a redução do atrito entre a coluna de perfuração e o revestimento, a manutenção dos sólidos em suspensão durante as paradas de circulação, a redução da perda de filtrado para as formações e a estabilização das paredes do poço.

Segundo DARLEY (1988) quatro propriedades básicas definem um bom desempenho para um fluido de perfuração: reologia, densidade, perda do filtrado e reatividade de folhelhos. Estas são as principais propriedades que devem ser monitoradas, de acordo com testes padronizados API (*American Petroleum Institute*), durante a operação de perfuração de poços.

Um ponto importante durante a perfuração é a capacidade do fluido de carrear os cascalhos gerados para a superfície, mantendo-os em suspensão durante as paradas de circulação. Por isso, a pseudoplasticidade dos fluidos é imprescindível para a limpeza do poço, uma vez que à baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade deve ser alta para que os cascalhos possam permanecer em suspensão durante o fluxo, já que a velocidade de bombeamento é baixa. Por outro lado, à altas taxas de

cisalhamento, a própria velocidade de circulação é responsável pelo carreamento dos cascalhos. Além disso, o bombeamento de um fluido de alta viscosidade é dificultado nestas condições, fazendo com que o fluido deva apresentar uma baixa viscosidade à altas taxas de cisalhamento. Para manutenção do controle das propriedades reológicas, vários aditivos poliméricos são utilizados, sendo os mais importantes a hidroxietilcelulose, carboximetilcelulose, goma de xantana e goma guar (TALABANI *et al,* 1993).

A pressão hidrostática é um ponto importante para a prevenção do desmoronamento das paredes do poço e para garantir que não ocorra perda de circulação. O peso do fluido é o responsável pela garantia da manutenção desta propriedade. Um fluido de perfuração de alta densidade pode também causar fraturas nas paredes do poço, devido à pressão hidrostática. O controle da densidade do fluido, e, portanto, da quantidade de adensante a ser adicionado é de suma importância para a etapa de perfuração, e o adensante mais utilizado é o sulfato de bário ou barita.

Outro ponto importante reside no controle da perda do fluido para a formação circundante, ocasionado pela deposição de um filme de baixa permeabilidade nas paredes do poço. Os principais aditivos utilizados são o hidroxi-propil-amido, os poliacrilatos e a carboximetilcelulose.

2.1.2 Classificação

Segundo DARLEY (1988), os fluidos de perfuração, de maneira geral, são classificados em três categorias, de acordo com a sua formulação: fluidos base óleo, água, e ar. Uma nova geração de fluidos de perfuração tem sido estabelecida, na qual a base do fluido é constituída por moléculas orgânicas sintéticas, como, por exemplo, os ésteres, éteres, poliolefinas, glicóis e glicosídeos. Segundo CAEN (1996), estes materiais são entendidos como sendo fluidos base óleo, mas com algumas características de fluidos base água, tendo vantagens nas características de biodegradabilidade e bioacumulação .

Os fluidos base óleo possuem algumas características superiores aos outros fluidos quanto à estabilidade térmica, lubricidade e estabilização das paredes do poço. Porém algumas desvantagens são evidenciadas em relação aos custos elevados, necessidade de manejo especial e no que tange os problemas ambientais por eles ocasionados. Já os fluidos de base aquosa são os melhores candidatos para substituir os fluidos de base óleo, pois além de serem ambientalmente menos impactantes, tendem a ser mais viáveis economicamente e em poços de grande inclinação e

extensão possuem uma maior capacidade de limpeza do poço (CAENN, 1996). Além disso, um ponto importante reside na capacidade dos fluidos base aquosa de apresentar um aumento da viscosidade nas paradas de circulação e redução na retomada da circulação (pseudoplasticidade) (HARVEY, 1990).

2.2 Reologia

2.2.1 Conceitos

A reologia trata de um ramo da Física relacionado ao estudo do comportamento deformacional e do fluxo de matéria submetido a tensões, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo. Descreve, portanto, a deformação de um corpo sob influência de tensão. “Corpos” neste contexto podem ser sólidos, líquidos ou gases. Inclui propriedades como: viscosidade, plasticidade e elasticidade.

Quanto à deformação, os fluidos podem ser classificados em:

- Elásticos: Também conhecidos como reversíveis, são sistemas que não escoam e o sistema obedece à Lei de Hooke.

- Viscosos: Conhecidos também como irreversíveis são sistemas que escoam e o sistema obedece à Lei de Newton.

Também podem ser classificados quanto à relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento:

- Fluidos Newtonianos: sua viscosidade é constante, seguem a Lei de Newton. Esta classe abrange todos os gases e líquidos não poliméricos e homogêneos.

- Fluidos Não Newtonianos: a razão entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento não é constante.

Uma classificação geral pode ser encontrada na Figura 1:

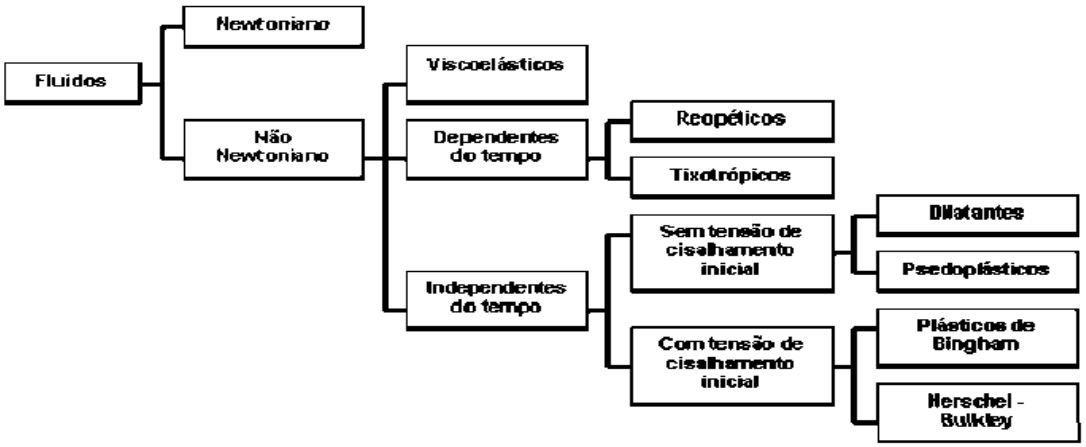

Figura 1-Classificação geral dos fluidos.

2.2.2 Classificações

2.2.2.1 Corpos elásticos ideais

São corpos que sofrem deformações elásticas, ou seja, deformações reversíveis sofridas sob tensão. Ao cessar a tensão o corpo retorna à sua forma e volume originais e a energia de deformação é recuperada quando a tensão aplicada ao material cessa. A razão entre tensão e deformação é denominada módulo de elasticidade ou módulo de Young.

2.2.2.2 Fluidos viscosos ideais

São fluidos que sofrem deformações viscosas, ou seja, deformações contínuas e irreversíveis sofridas pelo material enquanto submetido a uma tensão de cisalhamento. Esta deformação é também conhecida como escoamento. A propriedade que relaciona a taxa de deformação do corpo ao cisalhamento é a viscosidade. Em fluidos viscosos ideais, a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento, onde a constante de proporcionalidade é, por definição, a viscosidade dinâmica do fluido.

2.2.3 Tipos de Fluido Viscosos

O comportamento reológico de fluidos considerados puramente viscosos é definido pela relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento.

Os fluidos viscosos podem ser classificados como Newtonianos ou não-Newtonianos em função do seu comportamento de fluxo ou reológico.

2.2.3.1 Fluidos Newtonianos

A Lei de Newton da Viscosidade diz que a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente local de velocidade é definida através de uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido. Assim, todos os fluidos que seguem este comportamento são denominados fluidos newtonianos.

2.2.3.2 Fluidos não-Newtonianos

Um fluido não-newtoniano é um fluido cuja viscosidade varia de acordo com o grau de deformação aplicado e cujas propriedades reológicas independem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento.

Os fluidos que apresentam uma relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento não constante é não-newtoniano. Estes fluidos são então classificados conforme o aspecto da curva de fluxo e a viscosidade desses fluidos, portanto, varia com a taxa de cisalhamento. Pode-se classificar estes fluidos em fluido plástico ideal, que possui uma tensão limite de escoamento mínima para que o fluido escoe – abaixo deste valor o fluido se comporta como sólido; e fluido pseudoplástico, que possuem uma curva de fluxo definida por uma equação exponencial. São substâncias que, em repouso, apresentam suas moléculas em um estado desordenado, e quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada - e quanto maior esta força, maior será a ordenação e, conseqüentemente, menor será a viscosidade aparente; e fluido dilatante, cuja curva de fluxo é regida por uma equação exponencial análoga aquela apresentada pelos fluidos pseudoplásticos, mas apresenta um valor de expoente maior que um. Neste tipo de fluido a viscosidade cresce com a taxa de cisalhamento.

A Figura 2 apresenta o comportamento reológico dos quatro tipos de fluidos viscosos anteriormente citados.

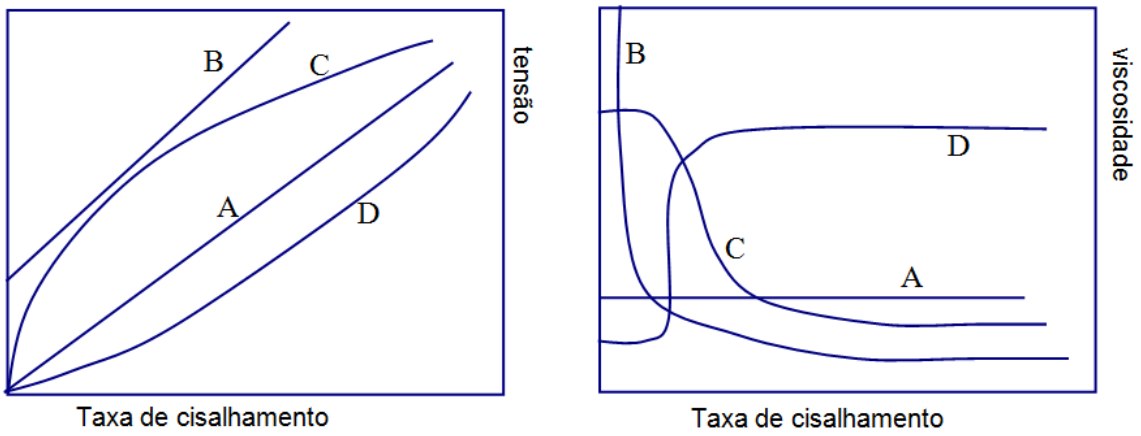

Figura 2-Perfis das curvas de tensão x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento para os principais tipos de fluidos: A) Newtoniano; B) Plástico Ideal; C) Pseudoplástico; D) Dilatante.

2.3 Viscosimetria

É a propriedade dos fluidos correspondente a quantidade de movimento por difusão molecular. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor será a velocidade em que o fluido se movimenta Consiste, portanto, na medida de grandezas físicas tais como velocidade angular, torque, ângulo de deflexão, tempo, etc., que podem ser convertidas em unidades de tensão e taxa de cisalhamento e conseqüentemente em viscosidade, através da relação básica:

$$\mu = \tau / \dot{\gamma}$$

Viscosímetros são instrumentos utilizados para medir a viscosidade de líquidos. Viscosímetros de rotação utilizam a idéia de que o torque necessário para girar um objeto em um fluido é uma função da viscosidade desse líquido. Eles medem o torque necessário para girar um disco ou Bob em um fluido a uma velocidade conhecida.

Há dois tipos básicos de viscosímetro: tipo *Cup and Bob*, que trabalha definindo o volume exato de uma amostra que deve ser cortado dentro de uma célula de ensaio; o torque necessário para atingir uma determinada velocidade de rotação é medido e plotado, e o tipo *Cone and Plate*, que usa um cone de ângulo muito raso em contato com uma placa plana. Com este sistema a taxa de cisalhamento abaixo da placa é constante a um nível modesto de precisão e um gráfico da tensão de cisalhamento (torque) contra a taxa de cisalhamento (velocidade angular) fornece a viscosidade de uma forma simples.

2.3.1 Viscosímetro Fann V.G. Metter Modelo 35A

O viscosímetro Fann 35A foi utilizado para a obtenção de todos os resultados ligados à viscosimetria contidos neste trabalho. Ele foi desenvolvido baseado no projeto original da Socony-Mobil Oil Company para medir as viscosidades aparente e plástica e o limite de escoamento dos fluidos de perfuração. O viscosímetro Fann 35A apresenta taxa de cisalhamento controlada, onde o cilindro externo gira e o externo fica parado. Cerca de 350 ml de fluido para teste é colocado entre os cilindros coaxiais com o auxílio de um copo reservatório. Uma força resultante de arraste, função da velocidade de fluxo e da viscosidade do fluido é transmitida pelo fluido e age sobre o cilindro interno. Este é conectado a uma mola de torção através de um eixo, que se apóia na parte superior e gira livre através de um sistema de rolamentos. A Figura 3 mostra o esquema geral de um viscosímetro Fann 35A.

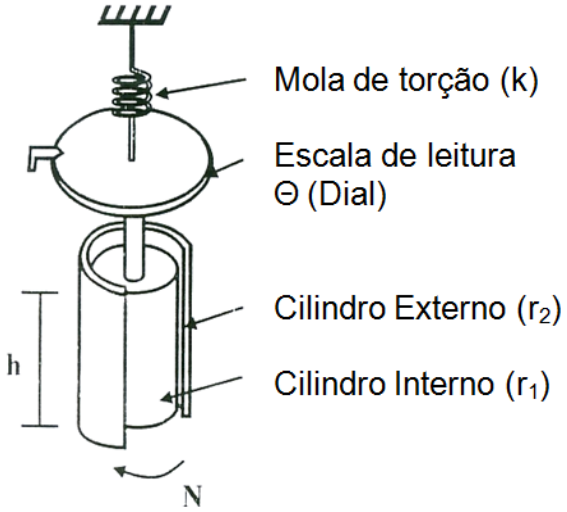

Figura 3-Diagrama esquemático do viscosímetro Fann 35A.

A velocidade de rotação, N, pode variar conforme os valores 0,31, 0,63, 10,47, 20,94, 31,42 e 62,83 rad/s (3, 6, 100, 200, 300 e 600rpm). A grandeza da deflexão, em graus, é lida sobre uma escala circular, que está marcada com valores unitários de 1 a 300º em uma *dial* na região superior do viscosímetro. A Tabela 1 descreve como obter as propriedades reológicas de um fluido através das leituras realizadas no viscosímetro Fann 35A.

Tabela 1-Propriedades reológicas obtidas em um viscosímetro Fann 35A.

Propriedade	Descrição	Unidade
Viscosidade aparente (VA)	$L_{600}/2$	cP (mPa.s)
Viscosidade plástica (VP)	$L_{600} – L_{300}$	cP (mPa.s)
Limite de escoamento (LE)	L_{300} – VP	cP (mPa.s)
Gel inicial (GI)	10 s	$lbf/100ft^2$
Gel final (GF)	10 min	$lbf/100ft^2$

2.4 Instabilidade de Poços

Durante a perfuração de poços de óleo e gás diversos tipos de folhelhos são encontrados. Segundo DURAND *et al* (1995), em 75% das formações perfuradas são encontrados folhelhos, sendo que dentre os problemas relacionados à perfuração, 90% dos casos os folhelhos são os responsáveis pela instabilidade dos poços.

Esta instabilidade encontrada nos poços pode ser, segundo OSISANYA *et al* (1996), o resultado de interações ocorridas entre os folhelhos e os fluidos de perfuração, da existência de tensões mecânicas desfavoráveis na rocha, ou o resultado da combinação dos dois processos anteriormente citados.

HORSRUD *et al* (1998) explica este modelo de instabilidade de folhelhos por aspectos mecânicos baseado em um critério de falha, caracterizado pelo surgimento de pequenas rachaduras nas paredes do poço, o que aumenta a instabilidade destes folhelhos. CHENEVERT *et al* (1990) já haviam relatado efeitos similares relacionado a pressão do poro aumentada com um estado menos estável para a formação.

2.4.1 Argilominerais

2.4.1.1 Conceitos

Os argilominerais são alumino-silicatos que podem ser utilizados como componentes em formulações de materiais cerâmicos, cimentos, moldes, papéis e fluidos de perfuração (GRIM, 1968).

As argilas são constituídas por misturas heterogêneas de minerais finamente divididos, entretanto, a porção coloidal ativa é atribuída aos componentes de uma ou mais espécies de argilominerais. As argilas laminadas ou estratificadas naturalmente

são chamadas de folhelhos, podendo ter a mesma textura ou consistência das argilas ou ser adensados e duros, chamando-se, neste caso, de argilitos (SANTOS *et al,* 1992).

2.4.1.2 Estrutura dos argilominerais

GRIM (1968) definiu que a estrutura dos argilominerais é basicamente composta de camadas compreendendo folhas de sílica e alumínio alternadas. As camadas são compostas por duas unidades estruturais básicas: uma folha octaédrica, constituída de átomos de alumínio, ferro ou magnésio em coordenação octaédrica. Ligados a estes átomos estão seis átomos eqüidistantes de oxigênio ou hidroxilas; uma folha tetraédrica, composta de tetraedros de sílica, na qual cada átomo de silício está a uma mesma distância dos quatro átomos de oxigênio, ou das hidroxilas. A estrutura geral dos argilominerais é apresentada na Figura 4.

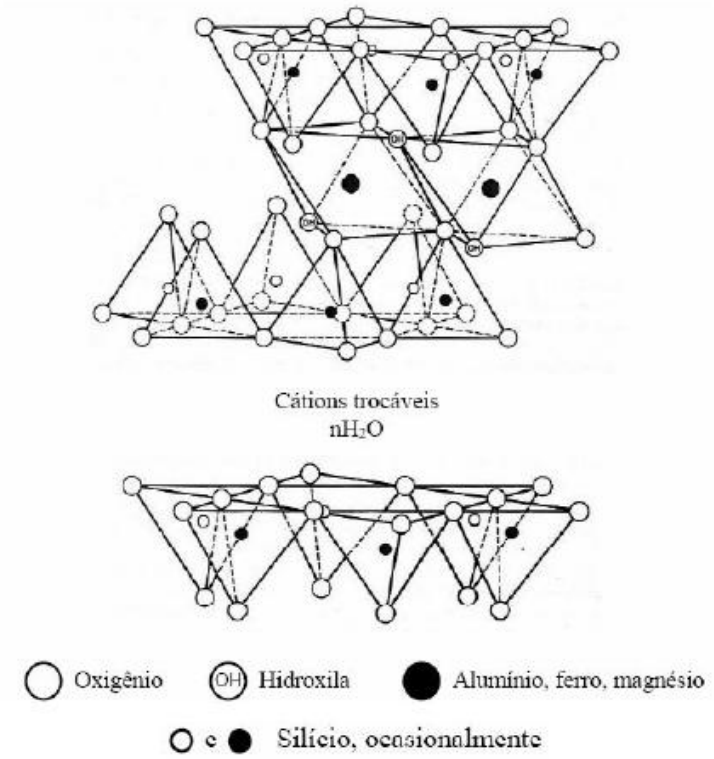

Figura 4-Estrutura dos Argilominerais (Adpatado de DARLEY, 1988).

2.4.1.3 Classificação dos Argilominerais

Os argilominerais mais comumente encontrados na natureza são as ilitas, caulinitas, atapulgitas, cloritas e esmectitas (LUCKHAM *et al,* 1999). As ilitas e as caulinitas consistem de partículas laminadas que não têm rede expansiva. Nas

primeiras isto se deve à força de ligação entre as camadas e no caso das últimas, é decorrente de forte ligação de hidrogênio.

2.4.2 Inibição de Reatividade de Argilas: Sistemas Polímero - Argila

2.4.2.1 Aspectos gerais

O processo de adsorção de macromoléculas nas superfícies das argilas é diferente, sob diversos aspectos, da adsorção de moléculas pequenas sobre estas mesmas argilas. Segundo SATO *et al* (1980), a diferença reside não apenas no tamanho, mas também na flexibilidade das cadeias poliméricas. Muitos polímeros são polifuncionais, o que aumenta significativamente a possibilidade de interações com a superfície do adsorvente, diferentemente do que ocorre com as moléculas pequenas, que são a maioria dos casos monofuncionais.

De acordo com THENG *et al* (1979), o fenômeno de adsorção está diretamente relacionado à variação da entropia do sistema, uma vez que grandes quantidades de moléculas de água devem ser deslocadas de tal forma que se possa acomodar uma única macromolécula, o que aumenta significativamente a entropia do sistema. Além disso, a adsorção de polímeros também é dependente da força iônica do meio. Assim, os polieletrólitos são os mais influenciados, pois possuem grupos funcionais eletricamente carregados na molécula. A redução da repulsão intramolecular existente entre esses grupos pode ser ocasionada pela adição de eletrólitos. Esta repulsão mantém a molécula estendida e, portanto, a redução da repulsão acarreta uma conformação mais enovelada, aumentando, dessa forma, a adsorção.

2.5 Poliglicóis

2.5.1 Aspectos Gerais

Os poliglicóis (ou poliéteres) são utilizados na indústria do petróleo para se obter fluidos de perfuração, completação ou de *workover*, onde deseja-se obter sistemas com uma viscosidade diferenciada. Certos tipos de poliglicóis são bastante miscíveis em água, exibindo uma alta estabilidade e são biodegradáveis. Na Figura 5, é feita uma representação esquemática da estrutura química de um tipo de poliglicol, a partir do propilenoglicol e do etilenoglicol.

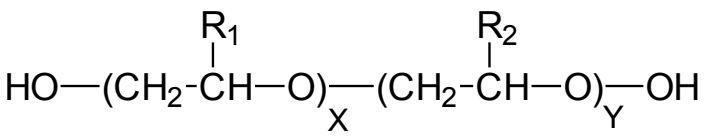

Figura 5-Representação Esquemática da Estrutura Química de um tipo de poliglicol, a partir do propilenoglicol e do propilenoglicol.

Onde, se:

- $R_1 = R_2 = H$, é um homopolímero (PEG)
- $R_1 = R_2 = CH_3$, é um homopolímero (PPG)
- $R_1 = H$ e $R_2 = CH_3$, é um copolímero (PEG - PPG)

Usualmente, os poliglicóis do tipo polietilenoglicóis (PEGs) são solúveis em água em todas as concentrações. Estes também são solúveis em solventes orgânicos semelhantes à acetonitrila e clorofórmio (BAILEY *et al,* 1990). Segundo ALLEN *et al* (1964), próximo ao ponto de ebulição da água, o poliglicol tem sua solubilidade diminuída, criando uma separação de fases. Esse ponto é chamado de ponto de turbidez (*cloud point*) e é dependente da concentração do polímero na solução e do peso molecular do mesmo. Esta propriedade é mais pronunciada para os copolímeros polietilenoglicol-polipropilenoglicol (PEG-PPG).

2.5.2 Mecanismo de Ação dos Poliglicóis

O principal mecanismo de ação dos poliglicóis sugerido em diversos trabalhos destaca a competição entre os poliglicóis e as moléculas de água nos sítios de adsorção dos argilominerais presentes nos folhelhos. A adsorção das moléculas de poliglicóis tem a função de impedir que as moléculas de água entrem nas entrecamadas. A principal diferença entre este mecanismo e os sugeridos para os outros aditivos de fluidos de base aquosa, como os poliânions, é que estes interagem através do encapsulamento das argilas, formando uma proteção na superfície do folhelho. BREEN *et al* (1998) descreveram que apesar dos fluidos de base aquosa que contêm poliglicóis serem eficientes no processo de inibição da maioria dos tipos de folhelhos, são usados especialmente em folhelhos pouco compactados e com alta quantidade de argila.

Para ASTON *et al* (1994), o fato dos folhelhos serem sensíveis à água, tendo como conseqüência uma forte tendência à hidratação, provocando inchamento e dispersão do folhelho envolve a formação de ligação hidrogênio entre a água e grupos silanóis na superfície da argila. Como os poliglicóis também fazem ligações hidrogênio

com as mesmas superfícies, estes estariam então competindo com a água, desfazendo assim o sistema de ligação hidrogênio água-folhelho. Dessa forma, o poliglicol ao ser adsorvido na superfície do folhelho estaria dando uma maior resistência à formação, evitando a invasão do folhelho pela água. Já BLAND *et al* (1995) sugerem que a inibição seja decorrente do simples aumento da viscosidade do fluido pela adição do poliglicol, ponto fundamental para se evitar a invasão da formação pelo fluido. Como a adição do polímero aumenta a viscosidade da lama, a velocidade de penetração do filtrado ficaria assim diminuída. Para REID *et al* (1995), a inibição de folhelhos por poliglicóis é decorrente da formação de complexos com as superfícies das entrecamadas. Para DOWNS *et al* (1993), dependendo do tipo de poliglicol e da concentração de sais, certas soluções do polímero sofrem separação de fases em conseqüência do aquecimento, produzindo o ponto de turbidez. Sugere-se então que o poliglicol nessa forma, ou seja, separado da fase água em temperatura de perfuração de poço, seja capaz de bloquear os poros da formação.

RODRIGUES *et al.* (2006) e LIMA (2004) estudaram novos aditivos poliméricos para fluidos de perfuração base aquosa, utilizando-se poliglicóis hidrofobizados, que atuaram como bons modificadores reológicos, e os fluidos desenvolvidos apresentaram as propriedades necessárias para uma boa performance como inibidores de reatividade de folhelhos, redutores de filtrado e lubrificantes, com excelentes resultados para condições com baixa pressão e temperatura. Além disso, ficou evidenciado também que quanto maior o segmento hidrofóbico nos polímeros hidrofobizados, mais pronunciada era pseudoplasticidade obtidas nos sistemas aquosos gerados. Segmentos hidrofóbicos muito pequenos, como o ácido láurico (C12), são insuficientes para estabilizar as micelas geradas pelos polímeros e formar sistemas pseudoplásticos. RODRIGUES *et al.*(2006) também estudaram produtos oriundos da esterificação de poliglicóis com o ácido esteárico, e alguns produtos se mostraram modificadores reológicos de grande eficiência, principalmente nos casos em que o produto era formado pelo maior segmento hidrofóbico (proveniente do ácido esteárico) e pelo menor segmento hidrofílico de poliglicol dentre os produtos obtidos.

2.5.3 Outros Tipos de Inibidores de Reatividade de Folhelhos

Durante muitas décadas, vários aditivos químicos foram usados como inibidores da reatividade de folhelhos. Os fluidos precurssores e mais utilizados eram formulados a partir de soluções salinas em alta concentração, principalmente com o uso de cloreto de potássio e cloreto de sódio. Entretanto, estes sais em grandes quantidades afetavam negativamente os sistemas biológicos e químicos, impondo limitações ao seu uso, como a compatibilidade aos outros aditivos do fluido de

perfuração e flexibilidade ao seu uso. Desta forma, a utilização de sistemas à base de polímeros/KCl tornou-se comum.

A partir de meados da década de noventa, fluidos de perfuração formulados co silicatos começaram a ser utilizados, principalmente em combinação com cloreto de potássio. O nível de inibição da reatividade de folhelhos, utilizando-se altas concentrações de silicatos, foi muito bom, entretanto problemas relacionados ao aumento do torque na coluna de perfuração, à precipitação de sílica à limitação na formulação dos fluidos limitaram a aplicação dos fluidos contendo silicatos.

Logo, outros inibidores foram utilizados. Dentre estes, destacam-se os íons amônio, que possuem raio de hidratação próximo ao do íon potássio, atuando de forma similar a este, além de serem economicamente atrativos, mas que possuem aplicação limitada, principalmente quando submetidas a temperaturas acima de 150ºF e também porque, quando presentes em sistemas com pH muito alto, os sais de amônia se dissociam em amônia, criando um ambiente perigoso para os trabalhadores da sonda (PATEL *et al*, 2007).

De forma a contornar os problemas associados à utilização dos inibidores catiônicos acima mencionados, fluidos contendo ácidos poliamínicos foram utilizados como inibidores do inchamento de argilas, devido as suas características anfóteras, além de serem totalmente solúveis em água e termo-estáveis (além de não possuírem restrições ao uso de aditivos aniônicos, como no caso dos fluidos contendo aditivos catiônicos). Entretanto, estes ácidos são apenas supressores da hidratação das argilas, não conseguem retirara as moléculas de água das argilas já hidratadas (PATEL *et al*, 2007).

Os polímeros catiônicos são largamente utilizados na indústria do petróleo, principalmente por exibirem boa eficiência na inibição da reatividade dos folhelhos, pois interagem fortemente com as entrecamadas negativamente carregadas dos folhelhos reativos (CHURCHMAN, 2002). Mas a toxicidade e a incompatibilidade com outros aditivos aniônicos para os fluidos de perfuração de base aquosa limitam o sucesso destes sistemas (ROSA *et al*, 2005). Uma alternativa para o uso de polímeros catiônicos é o uso de poliglicóis modificados quimicamente, de forma que sejam eficientes na inibição da reatividade dos folhelhos e menos tóxicos (LIMA, 2004).

2.6 Principais Aditivos Utilizados na Formulação de Fluidos de Perfuração de Base Aquosa

2.6.1 Goma de Xantana

A goma de xantana é um polissacarídeo produzido durante a fermentação realizada pela bactéria *Xanthomonas Campestris* (Figura 6). A goma de xantana tem sido usada extensivamente como viscosificante para fluidos de perfuração na indústria do petróleo, para completação e estimulação de poços e mesmo para aplicações envolvendo métodos especiais para recuperação de óleo, devido à suas características reológicas únicas.

KHAN *et al.* (2003) estudaram as características dos danos à formação causadas por fluidos de perfuração formulados com goma de xantana, e uma conclusão a qual chegaram refere-se à capacidade das moléculas do polímero se adsorverem, ficando retidas na superfície das rochas, reduzindo a permeabilidade das mesmas. SALAMONE *et al.* (1978) utilizaram e estudaram a goma de xantana como agente de suspensão em sistemas fluidizados. SAASEN *et al.* (2002) sugeriram a utilização da goma de xantana como controladora da sedimentação de barita no sistema e não apenas como agente viscosificante, devido à sua capacidade de formação de gel. Novas pesquisas vêm sendo realizadas no sentido de utilizarem novos biopolímeros como modificadores reológicos, como um novo polímero obtido por fermentação, proveniente da bactéria *Sphingomonas* genus e uma variante da goma de xantana, conforme apresentado por NAVARRETE *et al.* (2000).

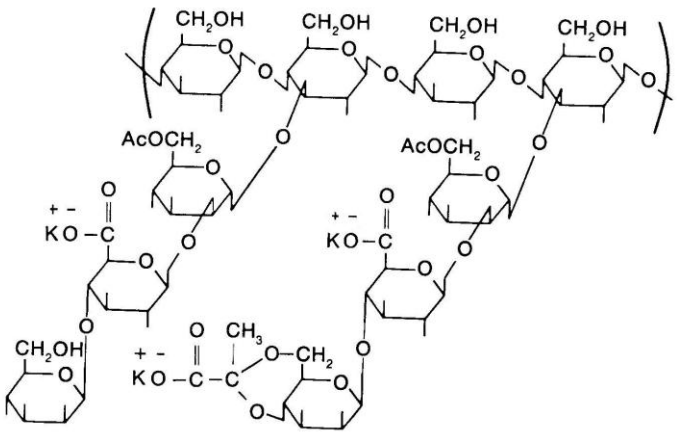

Figura 6-Estrutura Química da Goma de xantana.

2.6.2 Cloreto de Potássio

Fluidos de perfuração com cloreto de potássio (KCl) e polímeros em sua composição tem sido amplamente utilizados por apresentarem boas propriedades como agentes inibidores do inchamento de folhelhos.

Vários tipos de cátions são utilizados como reguladores no mecanismo de hidratação de argilas. Cátions divalentes, como cálcio e magnésio, aumentam as forças atrativas entre as camadas, diminuindo a quantidade de água que pode ser adsorvida, ao passo que cátions monovalentes, como o sódio, permitem a adsorção de sucessivas camadas de água. Entretanto, a concentração destes íons é um fator importante quando se utilizam os mesmos em um fluido de perfuração.

Um cátion, portanto, serve como uma ponte de ligação entre as camadas de argila. Cátions divalentes possuem a capacidade de ligar duas camadas, minimizando consideravelmente o inchamento. No entanto, o íon potássio é uma exceção. Devido ao tamanho reduzido deste cátion, o mesmo tende a ajustar-se perfeitamente no espaço entrecamadas, diferentemente dos outros cátions monovalentes que se hidratam excessivamente, causando inchamento da argila. De forma geral, os íons com menor diâmetro hidratado tendem a ter maior atividade inibidora de reatividade.

Vários estudos já foram realizados com o cloreto de potássio no que diz respeito à sua influência na inibição da reatividade de folhelhos. KJOSNES *et al.* (2003) estudaram os efeitos da variação de concentração do íon potássio e sua relação com a estabilidade do poço. OSISANYA *et al.* (1998) estudaram a correlação entre polímeros e a concentração de KCl em fluidos de perfuração, notadamente no que diz respeito a perda de água para a formação. HORSRUD *et al.* (1998) estudaram as consequências da exposição de KCl à argilas ricas em esmectita.

2.6.3 Hidróxido de Sódio

A adição de NaOH em formulações de fluidos de perfuração base aquosa está invariavelmente ligada ao controle de pH durante a perfuração de poços, e sua utilização é amplamente difundida.

O hidróxido de sódio também é utilizado, principalmente, para se evitar a corrosão dos *drillpipes* durante a etapa de perfuração, principalmente quando fluido de perfuração entra em contato com gases ácidos como o CO_2 e o H_2S. Além disso, como já dito anteriormente, o NaOH também mantém alto o valor do pH, limitando o efeito do H_2S, uma vez que as reações de neutralização são reversíveis (DARLEY, 1988).

2.6.4 Barita

A barita pura (Sulfato de Bário, BaSO4) contém 58,8% de bário e possui uma massa específica de 4,5. A barita comercial possui massa específica menor devido principalmente, à presença de outros minerais (como quartzo, silicatos, anidritos entre outros). Além disso, a barita comercial possui diversos minerais com ferro em sua composição, aumentando a massa específica do produto. A barita não reage com nenhum componente do fluido de perfuração e é responsável pelo aumento da massa específica do fluido, contribuindo significativamente para o equilíbrio das pressões durante a perfuração de um poço. A quantidade de barita utilizada em fluidos depende da magnitude das pressões envolvidas, do volume de fluido a ser utilizado e do tempo gasto na perfuração (DARLEY, 1988).

2.6.5 Polímeros como Modificadores Reológicos

Os principais tipos de polímeros utilizados em fluidos de perfuração como modificadores reológicos são: polissacarídeos (biopolímeros), como a goma de xantana, polímeros naturais modificados e polímeros sintéticos (poliacrilamidas). Os polímeros naturais modificados são obtidos a partir de reações de polímeros como a celulose, de forma a adquirir maior solubilidade, menor contaminação por sais e resistência contra ataques por bactérias. Já os polímeros sintéticos são sintetizados quimicamente, geralmente de compostos derivados do petróleo, através de reações de polimerização.

2.6.5.1 Goma de xantana

É um polímero solúvel em água muito utilizado para produzir soluções com alta viscosidade em baixas concentrações. Ela gera sistemas pseudoplásticos relativamente estáveis em função da concentração salina, pH e temperatura.

A goma de xantana tem uma característica viscosificante, aliada ao fato de ser altamente estável em condições de alta salinidade, e alta temperatura, o que torna o seu uso favorável para diversas operações de perfuração, completação, fraturamento e até de métodos especiais de recuperação (KHAN *et al.,* 2003).

3 Materiais e Métodos

Tendo por base as informações que foram discutidas no capítulo de revisão da literatura, uma estratégia de abordagem foi traçada para que fosse avaliada a influência tanto da hidrofobização dos poliglicóis quanto da presença de cloreto de potássio na inibição da reatividade dos folhelhos e nas demais propriedades dos fluidos. Para tal, foi formulada uma série de diferentes fluidos, que foram posteriormente submetidos a ensaios padronizados API (*American Petroleum Institute*), de modo a avaliar se o fluido é adequado ou não à utilização em campo. Os fluidos formulados foram submetidos aos ensaios de reologia, filtração, rolamento e medidas de densidade.

A seguir são apresentados os materiais e métodos utilizados na formulação e avaliação do desempenho dos fluidos.

3.1 Materiais Utilizados

Na Tabela 2, são descritos todos os componentes que foram utilizados nas formulações dos fluidos de perfuração, e também a suas procedências.

Tabela 2-Componentes utilizados nas formulações dos fluidos de perfuração, e suas procedências.

Componente	Sigla	Procedência
Goma de xantana	XC	Cenpes, Petrobras
Cloreto de potássio	KCl	Vetec
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec
Barita	$BaSO_4$	Cenpes, Petrobras
Argila	1	Bentonorte
Poliglicol MM=350	M350	Oxiteno
Poliglicol MM=750	M750	Oxiteno
Estearato de Poliglicol (Mono) MM=350	M350C18	Oxiteno
Estearato de Poliglicol (Mono) MM=750	M750C18	Oxiteno

Onde: MM é a massa molecular referente à cadeia hidrofílica do polímero.

3.2 Formulação dos fluidos

Para que o objetivo de avaliar a inibição da reatividade de folhelhos – quando na presença de poliglicóis hidrofobizados ou de cloreto de potássio – fosse alcançado, diversas formulações de fluidos foram realizadas.

Como base, foi tomada a formulação descrita na Tabela 3, e alguns parâmetros foram variados, para que uma relação entre as presenças de cloreto de potássio e dos poliglicóis modificados e a massa de cascalhos recuperada fosse analisada. Para se estudar a influência dos poliglicóis hidrofobizados, fluidos foram formulados com concentrações dos polímeros originais e outros com as mesmas concetrações destes polímeros, mas na versão modificada. E para se estudar a influência da presença do cloreto de potássio no sistema, estas mesmas formulações foram repetidas com e sem KCl.

Tabela 3-Formulação base dos fluidos estudados.

Componente	**Quantidade**
Água destilada	350 mL
Goma de xantana	1.5 g
NaOH	~ 0,5 g
$BaSO_4$	28 g

A goma de xantana (XC) atua como modificador reológico; o hidróxido de sódio (NaOH), que regula o pH para a faixa de 9,5-10; e a barita ($BaSO_4$), que funciona como agente adensante.

A estrutura geral dos homopolímeros e dos polímeros estudados é apresentada através das Figuras 6 e 7, respectivamente.

$$H_3CO-\left(CH_2CH_2O\right)_n-H$$

Figura 6-Estrutura geral dos homopolímeros M350 e M750.

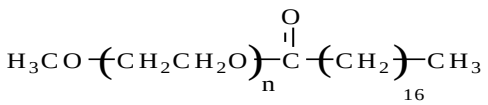

Figura 7-Estrutura geral dos polímeros M350C18 e M750C18.

O cloreto de potássio (KCl) atua como inibidor de reatividade de folhelhos em sinergia com os poliglicóis. Nos sistemas em que foi utilizado, adicionou-se 10,5 g, o que corresponde a uma concentração de 3% p/v.

Todos os fluidos estudados foram formulados com auxílio de um misturador Hamilton Beach® (Figura 8). A etapa de preparação do fluido consistiu na adição inicial de goma de xantana e do poliglicol de interesse na concentração desejada, misturando-se por 10 minutos. A ordem de adição dos componentes foi: Goma de xantana (XC) e poliglicol, hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de potássio (KCl) – quando presente - e por fim a barita ($BaSO_4$). O sistema foi mantido sob agitação intensa, havendo um intervalo de 5 minutos entre a adição de cada componente, e a formação de espuma é verificada, necessitando cuidado para evitar a perda de fluido. Na Figura 9 pode-se observar o aspecto do fluido após formulação.

Figura 8-Misturador Hamilton Beach®, utilizado na mistura dos componentes da formulação dos fluidos de perfuração.

Figura 9-Fluido de perfuração após formulação.

3.3 Ensaios de Rolamento

Com o término da preparação / formulação, os fluidos foram transferidos para células de aço inox cilíndricas Fann®, onde foram adicionadas 50 gramas da argila com granulação entre #8 e #4, pré-selecionada por peneiramento, sendo então sujeitos a um processo de envelhecimento em uma estufa de rolamento Fann®, onde o fluido permanecia por 16 horas a uma temperatura de ~65,6ºC (150ºF). A Figura 10 mostra a estufa rotatória utilizada para o envelhecimento dos fluidos e para os ensaios de rolamento.

Figura 10-Estufa rotatória Fann®, utilizada para o envelhecimento dos fuidos e para ensaios de rolamento.

As amostras de argila utilizadas nos ensaios de rolamento foram fornecidas pela empresa Bentonorte e são classificadas segundo o catálogo de cores MUNSEL (1975) por 5YR 8/1 – cor branca.

Após este período, o conteúdo das células foi vertido em uma peneira de malha #30, sendo então o material retido lavado com água, e em seguida seco em estufa a 100ºC, por 16h. O material obtido foi novamente peneirado em peneira de #30 e então pesado. Em seguida o material foi passado por uma peneira de #8, determinando-se então a massa retida. O teor de argila recuperada em cada peneira foi calculado dividindo-se a massa retida na peneira em questão pela massa inicial do folhelho (50g).

O ensaio de rolamento avalia a capacidade do fluido de manter íntegros os cascalhos gerados durante a perfuração, determinando a massa seca recuperada de cascalho em peneiras de diferentes especificações: #30 (*mesh 30*) e #8 (*mesh 8*), onde a primeira mede o total de argila recuperada e a segunda o teor de argila intacta recuperada, ou seja, que não sofreu alteração em sua granulação. Portanto, os resultados deste ensaio avaliam a eficiência do fluido como inibidor de reatividade de folhelhos (argilas).

O material seco pesado e depois peneirado em malha 8 (4,76mm), tem sua massa retida nessa peneira computada. A percentagem de argila recuperada em cada peneira foi calculada dividindo-se a massa retida na peneira em questão pela massa inicial do folhelho (50g). A equação abaixo representa a percentagem de argila recuperada.

$$\%R = P_f / P_i \times 100$$

Onde : $\begin{cases} P_f = \text{massa de argila após o ensaio;} \\ P_i = \text{massa de argila inicial (50g).} \end{cases}$

3.4 Ensaios reológicos

Todos os ensaios de reologia dos fluidos de perfuração formulados foram realizados em viscosímetro Fann 35A® (Figura 11), o qual é composto por um sistema de cilindros coaxiais, no qual o cilindro externo gira e o interior permanece estático, ambos imersos no fluido, contido em um recipiente com aproximadamente 350mL. Este sistema trabalha com uma taxa de cisalhamento controlada, sendo as medidas lidas em rotações por minuto (rpm), onde, por exemplo, L_{600} corresponde à leitura

obtida a 600 rpm, L_{300} à leitura obtida a 300 rpm, e assim por diante. Determinam-se além dos parâmetros reológicos de viscosidade plástica, viscosidade aparente e limite de escoamento, os valores de gel inicial (GI) e gel final (GF), que se relacionam à velocidade de formação e rigidez dos géis formados. Os géis são determinados colocando-se o viscosímetro em alta rotação (L_{600}) por um minuto e em seguida desligando-se o mesmo. O sistema permanece por 10 segundos desligado, no caso de gel inicial, ou 10 minutos, no caso do gel final. Em seguida, o viscosímetro é religado em rotação L_3 (3 rpm) e faz-se a leitura do valor máximo registrado pelo ponteiro no *dial*.

Os valores de gel inicial e final caracterizam a capacidade do fluido de sustentar os cascalhos formados. Os fluidos devem apresentar características tixotrópicas bem definidas.

Os ensaios reológicos para todas as formulações de interesse foram realizados em temperatura ambiente (cerca de 25ºC).

Figura 11-Viscosímetro Fann 35A, utilizado nos ensaios de reológicos dos fluidos de perfuração desenvolvidos.

3.5 Ensaios de filtração

Todos os ensaios de filtração dos fluidos formulados a baixa temperatura e baixa pressão (LTLP – Low temperature and Low pressure) foram realizados em filtro prensa Fann® (Figura 12), o qual é constituído por um cilindro metálico com um orifício em uma de suas extremidades. Um papel de filtro padrão Fann® é ajustado sobre a superfície que contém o orifício e cerca de 350ml de fluido são vertidos sobre o papel. O fluido é submetido a uma pressão de 100 PSI de gás nitrogênio e o volume de filtrado obtido após 30 minutos é medido com uma proveta colocada abaixo do orifício. O volume recolhido caracteriza a eficiência do fluido como redutor de filtrado.

Formações que não são sensíveis à hidratação dos folhelhos podem ser perfuradas usando-se um fluido de perfuração que resulte em 20 mL de volume de filtrado no ensaio de filtração API. Mas quando a formação é constituída por folhelhos reativos, a perfuração necessita de um fluido que atinja, no máximo, 5 mL de volume de filtrado no ensaio API.

Figura 12-Filtro-prensa utilizado nos ensaios de filtração.

3.6 Medidas de densidade

Para os ensaios de densidade foi utilizado uma balança de fluidos modelo 140, da Fann® com o intuito de se obter o valor da densidade do fluido formulado. O

sistema preparado, após o ensaio de rolamento, é vertido para o recipiente que forma o MUD BALANCE, e sua densidade é indicada quando o equilíbrio é alcançado. A unidade estabelecida neste equipamento é libra-massa por galão (lb/gal).

Figura 13-Mud Balance utilizado nos ensaios de densidade.

4 Resultados e Discussões

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de rolamento (inibição da reatividade de folhelhos), de reologia e de filtrado e as medidas das densidades dos fluidos formulados com os poliglicóis selecionados e seus respectivos estearatos. Além disso, as discussões pertinentes são também apresentadas nesta seção.

4.1 Ensaios de Reologia

São apresentados a seguir os resultados dos ensaios de reologia comparando-se os resultados obtidos em fluidos formulados com os homopolímeros M350 e M750 e com os polímeros modificados M350C18 e M750C18 na presença e na ausência de KCl.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de reologia para os fluidos formulados com o homopolímero M350 na presença de cloreto de potássio a 3% p/v. Verifica-se que a adição do homopolímero exerce pouca influência nos parâmetros reológicos dos fluidos formulados. Isto possivelmente é devido ao fato de o homopolímero ser completamente solúvel em água e não formar micelas ou outros sistemas associativos que pudessem alterar significativamente a reologia do fluido.

Tabela 4-Resultados do ensaio de Reologia para fluidos contendo o polímero M350 em diferentes concentrações e KCl a 3% p/v.

Leituras	Concentração de M350 (%p/v)						
	0	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**
L_{600}	27	28	19	24	20	31	27
L_{300}	22	23	15	19	15	24	21
L_{200}	19	20	12	16	13	21	18
L_{100}	16	16	10	13	10	16	14
L_6	8	8	4	7	5	8	7
L_3	7	7	4	6	4	7	6
Parâmetros							
VA	13,5	14	9,5	12	10	15,5	13,5
VP	5	5	4	5	5	7	6
LE	17	18	11	14	10	17	15
GI	9	7	5	8	5	8	7
GF	10	9	6	10	6	10	9

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de reologia para o fluido formulado com M350C18 na presença de cloreto de potássio a 3% p/v. Pode-se notar uma clara diferença nos resultados, quando comparados com a formulação que apresenta apenas o polímero M350, para concentrações de estearato acima de 1% p/v. RODRIGUES *et al* (2006) havia mostrado que os poliglicóis hidrofobizados são capazes de formar micelas em meio aquoso, levando à formação de sistemas pseudoplásticos, o que não ocorre nos fluidos formulados apenas com poliglicóis, o que tende a conferir a tais sistemas propriedades reológicas bem distintas. Podemos notar que ainda que os parâmetros reológicos como a viscosidade aparente (VA), a viscosidade Plástica (VP) e o limite de escoamento (LE) sofreram alterações significativas, os valores de GI (Força gel inicial) e GF (Força gel final) permanecem praticamente inalterados. O polímero M350C18, nestes sistemas, não contribui portanto para a capacidade de suspensão de cascalhos.

Tabela 5-Resultados do ensaio de Reologia para fluidos contendo o polímero M350C18 em diferentes concentrações e KCl (3% p/v).

Leituras	Concentração de M350C18 (%p/v)						
	0	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**
L_{600}	27	28	29	34	37	58	138
L_{300}	22	22	23	27	29	44	110
L_{200}	19	19	20	23	25	38	92
L_{100}	16	16	16	19	20	30	65
L_6	8	8	8	8	9	10	14
L_3	7	7	7	7	7	8	9
Parâmetros							
VA	13,5	14	14,5	17	18,5	29	69
VP	5	6	6	7	8	14	28
LE	17	16	17	20	21	30	82
GI	9	8	8	9	9	8	8
GF	10	9	10	11	11	11	11

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos na análise reológica dos fluidos formulados com M350 na ausência de cloreto de potássio. Avaliando-se os resultados comparativamente ao sistema formulado com M350 na presença de KCl, pode-se notar que a presença de KCl não é um fator determinante das propriedades reológicas dos fluidos formulados em sistemas contendo os homopolímeros, como no primeiro conjunto de sistemas apresentado. Conforme será mostrado adiante, a presença de KCl tem efeito significativo nos resultados dos ensaios de inibição da reatividade de folhelhos.

Tabela 6- Resultados do ensaio de Reologia para fluidos contendo o polímero M350 sem a adição de KCl.

Leituras	Concentração de M350 (%p/v)				
	0	**1**	**2**	**3**	**10**
L_{600}	27	27	27	26	29
L_{300}	21	22	21	20	23
L_{200}	19	19	18	18	19
L_{100}	15	15	14	14	16
L_6	7	6	7	6	7
L_3	5	5	5	5	6
Parâmetros					
VA	13,5	13,5	13,5	13	14,5
VP	6	5	6	6	6
LE	15	17	15	14	17
GI	6	6	5	6	7
GF	7	7	7	7	8

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos na análise reológica dos fluidos formulados com o polímero M350C18 na ausência de cloreto de potássio. Aqui também nota-se um acentuado aumento da viscosidade para concentrações de polímero acima de 3% p/v.

Tabela 7- Resultados do ensaio de Reologia para fluidos contendo o polímero M350C18 sem a adição de KCl.

Leituras	Concentração de M350C18 (%p/v)						
	0	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**
L_{600}	27	25	28	35	47	51	164
L_{300}	21	20	22	27	37	40	121
L_{200}	19	17	19	24	32	35	100
L_{100}	15	14	15	19	25	27	71
L_6	7	6	7	8	9	9	13
L_3	5	4	5	6	7	7	9
Parâmetros							
VA	13,5	12,5	14	17,5	23,5	25,5	82
VP	6	5	6	8	10	11	43
LE	15	15	16	19	27	29	78
GI	6	6	6	7	8	8	9
GF	7	7	7	8	10	10	12

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de reologia para os fluidos formulados com o polímero M750 na presença de cloreto de potássio a 3% p/v. É possível verificar que não há diferença significativa entre estes resultados e aqueles encontrados para os fluidos formulados com M350 na presença de KCl. Portanto, o aumento da massa molar da parte hidrofílica do poliglicol não influenciou as propriedades reológicas do sistema estudado.

Tabela 8- Resultados do ensaio de Reologia para fluidos contendo o polímero M750 em diferentes concentrações e KCl (3% p/v).

Leituras	Concentração de M750 (%p/v)						
	0	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**
L_{600}	27	28	28	31	27	29	29
L_{300}	22	22	21	24	20	22	22
L_{200}	19	18	18	20	17	19	19
L_{100}	16	15	14	17	14	16	14
L_6	8	6	6	7	5	7	6
L_3	7	5	5	6	4	6	5
Parâmetros							
VA	13,5	14	14	15,5	13,5	14,5	14,5
VP	5	6	7	7	7	7	7
LE	17	16	14	17	13	15	15
GI	9	5	6	7	5	6	6
GF	10	6	7	8	6	7	7

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de reologia para os fluidos formulados com o polímero M750C18 na presença de cloreto de potássio a 3% p/v. Diferentemente do observado para o M350C18 com e sem KCl, pode-se notar que não houve uma diferença significativa nos resultados, quando comparados com a formulação que apresenta o M750C18 com a presença e a ausência de KCl.

Como mencionado anteriormente, o polímero M350C18 forma, em meio aquoso, micelas capazes de alterar a reologia dos fluidos, como reportado por RODRIGUES *et al* (2006). O polímero M750C18, por apresentar um segmento hidrofílico maior, não apresenta a mesma capacidade.

Tabela 9- Resultados do ensaio de Reologia para fluidos contendo o polímero M750C18 em diferentes concentrações e KCl (3% p/v).

Leituras	Concentração de M750C18 (%p/v)						
	0	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**
L_{600}	27	28	29	29	30	33	33
L_{300}	22	22	22	22	24	25	25
L_{200}	19	19	19	19	20	22	21
L_{100}	16	15	15	15	16	16	16
L_6	8	7	7	6	7	7	7
L_3	7	5	5	5	6	6	5
Parâmetros							
VA	13,5	14	14,5	14,5	15	16,5	16,5
VP	5	6	7	7	6	8	8
LE	17	16	15	15	18	17	17
GI	9	6	6	5	6	7	6
GF	10	7	7	6	7	8	7

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de reologia para os fluidos formulados com o polímero M750 na ausência de cloreto de potássio. Quando comparado aos fluidos formulados com M350 sem a adição de KCl, pode-se verificar que não existe uma diferença sensível entre ambas. O aumento da massa molar do poliglicol adicionado não altera de forma sensível as propriedades reológicas do meio, conforme mencionado anteriormente, quando foram comparados os sistemas formulados com M350 e M750 com a presença de KCl.

Tabela 10- Resultados do ensaio de Reologia para fluidos contendo o polímero M750 sem a adição de KCl.

Leituras	Concentração de M750 (%p/v)						
	0	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**
L_{600}	27	26	26	28	27	28	33
L_{300}	21	22	22	23	22	22	25
L_{200}	19	19	19	20	19	20	22
L_{100}	15	16	16	17	16	16	17
L_6	7	9	9	9	9	8	9
L_3	5	7	7	7	7	7	8
Parâmetros							
VA	13,5	13	13	14	13,5	14	16,5
VP	6	4	4	5	5	6	8
LE	15	18	18	18	17	16	17
GI	6	9	9	9	9	9	10
GF	7	10	10	10	10	10	11

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de reologia para os fluidos formulados com o polímero M750C18 na ausência de cloreto de potássio. Nota-se que, de forma análoga ao mencionado anteriormente para os fluidos formulados com M750C18 na presença de KCl, não há uma diferença entre os resultados mostrados aqui e aqueles explicitados com o M750C18 com KCl e mesmo para os resultados dos fluidos com M750 com e sem cloreto de potássio.

Tabela 11- Resultados do ensaio de Reologia para fluidos contendo o polímero M750C18 sem a adição de KCl.

Leituras	Concentração de M750C18 (%p/v)						
	0	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**
L_{600}	27	25	25	27	28	30	34
L_{300}	21	20	20	22	22	24	26
L_{200}	19	18	18	19	19	20	22
L_{100}	15	14	14	15	15	16	17
L_6	7	6	6	7	7	7	7
L_3	5	5	5	6	6	6	6
Parâmetros							
VA	13,5	12,5	12,5	13,5	14	15	17
VP	6	5	5	5	6	6	8
LE	15	15	15	17	16	18	18
GI	6	6	6	6	6	6	7
GF	7	7	7	7	7	7	8

Os fluidos preparados com M350C18 com e sem KCl apresentaram as maiores variações de viscosidade aparente, viscosidade plástica e limite de escoamento conforme alterou-se as concentrações destes polímeros. Além disso, há uma significativa diferença para todos os sistemas formulados, sugerindo a formação de micelas que aumentam consideravelmente a pseudoplasticidade do sistema. Os resultados mostram que este efeito é mais pronunciado na ausência de KCl, possivelmente devido ao fato de que a presença de sal diminui a solubilidade do polímero, minimizando seu efeito como modificador reológico.

Da Figura 14 até a Figura 21, são mostrados gráficos obtidos através da análise das forças gel iniciais e finais para cada um dos sistemas estudados. Pode-se perceber que não existem diferenças consideráveis quando os sistemas são comparados. Desta forma, é possível considerar que as forças gel inicial e final para os fluidos formulados se mantêm próximas a um patamar de valor específico. As

Figuras 14 e 18 apresentaram oscilações que podem ser explicadas através dos erros experimentais concernentes ao próprio método.

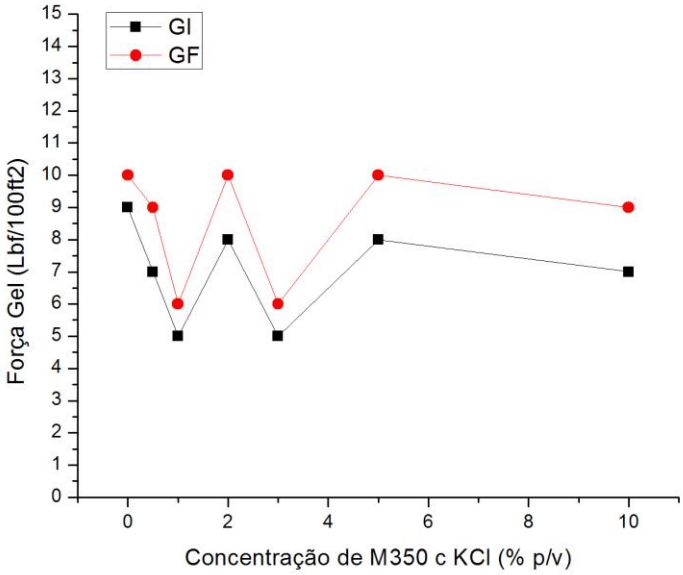

Figura 14-Gráfico da dependência das forças gel inicial e final em função da concentração do polímero M350, em fluidos formulados na presença de KCl.

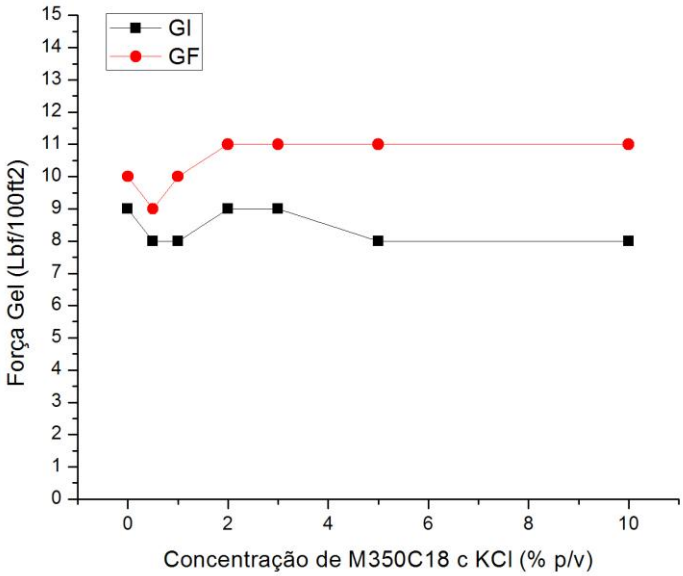

Figura 15-Gráfico da dependência das forças gel inicial e final em função da concentração do polímero M350C18, em fluidos formulados na presença de KCl.

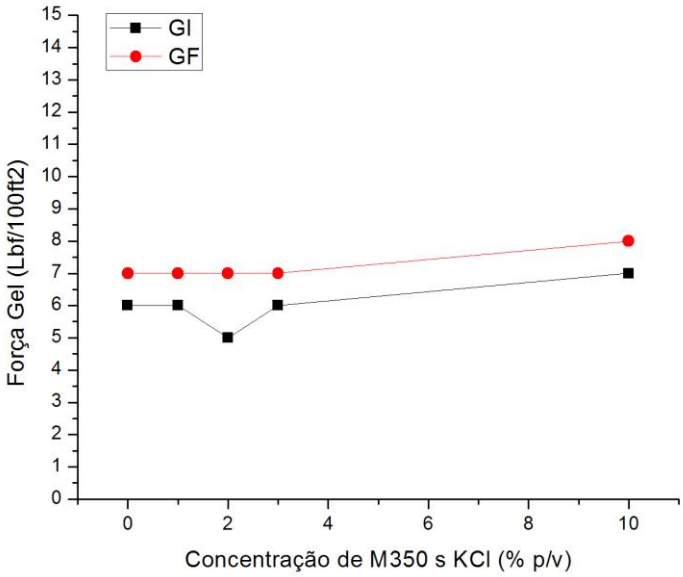

Figura 16-Gráfico da dependência das forças gel inicial e final em função da concentração do polímero M350, em fluidos formulados na ausência de KCl.

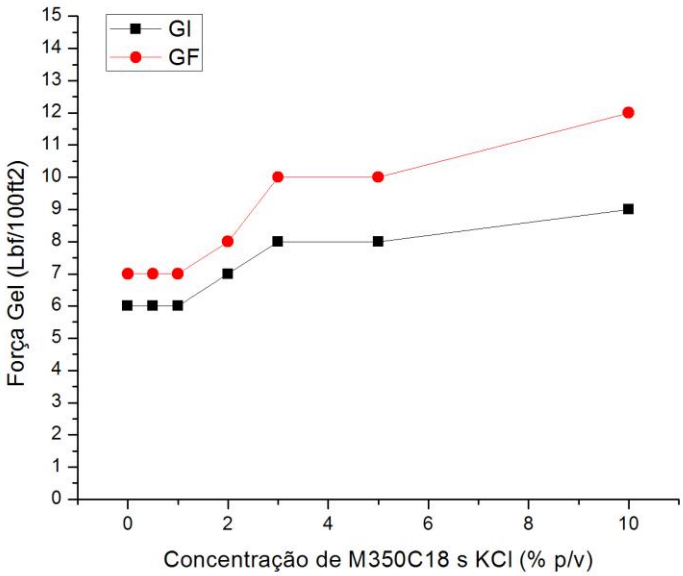

Figura 17-Gráfico da dependência das forças gel inicial e final em função da concentração do polímero M350C18, em fluidos formulados na ausência de KCl.

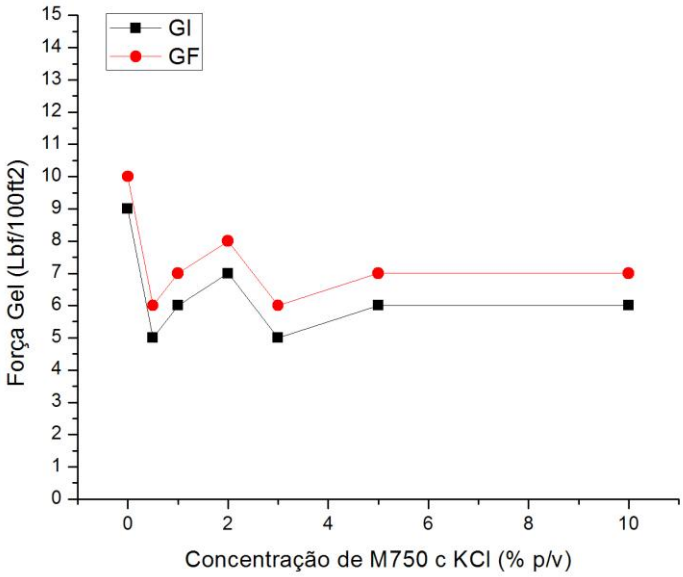

Figura 18-Gráfico da dependência das forças gel inicial e final em função da concentração do polímero M750, em fluidos formulados na presença de KCl.

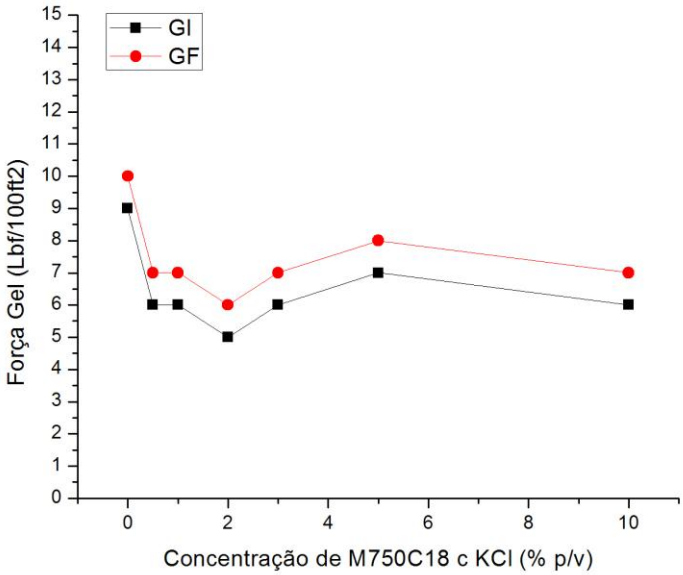

Figura 19-Gráfico da dependência das forças gel inicial e final em função da concentração do polímero M750C18, em fluidos formulados na presença de KCl.

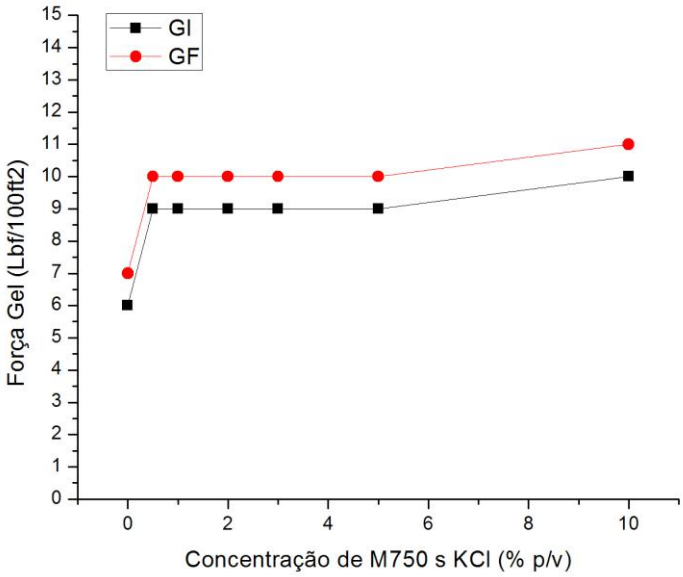

Figura 20-Gráfico da dependência das forças gel inicial e final em função da concentração do polímero M750, em fluidos formulados na ausência de KCl.

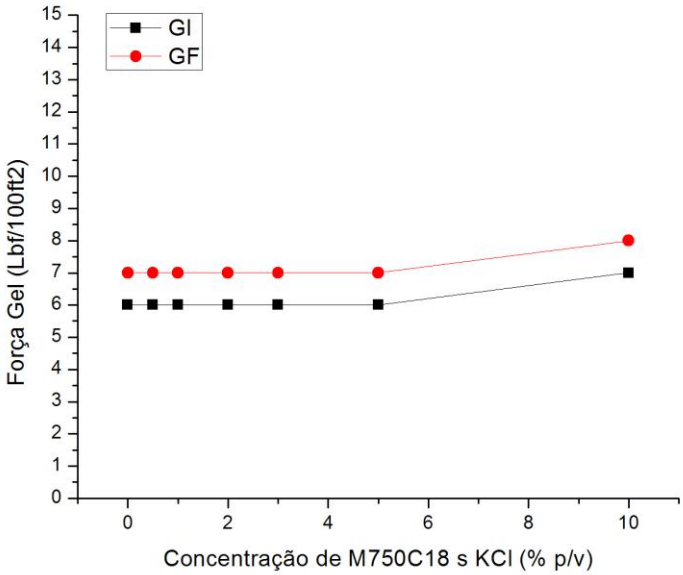

Figura 21-Gráfico da dependência das forças gel inicial e final em função da concentração do polímero M750C18, em fluidos formulados na ausência de KCl.

Pode-se notar pelas Figuras 22 e 23 que os sistemas formulados com o polímero M350C18 com e sem KCl apresentaram um aumento pronunciado nos valores de viscosidade plástica e limite de escoamento dentre todas as formulações estudadas, possivelmente devido à formação de micelas associativas, que somam seu efeito de modificação reológica à goma de xantana presente.

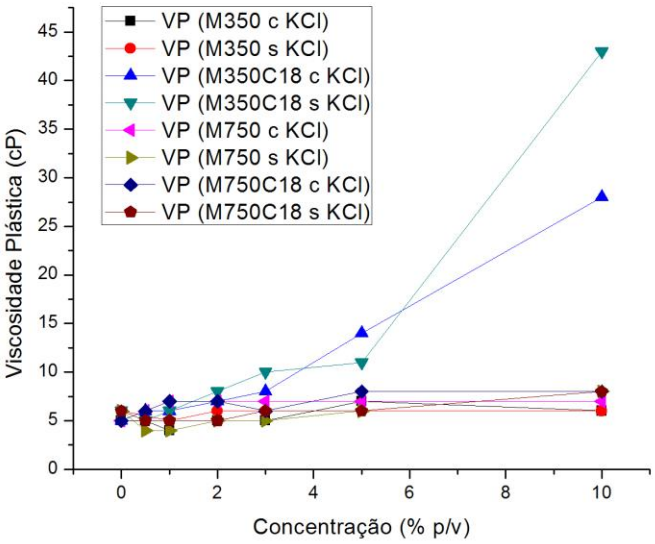

Figura 22-Gráfico da variação das viscosidades plásticas com a concentração dos polímeros estudados.

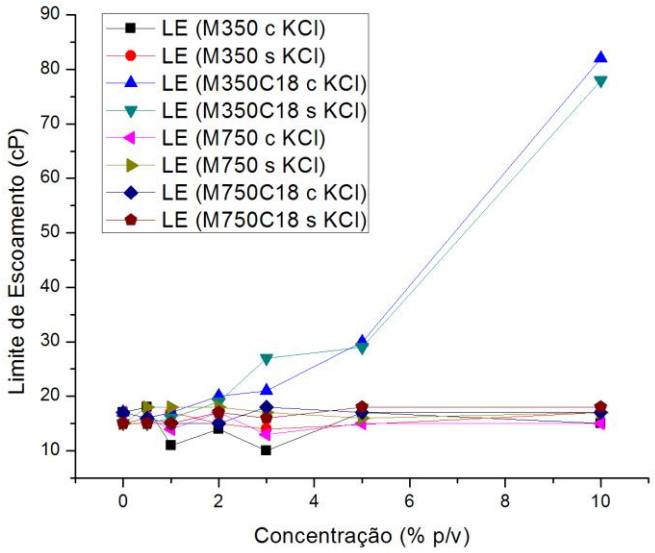

Figura 23- Gráfico da variação dos Limites de Escoamento com a concentração dos polímeros estudados.

Os resultados mostram que a adição do poliglicol hidrofobizado M350C18 altera significativamente os parâmetros reológicos de VA, VP e LE. No entanto, GI e GF sofrem pouca alteração. Possivelmente, a rede associativa formada pela goma de xantana inviabiliza a formação de rede pelas micelas dos poliglicóis modificados, uma vez que a estrutura altamente ramificada da goma tomaria grande parte do sistema. Dessa forma, a contribuição dos polímeros hidrofobizados se daria apenas na viscosidade do sistema, e não no comportamento gel.

4.2 Ensaios de Filtração

A Tabela 12 mostra os valores de filtrado obtidos nos fluidos analisados. Para alguns sistemas formulados pode-se perceber que os volumes de filtrado foram extremamente baixos, algo que é desejado em fluidos de perfuração, significando que, de forma geral, os polímeros modificados possuem grande atuação também como redutores de filtrado. Os sistemas formulados com o estearato de M350 apresentaram resultados mais satisfatórios, quando comparados aos sistemas análogos formulados com o homopolímero correspondente, principalmente para concentrações a partir de 2% p/v. A redução de filtrado corresponde a uma propriedade de importância fundamental para que se protejam de forma adequada as formações rochosas dos poços perfurados.

Tabela 12-Volumes de filtrado obtidos nos fluidos formulados.

Fluido	**Volume de Filtrado (ml)**						
Concentração (%p/v)	**0**	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**
M350 com KCl	9,4	9,1	-	-	-	9,2	-
M350C18 com KCl	9,4	5,4	4,5	2,8	2,6	1,5	1,2
M350 sem KCl	8,1	-	9,7	7,7	7,5	-	5,8
M350C18 sem KCl	8,1	8	3,9	3,6	3,1	1,9	1
M750 com KCl	9,4	7,6	7,2	7,2	8	6,5	6,8
M750C18 com KCl	9,4	7,9	7,4	6,4	4,8	3,9	2,9
M750 sem KCl	8,1	-	-	7,3	9,1	6,9	6,2
M750C18 sem KCl	8,1	-	-	9,2	8,4	3,4	2,2

Os polímeros modificados desempenharam com sucesso a função de redutores de filtrado, uma vez que levaram a valores de filtrado significativamente menores do que o sistema sem o aditivo. Pode-se dizer que cadeias hidrofóbicas de estearato dos polímeros M350C18 e M750C18 formam, juntamente com as partículas que constituem o reboco (basicamente a barita e argila) um fino filme com reduzida permeabilidade, que age como uma barreira à passagem das moléculas de água. A presença das cadeias hidrofóbicas potencializa a atuação dessa barreira, obtendo-se volumes de filtrado bem reduzidos conforme a concentração dos poliglicóis modificados aumenta.

Da Figura 24 até a Figura 27 são mostrados gráficos obtidos a partir dos resultados apresentados na Tabela 12 para o volume de filtrados dos sistemas desenvolvidos. Os gráficos são mostrados comparando-se os sistemas formulados com o polímero e seu respectivo estearato para as formulações feitas com a presença e a ausência do cloreto de potássio.

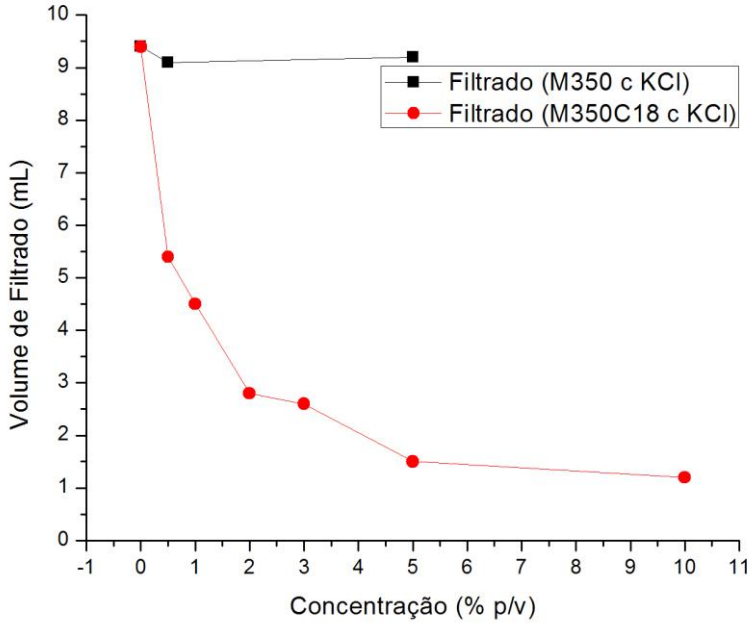

Figura 24-Gráfico da dependência dos valores de volume de filtrado em função da concentração dos polímeros M350 e M350C18, em fluidos formulados na presença de KCl.

A Figura 24 mostra o efeito da presença da cadeia hidrofóbica na redução do volume de filtrado. Mesmo para concentrações baixas do poliglicol modificado, os resultados são visivelmente melhores que os apresentados pelos sistemas contendo

apenas o homopolímero. Além disso, o volume de filtrado é inversamente proporcional à concentração do polímero modificado.

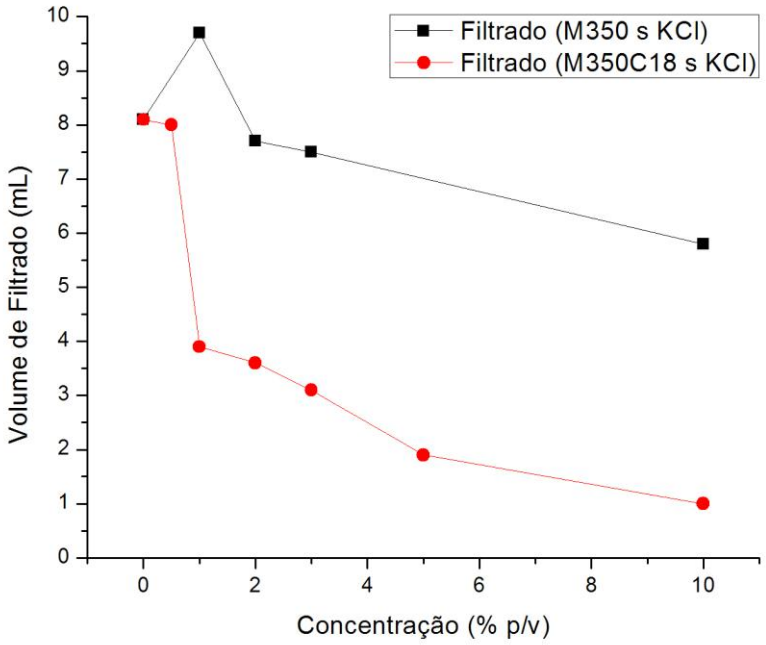

Figura 25-Gráfico da dependência dos valores de volume de filtrado em função da concentração dos polímeros M350 e M350C18, em fluidos formulados na ausência de KCl.

Pode-se perceber pela Figura 25 que mesmo na ausência de íons potássio os fluidos preparados com o poliglicol M350C18 ainda possuem grande utilidade como redutores do volume de filtrado, principalmente para concentrações acima de 2% p/v. estes resultados demonstram que não há influência do KCl na redução do volume de filtrado, e que a presença da cadeia hidrofóbica é essencial para se obter sistemas com bons resultados relacionados à redução de filtrado.

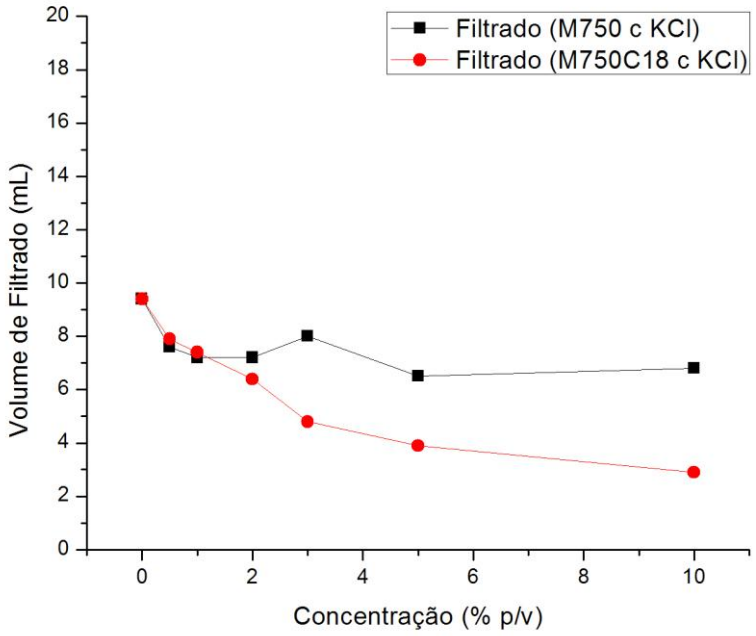

Figura 26-Gráfico da dependência dos valores de volume de filtrado em função da concentração dos polímeros M750 e M750C18, em fluidos formulados na presença de KCl.

A Figura 26, assim como a figura 24, mostra o efeito da presença da cadeia hidrofóbica na redução do volume de filtrado, mas agora avaliando-se o homopolímero M750 e seu estearato. Neste caso, uma diferença sensível só é observada para concentrações do poliglicol modificado acima de 3% p/v. Para concentrações inferiores os resultados são extremamente próximos. Comparativamente aos valores apresentados na figura 24, tem-se que estes sistemas não são tão efetivos quanto aqueles formulados com o poliglicol M350C18.

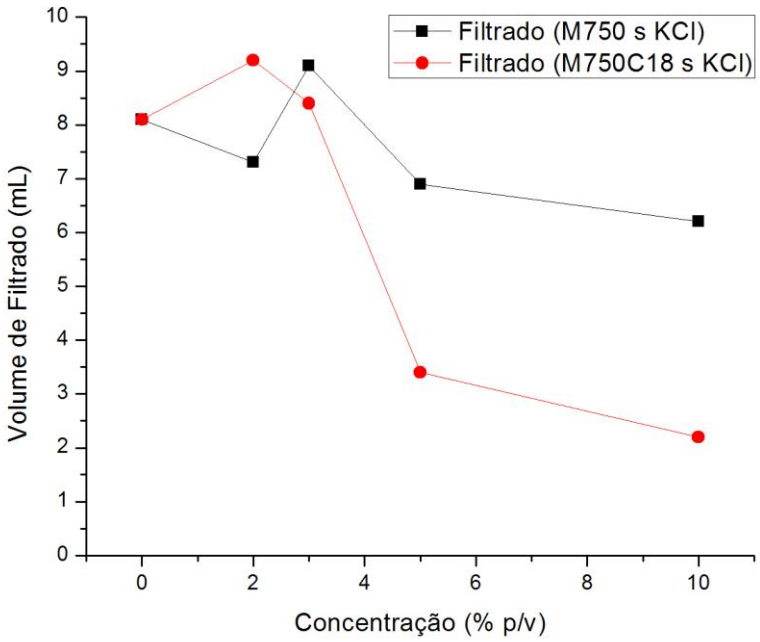

Figura 27-Gráfico da dependência dos valores de volume de filtrado em função da concentração dos polímeros M750 e M750C18, em fluidos formulados na ausência de KCl.

Assim como avaliado na Figura 25, na Figura 27 percebe-se que os íons potássio não interferem na capacidade de redução do volume de filtrado. Confirma-se também que é a cadeia hidrofóbica a principal responsável pela redução do volume de filtrado, visível através dos resultados obtidos. Alem disso, confirma-se também que os sistemas formulados com M350C18 apresentaram resultados mais satisfatórios.

4.3 Ensaios de Rolamento (Inibição de Folhelhos Reativos)

As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados de inibição de folhelhos obtidos com os fluidos formulados. Os resultados mostram que os fluidos formulados com os polímeros M350, M350C18, M750 e M750C18 na presença de cloreto de potássio apresentaram maiores percentuais de massa recuperada quando observados os dados obtidos para a massa recuperada em #8, o que confirma a atuação do KCl como inibidor da reatividade de folhelhos. Observa-se também que os valores para as massas recuperadas em #30 dos fluidos formulados com KCl, foram mais satisfatórios quando comparados com os valores obtidos para os sistemas formulados sem a presença dos íons potássio.

Os fluidos formulados com os estearatos de poliglicol, quando observados os percentuais de massa recuperada em #8, apresentaram valores significativos ao se

comparar com as formulações que utilizaram os poliglicóis não modificados, principalmente se houver íons potássio nestes sistemas. Uma possível explicação encontra-se na sinergia existente entre a atuação do íon potássio e do poliglicol modificado. Conforme sugerido por RODRIGUES *et al* (2006) e LIMA (2004), o segmento hidrofílico dos polímeros modificados é capaz de penetrar nas entrecamadas das argilas, enquanto que o segmento hidrofóbico permaneceria na região externa da argila, conforme ilustrado na Figura 28. O íon potássio, por sua vez, minimiza o aumento do espaçamento das entrecamadas. Estes efeitos combinados diminuem significativamente a entrada das moléculas de água, prevenindo o inchamento dos folhelhos reativos.

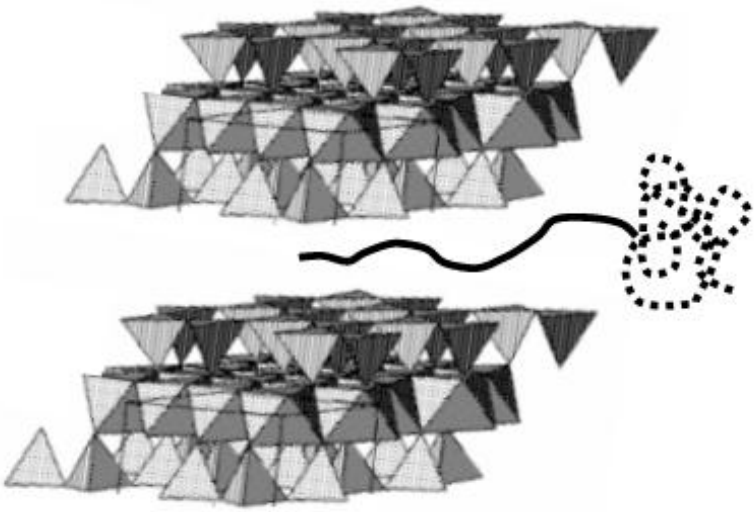

Figura 28-Modelo de inibição da reatividade de folhelhos através de poliglicóis modificados (RODRIGUES, 2006).

Dentre todos os sistemas estudados, o M350C18 com KCl foi o que apresentou os melhores resultados para a inibição da reatividade de folhelhos, principalmente quando observamos os resultados obtidos para as massas recuperadas em malha #8 e #30, o que significa uma efetiva proteção do cascalho, mantendo-o íntegro.

É importante ressaltar que, assim como nos resultados obtidos nos ensaios de filtração, a hidrofobização teve um efeito significativo na propriedade avaliada, mesmo no caso do polímero M750C18, que não foi capaz de alterar a reologia do fluido. No caso da redução de filtrado e da inibição de reatividade de folhelhos, a massa molar do segmento hidrofílico não teve um papel tão importante, uma vez que era apenas necessário que estivesse presente para que pudesse penetrar nas entrecamadas da argila. A proteção das argilas seria de fato promovida pelos segmentos estearato que ficam no lado externo destas. Como os polímeros M350C18 e M750C18 apresentam o

mesmo segmento hidrofóbico, ambos levaram a excelentes resultados nestas propriedades.

Tabela 13-Resultados obtidos nos ensaios de inibição de folhelhos para massa recuperada em #30.

Fluido	**Massa recuperada em #30**						
Concentração (%p/v)	**0**	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**
M350 com KCl	43,27	43,8	45,31	45,6	46,15	46,14	46,15
% Recuperado	86,54	87,6	90,62	91,2	92,3	92,28	92,3
M350C18 com KCl	43,27	44,38	43,59	44,6	45,01	45,72	46,55
% Recuperado	86,54	88,76	87,18	89,2	90,02	91,44	93,1
M350 sem KCl	37,67	-	37,79	38,58	37,87	-	38,4
% Recuperado	75,34	-	75,58	77,16	75,74	-	76,8
M350C18 sem KCl	37,67	38,89	40,14	41,92	43,75	44,2	44,65
% Recuperado	75,34	77,78	80,28	83,84	87,5	88,4	89,3
M750 com KCl	43,27	43,73	44,12	44,79	44,49	45,11	44,7
% Recuperado	86,54	87,46	88,24	89,58	88,98	90,22	89,4
M750C18 com KCl	43,27	42,26	43,58	45,54	46,1	42,8	43,83
% Recuperado	86,54	84,52	87,16	91,08	92,2	85,6	87,66
M750 sem KCl	37,67	40,76	40,53	38,13	41,69	38,92	37,71
% Recuperado	75,34	81,52	81,06	76,26	83,38	77,84	75,42
M750C18 sem KCl	37,67	38,17	38,85	39,39	40,84	42,26	41,3
% Recuperado	75,34	76,34	77,7	78,78	81,68	84,52	82,6

Tabela 14-Resultados obtidos nos ensaios de inibição de folhelhos para massa recuperada em #8.

Fluido	**Massa recuperada em #8**						
Concentração (%p/v)	**0**	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**
M350 com KCl	17,09	23,48	27,35	29,99	32,51	28,81	28,94
% Recuperado	34,18	46,96	54,7	59,98	65,02	57,62	57,88
M350C18 com KCl	17,09	27,68	30,59	32,78	34,75	38,56	42,74
% Recuperado	34,18	55,36	61,18	65,56	69,5	77,12	85,48
M350 sem KCl	2,35	-	2,58	3,97	2,92	-	3,79
% Recuperado	4,7	-	5,16	7,94	5,84	-	7,58
M350C18 sem KCl	2,35	3,59	4,42	7,79	16,36	20,83	27,38
% Recuperado	4,7	7,18	8,84	15,58	32,72	41,66	54,76
M750 com KCl	17,09	21,54	25,54	29,07	27,94	31,02	27,96
% Recuperado	34,18	43,08	51,08	58,14	55,88	62,04	55,92
M750C18 com KCl	17,09	23,06	26,31	29,01	31,85	33,2	35,8
% Recuperado	34,18	46,12	52,62	58,02	63,7	66,4	71,6
M750 sem KCl	2,35	3,49	2,13	4,26	4,12	2,57	2,48
% Recuperado	4,7	6,98	4,26	8,52	8,24	5,14	4,96
M750C18 sem KCl	2,35	5,48	5,58	10,35	11,3	17,73	22,27
% Recuperado	4,7	10,96	11,16	20,7	22,6	35,46	44,54

As Figuras 28 a 35 mostram os gráficos com os resultados obtidos nos ensaios de inibição da reatividade de folhelhos para os sistemas estudados.

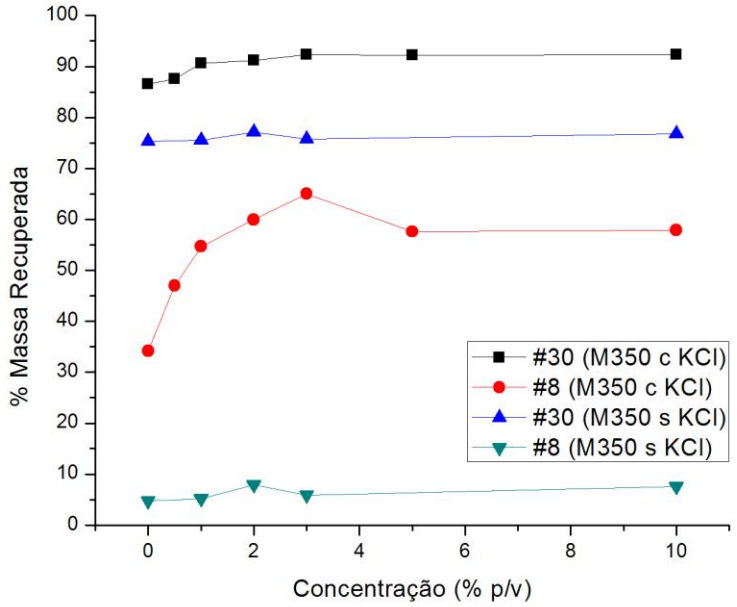

Figura 29-Gráfico da dependência das massas recuperadas dos cascalhos peneirados em malha #8 e #30 em função da concentração do polímero M350, em fluidos formulados na presença e na ausência de KCl.

Pode-se notar pela Figura 29 que os sistemas formulados com o homopolímero M350 na presença de KCl apresentaram uma melhora considerável no teor de argila recuperada para os cascalhos peneirados em malha #8, o que confirma a utilização do íon potássio como inibidor do inchamento dos folhelhos.

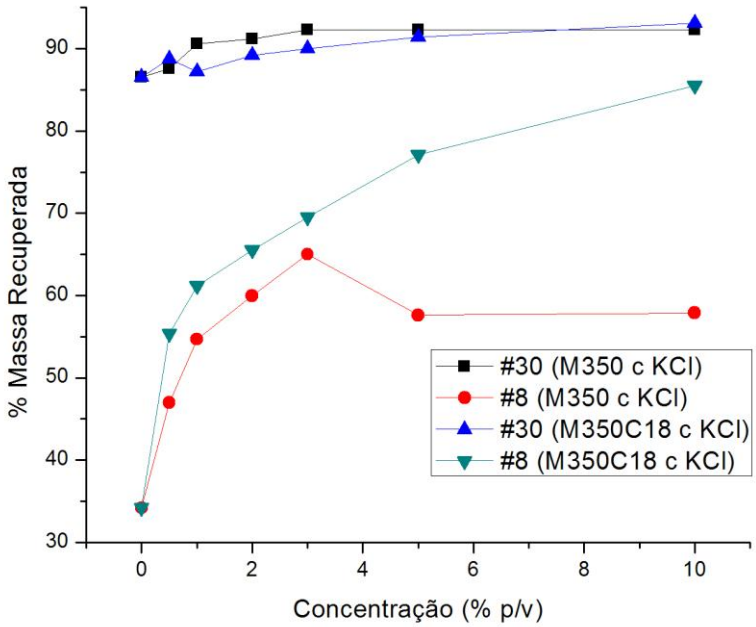

Figura 30-Gráfico da dependência das massas recuperadas dos cascalhos peneirados em malha #8 e #30 em função da concentração do polímero M350 e M350C18, em fluidos formulados na presença de KCl.

Quando a presença da cadeia hidrofóbica é avaliada, como na Figura 30, pode - se perceber que não há uma diferença significativa para o percentual de massa recuperada em malha #30, mas para o teor de argila intacta recuperada, avaliada pelos resultados obtidos em malha #8, os fluidos formulados com o poliglicol modificado apresentaram resultados mais satisfatórios para concentrações do polímero hidrofobizado acima de 5% p/v. Entretanto, para concentrações inferiores a 5% p/v, não houve uma alteração significativa, revelando que nem todos os sistemas modificados apresentam melhores resultados quando comparados aos fluidos formulados apenas com os homopolímeros.

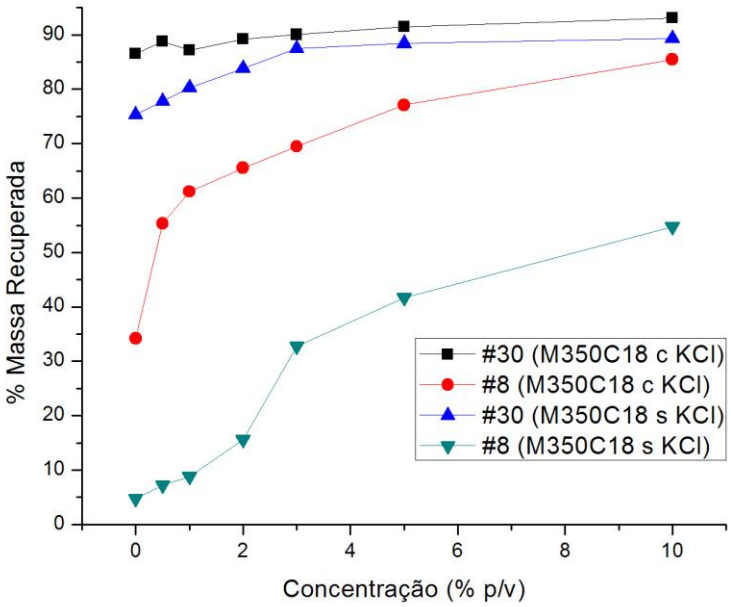

Figura 31-Gráfico da dependência das massas recuperadas dos cascalhos peneirados em malha #8 e #30 em função da concentração do polímero M350C18, em fluidos formulados na presença e na ausência de KCl.

Os resultados apresentados pela Figura 31 corroboram a utilização do íon potássio como inibidor do inchamento das argilas. Desta vez, forma comparados os sistemas formulados apenas com o poliglicol modificado M350C18.

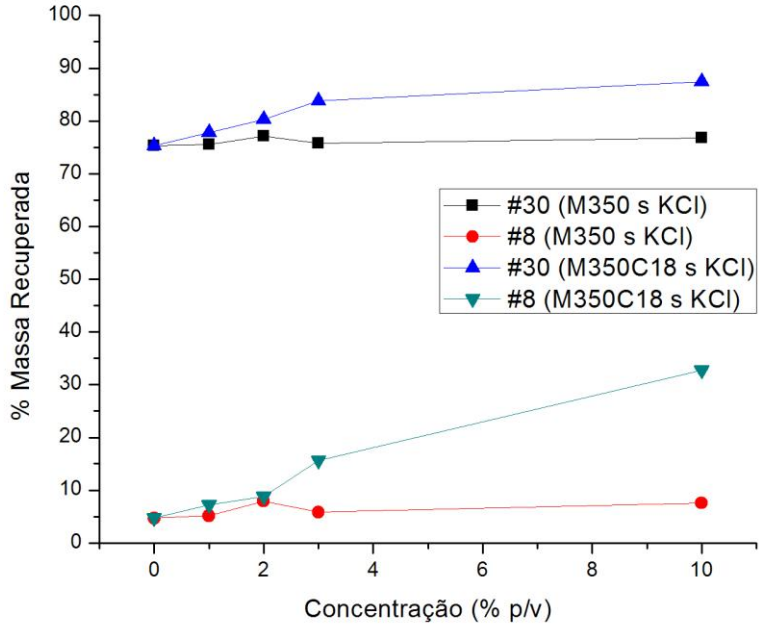

Figura 32-Gráfico da dependência das massas recuperadas dos cascalhos peneirados em malha #8 e #30 em função da concentração do polímero M350 e M350C18, em fluidos formulados na ausência de KCl.

Nota-se, através da Figura 32, que os fluidos preparados com o polímero hidrofobizado M350C18 apresentam valores relativamente melhores que os apresentados para os fluidos contendo o homopolímero M350 apenas para os testes realizados em peneira #8 para concentrações muito altas (neste caso 10% p/v). Além disso, comparando-se os valores obtidos para o percentual de massa recuperada em #30 (Figuras 29, 30, 31 e 32) para os sistemas formulados com M350 na presença e na ausência de KCl, e para os fluidos preparados com M350C18 na presença e na ausência dos íons potássio, é possível notar que a diferença no percentual não é significativamente alta.

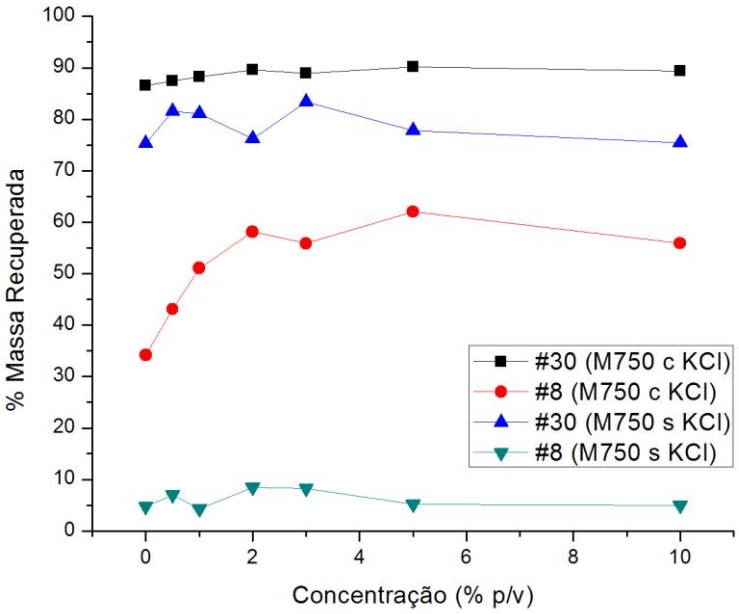

Figura 33-Gráfico da dependência das massas recuperadas dos cascalhos peneirados em malha #8 e #30 em função da concentração do polímero M750, em fluidos formulados na presença e na ausência de KCl.

Novamente pode-se avaliar a eficácia da utilização dos íons potássio como inibidores do inchamento das argilas através da Figura 33. Percebe-se também, comparando-se a Figura 33 com a Figura 29, que o aumento da cadeia hidrofílica não possui efeito significativo sobre o percentual de massa recuperada (#30) e massa recuperada intacta (#8).

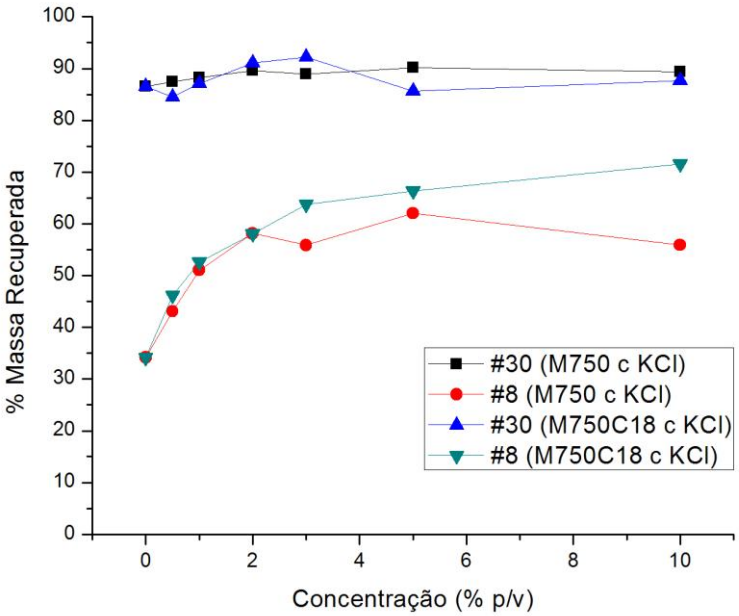

Figura 34-Gráfico da dependência das massas recuperadas dos cascalhos peneirados em malha #8 e #30 em função da concentração do polímero M750 e M750C18, em fluidos formulados na presença de KCl.

Como já mencionado anteriormente, para os fluidos formulados com o polímero M350 e M350C18, é visível, pela Figura 34, que os sistemas formulados com o poliglicol modificado M750C18 só apresentaram diferenças sensíveis quando formulados com altas concentrações deste para o teor das massas recuperadas dos cascalhos em peneiras com #8. Para concentrações até 5% p/v o efeito da presença da cadeia hidrofóbica não é preponderante.

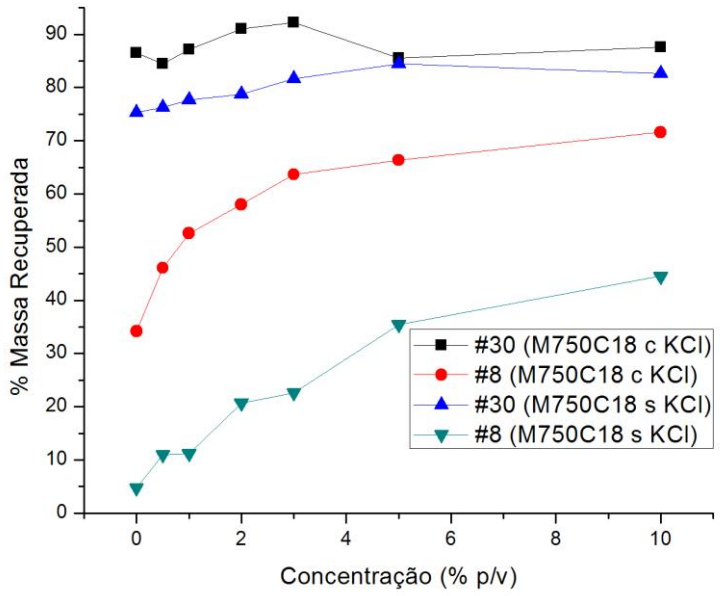

Figura 35-Gráfico da dependência das massas recuperadas dos cascalhos peneirados em malha #8 e #30 em função da concentração do polímero M750C18, em fluidos formulados na presença e na ausência de KCl.

Os resultados apresentados pela Figura 35, assim como os resultados avaliados na Figura 31, atestam a validade da utilização do cloreto de potássio nas formulações dos fluidos de perfuração, bem como demonstram haver um aumento do teor da massa recuperada de argila intacta nos sistemas formulados com o poliglicol modificado M350C18 quando comparados aos sistemas formulados com M750C18 na presença de KCl.

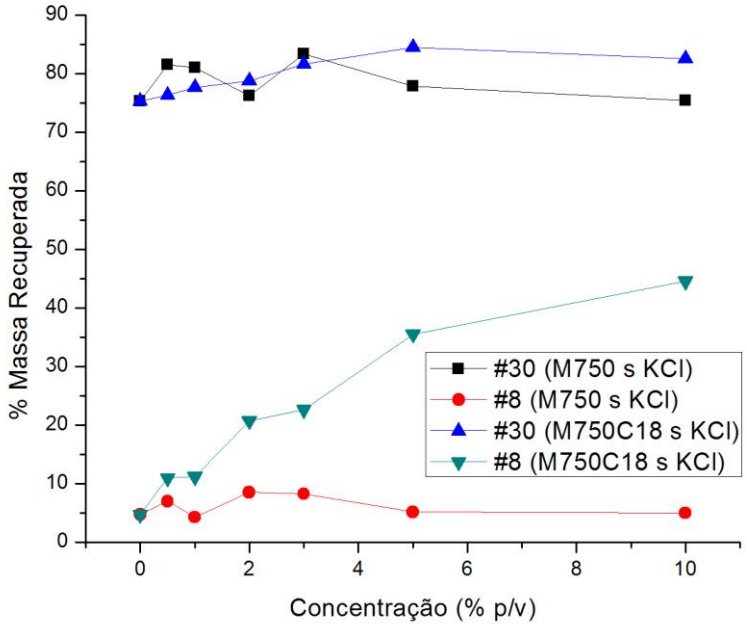

Figura 36-Gráfico da dependência das massas recuperadas dos cascalhos peneirados em malha #8 e #30 em função da concentração do polímero M750 e M750C18, em fluidos formulados na ausência de KCl.

Como mostrado para os fluidos preparados com o homopolímero M350 e M350C18, percebe-se pela Figura 36 que há um aumento do teor da massa da argila recuperada em #8 para os sistemas formulados com o poliglicol M750C18, mesmo na ausência de KCl, conforme a concentração do polímero hidrofobizado cresce. Entretanto, diferentemente dos fluidos com M350 e M350C18, os fluidos com M750C18 já possuem resultados significativos para concentrações a partir de 3% p/v.

4.4 Medidas de Densidade

A Tabela 15 apresenta os resultados das densidades obtidas para cada um dos fluidos formulados. Pode-se perceber que não houve alteração significativa nos valores de densidade para os diferentes sistemas formulados. Observando-se os valores das massas recuperadas de cascalho em #30, percebe-se que estes foram muito próximos. Na verdade, são os sólidos que passam nesta malha que ficam incorporados ao fluido e contribuem para a que as densidades dos sistemas permaneçam constantes.

Tabela 15-Resultados obtidos nos ensaios de densidade para os fluidos formulados.

Fluido	**Densidade (lb/gal)**						
Concentração (%p/v)	**0**	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**
M350 com KCl	8,9	8,9	8,7	8,7	8,8	8,6	8,8
M350C18 com KCl	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,8	8,9
M350 sem KCl	8,7	-	8,7	8,7	8,8	-	8,9
M350C18 sem KCl	8,7	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
M750 com KCl	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9
M750C18 com KCl	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	9	9
M750 sem KCl	8,7	8,9	8,8	8,8	8,8	8,8	8,9
M750C18 sem KCl	8,7	8,6	8,6	8,6	8,6	8,7	8,9

5 Conclusões

Todos os polímeros utilizados nas formulações mostraram ser compatíveis com todos os aditivos utilizados.

Os sistemas formulados com estearatos de poliglicol apresentaram excelentes resultados quanto à capacidade inibição da reatividade das argilas.

As filtrações à baixa temperatura e baixa pressão evidenciaram que os polímeros estudados também atuam na redução do volume de filtrado.

Todos os sistemas poliméricos estudados mostraram ser capazes de inibir a reatividade das argilas quando em presença de KCl. Entretanto, a maior eficiência foi observada no teor de argila intacta recuperada (#8) nos sistemas possuindo segmentos hidrofóbicos.

Os resultados obtidos nos ensaios de filtração mostraram que os sistemas formulados com os póliglicóis modificados obtiveram resultados extremamente satisfatórios, e que dentre estes sistemas, os que apresentavam o M350C18 foram os que apresentaram os melhores resultados.

Parece haver uma concentração ideal para a utilização destes polímeros que potencialize suas características como fluidos de perfuração. Possivelmente estas concentrações encontram-se acima de 2% p/v e abaixo de 10% p/v.

Estes aditivos são capazes de conferir aos fluidos ótimas propriedades no que diz respeito ao desempenho de suas funções como fluidos de perfuração.

6 Referências Bibliográficas

ALLEN, G.; BOOTH, C.;'JONES, M.N., **Polymer**, Vol. 5, p.257, 1964.

ASTON, M.S., ELLIOTT, G.P., "Water Based Glycol Muds: Shale Inhibition Mechanisms", **SPE/European Petroleum Conference**, London, No. 28818, p. 107, 1994.

BAILEY, F.E., **Alkylene Oxides and Their Polymers,** First edition, Surfactant Science Series, New York, p.116, 1990.

BLAND, R.G., SMITH, G.L., HUGHES, B., EAGARK, P., "Low Salinity Polyglycol Water Based Drilling Fluids as Alternatives to Oil Based Muds", **SPE/IADC Drilling Conference**, Amsterdam, No. 29378, p. 405, 1995.

BLAND, R.G., WAUGHMAN, R.R., TOMKINS, P.G., HALLIDAY, W.S., "Water-Based Alternatives to Oil-Based Muds: Do They Actually Exist?", **IADC/SPE Drilling Conference**, Dallas, TX, 2002.

BREEN, C.; RAWSON, J.O.; MANN, B.E.; ASTON, M., "In Situ ^{13}Cs and ^{1}H, Thermoanalytical and X-Ray Diffraction Studies of the Adsorption of Polyalkyleneglycol on Texas Bentonite", **Colloids And Surface A**, Vol.132, p.17, 1998.

CAENN, R., CHILLINGAR, G.V., "Drilling Fluids: State of the Art"**, Journal of Petroleum Science and Engineering**, Vol. 14, p.221, 1996.

CHENEVERT, M.E., "Diffusion of Water and Ions into Shales", **Rock at Great Depth**, Maury and Fourmaintraux Editors, Rotterdam, p. 1177, 1990.

CHILINGARIAN, G.V., VORABUTR, P**., Drilling and Drilling Fluids, Developments in Petroleum Science 11**, Elsevier Science Publishing Company, p.729, 1981.

CHURCHMAN, G.J., "Formation of Complexes Between Bentonite and Different Cationic Polyelectrolytes and their use as Sorbents for Non-ionic and Anionic Pollutants", **Applied Clay Science**, 21 (3-4), p.177, 2003.

DARLEY, H.C.H., GRAY, G.R., **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**, Gulf Publishing Company, p.2, 1988.

DAVISON, J.M., JONES, M., SHUCHART, C.E., GERARD, C., "Oil-Based Muds for Reservoir Drilling Their Performance and Cleanup Characteristics", **SPE Drilling & Completion**, 2001.

DOWNS, J.D.; OORT, E.; REDMAN D.I.; RIPLEY D.; ROTHMANN, B., "A New Concept In Water-Based Drilling Fluids For Shales": **SPE/Offshore Europe Conference**, Aberdeen, SPE 26699, 1993.

DURAND, C., FORSANS, T., RUFFET, C., AUDIBERT, A., "Influence of Clays on Borehole Stability", **Reveu de L'Institute Français du Pétrole**, Vol. 50, No. 2, p. 187, 1995.

GRIM, R.E., **Clay Mineralogy**, Second Edition, McGraw-Hill, p.464, 1968.

HARVEY, F., "Fluid Program Built Around Hole Cleaning protecting Formation", **Oil And Gas J.**,Vol.88, p.37, 1990.

HORSRUD, P., BOSTROM, B., SONSTEBO, E.F., HOLT, R.M., "Interaction Between Shale and Water-Based Drilling Fluids", **SPE/Annual Technical Conference and Exhibition**, New Orleans, Lousiana, No. 48986, p. 215, 1998.

KHAN, R., KURU, E., TREMBLAY, B., SAASEN, A., "An Investigation of Formation Damage Characteristics of Xanthan Gum Solutions Used for Drilling, Drill-In, Spacer Fluids, and Coiled Tubing Applications", **Petroleum Society's Canadian International Petroleum Conference**, Calgary, Alberta, Canada, 2003.

KJOSNES, I., LOKLINGHOLM, G., SAASEN, A., SYRSTAD, S.O., AGLE, A., SOLVANG, K.A., "Successful Water Based Drilling Fluid Design for Optimizing Hole Cleaning and Hole Stability", **SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference & Exhibition**, Abu Dhabi, UAE, 2003.

LIMA, A. S., 2004, **Poliéteres como Inibidores da Reatividade Natural de Folhelhos em Fluidos de Perfuração de Base Aquosa.** Tese de M.Sc., Instituto de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

LUCKHAM, P.F., ROSSI, S., "The colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions", **Advances in Colloid and Interface Science**, Vol. 82, p. 43, 1999.

Munsel Soil Color Charts, Macbeth Division of Kollmorgen Corporation, Maryland, 1975.

NAVARRETE, R.C., SEHEULT, J.M., COFFEY, M.D., "New Bio-Polymers for Drilling, Drill-in, Completions, Spacer Fluids and Coiled Tubing Applications", **IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology**, Kuala Lumpur, Malaysia, 2000.

OSISANYA, S.O., CHENEVERT, M.E, "Physico-Chemical Modelling of Wellbore Stability in Shale Formations", **Journal of Petroleum Technology**, Vol. 35, No. 2, 1996.

OSISANYA, S.O., AREMU, J.O., HABTEZGHI, E., “Evaluation of the Inhibitive Nature of Various Polymers Against Various Shales”, **49th Annual Technical Meeting of The Petroleum Society**, Calgary, Alberta, Canada, 1998.

PATEL, A., STAMATAKIS, E., YOUNG, S., FRIEDHEIM, J., “Advances in Inhibitive Water Based Drilling Fluids - Can They Replace Oil Based Muds?”, **SPE/Internation Symposium on Oilfield Chemistry**, Houston, TX, 2007.

REID, P.I., DOLAN, B., “Mechanism of Shale Inhibition by Polyols in Water Based Drilling Fluids”, **SPE/Internation Symposium on Oilfield Chemistry**, San Antonio, TX, No. 28960, p. 155, 1995.

RODRIGUES, J.A., LACHTER, E.R., SÁ, C.H., MELLO, M., NASCIMENTO, R.S.V., “New Multifunctional Polymeric Additives for Water-Based Muds”, **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, San Antonio, TX, 2006.

ROSA, R.C., ROSA, A.L., FARIAS, S.B., GARCIA, M.H., COELHO, A.S., “A New Inhibitive Water-Based Fluid: A Completely Cationic System”, **SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference**, Rio de Janeiro, Brazil, 2005.

SAASEN, A., LOKLINHOLM, G., “The Effect of Drilling Fluid Rheological Properties on Hole Cleaning”, **IADC/SPE Drilling Conference**, Dallas, TX, 2002.

SALAMONE, J.C., CLOUGH, S.B., SALAMONE, A.B., REID, K.I., JAMISON, D.E., “Xanthan Gum - A Lyotropic Liquid Crystalline Polymer and its Properties as a Suspending Agent”, **Artigo SPE 9097**, s.d..

SANTOS, P.S., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda, 2ª Edição, Volume 1, p. 23, 1992b.

SATO, T., RUCH, R., **Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption**, Surfactant Science Series, Marcel Dekker Inc., V. 9, p.1, 1980.

TALABANI, S., HATZIGNATIOU, D.G., “Comprehensive Description and Evaluation of Polymers as Drilling Fluids”, **Western Regional Meeting**, Anchorage, Alaska, 1993.

THENG, B.K., **Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes**, Developments in Soil Science , Elsevier Publishing, V. 9, p.37, 1979.