

**BIANCA LEVY SGROI GERANUTTI**

**Caracterização e análise corrosiva de fluidos de perfuração base  
água para poços de petróleo**

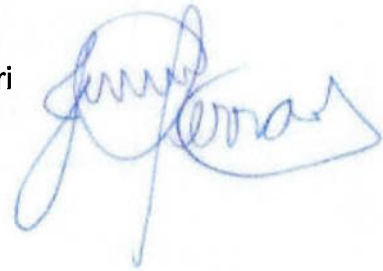
Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Departamento de  
Engenharia de Minas e Petróleo da Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do Bacharelado em  
Engenharia de Petróleo.

Área de concentração:  
Engenharia de Petróleo

Orientador:  
Prof. Dr. Carina Ulsen



Co-orientador:  
Prof. Dr. Jean Ferrari



São Paulo  
2017

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Cláudia Levy Sgroi Geranutti e Ben-Hur  
Geranutti, que tanto me apoiaram em  
todas as etapas de minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores, Carina Ulsen e Jean Ferrari, pela orientação e pelo enorme aprendizado.

A Brasilminas, pela doação de barita e bentonita utilizadas na execução deste trabalho.

Ao Programa de Recursos Humanos da Univerisdade de são Paulo (PRH – 19) e a Agência Nacional de Petróleo (ANP), pelo financiamento.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, pelo apoio nos testes de caracterização.

Aos meus pais, pelo amor e incentivo ao meu crescimento profissional.

A todos os amigos e familiares, que colaboraram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

## EPÍGRAFE

Só se pode alcançar um grande êxito  
quando nos mantemos fiéis a nós  
mesmos.

(Fredrich Nietzsche)

## RESUMO

A escolha de fluidos de perfuração de poços de petróleo e gás natural, bem como a avaliação do desempenho desses fluidos durante a operação, é muito importante na fase exploratória e também de desenvolvimento do campo, o que demanda a caracterização de suas propriedades físico-químicas. Este estudo visa à caracterização de fluidos de perfuração base água preparados em laboratório, avaliando-se desde as composições químicas e mineralógicas dos insumos utilizados, até sua densidade e reologia, estas últimas em diferentes valores de pH e temperatura. Adicionalmente, o estudo objetiva avaliar a corrosividade destes fluidos ao aço-carbono AISI 1020 e a ação inibidora do gluconato ferroso nestes ambientes. Observou-se que a acidificação do fluido para valor de pH ácido (entre 5 e 6), diminuiu a viscosidade aparente e plástica, além do ponto de escoamento em relação aos fluidos de pH 11, o que foi atribuído as diferentes interações moleculares da bentonita conforme variação de pH e a uma lixiviação parcial dos insumos minerais no pH mais ácido. A descoberta mais relevante deste trabalho foi constatar o efeito inibidor de corrosão da carboximetilcelulose nas formulações de fluidos de perfuração base aquosa.

Palavras-chave: Engenharia. Engenharia de petróleo. Fluidos de perfuração. Caracterização. Corrosão.

## ABSTRACT

The choice of drilling fluids for oil and natural gas wells and the evaluation of the performance of these fluids during the operation is very important in the exploratory phase and in the development phase of the field, which demands the characterization of its physicochemical properties. Thus, this study aims the characterization of water-based drilling fluids prepared in the laboratory, evaluating chemical and mineralogical compositions of the inputs used, as well as the fluid's density and rheology. In addition, this study aims the corrosion evaluation of these fluids in AISI 1020 carbon steel, and the inhibitory action of ferrous gluconate. It was observed that the acidification of the fluid to an acid pH (between 5 and 6) decreased the apparent and plastic viscosity, also the yield point in relation to the pH 11 fluids. This was attributed to the behavior of bentonite molecules at different pH values and the partial leaching of mineral inputs at the acidic pH. The most relevant found of this study was detect the carboxymethylcellulose's corrosion inhibition property when added to the aqueous base drilling fluids formulations.

Keywords: Engineering. Petroleum engineering. Drilling fluids. Characterization. Corrosion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1 – Estrutura de géis tixotrópicos formados por argilas montmoriloníticas (a) edge-to-face e (b) edge-to-edge.....</b>	<b>15</b>
<b>Figura 2 – Fórmula química do gluconato ferroso .....</b>	<b>17</b>
<b>Figura 3 - Gráfico comparativo de modelos reológicos.....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 4 - Gráfico da taxa de corrosão para os meios C1 a C5 (Tabela 1) após 14 dias de exposição. ....</b>	<b>31</b>
<b>Figura 5 – Gráfico da taxa de corrosão para se testar a eficiência inibitiva da CMC .....</b>	<b>31</b>
<b>Figura 6 – Difratoograma da barita .....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 7 – Difratoograma da bentonita.....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 8 – Difratoograma do polifosfatos.....</b>	<b>40</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 - Aditivos mais utilizados e suas respectivas funções e efeitos nas perfurações.....</b>	<b>14</b>
<b>Tabela 2 – Composição, temperatura e pH dos fluidos de perfuração preparados.....</b>	<b>24</b>
<b>Tabela 3 – Composição química dos insumos .....</b>	<b>27</b>
<b>Tabela 4 – Composição mineralógica dos insumos .....</b>	<b>28</b>
<b>Tabela 5 - Densidade dos fluidos de perfuração .....</b>	<b>28</b>
<b>Tabela 6 – Parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração.....</b>	<b>29</b>
<b>Tabela 7 – Parâmetros reológicos da solução de CMC em diferentes faixas de pHs .....</b>	<b>29</b>
<b>Tabela 8 – Resultado do método de resíduo insolúvel (RI) .....</b>	<b>30</b>
<b>Tabela 9 – Teores dos elementos por ICP na solução do método RI .....</b>	<b>30</b>
<b>Tabela 10 – Medições de densidade sem correção.....</b>	<b>41</b>
<b>Tabela 11 – Medições angulares para os fluidos de perfuração.....</b>	<b>42</b>



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
1.1	OBJETIVO .....	9
1.2	RELEVÂNCIA DO ESTUDO/DA PESQUISA.....	9
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>10</b>
2.1	FUNÇÕES E CARACTERÍSTICAS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	11
2.2	CLASSIFICAÇÃO .....	12
2.3	PRINCIPAIS ADITIVOS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO .....	13
2.4	CARACTERIZAÇÃO .....	17
2.5	ANÁLISE CORROSIVA .....	20
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>23</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS INSUMOS.....	23
3.2	PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO .....	23
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	24
3.4	AVALIAÇÃO DE CORROSÃO .....	26
<b>4</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>27</b>
<b>5</b>	<b>DISCUSSÕES .....</b>	<b>32</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>35</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>36</b>
	<b>APÊNDICE A - DIFRATOGRAMAS .....</b>	<b>40</b>
	<b>APÊNDICE B – MEDIÇÕES E CÁCULOS DE DENSIDADE .....</b>	<b>41</b>
	<b>APÊNDICE C – MEDIÇÕES ÂNGULARES VISCOSÍMETRO ROTACIONAL .....</b>	<b>42</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração são definidos pelo Instituto Americano de Petróleo (API) como qualquer fluido circulante capaz de tornar a operação de perfuração de um poço de petróleo e gás viável e são classificados quanto à composição de sua fase contínua, base aquosa ou não aquosa (óleo, gás). A literatura registra que o uso de aditivos, como tentativa de controlar as propriedades de um fluido de perfuração, ocorreu pela primeira vez no ano de 1921 (DARLEY; GRAY, 1988).

A argila barita é frequentemente utilizada como aditivo por tornar o fluido mais denso, de forma a estabilizar a coluna de perfuração no fundo do poço (DARLEY; GRAY, 1988). As bentonitas são as argilas mais utilizadas em fluidos de perfuração e têm por finalidade o controle de propriedades reológicas e de filtração (SHIROMA, 2012). No entanto, o uso da bentonita como viscosificante deve ser feito com cautela, pois altas concentrações desse aditivo podem aumentar as chances de prisão de coluna por diferencial de pressão e causar o aumento de torque da coluna por conta do atrito (PETROBRAS, 2011). Para aumentar a viscosidade do fluido sem aumentar a concentração de bentonita, utiliza-se em conjunto outros aditivos poliméricos viscosificantes (SOUZA; LUPORINI, 2017). Um dos principais polímeros utilizados em conjunto com a bentonita é a carboximetilcelulose.

Os fluidos de perfuração exercem um papel de destaque por influenciarem nos processos corrosivos nas estruturas de aço-carbono da coluna de perfuração. Isto porque, a relação óleo/gás, o teor de cloretos existentes, o pH e a presença de oxigênio influenciam a ocorrência do ataque corrosivo e são materiais encontrados na composição dos fluidos de perfuração. Outro fator importante nos processos corrosivos na indústria petrolífera é a presença de ácidos no meio perfurado, principalmente o  $H_2S$  (ASSIS; FERREIRA, 2011).

O controle do  $H_2S$ , proveniente das formações, normalmente é realizado pelo monitoramento do pH e pelo uso de um outro tipo de aditivo chamado sequestrante de  $H_2S$ , sendo o gluconato ferroso um exemplo. Por ser ambientalmente amigável, o gluconato ferroso tem se mostrado promissor no sequestro de sulfetos, reduzindo a taxa de corrosão do aço-carbono em meio de fluido de perfuração base aquosa na presença simulada de  $H_2S$  (AMOS et al., 2010).

Para materiais que trabalham em ambientes contendo  $H_2S$ , é fundamental que o pH seja elevado para valores  $\geq 10,5$ , pois neste valor o  $H_2S$  é neutralizado a sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) (MOURA et al., 2015). Entretanto, é necessário analisar a influência do pH na reologia desses fluidos. Alaskari e Teymoori (2007) relataram que o pH de fluidos de perfuração deve ser mantido entre 8 e 10, porque o aumento do pH aumenta as propriedades reológicas.

A perfuração segura dos reservatórios só se torna possível com a estabilidade do fluido de perfuração com o meio a ser perfurado pelo controle de suas propriedades e um eficiente controle dos processos corrosivos das matérias constituintes das instalações produtivas. Por esses motivos, este estudo visa a caracterização de fluidos de perfuração e a análise corrosiva de maneira interligada, buscando ainda identificar as influências dos insumos utilizados na preparação dos fluidos.

## **1.1 OBJETIVO**

Este estudo tem como objetivo caracterizar fluidos de perfuração base água por meio de análises físicas e químicas que determinem tanto suas propriedades tecnológicas (densidade, reologia, pH) quanto sua corrosividade ao aço-carbono AISI 1020 em diferentes condições de alcalinidade e temperatura. Ainda, com relação as propriedades corrosivas, este trabalho também visa verificar a influência da carboximetilcelulose (CMC) e do gluconato ferroso como inibidores de corrosão.

## **1.2 RELEVÂNCIA DO ESTUDO/DA PESQUISA**

Atualmente, um número limitado de estudos está disponível sobre análise corrosiva por fluidos de perfuração, esse número se torna ainda mais escasso quando se trata da eficiência da CMC como inibidora de corrosão em fluidos de perfuração. Estudos prévios focam em diferentes condições ambientais da CMC como inibidora de corrosão, como é o caso de Manimaran et al. (2013) e de Khairou e El-Sayed (2003).

Dessa forma, este estudo almeja aumentar o conhecimento em torno de análises corrosivas por fluidos de perfuração base água e suprir a falta de estudos do caráter inibidor de corrosão da CMC nos fluidos de perfuração. Além disso, busca correlacionar variáveis relacionadas a corrosão, como diminuição do pH, na reologia e na densidade desses fluidos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os fluidos de perfuração são descritos de diversas maneiras dependendo da bibliografia. O Instituto Americano de Petróleo (API, apud GUIMARÃES; ROSSI, 2007) considera fluido de perfuração qualquer fluido circulante capaz de tornar a operação de perfuração viável. Contudo, outros autores consideram os fluidos de perfuração como misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até de gases (THOMAS et al., 2004, apud GUIMARÃES; ROSSI, 2007). Sendo que, do ponto de vista químico, estes podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes. Do ponto de vista físico, os fluidos de perfuração assumem comportamentos de fluidos não newtonianos, ou seja, a relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação não é constante (MACHADO, 2002, apud GUIMARÃES; ROSSI, 2007).

As propriedades de controle dos fluidos podem ser físicas ou químicas. As propriedades físicas são mais genéricas e são medidas em qualquer tipo de fluido, enquanto que as químicas são mais específicas e determinadas para distinguir certos tipos de fluidos. O estudo dessas propriedades é de fundamental importância para que haja uma melhor interação entre o fluido de perfuração e o sistema a ser perfurado, bem como a melhora das funções específicas do fluido e a diminuição de riscos ambientais (ABRAÃO et al., 2012).

O fluxo do fluido de perfuração é constantemente monitorado no poço para a garantia de seu desempenho, evitando a formação de reboco de baixa qualidade, dano de formação, má circulação, formação de hidratos e ocorrência de kicks. Esse monitoramento indicará possíveis modificações químicas no fluido através de aditivação ou diluição no sistema (ABRAÃO et al., 2012). Em resumo, o fluido tem que ter na sua composição substâncias que o proporcionem um desempenho adequado no que diz respeito à sua funcionalidade na perfuração da rocha com segurança e qualidade (MELO, 2008; ABRAÃO et al., 2012).

As formações rochosas a serem atravessadas durante a perfuração de um poço de petróleo poderão conter em seu interior, fluidos com pressões normais como a da água doce (rios e lagos) ou salgada (água do mar). Caso as formações contenham fluidos com pressões abaixo destes valores, são chamadas de anormalmente baixas. Caso contrário, são ditas anormalmente altas. Assim sendo,

para se atingir às áreas de interesse, onde o petróleo está armazenado na forma de gás/óleo, faz-se necessário a utilização do processo de perfuração que inclui o uso de ferramentas especiais juntamente com um fluido com propriedades também especiais, conhecido na sonda como fluido de perfuração. Este fluido que está presente durante todo o processo de perfuração, desempenha inúmeras funções que contribuem para a realização desse objetivo (SANTOS, 2012).

A perda de pressão hidrostática do fluido de perfuração em relação à pressão do fluido contido nas formações atravessada implica um fenômeno conhecido como kick (entrada de fluidos da formação para o poço ao ser perdido a coluna hidrostática do poço) (SEED, 2009, apud SANTOS, 2012). Um kick não controlado com as devidas precauções implicará um fenômeno conhecido na perfuração como blowout, culminando em perda da sonda, prejuízo ao meio ambiente e perda de vidas. Portanto, o controle das propriedades dos fluidos usados e os cuidados tomados durante o processo de perfuração é de suma importância para que tal operação tenha sucesso (SANTOS, 2012).

## **2.1 FUNÇÕES E CARACTERÍSTICAS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**

Sabe-se que diversos fatores afetam os fluidos de perfuração durante uma operação, variações de profundidade, interação com a formação rochosa do poço, variações de pressão e temperatura são citadas como alguns desses fatores. Portanto, um fluido de perfuração além de ter de realizar suas funções primordiais, que são a suspensão, o controle de pressão, a estabilização das formações, apresentar poder de flutuação e de resfriamento da broca (DUARTE, 2004), também devem apresentar características adequadas para que possam ser utilizados nas diversas formações (GUIMARÃES; ROSSI, 2007).

Sendo assim, um fluido de perfuração deve ser estável quimicamente, facilitar a separação dos cascalhos na superfície, ser inerte (não reagir) com as rochas produtoras, ser capaz de aceitar tratamento físico e/ou químico, ser passível de bombeamento, e ainda deve apresentar baixo grau de corrosão e abrasão em relação à coluna de perfuração e a outros equipamentos da coluna de perfuração, além de não ser agressivo ao meio ambiente (THOMAS et al., 2001). Além das funções cruciais de um fluido de perfuração, estes apresentam funções e características secundárias, tais como: resfriar e limpar impurezas, apresentar baixo custo de

operação, facilitar as interpretações geológicas do material retirado do poço, dentre outras (GUIMARÃES; ROSSI, 2007).

## **2.2 CLASSIFICAÇÃO**

Na perfuração de poços de petróleo, a utilização do fluido de perfuração é imprescindível. Sendo estes classificados quanto à composição de sua fase contínua, em base aquosa ou não aquosa. Fluidos de perfuração de base aquosa, apresentam misturas de meio aquoso, viscosificante, gelificante, alcalinizante, floculante, inibidor físico e/ou químico, dispersante, redutor de filtrado e adensante. Já para os de base não aquosa, apresentam sua fase contínua composta por uma base orgânica (ROCHA et al., 2008). Além disso, a classificação de um fluido de perfuração também é feita de acordo com o constituinte principal da fase contínua (dispersante), sendo classificados em: fluidos à base de ar ou de gás, fluidos à base de óleo e fluidos à base de água (JESUS et al., 2015).

Fluidos à base de ar ou gás são utilizados como fluidos circulantes na perfuração rotativa. Em determinadas condições recomendam a utilização deste fluido de baixa densidade, onde possa ter zonas com perdas de circulação severas e formações produtoras com pressão muito baixa. Também para basaltos ou diabásio com formações muito duras (THOMAS et al., 2004; apud JESUS et al., 2015).

Os fluidos à base de água são economicamente mais viáveis pois apresentam formulações químicas relativamente simples. No fluido à base de água a principal função da água é providenciar o meio de dispersão para os materiais coloidais. Estes, especialmente as argilas e polímeros, controlam a viscosidade, as forças géis e filtrado dando assim ao fluido uma boa estabilidade reológica, capacidade de estabilização das paredes do poço e boa taxa de remoção dos sólidos durante a perfuração (THOMAS et al., 2004; ROCHA; AZEVEDO, 2009; JESUS et al., 2015).

Os fluidos à base óleo possuem vantagens em relação aos fluidos de base aquosa (DAVISON et al., 2001), como a lubricidade, a estabilidade de folhelhos reativos e o controle do volume de filtrado. Apesar da grande aplicabilidade dos fluidos à base óleo, os mesmos são desfavoráveis ao meio ambiente (JESUS et al., 2015).

Nesse contexto, surgem os fluidos em base sintética, uma classe especial dos fluidos à base óleo, originados por compostos orgânicos, adquiridos mediante reações químicas (ésteres e acetais) ou cadeia ramificada de hidrocarbonetos sintéticos, onde

fluido de perfuração contendo éster tem sido reconhecido por oferecer excelentes propriedades ambientais devido as características da alta capacidade de ser biodegradável e de conter baixa toxicidade (FINK, 2012; DARDIR et al., 2014). O éster apresenta algumas vantagens como: lubricidade, proteção as formações de folhelhos sensíveis à água e possuem uma elevada estabilidade térmica (JESUS et al., 2015).

### **2.3 PRINCIPAIS ADITIVOS DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**

A aditivação do fluido de perfuração ocorre durante sua preparação nos tanques de lama, ou mesmo durante a operação de perfuração quanto há a necessidade de adequação ou melhoria de suas propriedades. Cada aditivo possui uma função específica (AMORIM et al., 2008; SHIROMA, 2012).

Os aditivos mais comuns utilizados nos fluidos de perfuração correspondem aos polímeros, surfactantes, sais e bentonitas. Além destes, ainda podem ser usados aditivos como a baritina, os fosfatos, os taninos, os carbonatos, os paraformaldeídos e outros (RABE, 2003). As funções requeridas para os fluidos de perfuração conforme o meio a ser perfurado e os aditivos comumente utilizados para adquirir estas funções estão na Tabela 1.

A formulação dos fluidos de perfuração preparados neste trabalho para os testes contém: barita, bentonita, CMC, polifosfatos, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, cloreto de sódio, gluconato ferroso e ácido clorídrico. A influência da bentonita, CMC e o gluconato ferroso foram o foco deste trabalho quanto sua propriedade fornecida ao fluido de perfuração ou em relação a sua capacidade inibitiva.

Tabela 1 - Aditivos mais utilizados e suas respectivas funções e efeitos nas perfurações

<b>Função</b>	<b>Aditivos mais usados</b>	<b>Efeitos do aditivo na lama</b>
<b>Controle de pH</b>	Cal, soda cáustica e outros ácidos	Controlar o grau de acidez (pH) para diminuir a corrosão dos equipamentos de perfuração
<b>Espessantes (Materiais que adicionam peso)</b>	Barita, chumbo, óxidos de ferro e outros materiais com elevada densidade	Controlar as pressões naturais das formações pelo aumento do peso específico (densidade) das lamas
<b>Viscosificantes</b>	Bentonita, vários tipos de argilas e polímeros, CMC	Aumentar a viscosidade para melhor limpeza do poço e suspensão de cuttings e sólidos
<b>Redutores de filtrado</b>	Bentonita, argilas, amido, CMC, lignita e outros	Diminuir a perda de lama que flui da coluna de perfuração para os poros das formações
<b>Floculantes</b>	Salmoura, cal e diversos tipos de polímeros e sais	Agrupar as partículas sólidas em flocos, aumentando e facilitando a limpeza do poço
<b>Dispersantes ou defloculantes</b>	Polifosfatos, lignita e lignosulfonatos	Reduzir o aglomeramento das partículas em flocos, diminuindo a viscosidade e a força gel
<b>Lubrificantes</b>	Diversos tipos de óleo, surfactantes, glicóis e outros.	Reduzir o atrito da lama e resfriar os equipamentos de perfuração (broca e coluna)
<b>Estabilizadores de temperatura</b>	Diversos tipos de polímeros, copolímeros, lignita e tanino	Aumentar a estabilidade térmica e estrutural em temperaturas elevadas
<b>Tensoativos</b>	Surfactantes e umidificantes	Reduzir a tensão superficial entre as superfícies de partículas em contato (água/óleo, água/sólidos, etc)
<b>Emulsificantes</b>	Ácidos graxos e orgânicos, amina, sabões e detergentes	Criar e manter uma mistura heterogênea de dois líquidos imiscíveis (emulsão, usualmente água/óleo)
<b>Bactericidas</b>	Cal, Soda Cáustica e paraformaldeídos	Reduzir a contagem de bactérias e prevenir a degradação bacteriana de aditivos orgânicos
<b>Removedores de Cálcio</b>	Soda cáustica, bicarbonato de sódio e alguns polifosfatos	Prevenir a contaminação das formações rochosas de diversas formas do sulfato de cálcio
<b>Inibidores de Corrosão</b>	Colóides, emulsões e lamas base óleo	Inibir a corrosão da broca, através da neutralização de gases ácidos.

(Fonte: elaboração a partir de WorldOil publishing magazine; SERRA, 2003.)



### 2.3.1 Bentonita

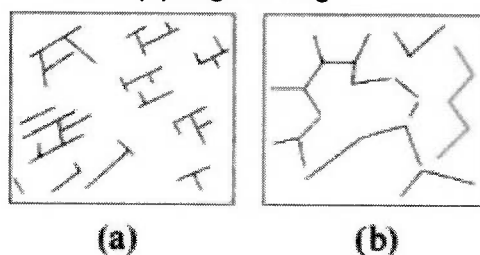
As bentonitas são as argilas mais utilizadas em fluidos de perfuração e têm por finalidade o controle de propriedades reológicas e de filtração. Trata-se de um agente controlador de viscosidade para uma maior eficiência no transporte de detritos para a superfície (SHIROMA, 2012).

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmetítico). De acordo com Souza Santos (2002), as partículas de esmetitas possuem caráter bipolar, com cargas negativas localizadas no plano de maior dimensão (face) e cargas positivas na região de menor dimensão (aresta). Ainda segundo o autor, existem três formas de interação entre duas partículas coloidais de argilominerais:

- Interação entre as faces maiores (*face-to-face*), onde as camadas não podem se tocar devido à camada de águas de solvatação e os cátions superficiais;
- Interação face menor face menor (*edge-to-edge*);
- Interação face maior com a face menor (*face-to-edge*).

A tixotropia da bentonita, uma estrutura frágil e metaestável que pode ser destruída por agitação e que volta ao seu estado original quando o sistema é deixado em repouso, está associada a estrutura gel que se assemelha a uma casa feita com cartas de baralho (*house of cards*) (SHIROMA, 2012). Segundo van Olphen (1963) e Souza Santos (2002), no caso de as partículas serem anisométricas (placas largas e fibras longas e finas) como em dispersões diluídas de argila do tipo montmorilonita sódica, estas podem flocular em associações *edge-to edge* e *edge-to-face* dentro de todo o volume de suspensão, formando o fenômeno de gelificação como é mostrado na Figura 1.

**Figura 1 – Estrutura de géis tixotrópicos formados por argilas montmoriloníticas (a) *edge-to-face* e (b) *edge-to-edge***



(Fonte: SHIROMA, 2012; SOUZA SANTOS, 2002)

### 2.3.2 Carboximetilcelulose (CMC)

Segundo Bekkour e Benchabane (2008), a utilização de aditivos orgânicos em suspensões de argilas é muito comum devido à capacidade de modificar as propriedades reológicas e coloidais. Particularmente em fluidos de perfuração nos quais a bentonita está presente em maior quantidade, a CMC é apropriada para aumentar a viscosidade, controlar a perda de fluidos por filtração e manter as propriedades de escoamento a altas temperaturas, salinidades e pressão (SHIROMA, 2012).

A CMC é normalmente encontrada na forma sódica, como carboximetilcelulose de sódio, é um polímero aniônico derivado da celulose, de baixo custo, que possui cadeia linear e é solúvel em água (NASCIMENTO et al., 2013).

Apesar de amplamente utilizada em fluidos de perfuração é pouco estudada quando se trata da eficiência da CMC como inibidora de corrosão em fluidos de perfuração. Estudos prévios focam em diferentes condições ambientais da CMC como inibidora verde de corrosão, como é o caso de Manimaran et al (2013) e de Khairou e El-Sayed (2003).

### 2.3.3 Gluconato ferroso

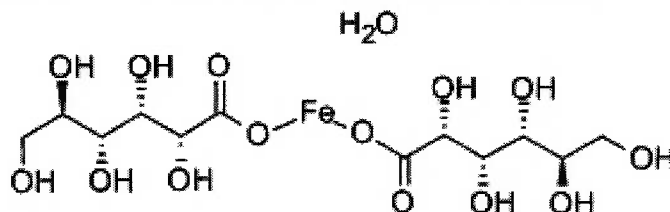
O  $H_2S$  é um gás tóxico, incolor e de odor desagradável que está presente nas correntes produzidas em campos de petróleo e gás. Este pode ser de origem natural do reservatório, ou aparecer após o início da produção. É encontrado desde pequenas até altas concentrações. A sua redução ou remoção é frequentemente requerida devido a questões de segurança, meio-ambiente e integridade estrutural (SOUZA, 2012).

O controle do  $H_2S$ , proveniente das formações, normalmente é realizado pelo monitoramento do pH e pelo uso de um outro tipo de aditivo chamado sequestrante de  $H_2S$ , sendo o gluconato ferroso um exemplo. O termo sequestrante de  $H_2S$  se refere a qualquer produto químico que possa reagir com uma ou mais espécies de sulfeto e possa convertê-lo em uma forma inerte (GARRET et al., 1979).

O gluconato ferroso foi proposto por Davidson et al. (2004), consistindo em um sequestrante a base de ferro que visava contornar problemas ambientais causados por produtos à base de zinco e obter uma maior eficiência que o sequestrante sólido

de óxido de ferro convencional. O gluconato ferroso é um composto de Fe (II) complexado com um derivado de açúcar. Esse composto tem excelentes atribuições ambientais, pois o açúcar é facilmente quebrado por ação bacteriana. A fórmula química do gluconato ferroso se encontra na Figura 2.

Figura 2 – Fórmula química do gluconato ferroso



(Fonte: Chemical Trading Guide, 2017)

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO

As propriedades de controle dos fluidos podem ser físicas ou químicas. As propriedades físicas são mais genéricas e são medidas em qualquer tipo de fluido, enquanto que as químicas são mais específicas e são determinadas para distinguir certos tipos de fluidos (COSTA, 2015).

As propriedades físicas mais importantes e frequentemente medidas nas sondas são a densidade, os parâmetros reológicos, as forças géis (inicial e final), os parâmetros de filtração e o teor de sólidos (COSTA, 2015). As propriedades químicas determinadas com maior frequência nos laboratórios das sondas são o pH, os teores de cloreto, de argila e a alcalinidade. Outras propriedades químicas são o excesso de cal (determinada nos fluidos tratados por cal hidratada), o teor de cálcio e de magnésio, a concentração de  $H_2S$  e a concentração de potássio (testada nos fluidos inibidos por gesso).

### 2.4.1 Composição Química e Mineralógica

A relevância na determinação desses parâmetros é que influenciam diretamente as propriedades dos fluidos e conseqüentemente o sucesso de uma operação de perfuração. As adições de produtos químicos e minerais no fluido controlam: a densidade, importante para estabilização de pressão em um poço; a viscosidade, que controla a suspensão e o transporte de detritos resultantes da ação da broca giratória sobre a rocha até a superfície; perda de circulação, a fim de se evitar a infiltração de fluido e contaminação do solo; estabilidade, evitando a erosão e

desestabilização das paredes do poço; lubrificação, amenizando o desgaste e o aquecimento da broca provocado pelo atrito desta com a rocha (BALTAR; LUZ, 2003).

#### **2.4.2 Densidade**

Os limites de variação da densidade dos fluidos para perfurar uma determinada fase são definidos pelo limite mínimo da pressão de poros (é a pressão atuante nos fluidos que se encontram no espaço poroso da rocha) e pelo limite máximo da pressão de fratura (é o valor de pressão para o qual a rocha se rompe) das formações expostas.

Quando se deseja aumentar a densidade de certo fluido adiciona-se geralmente a barita,  $\text{BaSO}_4$ , que tem densidade entre  $4,3 \text{ g/cm}^3$  e  $4,6 \text{ g/cm}^3$  (DNPM, 2017), enquanto a densidade dos sólidos perfurados é em torno de  $2,60 \text{ g/cm}^3$ . Para reduzir a densidade dos fluidos à base de água, dilui-se com água (densidade  $1,00 \text{ g/cm}^3$ ) ou óleo diesel (densidade  $0,82 \text{ g/cm}^3$ ).

#### **2.4.3 Reologia**

Segundo Machado (2002), a representação gráfica, ou seja, a curva de fluxo mostra como a tensão cisalhante varia em função da taxa de cisalhamento, e esta define o comportamento reológico dos fluidos viscosos, sendo a equação matemática entre estas duas variáveis conhecida como equação de fluxo.

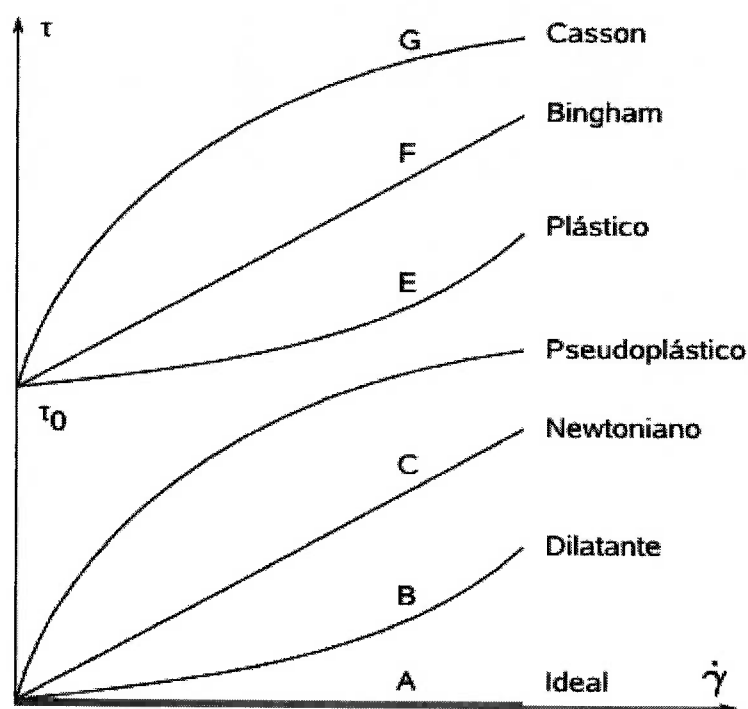
Os fluidos viscosos podem ser caracterizados também pela relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento chamada de curva de viscosidade. Os fluidos viscosos podem ser classificados em fluidos Newtonianos e não Newtonianos. Os fluidos Newtonianos apresentam como principal característica a proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento em regime laminar. Desta forma, sua representação gráfica é uma reta com início na origem dos eixos, portanto a sua viscosidade é única.

Os exemplos mais comuns de fluidos Newtonianos são a água, o ar, o óleo, as soluções salinas, a glicerina, etc. Para os fluidos não Newtonianos, a relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento não é constante, em escoamento laminar. Para se classificar este tipo de fluido, deve-se observar o aspecto da curva de fluxo e verificar em qual modelo matemático este fluido melhor se encaixa. Diferente dos fluidos Newtonianos, os não Newtonianos não apresentam a viscosidade constante.

Esta varia com a magnitude da taxa de cisalhamento e deve vir acompanhada da taxa de cisalhamento correspondente e é chamada de viscosidade aparente.

Os fluidos não Newtonianos são largamente utilizados na indústria de petróleo, como por exemplo, em operações de perfuração e completação de poços. Os modelos mais usuais apresentados na literatura são: Modelo de Bingham ou plástico ideal, Modelo de Ostwald de Waale ou fluido de potência, Modelo de Herschell-Buckley também conhecido como fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado, Modelo de Casson e Modelo de Robertson-Stiff (DUARTE, 2004). A Figura 3 faz um comparativo entre os modelos reológicos.

Figura 3 - Gráfico comparativo de modelos reológicos



(Fonte: MSPC Engenharia)

O modelo utilizado para este projeto é o modelo de Bingham, conforme estabelecido pelo Instituto Americano de Petróleo (API) no Boletim de reologia para fluidos de perfuração de poços de petróleo. Este modelo requer a aplicação de uma tensão mínima,  $\tau_y$  (limite de escoamento), para que haja alguma deformação cisalhante. Quando submetidos a uma tensão menor que  $\tau_y$ , os fluidos binghamianos, normalmente, se comportam como sólidos e, em princípio, só escoariam na forma de regime tampão. A viscosidade aparente ( $\mu_a$ ) não é constante, é função da taxa de cisalhamento.

#### 2.4.4 Acidez e Alcalinidade

A acidez e a alcalinidade indicam o potencial hidrogeniônico (pH) do fluido. A escala de pH varia de 0 a 14. Quando um fluido tem pH igual a 7, é chamado de neutro (fluido neutro); pH menor que 7 (fluido ácido) e pH maior que 7 (fluido alcalino). Em geral usa-se na perfuração fluido alcalino (pH igual ou maior que 9). Para se reduzir a acidez de um fluido ou lama de perfuração adiciona-se soda cáustica ou hidróxido de sódio. A soda cáustica é um dos produtos mais perigosos a ser manuseado pela equipe técnica na sonda, dada sua elevada basicidade, pois durante sua diluição podem ocorrer respingos, que poderão atingir e ferir o profissional que a estiver manuseando.

Quando o fluido de perfuração apresenta pH ácido, aumenta o potencial de corrosão das ferramentas de perfuração que estão no poço (como por exemplo, nos *drillpipes*; comandos; broca e outros). Já quando o fluido possui característica alcalina, este fenômeno de corrosão se torna menos agressivo.

### 2.5 ANÁLISE CORROSIVA

As colunas de perfuração são equipamentos necessários para a exploração de petróleo. O objetivo fundamental da coluna de perfuração é transmitir torque com o fluido necessário para a perfuração. As principais funções de uma coluna de perfuração são: aplicar peso sobre a broca, transmitir a rotação para a broca, conduzir o fluido de perfuração, manter o poço calibrado e garantir a inclinação e a direção do poço (MOURA et al., 2015).

Este equipamento é importante, pois conecta todos os equipamentos que são utilizados para a extração do óleo. A coluna de perfuração é a responsável direta por todo o processo de exploração e consta dos seguintes componentes principais (MOURA et al., 2015):

- Comandos: são elementos tubulares fabricados em aço forjado, suas principais funções são fornecer peso sobre a broca e prover rigidez à coluna, permitindo melhor controle da trajetória do poço;
- Tubos pesados: são elementos tubulares de aço forjado e usinados que têm como função principal promover uma transição de rigidez entre os comandos e os tubos de perfuração, diminuindo a possibilidade de falha por fadiga;

- Tubos de perfuração: são tubos de aço sem costura, tratados internamente com aplicação de resinas para diminuição do desgaste interno e corrosão, possuindo nas suas extremidades as conexões cônicas conhecidas como tool joints, que são soldadas no seu corpo.

Pode-se perceber que a maioria dos equipamentos que são utilizados para dar a sustentação de toda a parte estrutural da coluna de perfuração é fabricada de aço. E o aço, com o passar do tempo vai sofrendo degradações em sua forma física, e esses desgastes são dados por um processo químico muito conhecido como corrosão. A corrosão nada mais é, do que a destruição total, parcial, superficial ou estrutural de determinado material causado pela ação do meio em que se encontra. “Corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam” (GENTIL, 2007).

Normalmente, na indústria de perfuração de poços de petróleo, o processo de corrosão nos equipamentos se dá pela presença de ácidos no meio em que se encontram, tais como  $H_2S$  que é um dos principais ácidos que ocasiona a corrosão do aço utilizado. Outros fatores também influenciam na ocorrência do ataque corrosivo como a relação óleo/gás, o teor de cloretos existentes, pH, presença de oxigênio que são materiais que se encontram na composição da lama de perfuração (ASSIS; FERREIRA, 2011).

A presença de  $H_2S$  na lama de perfuração é extremamente prejudicial, pois, a existência de compostos de enxofre ( $H_2S$ , que pode ser dissolvido em  $HS^-$  e  $S^{2-}$ ), reduz a cinética de recombinação gasosa e, conseqüentemente, favorece a entrada de hidrogênio para o metal. Para materiais que trabalham em ambientes contendo  $H_2S$ , é também fundamental que o pH seja elevado para valores  $\geq 10,5$ , pois neste valor o  $H_2S$  é neutralizado a sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ), diminuindo assim o problema da ruptura por tensão (GENTIL, 2007).

O controle do  $H_2S$ , proveniente das formações, normalmente é realizado pelo monitoramento do pH e pelo uso de um outro tipo de aditivo chamado sequestrante de  $H_2S$ , sendo o gluconato ferroso um exemplo. Por ser ambientalmente amigável, o gluconato ferrosos tem se mostrado promissor no sequestro de sulfetos, reduzindo a

taxa de corrosão do aço-carbono em meio de fluido de perfuração base aquosa na presença simulada de  $H_2S$  (AMOSA et al., 2010).



### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Os materiais e métodos deste estudo estão divididos em quatro etapas principais: caracterização dos insumos do fluido de perfuração, preparação do fluido de perfuração, caracterização do fluido de perfuração e análise corrosiva.

#### **3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS INSUMOS**

Os insumos utilizados na composição do fluido de perfuração que foram caracterizados quanto sua composição química e mineralógica foram barita e bentonita Brasilminas e Polifosfatos Tensoativos Hexa T.

A composição química foi determinada por análises quantitativas por espectrometria de fluorescência de raios X em equipamento AxiosAdvanced, marca PANalytical, em amostras fundidas com tetraborato de lítio anidro, por comparação com materiais certificados de referência na calibração. Foram também realizadas análises sem padrões dos elementos para determinação dos teores de elementos de flúor a urânio.

A determinação dos principais minerais presentes na amostra foi realizada por difratometria de raios X pelo método do pó, em equipamento X'Pert PRO com detector X'Celerator, marca PANalytical. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação do difratogramas das amostras com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data de 2003 e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database de 2007.

#### **3.2 PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**

Primeiramente, foram preparadas cinco composições de fluidos de perfuração base água. Em agitador mecânico (Nova Ética, modelo 103) em velocidade média de 400 rpm os componentes para constituição do fluido de perfuração (insumos) foram acrescentados em 500 mL de água destilada gradativamente na respectiva ordem: barita, bentonita, polifosfatos, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, carboximetilcelulose (CMC) e cloreto de sódio. As misturas foram mantidas estáticas por 18h, após as quais foram agitados novamente com velocidade de 400 rpm para homogeneização. Destaca-se que os fluidos C3 e C4 foram ajustados para valor de pH entre 5 e 6 para simular possível dissolução de gases como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Neste sentido, utilizou-se ácido clorídrico diluído em água em concentração de 10%. Sem a

adição deste ácido, o fluido apresenta pH igual a 11 (C1, C2 e C5). Ainda em C5, a temperatura foi mantida por 60°C para simular temperatura típica em poços de petróleo e para comparar com a condição C1 (temperatura ambiente). Adicionalmente, verificou-se a ação do sequestrante gluconato ferroso em meio alcalino (C2) e ácido (C4).

As composições (g/mL) e condições dos fluidos de perfuração formulados estão na Tabela 2.

**Tabela 2 – Composição, temperatura e pH dos fluidos de perfuração preparados**

Componentes (g/mL)	Amostras				
	C1	C2	C3	C4	C5
Carboximetilcelulose	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014
Polifosfatos	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Barita	0,456	0,456	0,456	0,456	0,456
Bentonita	0,058	0,058	0,058	0,058	0,058
Hidróxido de Sódio	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Carbonato de Sódio	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cloreto de Sódio	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Sequestrante de H <sub>2</sub> S	-	0,0001	-	0,0001	-
Ácido Clorídrico 10%	-	-	0,042	0,042	-
Água destilada (mL)	500	500	500	500	500
<b>Temperatura (°C)</b>	25	25	25	25	60
<b>pH</b>	11	11	5-6	5-6	11

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

A densidade dos fluidos de perfuração, diretamente ligada ao controle hidrostático do poço, foi determinada por balança de polpa (*Mud Balance*), calibrada com líquido de densidade conhecida.

A reologia, que controla o processo de bombeamento e as funções necessárias para um bom desempenho do fluido de perfuração, foi medida utilizando-se um viscosímetro rotacional Fann 35A, que consiste de cilindros coaxiais, que medem o torque necessário para rotacionar um spindle imerso na amostra, a velocidade constante.

Para os cálculos dos parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração, foi utilizado o modelo de Bingham, conforme estabelecido pelo Instituto Americano de Petróleo (API) no Boletim de reologia para fluidos de perfuração de poços de petróleo.

O ângulo de torção ( $\theta$ ) foi determinado para duas velocidades de rotação, 300 e 600 rpm.

A viscosidade plástica pelo modelo de Bingham foi determinada pela Eq. 1, o limite de escoamento pela Eq. 2 e a viscosidade aparente pela Eq. 3, onde “ $\theta$ ” é o ângulo medido com 300 e 600 rotações por minuto.

$$\mu_p = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (1)$$

$$\tau_y = \theta_{300} - \mu_p \quad (2)$$

$$\mu_a = \frac{\theta_{600}}{2} \quad (3)$$

Os parâmetros reológicos também foram medidos e calculados para uma solução de 0,01 g/mL de CMC em água destilada, verificando uma possível influência do pH na reologia do polímero estudado. Foram avaliados seis valores de pH, sendo pH 11 a 12, pH 10 a 11, pH 8 a 9, pH 6 (natural da solução), pH 3 a 4 e pH 2 a 3. O modelo de Bingham foi mantido.

Foi avaliado também a possibilidade de ocorrer solubilização de algumas fases dos insumos minerais devido à redução do pH; foi realizada lixiviação das argilas (barita e bentonita) compostas na mesma proporção dos fluidos de perfuração anteriormente preparados (0,456g/mL de barita, 0,058 g/mL de bentonita, com pH inicial entre 5 e 6, temperatura ambiente). O resíduo insolúvel (RI) foi seco e pesado para determinação do balanço de massa. Foi realizada a análise química para o RI por espectrometria de fluorescência de raios X e perda ao fogo (PF) a 1.020°C por 2h, entretanto, pela variação composicional estar muito próximo ao limite de detecção, esta técnica analítica foi desconsiderada. Foi, portanto, realizada a análise química da solução pelo método ICP, que se baseia na propriedade fundamental dos átomos em emitir radiações características quando submetidos a determinadas fontes de energia. O diferencial desta técnica é a capacidade de excitação de praticamente todos os átomos da tabela periódica através do plasma e detecção de níveis extremamente baixos.

### 3.4 AVALIAÇÃO DE CORROSÃO

A avaliação de corrosão foi realizada por ensaio de perda de massa segundo a norma ASTM G1-03 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2003) utilizando solução de decapagem Clark, composta por 20 g/L de trióxido de antimônio e 50 g/L de cloreto estanhoso dissolvidos em ácido clorídrico concentrado (37% em massa).

Os meios de exposição foram os fluidos de perfuração apresentados na Tabela 2 (C1 a C5). Para cada meio, três placas circulares de aço carbono AISI 1020 foram imersas por um tempo de 14 dias e em condição estática, com uma área exposta da ordem de 26,7 cm<sup>2</sup>. A composição química do aço carbono AISI1020 conforme SAE de 2001 (ARCELORMITTAL, 2013) é 0,18-0,23% de carbono, 0,30 a 0,60% de manganês, ≤ 0,03% de fósforo e ≤ 0,05% de enxofre.

Além dos meios de exposição compostos pelos fluidos de C1 a C5, ensaios de perda de massa também foram realizados nas placas circulares de aço carbono AISI 1020 somente em meio de NaCl, em teor igual ao utilizado nos fluidos de perfuração de C1 a C5 (0,150g/mL). Entretanto, somente em pH ácido (valor entre 5 e 6). Neste meio salino, foi verificado o efeito isolado da CMC no processo corrosivo em teor também indicado na Tabela 2 (0,014g/mL). Neste ensaio de perda de massa, o tempo de exposição também foi de 14 dias.

A taxa de corrosão de cada amostra foi calculada pela Eq. 4:

$$TC \left[ \frac{mm}{ano} \right] = k * \frac{\Delta m}{A * t * \rho_{aco}} \quad (4)$$

Sendo:

TC a taxa de corrosão (mm/ano)

k a constante de conversão (87600 mm/ano)

Δm a diferença entre a massa final e a massa inicial (em gramas)

A a área superficial (cm<sup>2</sup>)

t o tempo (horas)

ρ<sub>aço</sub> a densidade do aço (7.8 g/cm<sup>3</sup>)

#### 4 RESULTADOS

As composições químicas dos insumos utilizados na preparação dos fluidos e perda ao fogo (ou perda por calcinação) são apresentadas na Tabela 3. As composições mineralógicas estão apresentadas na Tabela 4, os difratogramas correspondentes estão contidos no Apêndice A.

A bentonita é composta especialmente de quartzo  $\text{SiO}_2$  (55,8%) e óxido de alumínio (20%) relacionado ao mineral caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e em conjunto com o  $\text{K}_2\text{O}$  (1,68%) relacionado ao ortoclásio ( $\text{KSi}_3\text{AlO}_8$ ), além de uma quantidade de óxido de ferro (5,24%). Sua análise mineralógica ainda apresenta calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), anastásio ( $\text{TiO}_2$ ) e montmorilonita ( $\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), compostos químicos relacionados estão presentes em menores quantidades.

A barita é composta essencialmente por óxido de bário (48,4%) e sulfato ( $\text{SO}_3$  – 24,8%) relacionados à mineral barita ( $\text{BaSO}_4$ ), a presença de quartzo também é observada por difratometria de raios X e confirmada pela composição química ( $\text{SiO}_2$  – 21,7%); constituintes menores são a hematita que confere à amostra um pequeno teor de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,91%).

O polifosfatos é composto principalmente de  $\text{SiO}_2$  (29,4%) relacionado ao silicato de sódio hidratado ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (25,4%) relacionado ao fosfato de sódio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ).

**Tabela 3 – Composição química dos insumos**

<b>Amostras</b>	<b>Teores (% em massa)</b>										
<b>Bentonita</b>	<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	<b><math>\text{P}_2\text{O}_5</math></b>	<b>PF</b>
	55,8	20,0	5,24	<0,10	2,19	2,21	1,74	1,68	0,73	<0,10	9,98
<b>Barita</b>	<b>BaO</b>	<b><math>\text{SO}_3</math></b>	<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	<b>PF</b>					
	48,4	24,8	21,7	0,97	3,91	0,47					
<b>Polifosfatos</b>	<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	<b><math>\text{P}_2\text{O}_5</math></b>	<b><math>\text{SO}_3</math></b>	<b>CaO</b>	<b>Cl</b>	<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	<b>PF</b>
	29,4	25,4	0,197	0,12	0,105	0,098	0,062	0,043	35,5	0,024	8,99

Tabela 4 – Composição mineralógica dos insumos

Insumo	Nome dos Compostos	Fórmula Química	Mineral
<b>Barita</b>	Barita	Ba(SO <sub>4</sub> )	Barita
	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	Quartzo
	Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita
<b>Bentonita</b>	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	Quartzo
	Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Caulinita
	Ortoclásio	KS <sub>3</sub> AlO <sub>8</sub>	Ortoclásio
	Calcita	CaCO <sub>3</sub>	Calcita
	Anastásio	TiO <sub>2</sub>	Anastásio
	Montmorilonita	Na <sub>0,3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> 8H <sub>2</sub> O	Montmorilonita
<b>Polifosfatos</b>	Fosfato de sódio	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	-
	Silicato de sódio hidratado	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 5H <sub>2</sub> O	-

As densidades obtidas para as diferentes composições de fluidos estão em g/cm<sup>3</sup> na Tabela 5, considerando o volume corrigido pela adição de ácido clorídrico na amostra C3 e C4 (acréscimo médio de solução de HCl 10% de 21 mL). A medições para cada fluido de perfuração e os cálculos da correção estão no Apêndice B. Os resultados mostram que as densidades permaneceram no mesmo intervalo de valores, com média de 1,390 g/cm<sup>3</sup> e desvio padrão de 0,005 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 5 - Densidade dos fluidos de perfuração

Condições	Amostras				
	C1	C2	C3	C4	C5
Temperatura (°C)	25	25	25	25	60
pH	11	11	5 a 6	5 a 6	11
Sequestrante de H <sub>2</sub> S	Não	Sim	Não	Sim	Não
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>1.394</b>	<b>1.391</b>	<b>1.387</b>	<b>1.383</b>	<b>1.399</b>
<b>Desvio densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>0.005</b>	<b>0.005</b>	<b>0.005</b>	<b>0.006</b>	<b>0.005</b>

Os resultados dos cálculos reológicos conforme equações para o Modelo de Bingham estão na Tabela 6. As medições angulares do viscosímetro rotacional se encontram no Apêndice C. A viscosidade aparente e a viscosidade plástica das amostras C1, C2 e C5 ficaram bem próximas considerando o erro propagado baseado no desvio padrão de 3 para as medições angulares, de forma que o erro foi de 4 para a viscosidade plástica, 5 para o limite de escoamento e 3 para a viscosidade aparente,

o que era esperado por apresentarem basicamente a mesma composição. A composição mantida a 60°C (C5) manteve as propriedades reológicas em relação à composição mantida em temperatura ambiente (C1), demonstrando que a CMC conseguiu preservar as propriedades do fluido em alta temperatura. As amostras C3 e C4 foram as que apresentaram maior discrepância em todos os parâmetros com relação a C1, C2 e C5. Isso ocorreu pelo acréscimo de HCl aos fluidos. Para se avaliar a ação do HCl nesses fluidos, os parâmetros reológicos da solução com apenas CMC foram medidos e calculados e o teste de lixiviação das argilas foi realizado.

**Tabela 6 – Parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração**

<b>Condições</b>	<b>Amostras</b>				
	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>
Temperatura (°C)	25	25	25	25	60
pH	11	11	5 a 6	5 a 6	11
Sequestrante de H <sub>2</sub> S	Não	Sim	Não	Sim	Não
<b>Viscosidade Plástica (cP)</b>	<b>76</b>	<b>77</b>	<b>56</b>	<b>65</b>	<b>74</b>
<b>Limite de Escoamento (cP)</b>	<b>99</b>	<b>102</b>	<b>89</b>	<b>83</b>	<b>108</b>
<b>Viscosidade Aparente (cP)</b>	<b>125</b>	<b>128</b>	<b>101</b>	<b>106</b>	<b>128</b>

Os parâmetros reológicos para a solução contendo apenas CMC em diferentes faixas de pH está na Tabela 7. Não houve variação significativa entre as faixas de pH simulando os fluidos de perfuração considerando o erro propagado das medições angulares, pH 10 a 11 e pH 5 a 6, menos de 10% de variação. De forma que o acréscimo de HCl não interferiu na reologia da CMC significativamente como ocorreu nos fluidos de perfuração, portanto, essa interação não é a responsável pela diminuição da viscosidade plástica, limite de escoamento e viscosidade aparente nos fluidos de perfuração preparados.

**Tabela 7 – Parâmetros reológicos da solução de CMC em diferentes faixas de pHs**

<b>Parâmetros Reológicos (cp)</b>	<b>Faixas de pH</b>					
	<b>11 a 12</b>	<b>10 a 11</b>	<b>8 a 9</b>	<b>5 a 6</b>	<b>4 a 5</b>	<b>2 a 3</b>
<b>Viscosidade Plástica</b>	34	34	44	34	35	31
<b>Limite de Escoamento</b>	117	127	133	138	112	129
<b>Viscosidade Aparente</b>	93	97	99	103	91	95

O resultado do teste de lixiviação das argilas bentonita e barita resultou 98,1% resíduo insolúvel, de forma que 1,9% das argilas foram lixiviadas. A Tabela 8 contém o resultado do método RI.

**Tabela 8 – Resultado do método de resíduo insolúvel (RI)**

<b>Amostra</b>	<b>Massa inicial (%)</b>	<b>RI (%)</b>	<b>Solúvel (%)</b>
<b>Barita (0,456g/mL) + Bentonita (0,058g/mL)</b>	100%	98,1%	1,9%

A análise química por ICP detectou os teores dos elementos químicos na solução que sofreram a lixiviação, tais teores estão explicitados na Tabela 9. Os principais elementos químicos lixiviados foram Na, Ca, Mg e K, elementos encontrados nos minerais montmorilonita, calcita e ortoclásio, presentes na composição da bentonita. Entretanto, a quantidade lixiviada foi muito baixa, de forma não é possível afirmar que a lixiviação da bentonita foi a causa principal da diminuição dos parâmetros reológicos nos fluidos de perfuração com adição de HCl.

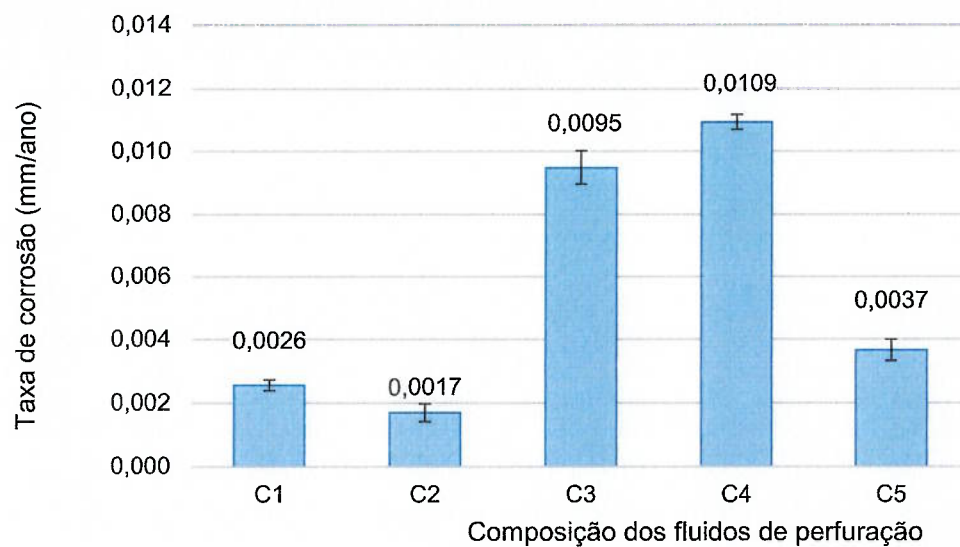
**Tabela 9 – Teores dos elementos por ICP na solução do método RI**

<b>Teores(mg/L)</b>							
<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Ba</b>
<0,05	<0,05	19,2	187,9	283,6	11,8	<0,05	0,5

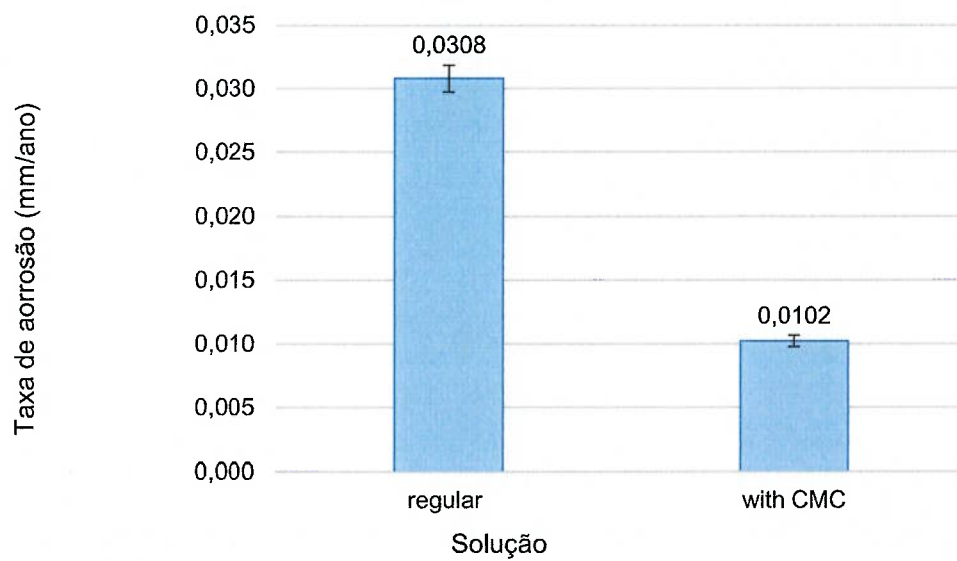
A taxa de corrosão dos corpos de prova para cada amostra de fluido de perfuração se encontra na Figura 4 e o efeito da adição de CMC em meio salino e acidificado na Figura 5. De acordo com a classificação da norma NACE RP 0775 (NACE, 2005), todos os meios (C1 a C5) apresentaram corrosividades baixas (considerando mecanismo de corrosão generalizada, valor <0,025 mm/ano); observa-se também um efeito de inibição da corrosão com a adição de CMC.



**Figura 4 - Gráfico da taxa de corrosão para os meios C1 a C5 após 14 dias de exposição.**



**Figura 5 – Gráfico da taxa de corrosão para se testar a eficiência inibitiva da CMC**



## 5 DISCUSSÕES

As maiores taxas de corrosão ocorreram em temperatura ambiente e pH ácido, C3 e C4, conforme esperado, visto que quanto mais  $H^+$  disponível maior tende a ser a taxa de corrosão. Mesmo nestas condições e, conforme já mencionado, até mesmo os meios C3 e C4 apresentaram corrosividades baixas segundo a norma NACE RP0775 (NACE, 2005).

Comparando C1 e C2, em pH alcalino, foi possível observar que o aditivo gluconato diminui a taxa de corrosão. O mesmo não pode ser observado em pH ácido (C3 e C4) e isto pode ter acontecido porque o sequestrante de  $H_2S$  gluconato ferroso age melhor em pH alcalino (AMOS et al., 2010). Entretanto, nos fluidos de perfuração a ação do gluconato ferroso está diretamente relacionada pelo sequestro de  $H_2S$  que resulta na diminuição dos processos corrosivos e, neste trabalho, o meio está ausente deste gás ácido. Neste sentido, restaria analisar também sua ação em fluidos de perfuração com presença de  $H_2S$ .

Entre C1 e C5, a taxa de corrosão foi mais elevada em 60°C. Isso ocorre porque a reação com metais industriais e oxidantes como oxigênio, halogênios, gás sulfídrico, vapor de água e dióxido de enxofre são exotérmicas, de maneira que em temperaturas elevadas, onde a variação da energia livre de Gibbs é menor, a reação é mais favorecida cineticamente e a velocidade da oxidação é consideravelmente maior (GENTIL, 2003).

A carboximetilcelulose (CMC) é utilizada nos fluidos de perfuração principalmente pela sua propriedade espessante e pela capacidade de suspensão, entretanto, foi observado durante os ensaios de análise corrosiva que exerce influência de inibição da corrosão. O ensaio de perda de massa para soluções salinas com e sem CMC (proporções idênticas ao utilizada nos fluidos de perfuração), confirmou o efeito inibidor desse polímero. Na presença isolada do polímero, a taxa de corrosão média ficou da mesma ordem do que nos fluidos de perfuração (C3 e C4), 0,01 mm/ano, além de ter sido constatada uma eficiência de inibição média de 67% em relação ao meio sem a CMC (Figura 5). Ademais, verificou que na ausência da CMC, a taxa de corrosão foi da ordem 0,03 mm/ano o que classificaria este meio como sendo de corrosividade moderada segundo a norma NACE RP 0775 (NACE, 2005).

Tal efeito inibidor da CMC também foi constatado por outros autores. Manimaran et al. (2013) constatou em propriedades físico-químicas de águas subterrâneas (pH 7,3 e presença de minerais) que a CMC em uma concentração de 250 ppm (0,25 g/L) apresentava uma eficiência de inibição de 48% em aço carbono com especificações: 0,026% S, 0,06% P, 0,40% Mn e 0,10% C.

Khairou e El-Sayed (2003) constataram em uma solução de HCl (5M) que a CMC em concentração de 0,2 g/L apresentou uma eficiência de inibição de 10,8% em discos planares de cádmio. Apesar de menores concentrações de CMC, diferentes metais e condições, foi possível confirmar a CMC como inibidora de corrosão nos fluidos de perfuração.

A acidificação com ácido clorídrico diminuiu todos os parâmetros reológicos de C3 e C4 em relação as amostras sem adição deste (C1, C2 e C5). O teste reológico para verificação do efeito isolado do HCl na CMC demonstrou uma variação muito pequena (menos de 10%) entre as faixas de pH 10 e 11 e pH 5 e 6, de forma que queda na viscosidade aparente, viscosidade plástica e ponto de escoamento não pode ser explicada pela interação do HCl com a CMC. Tal constatação é confirmada pelo relatório de propriedades físicas e químicas da carboximetilcelulose da Aqualon (HARVEY, 2009), que demonstra que em análises em viscosímetro de Brookfield a CMC possui a menor viscosidade em pH 4, entre pH 5 e 10, a viscosidade é praticamente constante e, após pH 10, há uma pequena redução na viscosidade.

Ainda para averiguar o efeito do HCl nas amostras C3 e C4, o teste de lixiviação demonstrou que 1,9% de argila foram lixiviados após o acréscimo de HCl a solução. Analisando a composição química do resíduo insolúvel foi possível verificar a lixiviação dos elementos químicos Na, Ca, Mg e K, elementos presentes no insumo bentonita, aditivo viscosificante. Entretanto, apesar de possivelmente a lixiviação da bentonita favorecer a redução dos parâmetros reológicos, a quantidade lixiviada foi muito baixa, não podendo ser a causa principal da redução constatada nos fluidos de perfuração.

O Comportamento das partículas da bentonita em solução aquosa é muito complexo e pouco compreendido, um reflexo disso é o grande número de estudos reológicos desse insumo (VAN OLPHEEN, 1955, 1957; M'EWEN; MOULD, 1957; BRANDENBURG; LAGALY, 1988; LAGALY, 1989; LUCKHAM; ROSSI, 1999) Seu

comportamento pode se alterar devido a sua diferente composição em relação a diferentes depósitos (HUANG et al., 2016). Alguns fatores já são conhecidos por alterarem o comportamento reológico das diversas bentonita são: mineralização, tipos de cátions, pH, dispersantes, floculantes e aditivos de adsorção (FU et al., 2011; YAP et al., 2011; XU et al., 2014). A diminuição da viscosidade aparente, viscosidade plástica e ponto de escoamento na faixa de pH 5 a 6 observada neste estudo decorreu, portanto, da mudança comportamental das partículas de bentonita nas duas diferentes faixas de pH estudadas.

Huang et al. (2016) analisou o efeito do pH em bentonita API utilizada na preparação de fluidos de perfuração. Variando o pH de 5,2 a 12,2 em uma solução de 7% em massa de bentonita API, foi constatado um aumento de viscosidade com o aumento de pH entre os pH 5,2 e 8,5 e um decréscimo de viscosidade com um acréscimo de pH entre os pH 8,5 e 12,2. Foi constatado ainda que a viscosidade mínima acontecia no pH 5,2, seguido pelo pH 12,2. Huang et al. (2016) também constatou que o ponto de escoamento é menor entre as faixas de pH 2 a 6 em relação as faixas de pH de 6 a 12. Kelessidis, Tsamantaki e Dalamarinis (2007) constataram que quanto mais próximo do pH natural da solução de bentonita Wyoming, maior é a viscosidade e o ponto de escoamento da solução. Provando, portanto, que entre pH 5 e 6 a viscosidade plástica, a viscosidade aparente e ponto de escoamento são menores que entre pH 10 e 11.

## 6 CONCLUSÕES

Por meio da perda de massa em placas de aço carbono AISI 1020 foi possível confirmar o efeito inibidor de corrosão da carboximetilcelulose nos fluidos de perfuração base água.

A viscosidade plástica, o ponto de escoamento e a viscosidade aparente dos fluidos com adição de ácido clorídrico para diminuição do pH para uma faixa entre 5 e 6 (C3 e C4) foram menores que os fluidos mantidos no pH natural (pH 11). A explicação encontrada para tal constatação foi as diferentes interações das partículas de bentonita em diferentes faixas de pH.

A lixiviação de bentonita pode ter um papel secundário nessa redução dos parâmetros reológicos, visto que os elementos lixiviados estavam presentes em minerais da bentonita, agente viscosificante. A variação de pH não causa variações significativas na reologia da CMC nas faixas estudadas.

## REFERÊNCIAS

- ABRAÃO, R. C. et al. **Estudos preliminares sobre a formulação de um fluido de perfuração à base água**. VII CONNEPI, Congresso Norte e Nordeste de Pesquisa e Inovação. Palmas, outubro de 2012.
- ALASKARI, M.K. G.; TEYMOORI, R. N. **Effects of salinity, pH and temperature on CMC polymer and XC polymer performance**. Int J Eng Trans B Appl, v. 20. No. 3. p. 283 – 290. Ira, dezembro de 2007.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **Drilling Fluid Definition**.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **Boletim de reologia para fluidos de perfuração de poços de petróleo**
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1-03. Standard practice for preparing, cleaning and evaluation corrosion test specimen**. ASTM: 2003
- AMOSA, M. K. et al. **Corrosion inhibition of oil well steel (N80) in simulated hydrogen sulphide environment by ferrous gluconate and synthetic magnetite**. NAFTA, p. 239–246, 2010.
- AMORIM et al. **Water based drilling fluids: effects of polymeric additives in the rheological properties**. Cerâmica, v. 51, p. 128–138, 2005.
- ARCELORMITTAL. **Guia do Aço**. 2013.
- ASSIS, I.; FERREIRA, C. **Fluidos de Perfuração**. v IV. UNITBR, 2011.
- BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B. **Insumos minerais para a perfuração de poços de petróleo**. Rio de Janeiro: CETEM/UFPE, 2003. 102p.
- BEKKOUR, K.; BENCHABANE, A. **Rheological properties of carboxymethyl cellulose solutions**. Colloid Polym Sci 286: 1173 – 1180, 2008.
- BRANDENBURG, U., LAGALY, G. **Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions**. Appl. Clay Sci., 1988. 3, p. 263–279.
- COSTA, J. C. M. **Estudo de fluidos de perfuração não aquosos: propoorta de uma metodologia para caracterização**. Trabalho de conclusão de curso. UFRN, 2015.
- 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.
- DAVIDSON, E.; HALL, J.; TEMPLE, C. **A New Iron-Based, Environmentally Friendly Hydrogen Sulfide Scavenger for Drilling Fluids**. Society of Petroleum Engineers, SPE 84313, Setembro 2004. p.229-234.
- DARDIR, M. M.; IBRAHIME, S.; SOLIMAN, M.; DESOUKY, S. D.; HAFIZ, A. A. **Preparation and Evaluation of Some Esteramides as Synthetic Based Drilling Fluids**. Egyptian Journal of Petroleum, v. 23, No. 1, p. 35 – 43. Março, 2014

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

DNPM. **6.1 Barita**. Séries Estatísticas e Economia Mineral. 2017.

DUARTE, R. G. **Avaliação da Interação Folhelho-Fluido de Perfuração para Estudos de Estabilidade de Poços**. Junho 2004. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2004.

FINK, J. K. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids**. Gulf Professional Publishing. 1st edition, 808 p., 2012.

FU, J., et al. **Treating dye wastewater of reactive brilliant red K-2BP by cetyltrimethylammonium chloride-modified bentonite with polyacrylamide flocculant**. Pol. J. Environ. Stud. , 2011 20, p. 61–66.

GARRETT, R. L. et al. **Chemical Scavengers for Sulfides in Water-Base Drilling Fluids**. Journal of Petroleum Technology v. 31, p. 787. Society of Petroleum Engineers, SPE 7499, Junho 1979. p.787-796.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5 ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2007.

GUIMARÃES, I.; ROSSI, L.F. S. **Estudo dos Constituintes dos Fluidos de Perfuração: Proposta de uma Formulação Otimizada e Ambientalmente Correta**. 4o PDPETRO, Campinas, 21-24 de outubro de 2007.

HARVEY, A. **Physical and Chemical Properties**. Albright's Chemical Engineering Handbook, p. 12, 2009.

HUANG, W. et al. **Surface chemistry and rheological properties of API bentonite drilling fluid: pH effect , yield stress , zeta potential and ageing behaviour**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 146, p. 561–569, 2016.

JESUS, J. C. et al. **Desenvolvimento de um fluido de perfuração de poços de petróleo com alta estabilidade térmica**. I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, 13-15 de maio de 2015.

KELESSIDIS, V. C.; TSAMANTAKI, C.; DALAMARINIS, P. **Effect of pH and electrolyte on the rheology of aqueous Wyoming bentonite dispersions**. Applied Clay Science, v. 38, n. 1–2, p. 86–96, 2007.

KHAIROU, K. S.; EL-SAYED, A. **Inhibition effect of some polymers on the corrosion of cadmium in a hydrochloric acid solution**. Journal of Applied Polymer Science, v. 88, n. 4, p. 866–871, 2003.

LAGALY, G.. **Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions**. Appl. Clay Sci. 1989. 4, p.105–123.

LUCKHAM, P.F., ROSSI, S. **The colloidal and rheological properties of bentonite dispersions.** Adv. Colloid Interface Sci., 1999. 82, p. 43–92.

MACHADO, J. C. **Fundamentos e Classificação de Fluidos Viscosos. Reologia e Escoamento de Fluidos – Ênfase na indústria do petróleo.** Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2002.pg 1-40

MANIMARAN, N. et al. **Corrosion Inhibition By Carboxymethyl Cellulose.** v. 2, n. 7, p. 494–498, 2013.

M'EWEN, M.B., MOULD, D.L. **The gelation of montmorillonite, Part 2-the nature of the interparticle forces in sols of Wyoming bentonite.** Trans. Faraday Soc, 1957. 53, p. 548–564

MOURA, S. M. et al. **Corrosão: colunas de perfuração de poços de petróleo.** Ciências exatas e tecnológicas, v. 3, n. 1, p. 65–74. Maceió, 2015.

MELO, K. C. **Avaliação e Modelagem Reológica de Fluidos de Perfuração Base água.** Dissertação de Mestrado. 100p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química -Universidade Federal do Rio Grande do Norte.Natal, 2008.

NACE. **RP0775 - Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations.** NACE Standard Recommended Practice , 2005.

NASCIMENTO, R. A. et al. **Degradação térmica de fluidos de perfuração argilosos aditivados com polímeros e lubrificante.** Matéria, v. 18, n. 2, p. 1329–1339, 2013.

PDF2 of ICDD - International Centre for Diffraction. **Diffraction database designed for rapid and accurate phase identification. It combines the power of both powder diffraction and crystal structure reference data.** In: U.S.; 2013.

PAN-ICSD. **PANalytical Inorganic Crystal Structure Database.** In: Holanda; 2007.

PETROBRAS. **Manual de Fluidos.** Rio de Janeiro, 2011

ROCHA, Luiz; AZEVEDO, Cecília. **Projeto de Poços de Petróleo.** 2ª Ed. Riode Janeiro: Interciência, 2009.

SANTOS, M. B. **Perfuração de polos de petróleo: fluidos de perfuração.** Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense. v.2. n. 1. P. 121-127, 2012.

SEED. **Manual de Treinamento em Controle de Poço.** 2009. 150 p.

SERRA, A.C.S. **A influência de aditivos de lama de perfuração sobre as propriedades geoquímicas de óleos.** Rio de Janeiro: Tese (Doutorado) - UFRJ,2003. 163p.

SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC : influência da concentração do NaCl.** Tese de mestrado.



Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012, 130 p.

SOUZA, G. S. DE; LUPORINI, S. **Caracterização reológica de suspensões argilosas salinas com goma xantana para fluidos de perfuração de poços de petróleo.** Revista Metéria, v. 22, n. 01, 2017.

SOUZA, V. M. **Estudo de Sequestrantes de H<sub>2</sub>S para Sistemas de Produção de Óleo e Gás.** Tese de mestrado. UFRJ/COPPE. Rio de Janeiro, 2012, 107p.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** Ed. Edgard Blucher – 2ª edição. São Paulo, 2002.

RABE, C. **Estudo experimental da interação folhelho-fluido através de ensaios de imersão.** Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003, 263p.

THOMAS J.E. et al. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Rio de Janeiro: PETROBRAS, 2001. 271p.

THOMAS, J.E. et al. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2ª edição, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2004.

VAN OLPHEN, H., **Forces between suspended bentonite particles.** Clays Clay Miner. 1955. 4, p. 204–224.

VAN OLPHEN, H., **Forces between suspended bentonite particles Part II-calcium bentonite.** Clays Clay Miner. 6, p.196–206. 1957.

VAN OLPHEN, H. **Clay colloid chemistry for clay technologist, geologist, and soil scientists.** Interscience Publishers. New York/London, 1963.

XU, T.Y., LIU, Y., GE, F., OUYANG, Y.T. **Simulated solar light photooxidation of azocarmine B over hydroxyl iron–aluminum pillared bentonite using hydrogen peroxide.** Appl. Clay Sci., 2014. 100, p. 35–42.

YAP, J., LEONG, Y.K., LIU, J.S. **Structural recovery behavior of barite-loaded bentonite drilling muds.** J. Pet. Sci. Eng. , 2011. 78, p. 552–558.

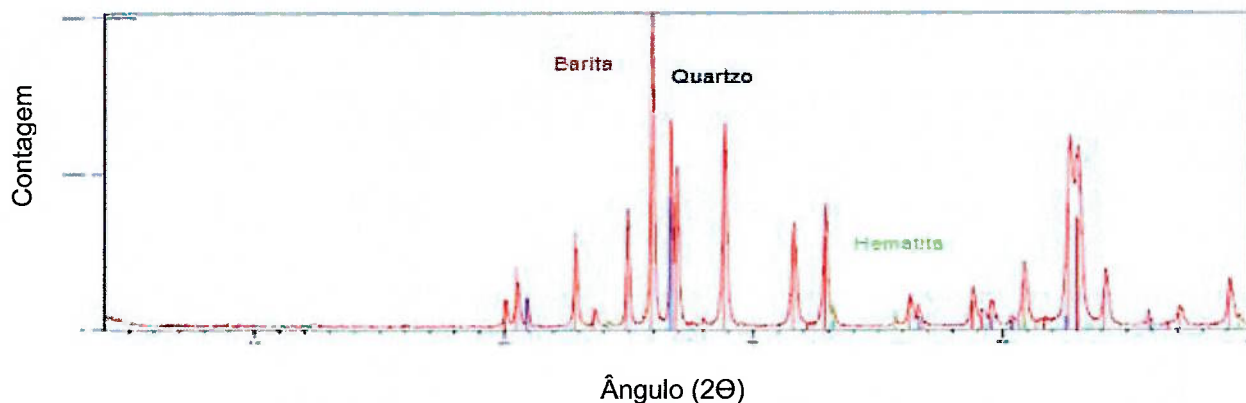
## APÊNDICE A - DIFRATOGRAMAS

Os difratogramas obtidos por análise mineralógica podem ser encontrados na Figura 6,

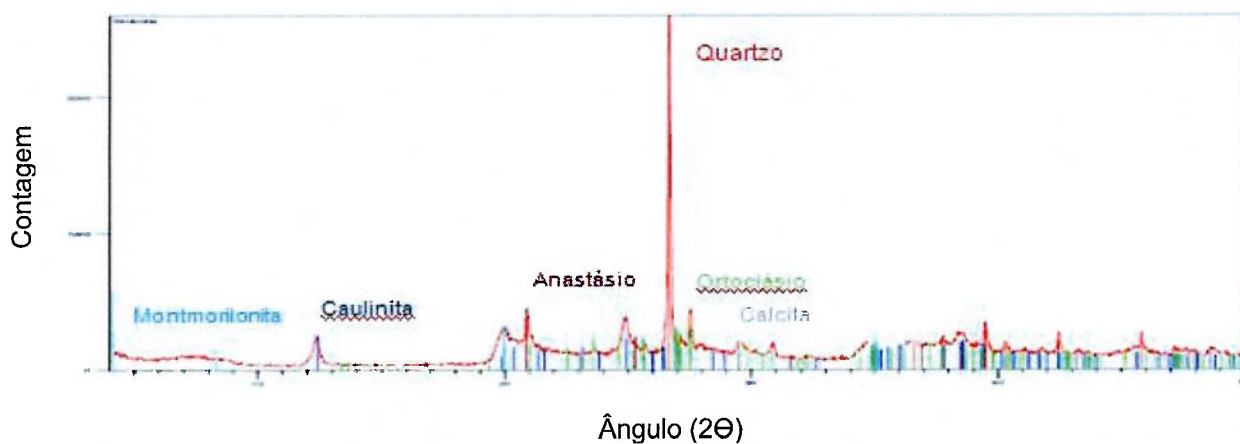
Figura 7 e

Figura 8. Estão assinaladas as linhas de difração correspondentes às fases identificadas (cada fase em uma cor distinta),

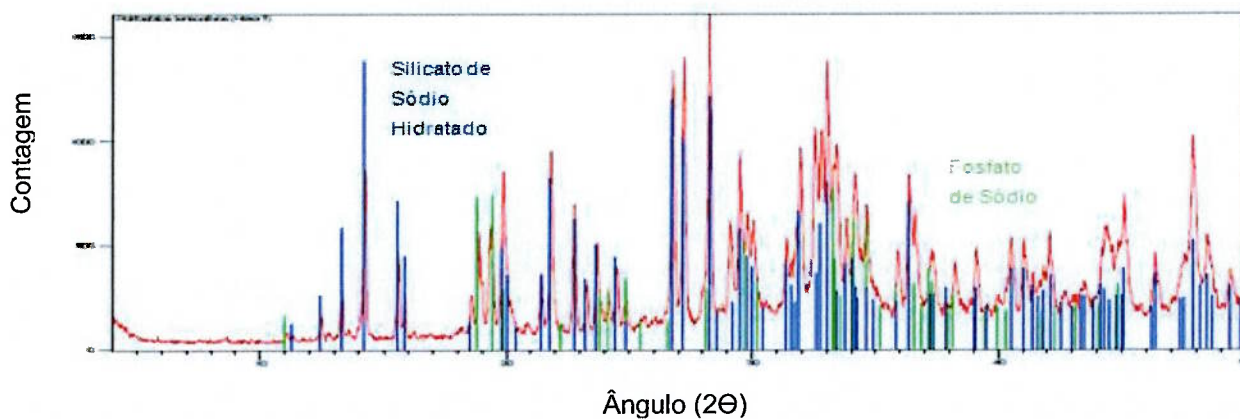
**Figura 6 – Difratograma da barita**



**Figura 7 – Difratograma da bentonita**



**Figura 8 – Difratograma do polifosfatos**



## APÊNDICE B – MEDIÇÕES E CÁLCULOS DE DENSIDADE

As quatro medições de densidades obtidas para as diferentes composições de fluidos estão em g/cm<sup>3</sup> na Tabela 10.

Tabela 10 – Medições de densidade sem correção

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Amostras				
	C1	C2	C3	C4	C5
Medição 1	1.390	1.395	1.375	1.365	1.405
Medição 2	1.395	1.390	1.380	1.365	1.395
Medição 3	1.400	1.395	1.370	1.375	1.400
Medição 4	1.390	1.385	1.370	1.375	1.395
Média	1.394	1.391	1.374	1.370	1.399
Desvio	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005

Todas as amostras de fluido de perfuração apresentaram densidades similares. A maior diferença entre elas foi em relação a C3 e C4 as demais. Isso ocorreu porque C3 e C4 sofreram adição de ácido clorídrico após sua preparação, pois este estava diluído em água. Dessa forma, considerando que o acréscimo médio de solução de 10% HCl foi de 21 mL. Os cálculos de correção são mostrados abaixo, onde m é massa, V é volume e  $\rho$  é densidade.

$$m_{TotalC3} = \sum m_{insumos} + m_{HCl} = 841,44 + 21 = 862,44 \text{ g}$$

$$\rho_{C3} = 1,374 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{TotalC3} = m_{TC3} \times \rho_{C3} = 627,69 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{C3real} = \frac{\sum m_{insumos}}{V_{TC3} - 21} = 1,387 \text{ g/cm}^3$$

$$m_{TotalC4} = \sum m_{insumos} + m_{HCl} = 841,468 + 21 = 862,468$$

$$\rho_{C4} = 1,370 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{TotalC4} = m_{TC4} \times \rho_{C4} = 629,54 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{C4real} = \frac{\sum m_{insumos}}{V_{TC4} - 21} = 1,383 \text{ g/cm}^3$$

## APÊNDICE C – MEDIÇÕES ÂNGULARES VISCOSÍMETRO ROTACIONAL

Para os cálculos dos parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração, utilizando o Modelo Plástico de Bingham, foi necessário medir o ângulo de torção ( $\theta$ ) para duas velocidades de rotação no viscosímetro rotacional, no caso 300 e 600 rpm. Os ângulos medidos em graus estão na Tabela 11.

**Tabela 11 – Medições angulares para os fluidos de perfuração**

Ângulos [°]	Amostras				
	C1	C2	C3	C4	C5
$\theta_{300}$	171	178	144	148	182
$\theta_{300}$	174	179	144	147	183
$\theta_{300}$	179	179	146	147	183
$\theta_{300}$	175	180	145	148	182
<b>Média<sub>300rpm</sub></b>	175	179	145	148	183
<b>Desvio<sub>300rpm</sub></b>	3	1	1	1	1
$\theta_{600}$	250	257	196	212	260
$\theta_{600}$	250	255	204	212	255
$\theta_{600}$	251	256	202	211	254
$\theta_{600}$	251	257	202	213	258
<b>Média<sub>600rpm</sub></b>	251	256	201	212	257
<b>Desvio<sub>600rpm</sub></b>	1	1	3	1	3

Universidade de São Paulo

Engenharia de Petróleo – Escola Politécnica

Número: 8040027



## Caracterização e análise corrosiva de fluidos de perfuração base água para poços de petróleo

Bianca Levy Sgroi Geranutti

Orientador: Prof. Dr. Carina Ulsen

Co-Orientador: Prof. Dr. Jean Ferrari

Artigo Sumário referente à disciplina PMI1096 – Trabalho de Formatura para Engenharia de Petróleo II – 2º semestre de 2017.

Este artigo foi preparado como requisito para completar o curso de Engenharia de Petróleo na Escola Politécnica da USP. Template versão 2017.

### Resumo

A escolha de fluidos de perfuração de poços de petróleo e gás natural, bem como a avaliação do desempenho desses fluidos durante a operação, é muito importante na fase exploratória e também de desenvolvimento do campo, o que demanda a caracterização de suas propriedades físico-químicas. Este estudo visa à caracterização de fluidos de perfuração base água preparados em laboratório, avaliando-se desde as composições químicas e mineralógicas dos insumos utilizados, até sua densidade e reologia, estas últimas em diferentes valores de pH e temperatura. Adicionalmente, o estudo objetiva avaliar a corrosividade destes fluidos ao aço-carbono AISI 1020 e a ação inibidora do gluconato ferroso. Observou-se que a acidificação do fluido para valor de pH ácido (entre 5 e 6), diminuiu a viscosidade aparente e plástica, além do ponto de escoamento em relação aos fluidos de pH 11, o que foi atribuído as diferentes interações moleculares da bentonita conforme variação de pH e a uma lixiviação parcial dos insumos minerais no pH mais ácido. A descoberta mais relevante deste trabalho foi constatar o efeito inibidor de corrosão da carboximetilcelulose nas formulações de fluidos de perfuração base aquosa.

**Palavras-chave:** Engenharia. Engenharia de petróleo. Fluidos de perfuração. Caracterização. Corrosão.

### Abstract

The choice of drilling fluids for oil and natural gas wells and the evaluation of the performance of these fluids during the operation is very important in the exploratory phase and in the development phase of the field, which demands the characterization of its physicochemical properties. Thus, this study aims the characterization of water-based drilling fluids prepared in the laboratory, evaluating chemical and mineralogical compositions of the inputs used, as well as the fluid's density and rheology. In addition, this study aims the corrosion evaluation of these fluids in AISI 1020 carbon steel and the inhibitory action of ferrous gluconate. It was observed that the acidification of the fluid to an acid pH (between 5 and 6) decreased the apparent and plastic viscosity, also the yield point in relation to the pH 11 fluids. This was attributed to the behavior of bentonite molecules at different pH values and the partial leaching of mineral inputs at the acidic pH. The most relevant found of this study was detect the carboxymethylcellulose's corrosion inhibition property when added to the aqueous base drilling fluids formulations.

**Keywords:** Engineering. Petroleum engineering. Drilling fluids. Characterization. Corrosion.

## 1. Introdução

Os fluidos de perfuração são definidos pelo Instituto Americano de Petróleo (API) como qualquer fluido circulante capaz de tornar a operação de perfuração de um poço de petróleo e gás viável e são classificados quanto à composição de sua fase contínua, base aquosa ou não aquosa (óleo, gás). A literatura registra que o uso de aditivos, como tentativa de controlar as propriedades de um fluido de perfuração, ocorreu pela primeira vez no ano de 1921 (DARLEY; GRAY, 1988).

A argila barita é frequentemente utilizada como aditivo por tornar o fluido mais denso, de forma a estabilizar a coluna de perfuração no fundo do poço (DARLEY; GRAY, 1988). As bentonitas são as argilas mais utilizadas em fluidos de perfuração e têm por finalidade o controle de propriedades reológicas e de filtração (SHIROMA, 2012). No entanto, o uso da bentonita como viscosificante deve ser feito com cautela, pois altas concentrações desse aditivo podem aumentar as chances de prisão de coluna por diferencial de pressão e causar o aumento de torque da coluna por conta do atrito (PETROBRAS, 2011). Para aumentar a viscosidade do fluido sem aumentar a concentração de bentonita, utiliza-se em conjunto outros aditivos poliméricos viscosificantes (SOUZA; LUPORINI, 2017). Um dos principais polímeros utilizados em conjunto com a bentonita é a carboximetilcelulose.

Os fluidos de perfuração exercem um papel de destaque por influenciarem nos processos corrosivos nas estruturas de aço-carbono da coluna de perfuração. Isto porque, a relação óleo/gás, o teor de cloretos existentes, o pH e a presença de oxigênio influenciam a ocorrência do ataque corrosivo e são materiais encontrados na composição dos fluidos de perfuração. Outro fator importante nos processos corrosivos na indústria petrolífera é a presença de ácidos no meio perfurado, principalmente o  $H_2S$  (ASSIS; FERREIRA, 2011).

O controle do  $H_2S$ , proveniente das formações, normalmente é realizado pelo monitoramento do pH e pelo uso de um outro tipo de aditivo chamado sequestrante de  $H_2S$ , sendo o gluconato ferroso um exemplo. Por ser ambientalmente amigável, o gluconato ferrosos tem se mostrado promissor no sequestro de sulfetos, reduzindo a taxa de corrosão do aço-carbono em meio de fluido de perfuração base aquosa na presença simulada de  $H_2S$  (AMOS et al., 2010). Para materiais que trabalham em ambientes contendo  $H_2S$ , é fundamental que o pH seja elevado para valores  $\geq 10,5$ , pois neste valor o  $H_2S$  é neutralizado a sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) (MOURA, 2015). Entretanto, é necessário analisar a influência do pH nas propriedades tecnológicas desses fluidos. Alaskari e Teymoori (2007) relataram que o pH de fluidos de perfuração deve ser mantido entre 8 e 10, porque o aumento do pH aumenta as propriedades reológicas.

A produção segura de óleo e gás só se torna possível com a estabilidade da emulsão com o meio a ser perfurado pelo controle de suas propriedades e um eficiente controle dos processos corrosivos das matérias constituintes das instalações produtivas. Por esses motivos, este estudo tem como objetivo caracterizar fluidos de perfuração base água por meio de análises físicas e químicas que determinem tanto suas propriedades tecnológicas quanto sua corrosividade ao aço-carbono AISI 1020 em diferentes condições de alcalinidade e temperatura. Ainda, com relação as propriedades corrosivas, este trabalho também visa verificar a influência da carboximetilcelulose (CMC) e do gluconato ferroso como inibidores de corrosão.

## 2. Materiais e Métodos

Os insumos utilizados na composição do fluido de perfuração que foram caracterizados quanto sua composição química e mineralógica foram barita e bentonita Brasilminas e Polifosfatos Tensoativos Hexa T. A composição química foi determinada por análises quantitativas por espectrometria de fluorescência de raios X em equipamento AxiosAdvanced, marca PANalytical. A determinação dos principais minerais presentes na amostra foi realizada por difratometria de raios X pelo método do pó, em equipamento X'Pert PRO com detector X'Celerator, marca PANalytical.

Após a caracterização dos insumos, foram preparadas cinco composições de fluidos de perfuração base água. Em agitador mecânico (Nova Ética, modelo 103) com velocidade média de 400 rpm, os componentes para constituição do fluido de perfuração (insumos) foram acrescentados em 500 mL de

água destilada gradativamente na respectiva ordem: barita, bentonita, polifosfatos, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, carboximetilcelulose (CMC) e cloreto de sódio. As misturas foram mantidas estáticas por 18h, após as quais foram agitados novamente com velocidade de 400 rpm para homogeneização. Destaca-se que os fluidos C3 e C4 foram ajustados para valor de pH entre 5 e 6 para simular possível dissolução de gases como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Neste sentido, utilizou-se ácido clorídrico diluído em água em concentração de 10%. Sem a adição deste ácido, o fluido apresenta pH igual a 11 (C1, C2 e C5). Ainda em C5, a temperatura foi mantida por 60°C para simular temperatura típica em poços de petróleo e para comparar com a condição C1 (temperatura ambiente). Adicionalmente, verificou-se a ação do sequestrante gluconato ferroso em meio alcalino (C2) e ácido (C4). As composições (g/mL) e condições dos fluidos de perfuração formulados estão na Tabela 1.

**Tabela 1 - Composição, temperatura e pH dos fluidos de perfuração preparados**

Componentes (g/mL)	Amostras				
	C1	C2	C3	C4	C5
Carboximetilcelulose	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014
Polifosfatos	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Barita	0,456	0,456	0,456	0,456	0,456
Bentonita	0,058	0,058	0,058	0,058	0,058
Hidróxido de Sódio	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Carbonato de Sódio	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cloreto de Sódio	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Sequestrante de H <sub>2</sub> S	-	0,0001	-	0,0001	-
Ácido Clorídrico 10%	-	-	0,042	0,042	-
Água destilada (mL)	500	500	500	500	500
<b>Temperatura (°C)</b>	25	25	25	25	60
<b>pH</b>	11	11	5-6	5-6	11

A densidade dos fluidos de perfuração preparados, diretamente ligada ao controle hidrostático do poço, foi determinada por balança de polpa (Mud Balance), calibrada com líquido de densidade conhecida. A reologia, que controla o processo de bombeamento e as funções necessárias para um bom desempenho do fluido de perfuração, foi medida utilizando-se um viscosímetro rotacional Fann 35 A.

Para os cálculos dos parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração, foi utilizado o modelo de Bingham, conforme estabelecido pelo Instituto Americano de Petróleo (API) no Boletim de reologia para fluidos de perfuração de poços de petróleo. O ângulo de torção ( $\theta$ ) foi determinado para duas velocidades de rotação, 300 e 600 rpm. A viscosidade plástica pelo modelo de Bingham foi determinada pela Eq. 1, o limite de escoamento pela Eq. 2 e a viscosidade aparente pela Eq. 3, onde " $\theta$ " é o ângulo medido com 300 e 600 rotações por minuto.

$$\mu_p = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (1)$$

$$\tau_y = \theta_{300} - \mu_p \quad (2)$$

$$\mu_a = \frac{\theta_{600}}{2} \quad (3)$$

Foi avaliado a possibilidade de ocorrer solubilização de algumas fases dos insumos minerais devido à redução do pH; de forma que foi realizado teste de lixiviação das argilas (barita e bentonita) compostas na mesma proporção dos fluidos de perfuração anteriormente preparados (0,456g/mL de barita, 0,058 g/mL de bentonita, com pH inicial entre 5 e 6, temperatura ambiente). O resíduo insolúvel (RI) foi seco e pesado para determinação do balanço de massa. Para a determinação da análise química da solução foi utilizado o método ICP, que se baseia na propriedade fundamental dos átomos em emitir radiações características quando submetidos a determinadas fontes de energia.



A avaliação de corrosão foi realizada por ensaio de perda de massa segundo a norma ASTM G1-03 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2003) utilizando solução de decapagem Clark, composta por 20 g/L de trióxido de antimônio e 50 g/L de cloreto estanhoso dissolvidos em ácido clorídrico concentrado (37% em massa). Os meios de exposição foram os fluidos de perfuração apresentados na Tabela 1 (C1 a C5). Para cada meio, três placas circulares de aço carbono AISI 1020 foram imersas por um tempo de 14 dias e em condição estática, com uma área exposta da ordem de 26,7 cm<sup>2</sup>. A composição química do aço carbono AISI1020 conforme SAE de 2001 (ARCELORMITTAL, 2013) é 0,18-0,23% de carbono, 0,30 a 0,60% de manganês, ≤ 0,03% de fósforo e ≤ 0,05% de enxofre.

Além dos meios de exposição compostos pelos fluidos de C1 a C5, ensaios de perda de massa também foram realizados nas placas circulares de aço carbono AISI 1020 somente em meio de NaCl, em teor igual ao utilizado nos fluidos de perfuração de C1 a C5 (0,150g/mL), entretanto, somente em pH ácido (valor entre 5 e 6). Neste meio salino, foi verificado o efeito isolado da CMC no processo corrosivo em teor também indicado na Tabela 1. (0,014g/mL). Neste ensaio de perda de massa, o tempo de exposição também foi de 14 dias. A taxa de corrosão de cada amostra foi calculada pela Eq. 4:

$$TC \left[ \frac{mm}{ano} \right] = k * \frac{\Delta m}{A * t * \rho_{aco}} \quad (4)$$

TC=taxa de corrosão (mm/ano); k=constante de conversão (87600 mm/ano);  $\Delta m$ = massa final – massa inicial (em gramas); A=área superficial (cm<sup>2</sup>); t = tempo (horas);  $\rho_{aco}$ =densidade do aço (7.8 g/cm<sup>3</sup>)

### 3. Resultados e Discussões

As composições químicas dos insumos utilizados foram correlacionadas com os minerais encontrados nas composições mineralógicas. A bentonita é composta especialmente de quartzo (SiO<sub>2</sub> - 55,8%) e óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20%) relacionado ao mineral caulinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) e em conjunto com o K<sub>2</sub>O (1,68%) relacionado ao ortoclásio (KSi<sub>3</sub>AlO<sub>8</sub>), além de uma quantidade de óxido de ferro (5,24%). Sua análise mineralógica ainda apresenta calcita (CaCO<sub>3</sub>), anastásio (TiO<sub>2</sub>) e montmorilonita (Na<sub>0,3</sub>(Al, Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O), compostos químicos relacionados estão presentes em menores quantidades.

A barita é composta essencialmente por óxido de bário (48,4%) e sulfato (SO<sub>3</sub> – 24,8%) relacionados à mineral barita (BaSO<sub>4</sub>), a presença de quartzo também é observada por difratometria de raios X e confirmada pela composição química (SiO<sub>2</sub> – 21,7%); constituintes menores são a hematita que confere à amostra um pequeno teor de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,91%). O polifosfatos é composto principalmente de SiO<sub>2</sub> (29,4%) relacionado ao silicato de sódio hidratado (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (25,4%) relacionado ao fosfato de sódio (Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>).

As densidades obtidas para as diferentes composições de fluidos estão em g/cm<sup>3</sup> na Tabela 2, considerando o volume corrigido pela adição de ácido clorídrico na amostra C3 e C4 (acréscimo médio de solução de HCl 10% de 21 mL). Os resultados mostram que as densidades permaneceram no mesmo intervalo de valores, com média de 1,390 g/cm<sup>3</sup> e desvio padrão de 0,005 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 2 – Densidade e parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração

Condições	Amostras				
	C1	C2	C3	C4	C5
Temperatura (°C)	25	25	25	25	60
pH	11	11	5 a 6	5 a 6	11
Sequestrante de H <sub>2</sub> S	Não	Sim	Não	Sim	Não
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1.394	1.391	1.387	1.383	1.399
Desvio densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005
Viscosidade Plástica (cP)	76	77	56	65	74
Limite de Escoamento (cP)	99	102	89	83	108
Viscosidade Aparente (cP)	125	128	101	106	128



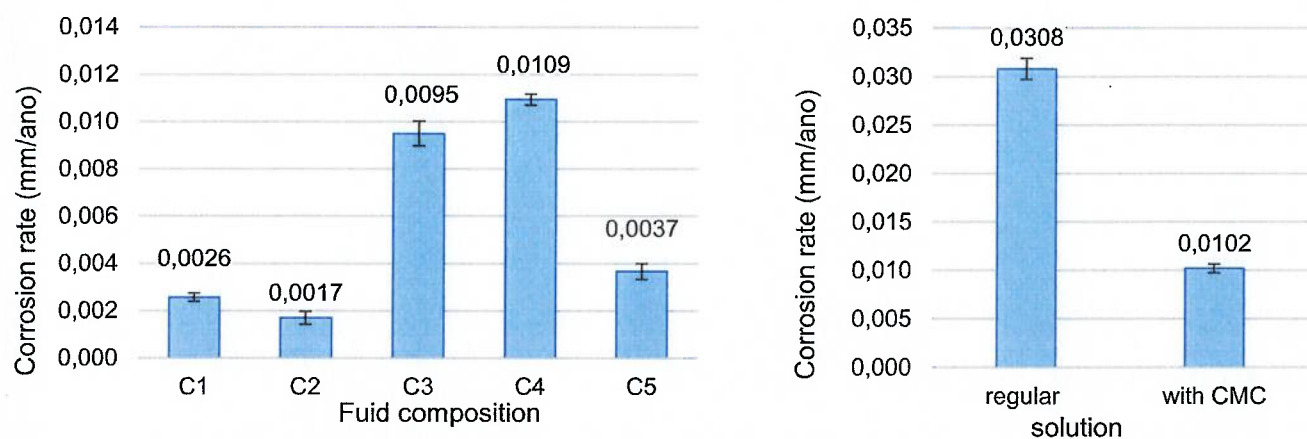
Os resultados dos cálculos reológicos também estão na Tabela 2. A viscosidade aparente e a viscosidade plástica das amostras C1, C2 e C5 ficaram bem próximas considerando o erro propagado baseado no desvio padrão de 3 para as medições angulares, de forma que o erro foi de 4 para a viscosidade plástica, 5 para o limite de escoamento e 3 para a viscosidade aparente, o que era esperado por apresentarem basicamente a mesma composição. As amostras C3 e C4 foram as que apresentaram maior discrepância em todos os parâmetros com relação a C1, C2 e C5, isso ocorreu pelo acréscimo de HCl aos fluidos.

O teste de lixiviação das argilas bentonita e barita na presença de ácido clorídrico resultou em 98,1% resíduo insolúvel e 1,9% de argilas lixiviadas. A análise química da solução por ICP detectou que os elementos químicos lixiviados foram: Na (283,6mg/L), Ca (187,9mg/L), Mg (19,2 mg/L) e K (11,8 mg/L), elementos encontrados nos minerais montmorilonita, calcita e ortoclásio, presentes na composição da bentonita. Entretanto, a quantidade lixiviada foi muito baixa, de forma que não é possível afirmar que a lixiviação da bentonita foi a causa principal da diminuição dos parâmetros reológicos nos fluidos de perfuração com adição de HCl.

O comportamento das partículas da bentonita em solução aquosa pode ser afetado de forma complexa por muitos fatores ainda não totalmente compreendidos. Entre os fatores já conhecidos por alterar a reologia da bentonita são: mineralização, tipos de cátions, pH, dispersantes, floculantes e aditivos de adsorção (FU et al., 2011; YAP et al., 2011; XU et al., 2014). Huang et al. (2016) analisou o efeito do pH em bentonita API utilizada na preparação de fluidos de perfuração variando o pH de 5,2 a 12,2 em uma solução de 7% em massa de bentonita API. Foi constatado em seu trabalho um aumento de viscosidade com o aumento de pH, entre os pH 5,2 e 8,5, e um decréscimo de viscosidade com um acréscimo de pH entre os pH 8,5 e 12,2, além de determinar que viscosidade mínima acontecia no pH 5,2, seguido pelo pH 12,2. Huang et al. (2016) constatou ainda que o ponto de escoamento é menor entre as faixas de pH 2 a 6 em relação as faixas de pH de 6 a 12. Kelessidis, Tsamantaki e Dalamarinis (2007) constataram que quanto mais próximo do pH natural da solução de bentonita Wyoming maior é a viscosidade e o ponto de escoamento da solução. Tais trabalhos comprovam que a diminuição da viscosidade aparente, viscosidade plástica e ponto de escoamento na faixa de pH 5 a 6 observada neste estudo decorreu, portanto, da mudança comportamental das partículas de bentonita nas duas diferentes faixas de pH estudadas.

A taxa de corrosão dos corpos de prova para cada amostra de fluido de perfuração se encontra na Figura 1.a. e o efeito da adição de CMC em meio salino e acidificado na Figura 1.b. De acordo com a classificação a norma NACE RP 0775 (NACE, 2005), todos os meios (C1 a C5) apresentaram corrosividades baixas (considerando mecanismo de corrosão generalizada, valor  $<0,025$  mm/ano); observa-se também um efeito de inibição da corrosão com a adição de CMC.

Figura 1 – Gráfico da taxa de corrosão após 14 dias de exposição



(a) taxa de corrosão para diferentes composições de fluidos após 14 dias de exposição

(b) efeito da adição de CMC em meio de NaCl e pH 5-6 após 14 dias de exposição.

As maiores taxas de corrosão ocorreram em temperatura ambiente e pH ácido, C3 e C4, conforme esperado, visto que quanto mais  $H^+$  disponível maior tende a ser a taxa de corrosão. Comparando C1 e C2, em pH alcalino, foi possível observar que o aditivo gluconato diminui a taxa de corrosão. O mesmo não pode ser observado em pH ácido (C3 e C4) e isto pode ter acontecido porque o sequestrante de  $H_2S$  gluconato ferroso age melhor em pH alcalino (AMOS A et al., 2010). Entretanto, nos fluidos de perfuração a ação do gluconato ferroso está diretamente relacionada pelo sequestro de  $H_2S$ , que está ausente no meio. Neste sentido, restaria analisar também sua ação em fluidos de perfuração com presença de  $H_2S$ .

Entre C1 e C5, a taxa de corrosão foi mais elevada em 60°C. Isso ocorre porque a reação com metais industriais e oxidantes como oxigênio, halogênios, gás sulfídrico, vapor de água e dióxido de enxofre são exotérmicas, de maneira que em temperaturas elevadas, onde a variação da energia livre de Gibbs é menor, a reação é mais favorecida cineticamente e a velocidade da oxidação é consideravelmente maior (GENTIL, 2003).

A carboximetilcelulose (CMC) é utilizada nos fluidos de perfuração principalmente pela sua propriedade espessante e pela capacidade de suspensão, entretanto, foi observado durante os ensaios de análise corrosiva que exerce influência de inibição da corrosão. O ensaio de perda de massa para soluções salinas com e sem CMC (proporções idênticas ao utilizada nos fluidos de perfuração), confirmou o efeito inibidor desse polímero. Na presença isolada do polímero, a taxa de corrosão média ficou da mesma ordem do que nos fluidos de perfuração (C3 e C4), 0,01 mm/ano. Ademais, verificou que na ausência da CMC, a taxa de corrosão foi da ordem 0,03 mm/ano o que classificaria este meio como sendo de corrosividade moderada segundo a norma NACE RP 0775 (NACE, 2005).

Tal efeito inibidor da CMC também foi constatado por outros autores. Manimaran et al. (2013) constatou em propriedades físico-químicas de águas subterrâneas (pH 7,3 e presença de minerais) que a CMC em uma concentração de 250 ppm (0,25 g/L) apresentava uma eficiência de inibição de 48% em aço carbono com especificações: 0,026% S, 0,06% P, 0,40% Mn e 0,10% C. Khairou e El-Sayed (2003) constataram em uma solução de HCl (5M) que a CMC em concentração de 0,2 g/L apresentou uma eficiência de inibição de 10,8% em discos planares de cádmio. Apesar de menores concentrações de CMC, diferentes metais e condições, foi possível confirmar a CMC como inibidora de corrosão nos fluidos de perfuração.

## 4. Conclusão

Por meio da perda de massa em placas de aço carbono AISI 1020 foi possível confirmar o efeito inibidor de corrosão da carboximetilcelulose nos fluidos de perfuração base água.

A viscosidade plástica, o ponto de escoamento e a viscosidade aparente dos fluidos com adição de ácido clorídrico para diminuição do pH para uma faixa entre 5 e 6 (C3 e C4) foram menores que os fluidos mantidos no pH natural (pH 11). A explicação encontrada para tal constatação foi as diferentes interações das partículas de bentonita em diferentes faixas de pH.

A lixiviação de bentonita pode ter um papel secundário nessa redução dos parâmetros reológicos, visto que os elementos lixiviados eram presentes em minerais da bentonita, agente viscosificante.

## 5. Referências

- ABRAÃO, R. C. et al. **Estudos preliminares sobre a formulação de um fluido de perfuração à base água**. VII CONNEPI, Congresso Norte e Nordeste de Pesquisa e Inovação. Palmas, outubro de 2012.
- ALASKARI, M.K. G.; TEYMOORI, R. N. **Effects of salinity, pH and temperature on CMC polymer and XC polymer performance**. Int J Eng Trans B Appl, v. 20. No. 3. p. 283 – 290. Ira, dezembro de 2007.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **Drilling Fluid Definition**.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **Boletim de reologia para fluidos de perfuração de poços de petróleo**
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1-03. Standard practice for preparing, cleaning and evaluation corrosion test specimen**. ASTM: 2003
- AMOS A, M. K. et al. **Corrosion inhibition of oil well steel (N80) in simulated hydrogen sulphide environment by ferrous gluconate and synthetic magnetite**. NAFTA, p. 239–246, 2010.

- AMORIM et al. **Water based drilling fluids: effects of polymeric additives in the rheological properties**. *Cerâmica*, v. 51, p. 128–138, 2005.
- ARCELORMITTAL. **Guia do Aço**. 2013.
- ASSIS, I.; FERREIRA, C. **Fluidos de Perfuração**. v IV. UNITBR, 2011.
- BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B. **Insumos minerais para a perfuração de poços de petróleo**. Rio de Janeiro: CETEM/UFPE, 2003. 102p.
- DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. ed. Houston Gulf Publishing Company, 1988.
- FU, J., et al. **Treating dye wastewater of reactive brilliant red K-2BP by cetyltrimethylammonium chloride-modified bentonite with polyacrylamide flocculant**. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2011 20, p. 61–66.
- HUANG, W. et al. **Surface chemistry and rheological properties of API bentonite drilling fluid : pH effect , yield stress , zeta potential and ageing behaviour**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 146, p. 561–569, 2016.
- KELESSIDIS, V. C.; TSAMANTAKI, C.; DALAMARINIS, P. **Effect of pH and electrolyte on the rheology of aqueous Wyoming bentonite dispersions**. *Applied Clay Science*, v. 38, n. 1–2, p. 86–96, 2007.
- KHAIROU, K. S.; EL-SAYED, A. **Inhibition effect of some polymers on the corrosion of cadmium in a hydrochloric acid solution**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 88, n. 4, p. 866–871, 2003.
- MANIMARAN, N. et al. **Corrosion Inhibition By Carboxymethyl Cellulose**. v. 2, n. 7, p. 494–498, 2013.
- MOURA, S. M. et al. **Corrosão: colunas de perfuração de poços de petróleo**. *Ciências exatas e tecnológicas*, v. 3, n. 1, p. 65–74. Maceió, 2015.
- NACE. **RP0775 - Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**. NACE Standard Recommended Practice , 2005.
- PETROBRAS. **Manual de Fluidos**. Rio de Janeiro, 2011
- SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC : influência da concentração do NaCl**. Tese de mestrado. Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012, 130 p.
- SOUZA, G. S. DE; LUPORINI, S. **Caracterização reológica de suspensões argilosas salinas com goma xantana para fluidos de perfuração de poços de petróleo**. *Revista Metéria*, v. 22, n. 01, 2017.
- XU, T.Y., LIU, Y., GE, F., OUYANG, Y.T. **Simulated solar light photooxidation of azocarmine B over hydroxyl iron–aluminum pillared bentonite using hydrogen peroxide**. *Appl. Clay Sci.*, 2014. 100, p. 35–42.
- YAP, J., LEONG, Y.K., LIU, J.S. **Structural recovery behavior of barite-loaded bentonite drilling muds**. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2011. 78, p. 552–558.