

Aplicação de sais de fármacos em fluidos de perfuração para formações expansíveis

(Application of drug salts in drilling fluids to expandable formations)

D. V. Lucena¹; F. O. Barros¹; S.M.Miranda¹; I.P.Severo¹; C. M. R. A. Souto²

¹Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da
Paraíba-IFPB-Campus Campina Grande

R. Tranqüilino Coelho Lemos, 671 - Dinamérica, Campina Grande - PB, 58432-300

²Universidade Federal de Campinas Grande-UFMG

R. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58429-900

Resumo

A estabilidade das paredes dos poços de petróleo durante a perfuração é de grande importância para a segurança e sucesso desses poços, este problema da instabilidade do poço com formações que contém folhelhos tem sido uma das grandes preocupações de engenheiros petrolíferos desde o início de perfuração. Os folhelhos são susceptíveis ao inchamento quando em contato com fluidos a base de água, devido à sensibilidade à hidratação apresentada. As soluções encontradas para evitar a hidratação de argilominerais têm sido a utilização dos inibidores de argila. Para este trabalho escolheu-se testar sais que tem uso farmacêutico para aplicação em na área de petróleo e gás. Os resultados de inchamento indicaram que tais sais podem ser utilizados no controle de inchamento, pois, apresentaram inchamento de baixo a nulo nos testes realizados, em relação à reologia observou-se que os sais não alteraram as propriedades reológicas, este resultado indicando boa possibilidade de aplicabilidade destes sais em operações de perfuração.

Palavras chave: sais de citrato, sais de fármacos, inchamento, formações reativas.

Abstract

The stability of the oil well walls during drilling is of great importance for the safety and success of these wells, this problem of well instability with formations containing shales has been a major concern of oil engineers since the beginning of drilling. Shales are susceptible to swelling when in contact with water-based fluids, due to the sensitivity to hydration presented. The solutions found to avoid the hydration of clay minerals have been the use of the clay inhibitors. For this work salts that have pharmaceutical use were chosen to test for application in the area of oil and gas. The results of swelling indicated that such salts can be used in swelling control, since they showed low to null swelling in the tests performed, in relation to the rheology it was observed that the salts did not alter the rheological properties, this result indicating good possibility of applicability of these salts in drilling operations.

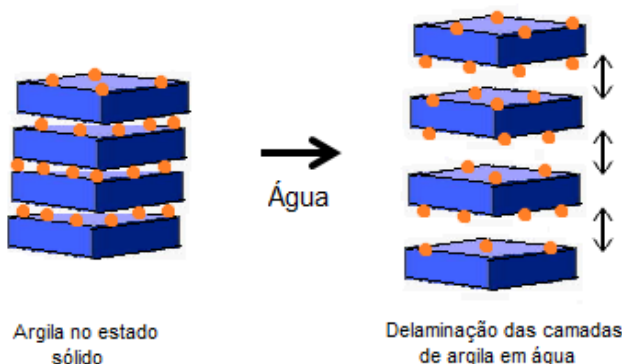
Key words: citrate salts, drug salts, swelling, reactive formations

INTRODUÇÃO

O argilomineral que apresenta de modo mais contundente a característica de adsorção é a esmectita, pois, chega a aumentar até 10 vezes ou mais seu tamanho. A esmectita sódica apresenta grau de inchamento mais elevado do que a esmectita potássica, cálcica ou magnésiana que apresentam inchamento moderado (MACHADO, 2002). O uso de fluidos a base de água em formações com folhelhos causa problemas de instabilidade de poços, geralmente relacionados à entrada de água na entre camada dos folhelhos, resultando em um inchamento da rocha (Figura 1).

Segundo Corrêa *et al* (2017) os fluidos oleosos sintéticos de base orgânica surgiram como uma alternativa às limitações de desempenho dos fluidos aquosos e para suprir às restrições ambientais impostas aos fluidos à base de óleo convencionais, tais composições utilizam como fase dispersante parafinas lineares, ésteres, éteres, alquilbenzenos lineares (LABs), olefinas internas (IO's), olefinas alfa-lineares (LAO), poli-alfa olefinas (PAO), acetais e glicóis.

Figura 1: Representação esquemática da delaminação em camadas de uma argila hidratada.
(Autoria própria).



No entanto, mesmo esses fluidos apresentando uma menor toxicidade e serem mais biodegradável que o de base oleosa convencional se faz necessário considerar as restrições impostas pelos órgãos ambientais com relação ao descarte de fluidos e cascalhos gerados durante a perfuração no mar. No Brasil, por exemplo, atualmente o fluido de perfuração não aquoso deve apresentar teor de hidrocarbonetos poliaromáticos menor que 10 ppm e os cascalhos gerados não podem apresentar mais de 6,9% (em peso úmido de cascalho) de base orgânica tipo parafinas lineares ou óleo mineral tratados e 9,4% (em peso úmido de cascalho) no caso da base orgânica ser de IO's, LAO, PAO, ésteres, éteres e acetais (FRIEDHEIM & CONN, 1996).

As soluções encontradas para evitar a hidratação de argilominerais têm sido a utilização dos denominados inibidores de argila. O KCl se apresenta segundo Soares e Borba (2017) como excelente inibidor de argilas reativas, sendo mais utilizado na indústria petrolífera uma vez que possui baixo custo. Seu mecanismo de ação baseia-se na troca dos íons Na^+ das interlamelar dos folhelhos por íons K^+ , estabilizando assim, a estrutura da argila. Os sais de sódio (NaCl) também são inibidores químicos de natureza inorgânica amplamente utilizado.

Os cloretos de sódio (NaCl) e de potássio (KCl) são os inibidores químicos mais comuns em fluidos de perfuração, pois possuem baixo custo e, em altos teores, ação inibidora. Porém, agravam a densidade do fluido e degradam polímeros que perdem em viscosidade (PEREIRA, 2010). Hoje, em virtude das regulamentações propostas pelas agências de proteção ambiental,

a aplicação destes inibidores tem sido amplamente discutida e novos produtos, isentos de cloro, vêm sendo desenvolvidos.

Este novo e desafiador contexto coloca os pesquisadores na busca de um fluido que possua desempenho semelhante aos fluidos oleosos sintéticos, de baixo custo e que atenda aos requisitos ambientais exigidos por lei, como os fluidos de base aquosa.

Fazer o uso de inibidores isentos de cloro se apresenta como uma alternativa ainda não explorada e que deve ter sua eficácia testada para poder ser sugerida como opção a estes inibidores tão comumente utilizados, mas que geram diversas outras problemáticas.

Diante deste contexto, a análise de sais com sais isentos de cloro em sua composição é amplamente inovadora e poderá trazer grandes benefícios sociais, econômicos e ambientais, além da contribuição científica tanto no meio acadêmico quanto industrial.

Para esta pesquisa escolheu-se testar o sais que tem uso farmacêutico para aplicação em na área de petróleo e gás, esses sais, são, em geral, um composto químico totalmente neutralizado, do ácido cítrico e utilizado essencialmente como fármaco para controlar o ácido úrico e cálculos renais de cistina. Contudo, este composto tem potencial para o controle de inchamento pelo fato de que sais, de maneira geral promovem o controle do inchamento.

A partir do exposto pode-se indicar que o estudo da aplicabilidade de sais farmacêuticos para resolução problema do controle da estabilidade de formações reativas é justificável, ou seja, há possibilidade real que este composto atue como efetivo inibidor no controle da hidratação de tais formações. Deste modo, a proposta de realizar o estudo destes sais para elaboração de um fluido de perfuração inibido, aquoso, isento de cloro concerne em um trabalho de grande contribuição científica e tem por objetivo elaborar uma alternativa de sanar os transtornos ocasionados pela hidratação de folhelhos reativos com um composto ainda não utilizado para este fim.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Formações reativas

Foram estudadas duas amostras de argilas bentoníticas, uma amostra de argila industrializada, conhecida comercialmente por Brasgel PA (a argila foi fornecida pela empresa Bentonit União Nordeste Ltda – BUN, assim como também, uma amostra de argila bentonítica industrializada importada, naturalmente sódica, proveniente da empresa "Southern Clay", Texas, Estados Unidos, conhecida por Cloisite, ambas de alto grau de inchamento.

Aditivos poliméricos

Para estudo das melhores concentrações de inibidores foram utilizados os seguintes inibidores de expansão: sulfato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio.

As amostras dos aditivos foram fornecidas pela Empresa Amc Mud.

Métodos

Inchamento de Foster

O teste é baseado no *Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners* (ASTMD 5890-11).

O procedimento realizado consiste em: adicionar 90mL de água a uma proveta de capacidade 100mL, adicionando 1g de folhelho seco e deixadas em repouso por 10 minutos. Em seguida, foi adicionada 0,1g de massa de folhelho na solução a cada 10 minutos até ter uma

massa total de 2g. Logo após foram lavadas as laterais da proveta para que seja retirada qualquer partícula que tenha aderido ao recipiente até atingir-se 100mL de volume da proveta. As soluções foram deixadas em repouso durante 16h e então se efetuou a leitura de inchamento de Foster para cada amostra.

Determinação de água livre por sucção capilar

O *Capillary Suction Timer*, modelo 44.000 da FANN, é um equipamento que são colocadas as amostras na célula de amostra, resultando em taxas variáveis de passagem de água para o papel de filtro através da ação de sucção capilar.

O método é realizado colocando 5mL de uma dispersão contendo água, inibidor e argila dentro de um cilindro que está em contato com o papel de filtro de espessura especificada. Os eletrodos são posicionados a 0,5 e 1cm da borda do cilindro e conectados a um timer, permitindo a medição do tempo requerido para o filtrado fluir rapidamente por 0,5 cm de raio. As dispersões utilizadas foram preparadas 24 horas antes do ensaio. O resultado do teste foi avaliado após leituras dos valores expressos no aparelho.

Desenvolvimento de fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração à base água foram preparados de acordo com a prática de campo, que consiste em adicionar os aditivos (antiespumante, viscosificante, redutor de filtrado, inibidores bactericidas e lubrificante), um a um, sob agitação a uma velocidade constante de 13.000rpm em agitador Hamilton Beach, modelo 936, obedecendo a ordem descrita acima permanecendo 5 minutos sob agitação a cada acréscimo de aditivo, com exceção do viscosificante e do redutor de filtrado que permaneceram 10 minutos sob agitação.

Teste de inibição bentonítica

O procedimento é baseado na metodologia desenvolvida por Patel *et al.* (1995) e consiste na incorporação diária de argila na concentração de 10 g/ 350 ML de água na solução de inibidor de 8 g/ 350 ML de água, antes da adição de uma nova porção de argila na concentração de 10 g/ 350 ML de água, é realizada a obtenção das propriedades reológicas da mistura após ser submetida à temperatura de cerca de 66 °C (150 °F) por 16 horas. A obtenção das leituras foi realizada viscosímetro Fann 35A a uma rotação de 3 rpm, até o fluido atingir um valor de viscosidade que ultrapassa a capacidade de leitura dessa propriedade pelo equipamento. Os resultados serão comparados com os que se obtém a partir da realização do mesmo processo com o inibidor KCl.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os resultados foram analisados de acordo com a classificação de Foster (1953): valores iguais ou menores que 2mL correspondem a um inchamento nulo, valores entre 3 à 5mL correspondem a um inchamento baixo, valores entre 6 à 8mL correspondem a um inchamento médio e para valores superiores a 8mL, o grau de inchamento da argila é classificado como alto.

Foram realizados os ensaios de Inchamento de Foster dos inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio, KCl e Polestar isoladamente, para as concentrações de 4 a 20g de inibidor/ 350mL de água.

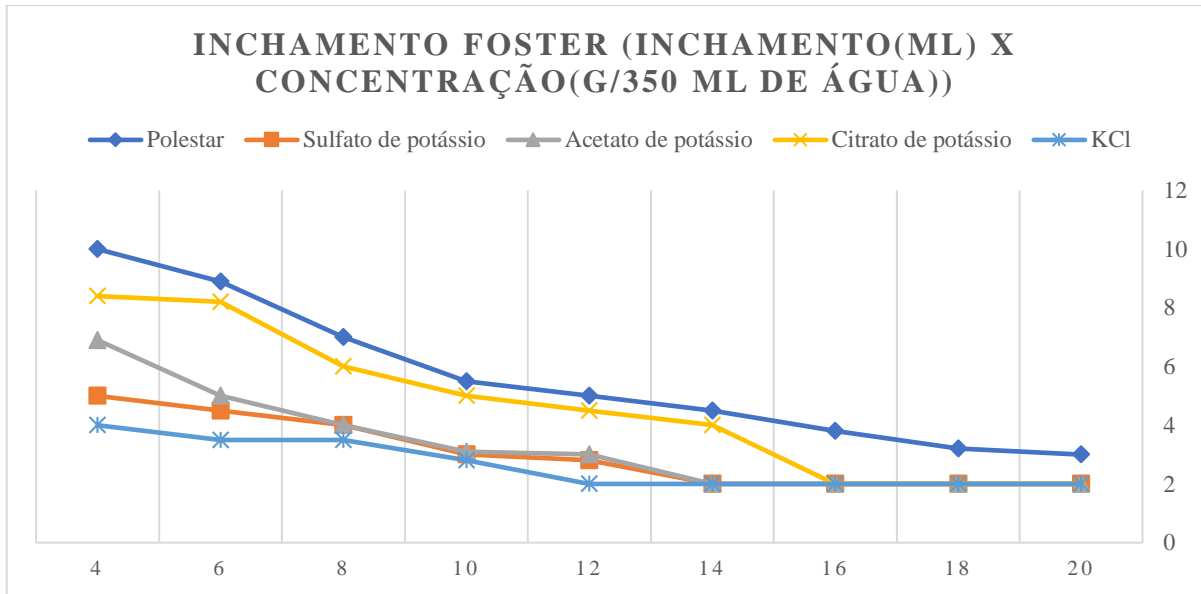


Figura 2: Inchamento de Foster aplicado à bentonita, utilizando concentrações de 4 a 20g de inibidor/ 350mL de água.

Observa-se na Figura 2 acima que os inibidores KCl, sulfato e acetato de potássio apresentam valores nulos de inchamento para a concentração de 14g/ 350mL de água e em concentrações superiores a 16g/ 350 mL de água, todos os aditivos químicos, com exceção do inibidor comercial Polestar mostraram efetividade em relação à inibição de inchamento da argila ativada.

Para fins de comparação, foi realizado um ensaio sem o uso de inibidor químico observado na Figura 3. Com isto, constatou-se um inchamento de 17mL, sendo considerado um inchamento alto de acordo com Foster (1953). Que foi comparado com o grau de inchamento da argila para o inibidor sulfato de potássio na concentração de 8 g/ 350mL de água, que se contatou entre 5 e 4ml, que é considerado um inchamento baixo de acordo com Foster (1953).

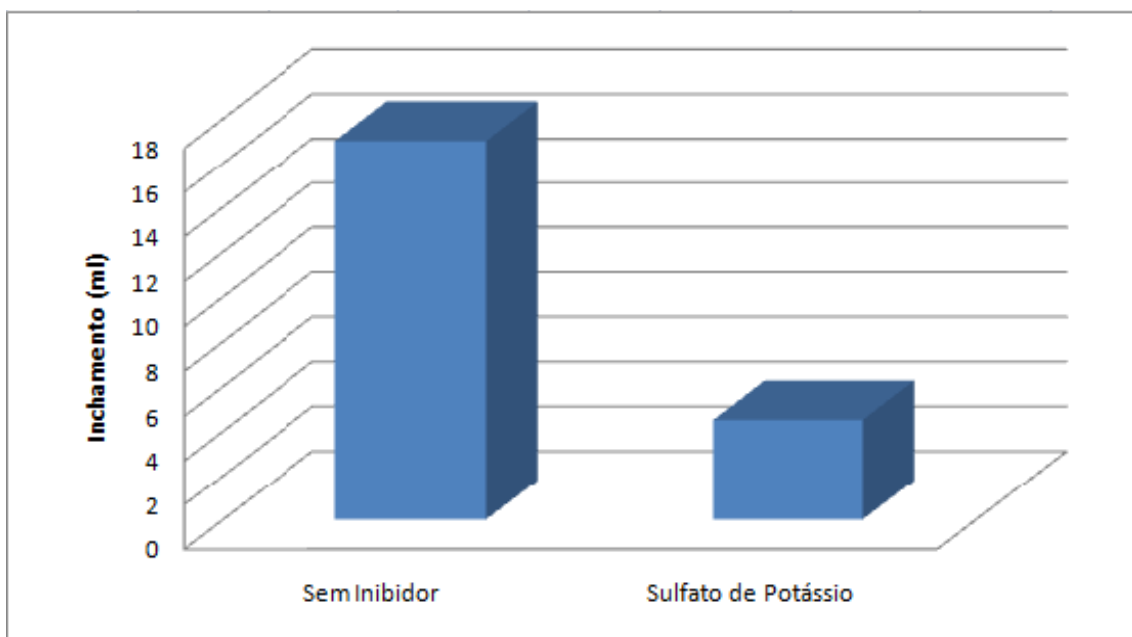


Figura 3: Ensaio de Inchamento de Foster para o inibidor sulfato de potássio na concentração de 8 g / 350 mL de água e sem inibidor.

A partir dos resultados obtidos na aplicação do ensaio de Inchamento de Foster para as soluções compostas com os inibidores isoladamente, foi escolhida a concentração de 16g de inibidor/ 350mL de água como a que apresentou resultados mais positivos para preparação dos fluidos de perfuração, pois a partir dessa concentração todos os inibidores estudados apresentaram inchamento nulo.

Para a Determinação de água livre por sucção capilar foram utilizados os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio (KCl) isoladamente, para as concentrações de 16, 18 e 20g/ 350ml de água, em relação as argilas Brasgel PA e Cloisite, pois, no ensaio de inchamento de Foster foi observado que concentrações superiores a 16g/ 350 ml de água, com exceção do inibidor polestar, se mostraram efetivas em relação à inibição de inchamento da argila ativada para tais inibidores, por apresentarem inchamento nulo.

Foi determinado que os valores de tempo de sucção para as soluções sem a presença de inibidor foram de 121 segundos para a argila Brasgel PA e 154 segundos para a argila Cloisite.

Foi observado uma diminuição do tempo de sucção com o aumento da concentração dos inibidores. Na qual, os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio e citrato de potássio (isentos de cloro) apresentaram resultados mais positivos na limitação de expansão da argila Brasgel PA do que os observados para o inibidor cloreto de potássio.

Observou-se também que as soluções contendo citrato de potássio como inibidor de inchamento promoveu uma redução do inchamento. Já as soluções contendo o cloreto de potássio como inibidor, foram consideradas as soluções com os maiores tempos de sucção entre as soluções observadas. Destaca-se também que o tempo de sucção de todos os inibidores estudados foi bastante inferior quando comparados à exposição da argila em uma solução composta apenas de água, comprovando a eficiência dos aditivos no controle da expansão.

O maior valor de tempo de sucção capilar dentre os quatro inibidores estudados foi a solução contendo KCl com a concentração de 16g/ 350mL de água, o mesmo apresentou um tempo de 33,5 segundos.

Foi observado que os valores do tempo de sucção para a Cloisite foram superiores aos obtidos em relação à Brasgel PA. Sendo o citrato de potássio o inibidor que com o aumento da concentração de solução apresentou uma maior diminuição no tempo de sucção. Observou-se também uma redução acentuada dos tempos de sucção das soluções que contém inibidores diante da solução da argila Cloisite na presença de água.

De acordo com os resultados obtidos com os ensaios de determinação de água livre por sucção capilar se pode certificar da ação eficiente dos inibidores estudados na contenção da hidratação de argilas reativas. Deve-se enfatizar também a maior eficácia no controle desse fenômeno, dos inibidores isentos de cloro, já que os mesmos apresentaram valores inferiores no tempo de sucção quando comparados com as soluções que contém sal de cloreto.

Foi realizado o teste de inibição bentonítica para as argilas Brasgel PA e Cloisite por meio das leituras do viscosímetro a 3rpm. Na qual, pode-se observar de acordo com as Figuras 4 e 5 que os inibidores isentos de cloro apresentaram excelentes propriedades inibitivas quando em comparação com o cloreto de potássio. Observa-se também que o aumento do teor de argila promove aumento dos valores das leituras obtidas para o conjunto solução com inibidor e argila.

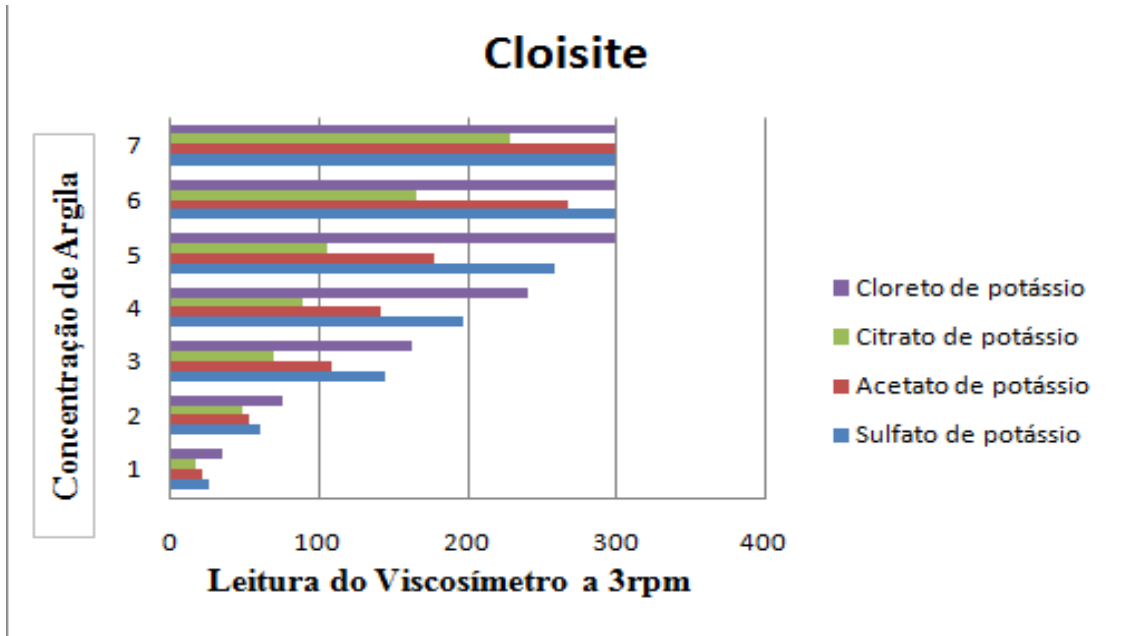


Figura 4: Leituras do viscosímetro a 3rpm para o teste de inibição bentonítica em relação à argila Cloisite para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio.

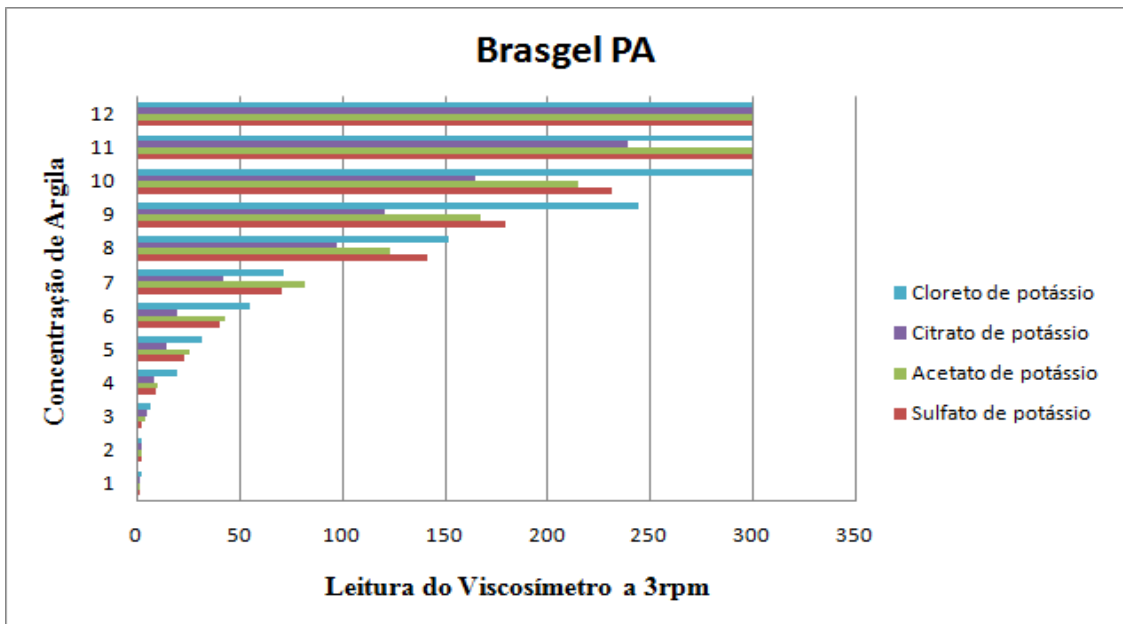


Figura 5: Leituras do viscosímetro a 3rpm para o teste de inibição bentonítica em relação à argila Brasgel PA para os inibidores sulfato de potássio, acetato de potássio, citrato de potássio e cloreto de potássio.

Novamente o citrato de potássio apresentou leituras com valores inferiores em relação aos demais inibidores para o mesmo aumento gradativo da concentração de argila na solução, assim se apresentando como o inibidor mais efetivo no controle da hidratação da argila Brasgel PA.

Observa-se um controle inferior de hidratação por parte dos inibidores para a argila Cloisite em relação ao obtido para a argila Brasgel PA, observando também que a argila Cloisite apresenta comportamento parecido ao da argila Brasgel PA frente aos inibidores de hidratação.

A solução contendo o inibidor citrato de potássio obteve leituras para 3rpm na concentração de argila de 50 g/ 350 mL de água mais efetivas no controle da interação água-argila, e o cloreto de potássio se comportou como o inibidor que atuou de forma menos eficiente quando comparado aos demais inibidores.

Segundo os resultados apresentados destaca-se o citrato de potássio como o inibidor que apresentou comportamento mais efetivo, se configurando assim como o melhor inibidor de controle de expansão em relação ao ensaio de inibição bentonítica.

CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados sobre a capacidade de inibição de fluidos de perfuração, pode-se concluir que:

De acordo com parâmetros reológicos, e analisando curva de fluxo, todos os fluidos são classificados como pseudoplásticos com limite de escoamento real, de acordo com o Modelo de Herschell-Buckley;

Nos resultados de viscosidade aparente e viscosidade plástica pode-se perceber que todos os fluidos, atendem as especificações da Petrobras;

Os ensaios de avaliação da eficiência dos inibidores químicos indicaram que a concentração de 20g/ 350mL de água tiveram os melhores resultados para todos os inibidores estudados e que o inibidor citrato de potássio se apresentou como o de melhor desempenho, pode-se indicar também que inibidores isentos de cloro apresentaram resultados superiores do que o inibidor contendo cloro em sua composição; os fluidos preparados com os inibidores isentos de cloro apresentaram propriedades reológicas e de filtração semelhantes e para alguns casos superiores aos fluidos preparados com o inibidor KCl.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Apoio Institucional à Pesquisa – Programa Interconecta do IFPB pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- CORRÊA, C. C.; CRUZ, G. F.; VAZ Jr., B. S. A.; ARAÚJO, B. S. A.; SILVA, A. A.; RODRIGUES, R. A.; LOMBA, R. F. T., WALDMANN, A. T. A., Avaliação do potencial uso de bioglicerina como base para formulação de fluidos de perfuração aquosos para poços de petróleo e gás, Química Nova, 2017.
- FOSTER, M.D., Geochemical studies of clay minerals. (ii) relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite, American Mineralogy 38, 1953, p. 994.
- FRIEDHEIM, J. E.; CONN, H. L., Second Generation Synthetic Fluids in the North Sea: Are They Better?, IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, Texas, 1996.
- MACHADO J. C. V., Reologia e escoamento de fluidos. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2002.
- PEREIRA, E., Uso de Inibidores de Argilas como Solução de Problemas em Sondagem, Disponível em: www.systemmud.com.br, Acesso em: novembro, 2010.
- Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners- ASTM D 5890-11. 2011.