

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS BENTONITA/POLÍMEROS PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO – PARTE I¹

Maria Ingrid Rocha Barbosa²

Luciana Viana Amorim³

Klevson Ranniet de Almeida Barboza⁴

Heber Carlos Ferreira⁵

Resumo

A aditivação polimérica dos fluidos usados na perfuração de poços de petróleo é prática comum e dentre os aditivos mais usados, destacam-se o carboximetilcelulose (CMC) e a poliácridamida parcialmente hidrolisada (PHPA), que dependendo das suas características, desempenham diferentes funções e são adicionados individualmente. Este trabalho objetiva o estudo de composições binárias de polímeros celulósicos e não-celulósicos visando o desenvolvimento de compósitos bentonita/polímeros para uso em fluidos à base de água. Foi estudada uma amostra de argila bentonítica sódica da Paraíba e três amostras de polímeros (CMC de baixa e alta viscosidade e PHPA). O dimensionamento das misturas de polímeros foi elaborado de forma a explorar composições básicas (100%-0%; 50%-50% e 0%-100%) como passo inicial. Os compostos poliméricos em três diferentes concentrações foram misturados à argila seca e, em seguida, preparados os fluidos de perfuração. Após repouso de 24 h, foram determinadas as viscosidades aparente e plástica e o volume de filtrado de acordo com as normas da Petrobras. Os resultados evidenciaram que a mistura de polímeros celulósicos com os não-celulósicos se mostrou mais eficiente na melhoria das propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração à base de água. Desta forma, torna-se viável a combinação de matérias primas de características diferentes para a obtenção de compostos poliméricos a serem adicionados a argilas bentoníticas para o desenvolvimento do compósito bentonita/polímero para uso na perfuração de poços de petróleo.

Palavras-chave: Fluidos hidroargilosos; Aditivos poliméricos; Reologia.

BENTONITE/POLYMERS COMPOSITES DEVELOPMENT TO APPLICATION IN DRILLING FLUIDS – PART 1

Abstract

The polymeric addictivation of fluids used in oil wells drilling is a common practice and among the addictives more used, is the carboximethyl cellulose (CMC) and the partially-hydrolyzed polyacrylamide (PHPA), and depending of their characteristics, carry out different functions and they are added individually. The objective of this work is study binary compositions of cellulosics and non-cellulosic polymers to development of bentonite/polymers compositions to use in water based drilling fluids. Was studied one sodic bentonite clay sample from Paraiba and three polimerics additives (low viscosity and high viscosity CMC and PHPA). The polymer mixtures was elaborated to explore the basic compositions (100%-0%; 50%-50% and 0%-100%) as initial step. The polymeric compositions in three different concentrations was mixed with dry clay and after the drilling fluids was prepared. Following 24 h fluid resting, the apparent and plastic viscosities and water loss were established according to Petrobras standards. The results evidenced that the cellullosic and non-cellulosic polymers mixture showed to be more efficient improving the rheologic and filtration properties of water based drilling fluids. This way, is able the combination of raw materials of different attributes to obtain polymeric compositions to be added on bentonitics intending the development of bentonite/polymer composite to wells drilling uses.

Key words: Water clay fluids; Polymeric additives; Rheology.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/Centro de Ciência e Tecnologia/Universidade Federal de Campina Grande – Bolsista ANP/ PRH – 25 – ingrid@labdes.ufcg.edu.br

³ Pesquisadora Visitante ANP/PRH-25 – luciana@labdes.ufcg.edu.br

⁴ Aluno de Graduação em Engenharia de Materiais/ Departamento de Engenharia de Materiais/Centro de Ciências e Tecnologia/Universidade Federal de Campina Grande – ranniet@gmail.com

⁵ Departamento de Engenharia de Materiais/Centro de Ciências e Tecnologia/Universidade Federal de Campina Grande – heber@dema.ufcg.edu.br Av. Aprígio Veloso, 882 Bodocongó, 58.109-970, Campina Grande/PB

INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração, também chamados de lamas, podem ser conceituados como composições frequentemente líquidas destinadas a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo, poços tubulares e operações de sondagem.⁽¹⁾ São indispensáveis durante as atividades de perfuração,⁽²⁾ pois desempenham uma série de funções essenciais, dependentes diretamente das suas propriedades físicas e químicas, ou seja, densidade, viscosidade, consistência de gel, controle de filtrado e reboco e inibição das argilas hidratáveis.

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), antigo Campus II da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), vem estudando fluidos de perfuração à base de água e argilas bentoníticas da Paraíba desde a década de 1980. Estudos envolvendo o efeito de aditivos poliméricos em fluidos de perfuração hidroargilosos foram iniciados em 1991, e avaliaram o efeito da adição de lignosulfonatos, lignitos e polímeros à base de celulose, comercialmente conhecidos por Spersene, XP-20 e CMC, respectivamente, sob a reologia de dispersões de argilas bentoníticas sódicas.^(3,4)

Em 2002, foram iniciados estudos com o objetivo de avaliar os efeitos da aditivação polimérica, sua ação protetora e de recuperação em fluidos hidroargilosos contaminados com cloretos de cálcio e magnésio. Essa linha de pesquisa foi motivada pelos problemas de contaminação de fluidos frequentemente enfrentados nas plataformas de perfuração de poços de petróleo. Os primeiros experimentos foram realizados com fluidos preparados com argilas bentoníticas sódicas industrializadas na Paraíba e tratados com uma amostra de carboximetilcelulose (CMC) de baixa viscosidade. Os resultados indicaram a melhoria das propriedades dos fluidos e a viabilidade do uso do CMC como agente de proteção e recuperação de fluidos hidroargilosos.⁽¹⁾ A partir daí, diversos trabalhos foram desenvolvidos utilizando diferentes variedades de argilas bentoníticas provenientes das jazidas localizadas no Município de Boa Vista, PB, e CMCs com diferentes graus de viscosidade,⁽¹⁾ bem como estudos com diferentes graus de contaminação.⁽⁵⁾

Os depósitos de bentonitas localizados na Paraíba, Município de Boa Vista, durante as últimas décadas foram considerados os maiores do Brasil. Segundo os últimos dados do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, as reservas (medida+indicada) de bentonita em 2004 no Brasil totalizaram aproximadamente 47 milhões de toneladas, das quais 25,3% das reservas medidas encontra-se no Estado da Paraíba. Com esse novo levantamento, a Paraíba ocupa a posição atual de terceiro maior jazimento do país.⁽⁶⁾ Estas argilas vêm sendo exploradas há cerca de 40 anos e, hoje, muitas das variedades, principalmente as consideradas de melhor qualidade, não são mais encontradas. Como consequência desse processo de mineração predatório, os produtos industrializados apresentam queda nas suas propriedades e a maioria não atende as especificações da Petrobras para uso em fluidos de perfuração hidroargilosos. Esse fato contribui fortemente para a prática da aditivação polimérica dos fluidos com o objetivo de melhorar as suas propriedades reológicas, garantindo, assim, o sucesso da perfuração.

A etapa de aditivação do fluido ocorre durante a sua preparação nos tanques de lama ou mesmo durante a operação de perfuração quando é detectada a necessidade de adequação das suas propriedades. Dentre os inúmeros aditivos utilizados, destacam-se o carboximetilcelulose (CMC), aditivo celulósico, e a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA), aditivo não-celulósico, que atuam, dependendo das suas características, como viscosificante e/ou redutor de filtrado, lubrificante, inibidor e encapsulador de argilas hidratáveis. O CMC pode agir

umentando a viscosidade e reduzindo o filtrado, porém, é necessário uma concentração elevada deste aditivo. A PHPA, por sua vez, é um excelente lubrificante, inibidor e encapsulador de argilas hidratáveis, mas não forma reboco, facilitando a invasão de sólidos na formação permeável.

A principal razão para utilização de compostos poliméricos, deve-se a possibilidade de combinar as propriedades de duas ou mais matérias-primas com características diferentes, visando obter um produto com propriedades adequadas, ou seja, usufruindo dos benefícios da mistura de polímeros, é possível obter um composto que possibilite o aumento das viscosidades aparente e plástica e a diminuição do volume de filtrado. Outro ponto de grande importância é a possibilidade de melhorar, por meio da aditivação polimérica, as propriedades das argilas bentoníticas de Boa Vista – PB consideradas de qualidade inferior e que por este motivo ainda são encontradas em grande quantidade e empregadas em aplicações menos nobres.

Sendo assim, este trabalho objetiva o estudo de composições binárias de polímeros celulósicos e não-celulósicos visando o desenvolvimento de compósitos bentonita/polímeros para uso em fluidos de perfuração à base de água.

MATERIAIS

Argila Bentonítica

Foi estudada uma amostra de argila bentonítica sódica industrializada, fornecida pela Empresa Bentonit União Nordeste Ltda. – BUN, situada na Avenida Assis Chateaubriand, 3877, Campina Grande, PB.

Aditivos Poliméricos

Foram estudadas três amostras de aditivos poliméricos: dois aditivos à base de celulose, conhecidos por carboximetilcelulose, sendo uma amostra de baixa viscosidade (CMC BV) e uma amostra de alta viscosidade (CMC AV), e uma amostra de aditivo não-celulósico, a poliácridamida parcialmente hidrolisada (PHPA). As amostras de CMC foram fornecidas pela Empresa Denver-Cotia Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda., localizada na Estrada Fernando Nobre, 600-A, Rio Cotia, Cotia, SP, e a amostra de PHPA foi fornecida pela Empresa System Mud Indústria e Comércio Ltda., localizada na Rua Otávio Muller, 204, Carvalho, Itajaí, SC.

METODOLOGIA

Dimensionamento de Misturas

O dimensionamento das misturas de polímeros foi elaborado de forma a explorar composições básicas (100%-0%; 50%-50% e 0%-100%) como passo inicial.

Foram estudadas seis composições:

- Composição 1: 100% de PHPA;
- Composição 2: 100% de CMC BV;
- Composição 3: 100% de CMC AV;
- Composição 4: 50% de PHPA + 50% de CMC BV;
- Composição 5: 50% de PHPA + 50% de CMC AV e
- Composição 6: 50% de CMC BV + 50% de CMC AV.

Preparação dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração foram preparados com concentração de 4,86% em massa de argila (24,3g de argila em 500 mL de água deionizada) de acordo com a norma N-2605.⁽⁷⁾

A mesma metodologia foi seguida para os fluidos aditivados com polímeros/composições poliméricas (compostos poliméricos). Nesse caso, as argilas, na concentração supracitada, foi misturada manualmente com o polímero/composto polimérico em pó em diferentes concentrações.

Os aditivos poliméricos/compostos poliméricos foram estudados nas concentrações de 0,05g, 0,1g e 0,15g/24,3g de argila seca. No texto as concentrações serão tratadas por 0,05, 0,1, e 0,15 g.

Estudo Reológico

Foram determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), em viscosímetro Fann 35A e o volume de filtrado em filtro prensa Fann, de acordo com a norma N-2605.⁽⁷⁾

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados na Tabela 1 e na Figura 1, mostram que a argila sem aditivação, embora apresente valores de VP e VF de acordo com as especificações da Petrobras⁽⁸⁾ para uso na perfuração de poços, não apresenta VA de acordo com o mínimo de 15,0 cP e assim não é adequada para esta aplicação, sendo necessária a incorporação de aditivos poliméricos para melhorar/otimizar o comportamento reológico dos fluidos de perfuração. Desta forma, consegue-se obter resultados satisfatórios, de um modo geral, atingindo valores de VA, VP e VF de acordo com os limites especificados pela Petrobras.⁽⁸⁾ Isto acontece devido a hidratação das cadeias poliméricas e ao seu alongamento, responsável pelo aumento da viscosidade do sistema e redução no VF, promovendo uma adsorção entre as cargas negativas do polímero e as cargas positivas presentes nas arestas das partículas de argila, neutralizando-as e fazendo com que ocorra uma repulsão mútua entre elas, evitando, assim, a floculação.⁽¹⁾ Esse comportamento também pode ser explicado através dos mecanismos de estabilização eletrostática e eletroestérica. A estabilização eletrostática ocorre como consequência da repulsão entre as cadeias do polímero adsorvidas às partículas de argila, enquanto que, a estabilização eletroestérica ocorre como consequência do aumento da distância mínima de separação entre as partículas de argila que estão envolvidas pelas cadeias poliméricas e pelas interações de caráter elétrico repulsivo entre as cadeias do polímero,⁽⁹⁾ evitando a floculação do sistema.

Os fluidos aditivados com PHPA (Composição 1) mostram que a presença e o aumento na concentração deste aditivo conduzem o sistema a um estado floculado. Isto ocorre porque a PHPA é um polímero de cadeia muito longa que pode ocasionar o estado de floculação através dos efeitos de encapsulamento,⁽¹⁰⁾ formação de pontes⁽¹¹⁾ e quando segmentos de uma mesma cadeia polimérica são adsorvidos às superfícies de diferentes partículas de argila.⁽¹²⁾

Tabela 1. Comportamento reológico e de filtração da argila C com e sem aditivo/composto polimérico.

Composições	PHPA (%)	CMC BV (%)	CMC AV (%)	Composto Polimérico (g / 24,3g de argila)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
-	-	-	-	-	11,0	4,5	17,4
1	100	0	0	0,05	25,3	9,0	16,6
				0,10	34,5	9,0	17,4
				0,15	38,8	10,5	16,5
2	0	100	0	0,05	9,0	3,5	16,0
				0,10	9,5	5,0	14,6
				0,15	10,0	5,0	13,6
3	0	0	100	0,05	13,0	5,5	16,6
				0,10	14,0	5,0	14,0
				0,15	14,3	4,5	14,0
4	50	50	0	0,05	15,5	7,0	16,6
				0,10	23,8	9,0	16,1
				0,15	31,0	9,5	13,5
5	50	0	50	0,05	19,3	6,5	15,4
				0,10	27,0	9,0	14,4
				0,15	34,0	11,5	15,2
6	0	50	50	0,05	10,5	4,0	15,2
				0,10	11,5	4,5	14,0
				0,15	11,5	5,0	13,2
Valores especificados pela Petrobras (1998a)					≥15,0	≥4,0	≤18,0

Segundo Pereira,⁽¹⁰⁾ a PHPA é um dos polímeros mais utilizados no setor de poços de água por contribuir fortemente na doação de viscosidade ao fluido. Porém, o estado de floculação apresentado pelos resultados indica que a incorporação deste aditivo proporciona a formação de pontes. Como observado por Barbosa,⁽⁵⁾ as longas cadeias poliméricas da PHPA adsorvem nas superfícies das partículas de argila diminuindo as distâncias entre elas levando à floculação do sistema, o que é indesejável para a perfuração de poços de petróleo.

Em estudo sobre o efeito de diferentes concentrações de PHPA nas propriedades reológicas de sistemas bentonita-água, Güngör e Karaoğlan⁽¹³⁾ apresentaram três possibilidades para as interações entre as moléculas de PHPA e as partículas de argila: (i) a troca aniônica entre as hidroxilas (OH^-) presentes nas superfícies das partículas de argila e os ânions carboxílicos (COO^-) do polímero, (ii) a formação de ligações hidrogênio entre as hidroxilas da superfície da partícula e o grupo $\text{C} = \text{O}$ do polímero e (iii) o estabelecimento de pontes envolvendo íons divalentes a partir de forças eletrostáticas.

Os fluidos de perfuração aditivados com CMC BV (composição 2) apresentam redução na VA e no VF, comparando com os resultados da argila sem aditivo, sendo VF a propriedade que sofre a maior influência com a aditivação. Esse comportamento deve-se ao fato deste ser um polímero de cadeia curta, que possui como principal função reduzir perdas por filtração.⁽¹⁾ Polímeros de cadeia curta agem geralmente como defloculantes, pois proporcionam uma máxima adsorção das partículas de argila, uma a uma, recobrando-as e aumentando a distância entre elas.⁽¹⁰⁾ Já os fluidos aditivados com CMC AV (composição 3), apresentam aumento na VA e redução no VF, quando comparado aos resultados da argila sem aditivação. Isto ocorre pelo fato deste ser um polímero de alta viscosidade e tem como principal função a viscosificação do sistema.

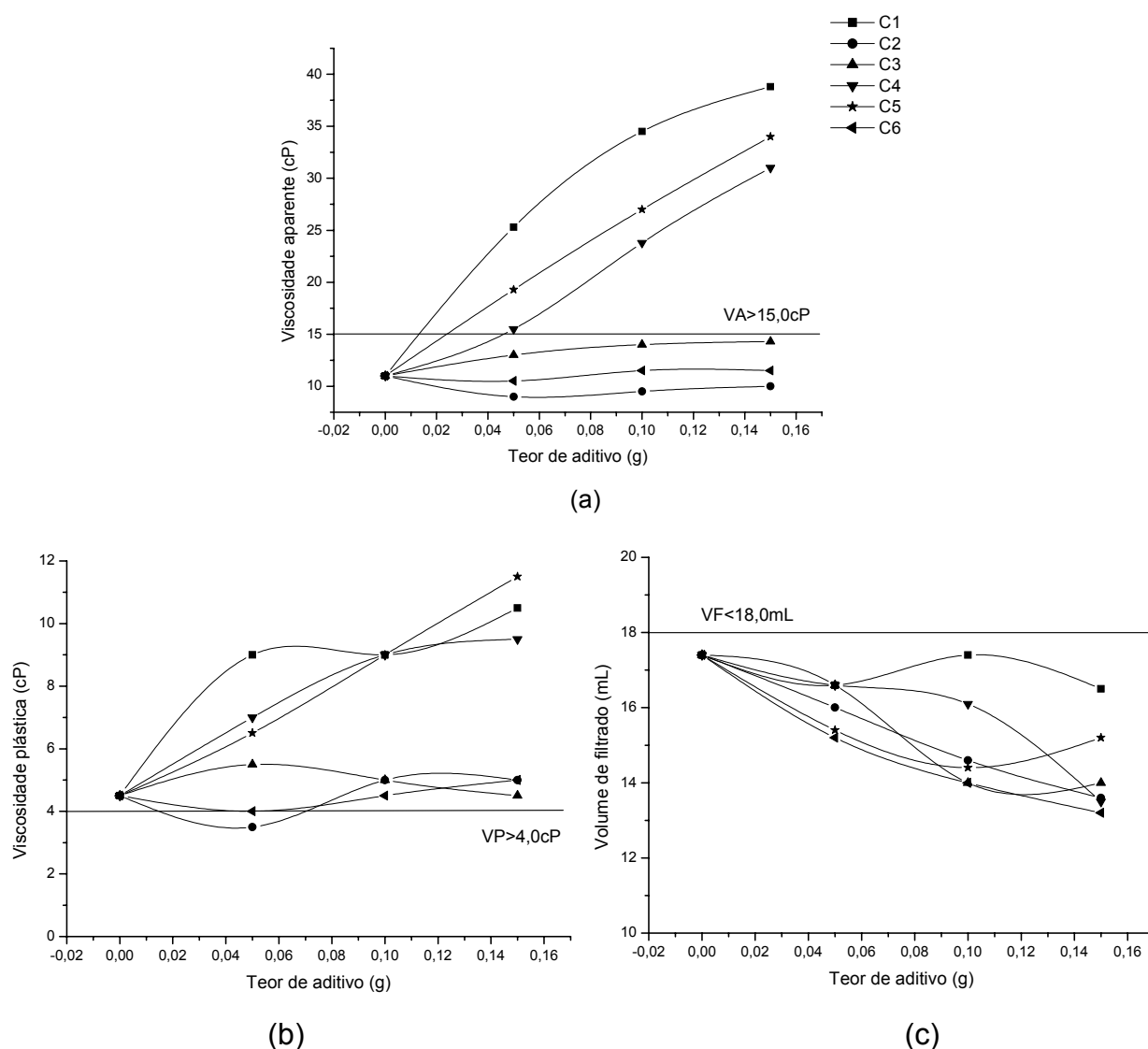


Figura 1. Comportamento reológico dos fluidos aditivados com os aditivos/compostos poliméricos (a) valores de VA (cP), (b) valores de VP (cP) e (c) valores de VF (mL).

As composições 1 (100% de PHPA), 4 (50% de PHPA + 50% de CMC BV) e 5 (50% de PHPA + 50% de CMC AV), apresentam os melhores resultados. Dentre elas, a composição 4 evidencia a interação entre os polímeros que compõem a mistura, com resultados satisfatórios que atendem as especificações da Petrobras para fluidos de perfuração hidroargilosos,⁽⁸⁾ enquanto que as composições 1 e 5, embora apresentem resultados dentro das especificações da Petrobras,⁽⁸⁾ conduzem o sistema a um estado de maior floculação, por apresentarem uma maior quantidade de PHPA, já que este é um polímero aniônico de cadeia muito longa que tem como principal função a doação de viscosidade aos fluidos. Esse tipo de comportamento indica que polímeros de cadeia muito longa formam estruturas tridimensionais com as partículas de argila, evidenciado pelo forte efeito exercido sobre a VA das suspensões argilosas.⁽¹⁴⁾

Comparando os resultados dos fluidos aditivados com os polímeros isolados, composições 1 (100% de PHPA), 2 (100% de CMC BV) e 3 (100% de CMC AV), com os resultados obtidos com os fluidos aditivados com as composições 4 (50% de PHPA + 50% de CMC BV) e 5 (50% de PHPA + 50% de CMC AV), é possível observar a influência de cada tipo de aditivo polimérico sobre o comportamento reológico dos fluidos de perfuração, ou seja, que o CMC BV atua diminuindo o VF enquanto o CMC AV e a PHPA atuam na viscosificação dos fluidos, sendo estes comportamentos definidos de acordo com o tamanho de cadeia dos polímeros.

Com a concentração de 0,05 g da composição 4, consegue-se obter um fluido que atenda às especificações,⁽⁸⁾ unindo a propriedade viscosificante da PHPA com a redutora de filtrado do CMC BV. O aumento em sua concentração (adição de 0,15 g) leva a uma elevação na viscosidade, conduzindo a um estado de floculação, indesejável na perfuração de poços.

A análise conjunta dos resultados mostra que a aditivação com as composições 4 (50% de PHPA + 50% de CMC BV) e 5 (50% de PHPA + 50% de CMC AV), melhora as propriedades reológicas e de filtração evidenciando o benefício de se fazer uso de misturas de polímeros para obtenção de um composto com propriedades adequadas para formulação de compósitos bentonita/polímero a serem empregados na preparação de fluidos hidroargilosos para perfuração de poços.

CONCLUSÃO

A combinação de matérias-primas de características diferentes possibilita a obtenção de um composto polimérico com propriedades adequadas para a formulação de compósitos bentonita/polímero a serem empregados na preparação de fluidos hidroargilosos para perfuração de poços que satisfazem as especificações da Petrobras, evidenciando que a aditivação polimérica melhora as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com argilas de qualidade inferior tornando-as adequadas para esta aplicação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional do Petróleo – ANP, à FINEP, ao CNPq/CTPETRO e ao MCT pelo apoio financeiro. Às Empresas System Mud Indústria e Comércio Ltda. e Denver-Cotia Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda., pelo fornecimento dos aditivos poliméricos, a Empresa Bentonit União Nordeste Ltda. – BUN, pelo fornecimento da argila, e ao LABDES – Laboratório em Referência em Dessalinização pelo uso das suas instalações.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMORIM, L. V. Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo, *Tese de Doutorado, CCT, UFCG, Campina Grande, 2003.*
- 2 LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J., *Drilling Fluids Optimization A Practical Field Approach*, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.
- 3 PEDROSO, M. A. S. *Modificações de Propriedades Reológicas de Dispersões de Esmectitas Sódicas*, Dissertação de Mestrado - DEQ/ UFPB, Campina Grande, PB, 1991. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.
- 4 ACCIOLY, C. V. *Uso de Argilas Esmectíticas em Lamas para Execução de Paredes Diafragma*, Dissertação de Mestrado, DEQ/UFPB, Campina Grande, PB, 1994. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.
- 5 BARBOSA, M.I.R. Proteção e Reabilitação de Fluidos Hidroargilosos, Relatório de Estágio Integrado, DEMa/CCT/UFCG, julho de 2004.
- 6 OLIVEIRA, M. L. *Bentonita*, <www.dnrm.gov.br> , Acesso em: outubro de 2005.
- 7 PETROBRAS, Argila ativada para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo, Método, N-2605, 1998.
- 8 PETROBRAS, Argila ativada para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo, Especificação, N-2604, 1998a.
- 9 OLIVEIRA, I.R.; STUART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. Dispersão e Empacotamento de partículas, princípios e aplicações em processamento cerâmico, *Fazendo Arte Editorial, São Paulo, (2000) 30-31.*
- 10 PEREIRA, E. *Química dos Polímeros e Aplicações – Partes I, II, III e IV*, Disponível em: www.systemmud.com.br, Acesso em: 08 de julho, 2002.
- 11 SOMASUNDARAN, P.; HEALY, T.W.; FUERSTENAU, D.W. *The Aggregation of Colloidal Alumina Dispersion by Adsorbed Surfactant Ions*, Journal of Colloid and Interface Science n. 22, v. 6, p. 599-605, 1996.
- 12 LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. *The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspension*, Advances in Colloid and Interface Science 82, 43 – 92 (1999).
- 13 GÜNGÖR, N.; KARAOĞLAN, S. *Interaction of Polyacrylamide Polymer with Bentonite in Aqueous Systems*, Materials Letters n. 48, p. 168-175, 2001.
- 14 HELLER, H.; KEREN, R. *Anionic Polyacrylamide Polymers Effect on Rheological Behavior of Sodium-Montmorillonite Suspensions*, Soil Sci. Am. J. 66:19-25 (2002).