O USO DE POLÍMEROS NO TRATAMENTO E RECUPERAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO CONTAMINADOS

M.I.R. Barbosa¹; J.D. Viana¹; K.V. Farias²; E. Pereira³; L.V. Amorim⁴ & H.C. Ferreira⁵

Resumo – O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito de aditivos poliméricos celulósicos e não-celulósicos visando a proteção e reabilitação de fluidos hidroargilosos com diferentes graus de contaminação. Foram estudadas duas amostras de argilas bentoníticas sódicas, uma obtida em laboratório e outra industrializada, denominadas de argila A e argila B, respectivamente, e três aditivos poliméricos, sendo uma amostra de poliacrilamida (PHP), uma amostra de carboximetilcelulose de baixa viscosidade (CMC BV) e uma amostra composta pela mistura destes polímeros (MIX). Os fluidos foram preparados com concentração de 4,86% em massa de argila. Para o processo de proteção, os fluidos, após preparação, foram tratados com os aditivos poliméricos em diferentes concentrações e após 24h, contaminados com CaCl₂ + MgCl₂ em diferentes teores. O processo de reabilitação foi realizado com a introdução dos aditivos em ordem inversa. A avaliação dos processos foi realizada através da determinação das viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), em viscosímetro Fann 35A, e do volume de filtrado (VF) em filtro prensa Fann. Os resultados mostraram a eficiência do CMC BV e do MIX na proteção e reabilitação dos fluidos contaminados com diferentes concentrações de cloretos de cálcio e magnésio.

Abstract – The aim of this work is to evaluate the effect of cellulose and no-cellulose polymeric additives for protection and recovery of clay and water based drilling fluids with different contamination degrees. Two samples of sodium bentonite clay - clay A, obtained in laboratory and clay B from industry - and three polymeric additives - PHP, polyacrilamide, CMC BV, carboximethylcellulose of low viscosity and MIX, mixture of PHP and CMC BV - were studied. For the protection process, the drilling fluids prepared with 4.86% w/w, were treated with polymeric additives in different concentrations and after 24 hours, contaminated with CaCl₂ +

¹ Aluna de Eng. de Materiais: Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970 Campina Grande, PB, (83) 310-1180, maria ingrid02@yahoo.com.br, josiane@labdes.ufcg.edu.br

² Aluna de Mestrado em Eng. Química: UFCG, kassievieira@bol.com.br

³ Diretor técnico da System Mud Indústria e Comércio Ltda.: Rua Otávio Muller, 204, 88307-610, Itajaí, SC, (47) 346-5510 eugenio@systemmud.com.br

⁴ Pesquisadora: Departamento de Eng. de Materiais, UFCG: (83) 310-1183 R. 31, luciana@labdes.ufcg.edu.br

⁵ Professor: Departamento de Eng. de Materiais, UFCG: (83) 310-1183 R. 21, heber@dema.ufcg.edu.br

MgCl₂ (degradation additive). The recovery process was made by addition polymeric additives in inverse order. The apparent and plastic viscosities and water loss were measured by using viscosimeter Fann 35A and filter press Fann, respectively. The results show the efficiency of CMC BV and MIX in the protection and recovery of drilling fluids contaminated with CaCl₂ + MgCl₂ in different concentrations.

Palavras-Chave – Fluidos hidroargilosos; contaminação; aditivos poliméricos.

INTRODUÇÃO

Estudos envolvendo o efeito de aditivos poliméricos em fluidos de perfuração hidroargilosos vêm sendo realizados na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), antigo Campus II da Universidade Federal da Paraíba, desde 1991. Os primeiros estudos 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 [1], [2].

Em 2002, foram iniciados estudos com o objetivo de avaliar a ação protetora e de recuperação de aditivos poliméricos em fluidos hidroargilosos contaminados com cloretos de cálcio e magnésio. Esta linha de pesquisa foi motivada pelos problemas de contaminação de fluidos freqüentemente enfrentados nas plataformas de perfuração de poços de petróleo e nas operações de sondagem. 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 viabilidade do uso do CMC como agente de proteção e recuperação de fluidos hidroargilosos [3]. A partir daí, diversos trabalhos foram desenvolvidos utilizando diferentes variedades de argilas bentoníticas provenientes dos depósitos localizados no Município de Boa Vista, PB, e CMCs com diferentes graus de viscosidade [4], [5], [6].

Também como parte desta linha de pesquisa, foram estudadas amostras de CMC e PAC (celulose polianiônica) em fluidos à base de água e argilas bentoníticas com diferentes graus de contaminação. Os resultados alcançados com este estudo mostraram a eficiência destes polímeros como colóide protetor também para fluidos contaminados com elevadas concentrações de cloretos de cálcio e magnésio [7], [8].

Como continuidade, objetiva-se com este trabalho avaliar o efeito de polímeros celulósicos e não-celulósicos visando a proteção e reabilitação de fluidos de perfuração hidroargilosos contaminados com diferentes teores dos cloretos de cálcio e magnésio.

MATERIAIS

Argilas Bentoníticas

Foram estudadas duas amostras de argilas bentoníticas sódicas, uma obtida em laboratório, denominada argila A, e uma industrializada em Campina Grande, PB, denominada argila B, composta por uma mistura de argilas bentoníticas. As argilas estudadas, tanto a obtida em laboratório quanto as que compõem a argila industrializada, são provenientes de Boa Vista, PB.

Aditivos Poliméricos

Foram estudados três aditivos poliméricos: poliacrilamida, denominado de PHP, carboximetilcelulose de baixa viscosidade, denominado de CMC BV, e uma amostra composta pela mistura destes dois polímeros, denominada MIX. Os aditivos foram estudados nas concentrações de 0,3, 0,4 e 0,5g/24,3 g de argila seca. No texto, essas concentrações serão indicadas como: 0,3g, 0,4g e 0,5g. Na Tabela 1, estão apresentados os dados técnicos dos aditivos.

Os aditivos foram fornecidos pela Empresa System Mud Indústria e Comércio Ltda..

Dados técnicos	CMC BV	РНР	MIX
Função	Controle de reboco e filtrado	Viscosificante	Viscosificante/controle de reboco e filtrado
Meio de aplicação	Água doce e salgada	Água doce e salgada	Água doce e salgada
Composição	Carboximetilcelulose	Poliacrilamida	Carboximetilcelulose e poliacrilamida
Tamanho de cadeia	Curta	Longa	Curta e longa
Grau de substituição (DS)	0,85	-	0,85
Pureza (%)	> 97,50	> 98,00	> 97,50

Tabela 1 - Dados técnicos dos aditivos poliméricos.

Aditivo de Degradação

Foram utilizados como agente de contaminação (aditivo de degradação) o cloreto de cálcio PA (CaCl₂) e o cloreto de magnésio PA (MgCl₂) da marca VETEC. Esses aditivos foram adicionados simultaneamente nas concentrações de 10 meq de CaCl₂/100 g de argila seca + 10 meq de MgCl₂/100 g de argila seca, 20 meq de CaCl₂/100 g de argila seca + 20 meq de MgCl₂/100 g de argila seca e 30 meq de CaCl₂/100 g de argila seca + 30 meq de MgCl₂/100 g de argila seca. No texto, essas concentrações serão indicadas como: 10meq de CaCl₂ + 10meq de MgCl₂, 20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂ e 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂.

METODOLOGIA

Preparação dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração foram preparados com concentração de 4,86 % em massa de argila (24,3 g de argila em 500 mL de água deionizada), de acordo com a norma N-2605 [9].

Tratamento de Proteção

Após preparação, os fluidos foram tratados com os aditivos poliméricos e agitados durante 5 min. Após 24 h, foram contaminados com os diferentes teores do agente degradante (aditivo de degradação) (CaCl₂ + MgCl₂) e novamente agitados durante 5 min, permanecendo em repouso por mais 24 h. Em seguida, foi realizado o estudo reológico através da determinação das viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), em viscosímetro Fann 35A e do volume de filtrado (VF), em filtroprensa Fann, segundo a norma N-2605 [9].

Tratamento de Reabilitação

Para o tratamento de reabilitação, o aditivo de degradação (CaCl₂ + MgCl₂) foi adicionado à água utilizada no preparo dos fluidos, sendo em seguida adicionada a argila de acordo com o item 3.1. Após 24 h, os fluidos foram tratados com os aditivos poliméricos e agitados por 5 min, permanecendo em repouso por mais 24 h. Em seguida, foi realizado o estudo reológico através da determinação das viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), em viscosímetro Fann 35A e do volume de filtrado (VF), em filtro-prensa Fann, segundo a norma N-2605 [9].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 2 a 13 e nas Figuras 1 a 12, estão apresentados os resultados obtidos com os fluidos preparados com as argilas A e B.

Através dos resultados, observou-se que a aditivação polimérica corrige o comportamento reológico dos fluidos preparados com a argila A, sendo obtidos valores de VA, VP e VF de acordo com os limites especificados para uso na perfuração de poços de petróleo [10]. Os melhores resultados foram obtidos com a adição de 0,4 e 0,5g de CMC BV (Tabelas 2 e 3 e Figuras 1 e 2, Tratamentos 4 e 5) e 0,3 e 0,5g de MIX (Tabelas 10 e 11 e Figuras 9 e 10, Tratamentos 3 e 5).

Tabela 2 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila A, aditivados com CMC BV, degradados e após tratamento de proteção.

CMC BV	CaCl ₂ + MgCl ₂	VA	VP	VF
(g/24,3g de argila)	(meq/100g de argila)	(cP)	(cP)	(mL)
-	-	12,5	4,8	17,7
0,3	-	13,3	7,0	17,3
0,4	-	15,5	8,0	17,2
0,5	-	18,5	7,0	16,3
-	10 + 10	10,8	4,5	17,8
-	20 + 20	8,5	4,0	21,0
-	30 + 30	9,7	3,8	20,5
	10 + 10	15,3	7,0	17,5
0,3	20 + 20	25,3	8,0	18,0
	30 + 30	31,5	4,0	17,4
	10 + 10	17,3	7,0	16,0
0,4	20 + 20	19,0	7,0	17,0
	30 + 30	20,5	7,0	18,0
	10 + 10	20,5	7,0	15,3
0,5	20 + 20	20,8	7,5	17,8
	30 + 30	21,3	7,0	17,5
Especific	ações [10]	≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

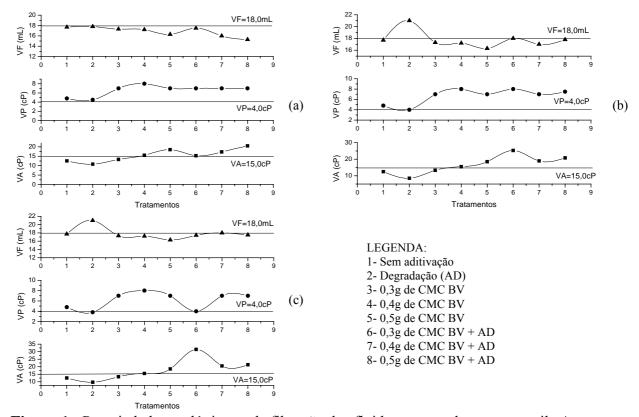


Figura 1 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila A, antes e após aditivação polimérica com CMC BV e após os tratamentos de degradação (AD) e proteção com (a) 10meq de CaCl₂ + 10meq de MgCl₂, (b) 20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂

A equivalência no comportamento reológico dos fluidos preparados com a argila A e aditivados com o CMC BV (Tabelas 2 e 3 e Figuras 1 e 2) e com o MIX (Tabelas 10 e 11 e Figuras 9 e 10), pode ser justificada pela ação viscosificante e redutora de filtrado que desempenham quando incorporados aos fluidos de perfuração.

Além do aumento na viscosidade, a incorporação dos aditivos poliméricos promoveu, aos fluidos preparados com a argila A, redução de VF; comportamento que 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 [11], evitando a floculação do sistema.

Quando os aditivos poliméricos são adicionados aos fluidos hidroargilosos, estes são dispersos na fase líquida (água) fazendo com que a cadeia polimérica seja hidratada e assuma uma configuração alongada. Este alongamento da cadeia polimérica é responsável pelo aumento da viscosidade do sistema e redução do 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 [12].

Para os fluidos preparados com a argila B, observou-se que a aditivação polimérica elevou e muito os valores de VA, conduzindo o sistema ao estado floculado (Tabelas 4, 5, 8, 9, 12 e 13 e Figuras 3, 4, 7, 8, 11 e 12, Tratamentos 3, 4 e 5). Os fluidos aditivados com PHP (Tabelas 8 e 9 e Figuras 7 e 8, Tratamentos 3, 4 e 5) desenvolveram sistemas classificados como floculados-gel (estado no qual as partículas de argila estão arranjadas numa estrutura denominada de castelo-decartas). Os valores de VA obtidos são superiores a 100,0cP. Este comportamento contradiz a discussão apresentada acima, porém, polímeros de cadeia longa, como a poliacrilamida (PHP), podem causar o fenômeno de floculação através dos efeitos de encapsulamento [13], formação de pontes [14] e quando segmentos de uma mesma cadeia polimérica são adsorvidos às superfícies de diferentes partículas de argila [15].

Para os fluidos aditivados com CMC BV (Tabelas 4 e 5 e Figuras 3 e 4) e MIX (Tabelas 12 e 13 e Figuras 11 e 12), os valores de VA, embora elevados, são muito inferiores aos obtidos quando do tratamento com PHP (Tabelas 8 e 9 e Figuras 7 e 8). Este comportamento deve-se, muito provavelmente, ao pequeno tamanho das cadeias poliméricas destes aditivos. Embora o MIX seja composto pela mistura do CMC BV e PHP, possuindo assim cadeias poliméricas curtas e longas, quando adicionado aos fluidos confere comportamento reológico próximo ao dos fluidos aditivados com CMC BV.

Para os fluidos aditivados com CMC BV e MIX, os valores de VA, embora elevados, são muito inferiores aos obtidos quando do tratamento com PHP. Este comportamento deve-se, muito provavelmente, ao pequeno tamanho das cadeias poliméricas destes aditivos. Embora o MIX seja composto pela mistura do CMC BV e PHP, possuindo assim cadeias poliméricas curtas e longas, quando adicionado aos fluidos apresenta comportamento reológico próximo ao dos fluidos aditivados com CMC BV.

Tabela 3 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila A, aditivados com CMC BV, degradados e após tratamento de recuperação.

CaCl ₂ + MgCl ₂	CMC BV	VA	VP	VF
(meq/100g de argila)	(g/24,3g de argila)	(cP)	(cP)	(mL)
-	-	12,5	4,8	17,7
-	0,3	13,3	7,0	17,3
-	0,4	15,5	8,0	17,2
-	0,5	18,5	7,0	16,3
10 + 10	-	10,8	4,5	17,8
20 + 20	-	8,5	4,0	21,0
30 + 30	-	9,7	3,8	20,5
10 + 10		17,5	6,5	18,0
20 + 20	0,3	17,3	7,0	19,2
30 + 30		14,5	6.,0	21,3
10 + 10		15,5	7,5	17,3
20 + 20	0,4	16,5	8,0	16,5
30 + 30		16,5	7,0	17,5
10 + 10		19,0	8,0	16,3
20 + 20	0,5	19,0	6,5	18,4
30 + 30		19,3	8,0	17,5
Especifica	ições [10]	≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

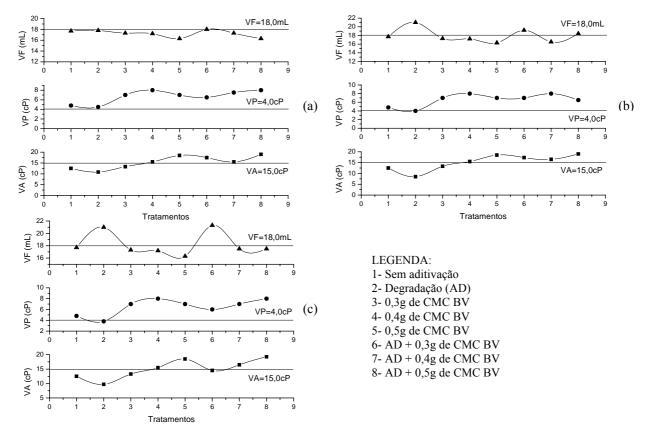


Figura 2 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila A, antes e após aditivação polimérica com CMC BV e após os tratamentos de degradação (AD) e reabilitação com (a) 10meq de CaCl₂ + 10meq de MgCl₂, (b) 20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂ e (c) 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂.

Tabela 4 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila B, aditivados com CMC BV, degradados e após tratamento de proteção.

CMC BV	CaCl ₂ + MgCl ₂	VA	VP	VF
(g/24,3g de argila)	(meq/100g de argila)	(cP)	(cP)	(mL)
-	-	16,1	4,0	16,3
0,3	-	20,8	7,0	14,8
0,4	-	25,5	6,5	15,0
0,5	-	27,8	6,5	15,0
-	10 + 10	16,8	3,5	19,8
-	20 + 20	11,8	3,0	27,5
-	30 + 30	5,0	2,5	39,0
	10 + 10	36,3	3,5	17,5
0,3	20 + 20	38,8	2,5	19,7
	30 + 30	31,5	5,0	23,3
	10 + 10	43,5	4,5	17,0
0,4	20 + 20	46,8	4,0	20,0
	30 + 30	34,3	6,0	22,7
	10 + 10	46,8	3,0	15,5
0,5	20 + 20	50,5	5,5	18,5
	30 + 30	32,8	5,0	21,5
Especifica	ações [10]	≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

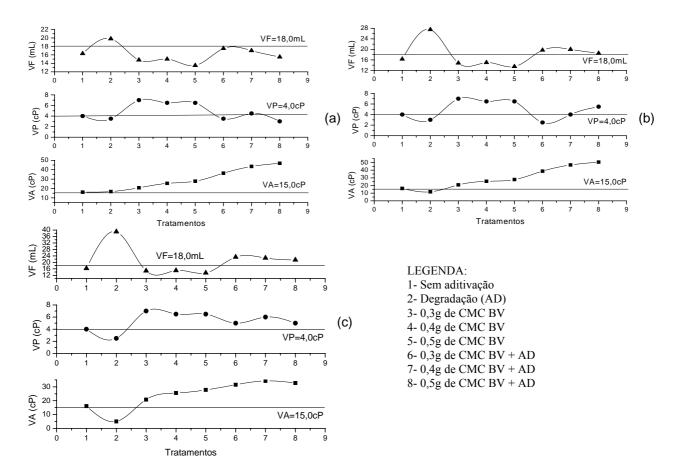


Figura 3 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila B, antes e após aditivação polimérica com CMC BV e após os tratamentos de degradação (AD) e proteção com (a) 10meq de CaCl₂ + 10meq de MgCl₂, (b) 20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂ e (c) 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂.

Tabela 5 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila B, aditivados com CMC BV, degradados e após tratamento de recuperação.

CaCl ₂ + MgCl ₂ (meq/100g de argila)	CMC BV (g/24,3g de argila)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
_	- (g/24,3g dc argina)	16,1	4,0	16,3
-				
-	0,3	20,8	7,0	14,8
-	0,4	25,5	6,5	15,0
-	0,5	27,8	6,5	13,5
10 + 10	-	16,8	3,5	19,8
20 + 20	-	11,8	3,0	27,5
30 + 30	-	5,0	2,5	39,0
10 + 10		29,5	5,0	18,0
20 + 20	0,3	21,3	4,0	22,5
30 + 30		10,0	5,0	44,5
10 + 10		32,5	3,0	16,0
20 + 20	0,4	29,5	4,5	22,7
30 + 30		9,8	5,0	57,0
10 + 10		35,8	3,5	15,5
20 + 20	0,5	32,0	5,0	20,5
30 + 30		8,8	3,0	71,0
Especificaçõ	es [10]	≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

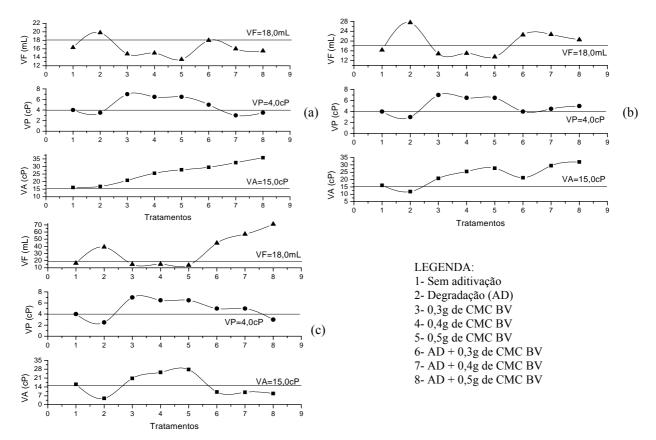


Figura 4 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila B, antes e após aditivação polimérica com CMC BV e após os tratamentos de degradação (AD) e reabilitação com (a) 10meq de CaCl₂ + 10meq de MgCl₂, (b) 20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂ e (c) 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂.

Tabela 6 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila A, aditivados com PHP, degradados e após tratamento de proteção.

PHP (g/24,3g de argila)	CaCl ₂ + MgCl ₂ (meq/100g de argila)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
-	-	12,5	4,8	17,7
0,3	-	44,5	3,0	12,6
0,4	-	50,5	5,5	11,4
0,5	-	59,8	6,0	11,4
-	10 + 10	10,8	4,5	17,8
-	20 + 20	8,5	4,0	21,0
-	30 + 30	9,7	3,8	20,5
	10 + 10	52,0	10,0	15,0
0,3	20 + 20	51,8	12,0	14,0
	30 + 30	39,3	12,0	16,2
	10 + 10	70,8	12,0	13,0
0,4	20 + 20	63,3	15,5	13,6
	30 + 30	51,5	18,0	16,4
	10 + 10	80,5	14,5	12,6
0,5	20 + 20	74,5	12,0	11,6
	30 + 30	65,5	18,5	12,0
Especif	icações [10]	≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

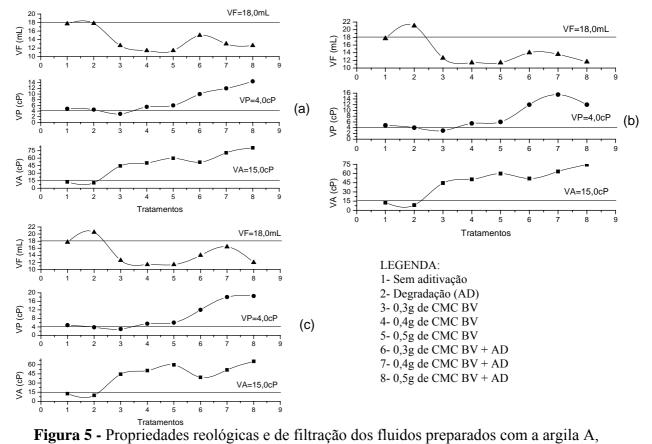


Figura 5 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila A, antes e após aditivação polimérica com PHP e após os tratamentos de degradação (AD) e proteção com (a) 10meq de CaCl₂ + 10meq de MgCl₂, (b)20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂ e (c) 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂.

Tabela 7 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila A, aditivados com PHP, degradados e após tratamento de recuperação.

$CaCl_2 + MgCl_2$	PHP	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
(meq/100g de argila)	(g/24,3g de argila)			
-	-	12,5	4,8	17,7
-	0,3	44,5	3,0	12,6
-	0,4	50,5	5,5	11,4
-	0,5	59,8	6,0	11,4
10 + 10	-	10,8	4,5	17,8
20 + 20	-	8,5	4,0	21,0
30 + 30	-	9,7	3,8	20,5
10 + 10		51,5	8,0	12,4
20 + 20	0,3	47,0	9,0	15,4
30 + 30		31,8	7,0	20,2
10 + 10		58,5	6,5	14,6
20 + 20	0,4	55,0	10,0	13,0
30 + 30		47,3	7,0	14,0
10 + 10		66,5	14,0	10,6
20 + 20	0,5	60,8	7,5	11,2
30 + 30		67,8	14,5	11,6
Especificaç	eões [10]	≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

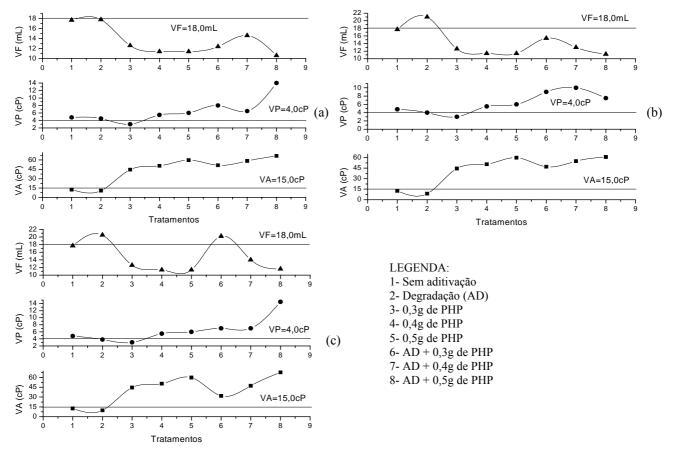


Figura 6 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila A, antes e após aditivação polimérica com PHP e após os tratamentos de degradação (AD) e recuperação com (a) 10meq de CaCl₂ + 10meq de MgCl₂, (b)20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂ e (c) 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂.

Segundo Amorim [12], polímeros de cadeia curta, a exemplo do CMC BV, possuem como principal função reduzir perdas por filtração, apresentando uma ação viscosificante menos pronunciada. Estes polímeros agem geralmente como defloculantes, pois proporcionam uma máxima adsorção das partículas de argila, uma a uma, recobrindo-as e aumentando a distância entre elas [16].

Comparando a ação do CMC BV, do MIX e da PHP, observou-se que os fluidos aditivados com os dois primeiros apresentaram valores de VA e VP inferiores aos apresentados pelos fluidos aditivados com a PHP, confirmando a teoria acima.

Segundo Pereira [13], a PHP é um dos polímeros mais utilizados no setor de poços de água por contribuir fortemente na doação de viscosidade ao fluido. Contudo, a incorporação da PHP aos fluidos preparados com as argilas A (Figuras 9 e 10) e B (Figuras 11 e 12), conduziu às dispersões a um estado floculado e floculado-gel, respectivamente, provavelmente, devido a formação de pontes. É importante ressaltar que a concentração de argila no fluido é fator determinante, principalmente,

quando da aditivação com polímeros de alto peso molecular, como a PHP. Neste caso, concentrações de argila inferiores a utilizada neste estudo podem ser suficientes e em conjunto com a PHP desenvolvem fluidos com viscosidades adequadas. Além disso, a concentração do polímero também afeta diretamente as viscosidades do fluido e se introduzido em excesso pode levar o sistema a um estado de elevado grau de floculação.

Em estudo sobre o efeito de diferentes concentrações de PHP nas propriedades reológicas de sistemas bentonita-água, Güngör & Karaoğlan [17] apresentaram três possibilidades para as interações entre as moléculas de PHP 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 C = O do polímero e (iii) o estabelecimento de pontes envolvendo íons divalentes a partir de forças eletrostáticas.

A contaminação dos fluidos hidroargilosos com cloretos de cálcio e magnésio (CaCl₂ + MgCl₂) provocou diminuição de VA e VP e aumento de VF com valores que não atendem às especificações da Petrobras [10] para uso em fluidos de perfuração à base de água. Esta perda de propriedades deve-se à sensibilidade do sistema argila bentonita-água aos íons Ca²⁺ e Mg²⁺ que, quando presentes, inibem a hidratação das partículas de argila, aumentando a força atrativa entre elas, favorecendo interações do tipo face-a-face, ou seja, promovendo a floculação do sistema e, consequentemente, a perda das propriedades reológicas [12], [15]. Este comportamento foi mais acentuado para as maiores concentrações do aditivo degradante, 20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂ e 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂. Além disso, a perda das propriedades reológicas provocada pela contaminação com CaCl₂ + MgCl₂ indica que os fluidos poderão ter suas funções comprometidas durante o processo de perfuração. A diminuição de VA e VP indica que o fluido não transportará de forma eficiente até a superfície os detritos gerados pela perfuração, causando uma má limpeza do poço, podendo ocasionar trancamentos e aprisionamentos da coluna de perfuração. Os elevados valores de VF, por sua vez, indicam invasões excessivas de filtrado nas formações geológicas. Como consequência, podem ocorrer diversos problemas: desmoronamento das formações hidratáveis, avaliações equivocadas da formação que está sendo perfurada e redução do diâmetro do poço em virtude da formação de rebocos muito espessos, além de contribuir fortemente para o processo de prisão diferencial [12].

Para os fluidos preparados com a argila A, o tratamento de proteção frente ao agente degradante (CaCl₂ + MgCl₂) mostrou que os aditivos CMC BV e MIX preservam as propriedades reológicas das dispersões da ação floculante do Ca²⁺ e do Mg²⁺, com valores que satisfazem as especificações brasileiras para uso em fluidos de perfuração à base de água [10]. Os melhores resultados foram obtidos quando do tratamento com 0,4 e 0,5g de CMC BV (Figura 1, Tratamentos

6, 7 e 8) e 0,3, 0,4 e 0,5g de MIX (Figura 9, Tratamentos 6, 7 e 8) nas três concentrações de CaCl₂ + MgCl₂. Estes resultados mostraram a eficiência destes aditivos poliméricos como colóide protetor em dispersões de argilas bentoníticas, bem como sua resistência à presença dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺ em diferentes concentrações. Em contrapartida, o tratamento com a PHP conduziu o sistema a um estado de floculação, elevando os valores de VA e diminuindo os valores de VF, não desempenhando comportamento eficiente frente a ação floculante dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺. Segundo Pereira [18], a presença de cátions mono e divalentes como o Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ inibe o alongamento do polímero, que ao invés de desenrolar e expandir permanece unido em forma de novelo, formando aglomerados e diminuindo a sua solubilidade. Através dos resultados obtidos fica evidente que nem todos os polímeros são negativamente influenciados pela presença dos cátions Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺.

Tabela 8 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila B, aditivados com PHP, degradados e após tratamento de proteção.

PHP (g/24,3g de argila)	CaCl ₂ + MgCl ₂ (meq/100g de argila)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
-	-	16,1	4,0	16,3
0,3	-	119,0	15,0	11,4
0,4	-	133,0	19,0	10,8
0,5	-	137,8	5,5	11,4
-	10 + 10	10,8	4,5	17,8
-	20 + 20	8,5	4,0	21,0
-	30 + 30	9,7	3,8	20,5
	10 + 10	97,0	5,0	12,6
0,3	20 + 20	52,8	16,5	14,2
	30 + 30	30,3	6,5	19,6
	10 + 10	120,0	56,0	10,4
0,4	20 + 20	51,8	14,5	13,2
	30 + 30	41,5	11,0	14,8
	10 + 10	142,8	43,5	10,8
0,5	20 + 20	101,5	53,0	10,8
	30 + 30	38,5	11,5	12,0
Especifi	cações [10]	≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

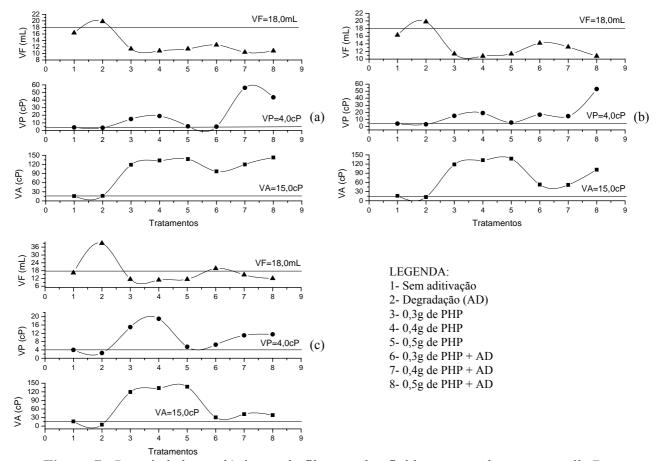


Figura 7 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila B, antes e após aditivação polimérica com PHP e após os tratamentos de degradação (AD) e proteção com (a) 10meq de CaCl₂+ 10meq de MgCl₂, (b) 20meq de CaCl₂+ 20meq de MgCl₂ e (c) 30meq de CaCl₂+ 30meq de MgCl₂.

Tabela 9 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila B, aditivados com PHP, degradados e após tratamento de recuperação.

CaCl ₂ + MgCl ₂ (meq/100g de argila)	PHP (g/24,3g de argila)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
-	-	16,1	4,0	16,3
-	0,3	119,0	15,0	11,4
-	0,4	133,0	19,0	10,8
-	0,5	137,8	5,5	11,4
10 + 10	-	10,8	4,5	17,8
20 + 20	-	8,5	4,0	21,0
30 + 30	-	9,7	3,8	20,5
10 + 10		85,5	20,0	13,6
20 + 20	0,3	30,0	6,5	13,8
30 + 30		9,3	6,0	16,2
10 + 10		110,0	29,0	12,0
20 + 20	0,4	30,0	8,5	13,0
30 + 30		9,8	6,5	13,0
10 + 10		105,0	15,0	11,4
20 + 20	0,5	31,8	14,0	11,6
30 + 30		12,3	9,0	13,0
Especificaç	ões [10]	≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

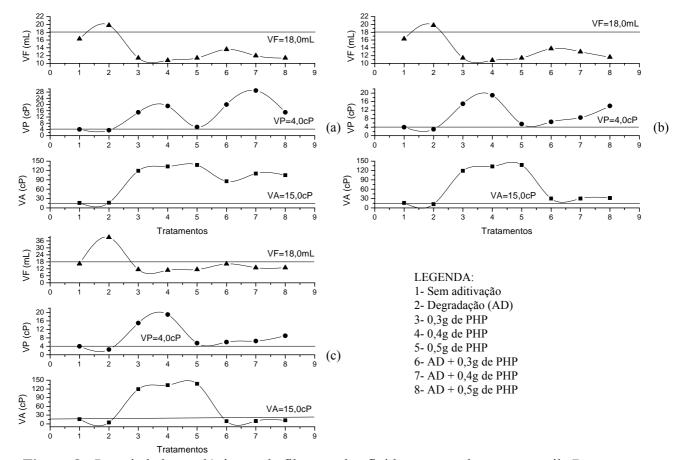


Figura 8 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila B, antes e após aditivação polimérica com PHP e após os tratamentos de degradação (AD) e recuperação com (a) 10meq de CaCl₂ + 10meq de MgCl₂, (b) 20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂ e (c) 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂.

Tabela 10 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila A, aditivados com MIX, degradados e após tratamento de proteção.

MIX (g/24,3g de argila)	CaCl ₂ + MgCl ₂ (meq/100g de argila)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
-	-	12,5	4,8	17,7
0,3	-	15,8	6,5	17,4
0,4	-	14,5	6,5	15,0
0,5	-	15,5	6,5	13,0
-	10 + 10	10,8	4,5	17,8
-	20 + 20	8,5	4,0	21,0
-	30 + 30	9,7	3,8	20,5
	10 + 10	19,3	6,0	21,0
0,3	20 + 20	16,5	6,0	16,6
	30 + 30	20,5	4,5	18,7
	10 + 10	19,3	6,5	15,3
0,4	20 + 20	19,8	6,5	14,5
	30 + 30	20,5	4,0	14,7
	10 + 10	21,3	6,5	13,0
0,5	20 + 20	24,0	6,0	16,2
_	30 + 30	28,5	3,0	15,7
Especificae	ções [10]	≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

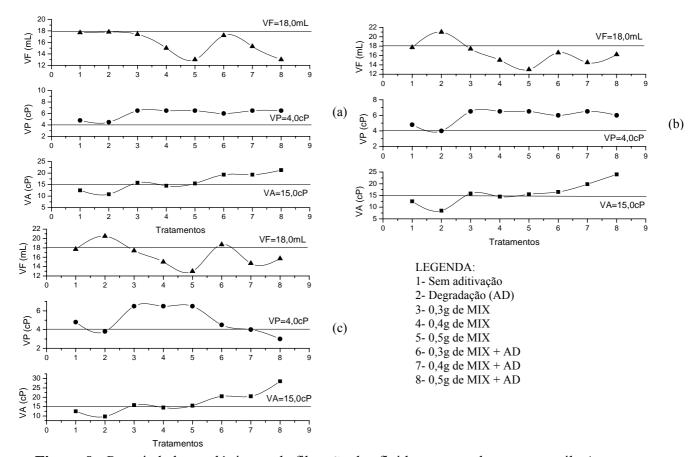


Figura 9 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila A, antes e após aditivação polimérica com MIX e após os tratamentos de degradação (AD) e proteção com (a) 10meq de CaCl₂+ 10meq de MgCl₂, (b)20meq de CaCl₂+ 20meq de MgCl₂ e (c) 30meq de CaCl₂+ 30meq de MgCl₂.

Tabela 11 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila A, aditivados com MIX, degradados e após tratamento de recuperação.

CaCl ₂ + MgCl ₂ (meq/100g de argila)	PHP (g/24,3g de argila)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
-	-	12,5	4,8	17,7
-	0,3	15,8	6,5	17,4
-	0,4	14,5	6,5	15,0
-	0,5	15,5	6,5	13,0
10 + 10	-	10,8	4,5	17,8
20 + 20	-	8,5	4,0	21,0
30 + 30	-	9,7	3,8	20,5
10 + 10		13,8	6,0	21,0
20 + 20	0,3	13,8	5,0	18,4
30 + 30		18,0	5,0	18,7
10 + 10		19,3	6,5	15,5
20 + 20	0,4	18,5	5,5	15,0
30 + 30		20,3	5,0	15,5
10 + 10		22,5	6,0	15,5
20 + 20	0,5	27,5	4,5	16,2
30 + 30		19,3	6,0	15,5
Especif	icações [10]	≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

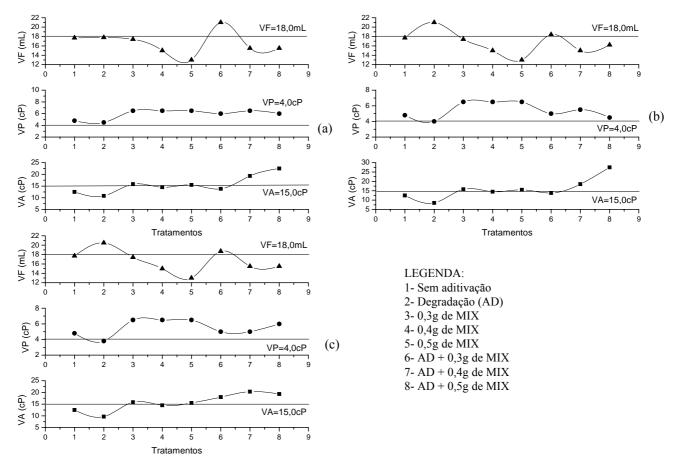


Figura 10 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila A, antes e após aditivação polimérica com MIX e após os tratamentos de degradação (AD) e recuperação com (a) 10meq de CaCl₂ + 10meq de MgCl₂, (b)20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂ e (c) 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂.

Tabela 12 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila B, aditivados com MIX, degradados e após tratamento de proteção.

MIX (g/24,3g de argila)	CaCl ₂ + MgCl ₂ (meq/100g de argila)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
-	-	16,1	4,0	16,3
0,3	-	27,5	6,0	14,5
0,4	-	34,0	5,5	20,0
0,5	-	41,3	4,5	14,0
-	10 + 10	16,8	3,5	19,8
-	20 + 20	11,8	3,0	27,5
-	30 + 30	5,0	2,5	39,0
	10 + 10	44,0	2,5	16,5
0,3	20 + 20	44,0	2,0	17,0
	30 + 30	30,3	3,5	20,0
	10 + 10	46,8	3,0	15,5
0,4	20 + 20	51,5	4,0	16,5
	30 + 30	30,5	3,0	19,7
	10 + 10	53,0	1,5	15,5
0,5	20 + 20	51,0	6,5	16,0
	30 + 30	28,0	3,5	19,0
Especifica	ções [10]	≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

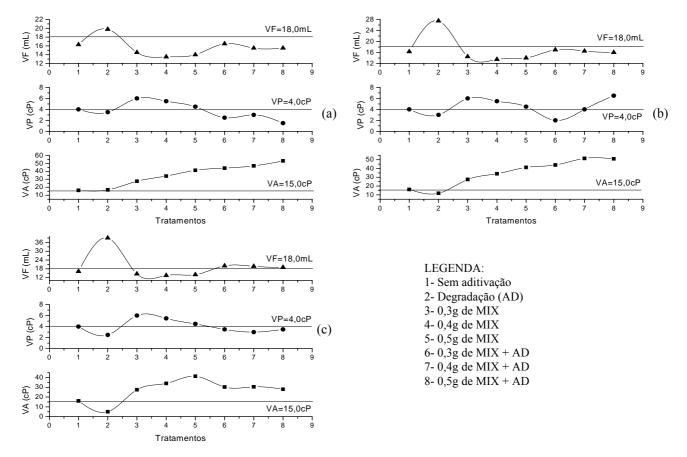


Figura 11 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila A, antes e após aditivação polimérica com MIX e após os tratamentos de degradação (AD) e proteção com (a) 10meq de CaCl₂ + 10meq de MgCl₂, (b)20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂ e (c) 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂.

Tabela 13 - Propriedades dos fluidos preparados com a argila A, aditivados com MIX, degradados e após tratamento de recuperação.

CaCl ₂ + MgCl ₂ (meq/100g de argila)	PHP (g/24,3g de argila)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
-	-	16,1	4,0	16,3
-	0,3	27,5	6,0	14,5
-	0,4	34,0	5,5	20,0
-	0,5	41,3	4,5	14,0
10 + 10	-	16,8	3,5	19,8
20 + 20	-	11,8	3,0	27,5
30 + 30	-	5,0	2,5	39,0
10 + 10		33,9	2,7	16,9
20 + 20	0,3	22,0	4,3	21,0
30 + 30		6,8	3,5	29,0
10 + 10		41,0	2,0	16,7
20 + 20	0,4	22,5	5,5	21,0
30 + 30		7,3	3,0	29,0
10 + 10		46,8	4,0	16,0
20 + 20	0,5	23,3	4,5	19,5
30 + 30		8,3	4,0	30,0
Especificações [10]		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0

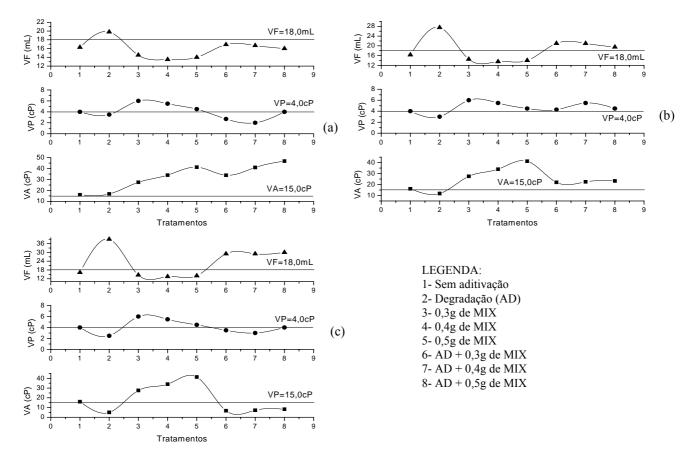


Figura 12 - Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos preparados com a argila B, antes e após aditivação polimérica com MIX e após os tratamentos de degradação (AD) e recuperação com (a) 10meq de CaCl₂ + 10meq de MgCl₂, (b)20meq de CaCl₂ + 20meq de MgCl₂ e (c) 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂.

Para os fluidos preparados com a argila B, o tratamento de proteção com os aditivos CMC BV, PHP e MIX conduziu o sistema ao estado floculado-gel (Figuras 3, 7 e 11, Tratamentos 6, 7 e 8), caracterizado por elevados valores de VA e baixos valores de VP. O VF também apresentou valores baixos, bem inferiores ao máximo permitido de 18 mL, especificado pela Petrobras [10]. Este comportamento pode ser justificado pelo preenchimento dos poros do reboco formado no papel de filtro, durante os ensaios para determinação do VF, pelas cadeias poliméricas não adsorvidas às partículas de argila, como explicam Durand et al. [19]. Desta forma, os aditivos poliméricos estudados não agem como colóide protetor em fluidos preparados com a argila B.

O tratamento de reabilitação dos fluidos preparados com a argila A contaminados com os diferentes teores de CaCl₂ + MgCl₂, mostrou que o CMC BV e o MIX recuperam as propriedades reológicas dos fluidos, sendo os melhores resultados obtidos para as concentrações de 0,3, 0,4 e 0,5g de CMC BV (Figura 2, Tratamentos 6, 7 e 8) e 0,4 e 0,5g de MIX (Figura 9, Tratamentos 6, 7 e 8), com valores de VA, VP e VF de acordo com os limites especificados pela Petrobras [10]. Neste tratamento, a recuperação das propriedades reológicas e de filtração dos fluidos é promovida

pela adsorção do polímero nas partículas de argila, mesmo após a adição do agente degradante $(CaCl_2 + MgCl_2)$, aumentando as forças de repulsão e reduzindo/evitando o fenômeno da floculação, provocado pela presença do Ca^{2+} e do Mg^{2+} [4].

Para os fluidos preparados com a argila B, os resultados obtidos evidenciaram a ação limitada dos três polímeros estudados na recuperação das suas propriedades reológicas e de filtração, principalmente para a concentração de 30meq de CaCl₂ + 30meq de MgCl₂ (Figuras 4(c), 8(c) e 12(c), Tratamentos 6, 7 e 8). Para esta concentração de contaminante, observou-se uma redução brusca nos valores de VA e VP e elevação nos valores de VF, indicando a maior sensibilidade do sistema a elevadas concentrações dos cátions floculantes.

Comparando os resultados obtidos através das medidas das propriedades reológicas e de filtração dos fluidos estudados, observou-se que, dentre os aditivos poliméricos, o MIX apresentou melhor comportamento frente aos cátions floculantes, possibilitando a sua utilização tanto na proteção quanto na recuperação dos fluidos hidroargilosos preparados com a argila A. Este resultado indica que não apenas o tipo de polímero, mas também o tipo de argila influencia diretamente na preservação e reabilitação das propriedades reológicas e de filtração dos fluidos à base de água. Além disso, os resultados indicam que no MIX a fração de CMC BV é responsável pela redução das perdas por filtração, enquanto que a fração de PHP responde pela viscosificação do sistema argila bentonítica-água, confirmando as funções dos polímeros de cadeia curta e de cadeia longa. Essa ação conjunta possibilita a obtenção de um aditivo com características adequadas para aplicação em fluidos hidroargilosos, bem como a viabilidade do seu uso como colóide protetor.

Através deste estudo, foram observadas grandes diferenças no comportamento reológico dos fluidos aditivados com polímeros celulósicos (CMC BV e MIX) e não-celulósicos (PHP). De um modo geral, a aditivação com PHP confere aos fluidos elevadas viscosidades aparente e plástica, sendo atingidos elevados graus de floculação. A aditivação com o CMC BV e com o MIX eleva as viscosidades dos fluidos, contudo, são obtidos fluidos homogêneos com propriedades reológicas e de filtração adequadas, podendo ser utilizados na perfuração de poços de água e de petróleo. Além disto, observou-se a ação limitada da PHP na proteção e reabilitação dos fluidos contaminados com diferentes concentrações de cloretos de cálcio e magnésio, ao contrário do CMC BV e do MIX que se mostraram eficientes.

CONCLUSÕES

Com o objetivo de avaliar o efeito de aditivos poliméricos celulósicos e não-celulósicos visando a proteção e reabilitação de fluidos hidroargilosos com diferentes graus de contaminação, concluiu-se que:

- (i) a aditivação polimérica (CMC BV e MIX) corrige o comportamento reológico dos fluidos preparados com a argila A, tornando-os adequados para aplicação na perfuração de poços de água e de petróleo;
- (ii) os aditivos CMC BV e MIX agem de forma eficiente na proteção e reabilitação dos fluidos preparados com a argila A contaminados com diferentes concentrações de cloretos de cálcio e magnésio;
- (iii) a aditivação polimérica e os tratamentos de proteção e reabilitação com a PHP conduzem os fluidos a um estado de elevada floculação, o que é indesejável;
- (iv) dentre os aditivos poliméricos estudados, o MIX foi o que apresentou melhor comportamento frente ao agente de contaminação, podendo portanto ser utilizado também como colóide protetor em fluidos hidroargilosos e
- (v) no MIX, a fração de CMC BV é, provavelmente, responsável pela redução das perdas por filtração, enquanto que a fração de PHP responde pela viscosificação do sistema argila bentonítica-água.

Em resumo, a aditivação com PHP confere aos fluidos elevados graus de floculação, enquanto que a aditivação com o CMC BV e com o MIX confere propriedades reológicas e de filtração adequadas. Além disto, a PHP é pouco eficiente na proteção e reabilitação dos fluidos contaminados com diferentes concentrações de cloretos de cálcio e magnésio, ao contrário do CMC BV e do MIX que se mostraram eficientes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à System Mud Indústria e Comércio Ltda. pelo fornecimento dos aditivos poliméricos e ao Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES pelo uso de suas instalações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pedroso, M. A. S., Modificações de Propriedades Reológicas de Dispersões de Argilas Esmectíticas Sódicas, Dissertação de Mestrado DEQ/UFPB, Campina Grande, PB, 1991.
- [2] Accioly, C. V., Uso de Argilas Esmectíticas em Lamas para Execução de Paredes de Diafragma. Dissertação de Mestrado, DEC/UFPB, Campina Grande, PB, 1994.
- [3] Amorim, L. V., Gomes, C. M., Viana, J. D., Farias, K. V., Ferreira, H. C., Uso do CMC como Colóide Protetor em Fluidos de Perfuração à Base de Água e Argila. In: XV CBECIMAT, Natal, RN, novembro de 2002.

- [4] Amorim, L. V., Viana, J.D., Farias, K. V., França, K. B., Lira, H. L., Ferreira, H. C., Uso do CMC como Colóide Protetor em Fluidos de Perfuração à Base de Água e Argilas: Parte II. In: 2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, RJ, junho de 2003.
- [5] Amorim, L. V., Pereira, E., Gomes, C. M., Viana, J. D., Farias, K. V., Barbosa, M. I. R., França, K. B., Lira, H. L., Ferreira, H. C., Aditivos Poliméricos como Fator de Proteção e Reabilitação em Fluidos Hidroargilosos. Revista Águas Subterrâneas, nº. 18, p. 9-18, janeiro de 2004.
- [6] Farias, K.V., Estudo de Aditivos Protetores Visando uma Maior Durabilidade de Fluidos de Perfuração à Base de Água e Argila. Relatório de Iniciação Científica PIBIC/CNPq, DEMA/CCT/UFCG, julho de 2003.
- [7] Barbosa, M. I. R., Viana, J. D., Farias, K. V., Pereira, E., Amorim, L. V., Lira, H. L., Ferreira, H. C., Polymeric additives effects in rheological properties of bentonite clay dispersions from Paraíba, Brazil. In: 8th ICAM, Águas de Lindóia, SP, setembro de 2004. Artigo aceito.
- [8] Barbosa, M. I. R., Viana, J. D., Farias, K. V., Pereira, E., Amorim, L. V., Ferreira, H. C., Estudo de Aditivos Poliméricos À Base de Celulose na Proteção e Reabilitação de Fluidos Hidroargilosos. In: XV COBEQ, outubro de 2004. Artigo aceito.
- [9] Petrobras, Argila ativada para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo, Método, N-2605, 1998.
- [10] Petrobras, Argila ativada para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo, Especificação, N-2604, 1998.
- [11] Oliveira, I.R.; Studart, A.R.; Pileggi, R.G.; Pandolfelli, V.C., Dispersão e Empacotamento de partículas, princípios e aplicações em processamento cerâmico, Fazendo Arte Editorial, São Paulo, p. 30-31, 2000.
- [12] Amorim, L. V., Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo, Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, PB, dezembro de 2003.
- [13] Pereira, E., O Uso de Inibidores de Argilas como Soluções em Problemas de Sondagem, Conferência proferida durante o XII Encontro de Perfuradores de Poços/XI Simpósio de Hidrogeologia do Nordeste, Anais, Olinda, PE, p. 03-20,2001.
- [14] 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.
- [15] Luckham, P.F. & Rossi, S., The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspension, Advances in Colloid and Interface Science n. 82, p. 43-92, 1999.

- [16] Pereira, E., Química dos Polímeros e Aplicações Parte IV, Disponível em: www.systemmud.com.br, Acesso em: julho, 2002.
- [17] Güngor, N. & Karaoğlan, S., Interaction of Polyacrylamide Polymer with Bentonite in Aqueous Systems, Materials Letters n. 48, p. 168-175, 2001.
- [18] Pereira, E., *Química dos Polímeros e Aplicações Parte III*, Disponível em: www.systemmud.com.br, Acesso em: julho, 2002.
- [19] Durand, C., Lecourtier, J., Rosenbreg, E., Loeber, L., Relationship Between Composition, Structure and Permeability of Drilling Filter Cakes, Revue de l'Institute Français du Pétrole n. 51, v. 06, p. 777-788, 1997.