



Influência do tempo de hidratação da goma xantana comercial na reologia de um fluido de perfuração de base aquosa

R. P. F. de Sousa¹, F. D. da S. Curbelo¹, A. I. C. Garnica¹, G. S. Braga² e J. C. de O. Freitas³

1- Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, 58051-900, João Pessoa-PB

2- Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970, Natal-RN

3- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970, Natal-RN.

(Recebido em 11-05-2018; aceito em 25-02-2019)

roxana.fp@gmail.com

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Os fluidos de perfuração base água, indicados para as fases iniciais da perfuração, devem ser fluidos econômicos e menos tóxicos. A goma xantana é um polímero natural utilizado nestes fluidos que agrega excelentes propriedades reológicas. Assim, este trabalho teve por objetivo o estudo da influência do tempo de hidratação da goma xantana em água nas propriedades reológicas e de filtrado do fluido. Para isto, foram preparadas quatro amostras de fluido com diferentes tempos de solubilização, 0, 24, 48 e 72 h, e realizado os ensaios reológicos e de volume de filtrado. Através deste estudo, percebeu-se que o tempo de solubilização da goma promove uma alteração na conformação do sistema, saindo de uma conformação desordenada, até 24 h, para ordenada. Com isso, as viscosidades aparente e plástica, o limite de escoamento e o volume de filtrado, que na primeira conformação tinham tendências de reduzirem com o tempo, passam a aumentar.

Palavras-chave: Goma xantana; fluido de perfuração; fluido de perfuração base aquosa; hidratação da goma xantana

Abstract:

The water based drilling fluids, indicated for the initial phases of drilling, should be economical and less toxic fluids. Xanthan gum is a natural polymer used in these fluids that aggregates excellent rheological properties. Thus, the aim of this work is to study the influence of the hydration time of xanthan gum in water in the rheological and filtrate properties of the fluid. For this, four fluid samples were prepared with different solubilization times, 0, 24, 48 and 72 h, and the rheological and filtrate volume tests were performed. Through this study, it was perceived that the time of solubilization of gum promotes a change in the conformation of the system, leaving a disorderly conformation, up to 24 h, for orderly. Thus, the apparent and plastic viscosities, the flow limit and the filtrate volume, which in the first conformation had tendencies to reduce with time, began to increase.

Keywords: Xanthan gum; drilling fluid; aqueous-based drilling fluid; xanthan gum hydration

Introdução

Os fluidos de perfuração base água são utilizados nas etapas iniciais da perfuração, e é fundamental o controle de suas propriedades ao se encontrarem formações não consolidadas em geometrias complexas. Tais fluidos devem ser capazes de passar através dessas formações porosas mantendo suas propriedades reológicas e sem causar danos a estas formações [1].

Dentre os polímeros normalmente utilizados na indústria de petróleo, a goma xantana é utilizada nos fluidos de perfuração como um agente de controle reológico em sistemas aquosos e como estabilizante para emulsões e suspensões [1]. A sua vasta utilização na indústria se deve ao fato de apresentar distintas propriedades reológicas, tais como alto grau de pseudoplasticidade e elevada viscosidade, mesmo a

baixas concentrações, além de possuir vantagens como espessante, estabilizante, gelificante, agente de suspensão e floculação [2 e 3].

A goma xantana é um biopolímero natural, não iônico, produzido por bactérias fitopatogênicas do gênero *Xanthomonas*, sendo *Xanthomonas campestris* a espécie mais utilizada [1 e 4]. As conformações estruturais da molécula são de hélice simples, dupla ou tripla, que interage com outras moléculas de polímero para formar uma rede complexa [1]. Este biopolímero é amplamente utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e petroquímica, por apresentar excelentes propriedades reológicas e estabilidade em uma ampla faixa de pH e temperatura [4].

De acordo com os estudos de García-Ochoa e colaboradores (2000), a goma xantana é um heteropolissacarídeo, cuja unidade básica repetidora é

um pentassacarídeo, constituído por duas unidades de glicose, duas unidades de manose, uma de ácido glucurônico e possíveis grupos piruvato e acetil [5].

Os grupos acetil e piruvato formam uma cadeia trissacarídica lateral e trazem um caráter iônico à molécula de xantana, aumentando sua solubilidade e conferindo ionicidade, estando ainda relacionados à conformação molecular [6].

A viscosidade de uma solução polimérica dependerá da forma que suas moléculas adotarão no solvente, bem como do tamanho e da conformação. A goma xantana pode estar na conformação ordenada ou desordenada, a depender das condições sob as quais a molécula é caracterizada [4]. Acredita-se que a estabilidade deste polímero é decorrente da conformação ordenada e esta é estabilizada pela adição de sal (a molécula de goma xantana adquire certa rigidez quando em contato com soluções salinas) [7].

Assim, este trabalho teve por objetivos desenvolver fluidos de perfuração de base aquosa, contendo o biopolímero goma xantana e aditivos, o qual não é poluente para o meio ambiente ou possui toxicidade aceitável, e estudar a influência do tempo de hidratação da goma xantana em meio aquoso nas propriedades reológicas e de filtrado do fluido de perfuração obtido.

Metodologia

Foram preparadas quatro amostras de fluido de perfuração, denominadas FPA, constituídas de 350ml de água, 5,25g de goma xantana comercial, 17,5g de NaCl, 3,01g de HP-amido (reductor de filtrado), 13 gotas de triazina (biocida) e 84g de baritina (adensante).

Inicialmente foram preparadas soluções aquosas do polímero, por dissolução da goma xantana em água por 20min sob agitação mecânica. Em seguida, as quatro amostras foram deixadas em repouso por seus respectivos tempos de 0h, 24h, 48h e 72h, para seguir com a preparação do fluido. Após o tempo de repouso para solubilização da goma, o sistema foi homogeneizado por 5min, seguido da adição e agitação dos aditivos individualmente.

Foram efetuadas as medidas de viscosidade no viscosímetro Fann 35A, baseado na Norma API 13B (2012), utilizado para medir viscosidade aparente (VA) e plástica (VP), limite de escoamento (LE), medidas de gel inicial (GO) e gel final (GF) dos fluidos de perfuração. Além disso, a partir dessas leituras, foi possível estudar o comportamento dos fluidos e determinar qual modelo reológico melhor se ajusta a esse comportamento. As leituras foram efetuadas para as seguintes velocidades rotacionais, 600, 300, 200, 100, 6 e 3rpm, permanecendo o fluido 1min em cada velocidade para, em seguida, ser feita a leitura da deflexão. A viscosidade aparente (cP) pode ser calculada dividindo a leitura à 600rpm por 2 e a viscosidade plástica (cP) pela subtração da leitura a 600rpm pela leitura a 300rpm. O limite de escoamento (LE) é dado pela leitura da deflexão à 300rpm subtraído da viscosidade plástica [8].

O ensaio de perda de fluido foi realizado através de filtração estática em um Filtro Prensa API Pressurizado, baseado na Norma API 13B (2012), no qual foi aplicada uma pressão de 100psi com ar comprimido à temperatura de, aproximadamente, 28°C durante 30min. O meio filtrante foi um papel de filtro Fann especialmente endurecido. Com o auxílio de uma proveta, foi feita a medida do volume de filtrado após 30min do início da aplicação da pressão [8].

Resultados e Discussão

Foram obtidas quatro amostras de fluido de perfuração à base água, denominadas, respectivamente, FPA 0h, FPA 24h, FPA 48h e FPA 72h. A massa específica e o pH não variaram muito de uma amostra para outra, estando em torno de 1,13g/cm³ e 6,88 g/cm³, respectivamente.

A partir dos ensaios reológicos, pôde-se construir as curvas de consistência dos quatro fluidos, apresentadas na Figura (I). De acordo com esta figura, todos os fluidos apresentam um comportamento de fluido não-newtoniano, não linear e com tensão de cisalhamento inicial.

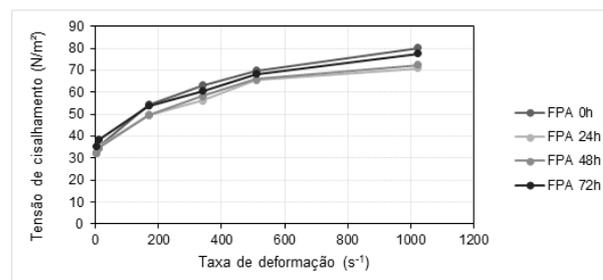


Figura I – Curvas de consistência para as quatro amostras de fluido FPA.

O modelo reológico que melhor se adequou aos comportamentos apresentados pelos fluidos, foi o modelo de Herschel-Bulkley, que é um modelo de três parâmetros, sendo eles a tensão de cisalhamento inicial (τ_0), que permite prever a força mínima requerida para iniciar o fluxo; o parâmetro de consistência (k), que mede a resistência do fluido ao escoamento; e o índice de comportamento (n), que mede o afastamento do comportamento do fluido do modelo newtoniano.

Tabela I – Parâmetros reológicos do modelo Herschel-Bulkley das quatro amostras de fluido FPA.

Fluido	τ_0 (lbf/100ft ²)	n	K (Pa.s ⁿ)
FPA 0 h	29,5	0,5398	1,3817
FPA 24 h	31	0,5658	0,9266
FPA 48 h	29,8	0,5528	1,0822
FPA 72 h	32,5	0,5115	1,4299

Assim, observando a Tabela (I), que contém os três parâmetros calculados para as quatro amostras de fluido, percebe-se que a tensão de cisalhamento inicial varia em torno de 30 (lbf.100/ft²).

Ainda de acordo com a Tabela (I), o índice de comportamento (n) apresentou um aumento de 0h a 24h, seguido de uma redução em 48h e 72h, indicando um afastamento do comportamento newtoniano com o

aumento do tempo de solubilização. Já para o índice de consistência (k), observa-se uma redução com 24h, seguida de um aumento em 48h e 72h, indicando um aumento na resistência ao escoamento do fluido com o aumento do tempo de solubilização.

Para avaliar a aproximação do modelo de Herschel-Bulkley do comportamento apresentado pelos fluidos, foram feitas comparações entre a tensão de cisalhamento experimental e a calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley. Estes resultados foram estudados através de análise estatística, apresentada na Tabela (II), usando a ferramenta ANOVA, disponível no programa Excel, com 95% de confiança. Analisando a tabela, pode-se concluir que as aproximações do modelo de Herschel-Bulkley para todas as amostras do fluido FPA foram estatisticamente significativas, com valores-p inferiores aos níveis de significância, α (0,05) e pares de limites, superiores e inferiores, com o mesmo sinal.

Tabela II – Análise estatística do modelo Herschel-Bulkley para o fluido FPA.

Fluido	R ²	Erro padrão	valor-p	Limites (sup. e inf.)
			C ₁	
FPA 0 h	0,9970	0,0239	1,63E-07	Significativo
FPA 24 h	0,9968	0,0248	1,9E-07	Significativo
FPA 48 h	0,9868	0,0249	1,98E-07	Significativo
FPA 72 h	0,9989	0,0149	1,46E-08	Significativo

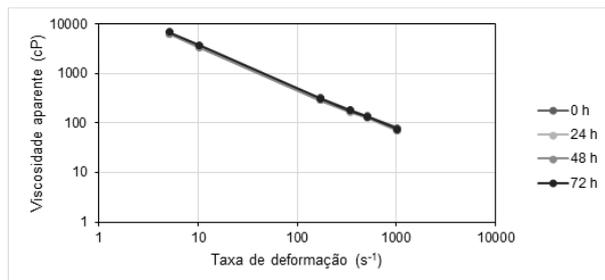


Figura II – Viscosidade aparente versus taxa de deformação, em escala logarítmica, para as quatro amostras de fluido FPA.

Como o fluido apresentou comportamento não-newtoniano, sua viscosidade varia com a taxa de cisalhamento. A esta viscosidade variante para cada taxa de cisalhamento, dá-se o nome de viscosidade aparente. Já para medir a resistência interna exercida pelo fluido para fluir, dá-se o nome de viscosidade plástica. A Norma API 13B (2012) estabelece formas de calcular a viscosidade aparente (VA) e a viscosidade plástica (VP) global do fluido a partir das leituras de tensão de cisalhamento. Com isso, para análise da influência da solubilização da goma xantana na viscosidade, construiu-se, inicialmente, um gráfico, em escala logarítmica, da viscosidade aparente por taxa de deformação para as quatro amostras, Figura (II). Através da análise desta figura, é possível perceber que todos os fluidos apresentaram viscosidades semelhantes e comportamento pseudoplástico. De acordo com Ki-Won e colaboradores [9], este comportamento é decorrente do uso da goma xantana no fluido, na qual a viscosidade plástica diminui com o aumento da taxa de deformação devido à desarticulação da rede de polímero e ao

alinhamento parcial das macromoléculas na direção do fluxo cisalhante [9].

De forma a analisar o aumento e/ou redução da viscosidade com o tempo, foi feita uma relação entre as viscosidades aparente e plástica globais, calculadas segundo a Norma API 13B, com o tempo de solubilização da goma em água, apresentada na Figura (III). A partir da análise desta figura, percebe-se que, assim como para o índice de consistência da Tabela (I), ocorre uma redução das viscosidades de 0h a 24h, seguidas de um aumento nas viscosidades em 48 e 72 h, aumentando a resistência ao escoamento.

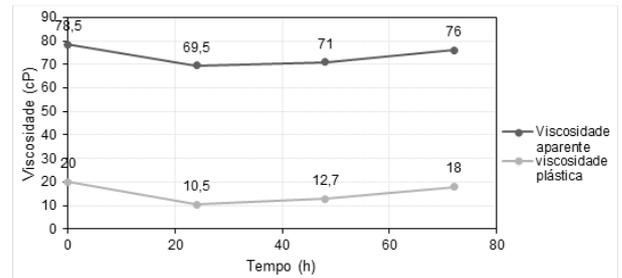


Figura III – Variação das viscosidades aparente e plástica com o tempo de solubilização da goma xantana para o fluido FPA.

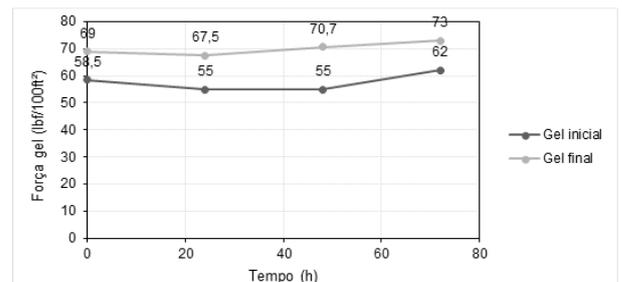


Figura IV – Variação da força gel com o tempo de solubilização da goma xantana para o fluido FPA.

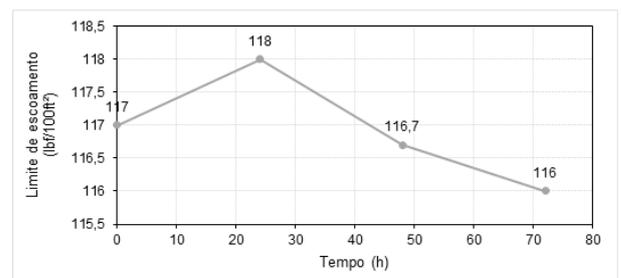


Figura V – Variação do limite de escoamento com o tempo de solubilização da goma xantana para o fluido FPA.

Através da Figura (IV), percebe-se que a força gel, representada pelo gel inicial e gel final, apresentaram comportamento semelhante às viscosidades, mostrando uma redução até 24 h, seguido de um aumento em 48 e 72 h.

O limite de escoamento informa o ponto onde começa a deformação irreversível (plástica) do fluido. De acordo com a Figura (V), a força necessária para causar uma deformação plástica no fluido é praticamente constante com o tempo de solubilização, havendo, no entanto, um pequeno aumento do parâmetro de 0 a 24 h, seguido de uma pequena redução em 48 e 72 h, ou seja, para os tempos de 0 e 24 h, precisa-se de uma maior

tensão de cisalhamento para causar uma deformação irreversível, enquanto que, com o aumento do tempo, essa tensão de deformação plástica tende a ser menor.

Segundo Young (1981), o polímero no estado sólido apresenta cadeias entrelaçadas e os movimentos brownianos estão limitados a pequenos segmentos. Porém, em solução, ocorre uma expansão das cadeias, aumentando a liberdade para movimentos translacionais, que são regidos pelas diferentes conformações que as moléculas podem assumir [10]. Assim, observando os dados fornecidos, percebe-se que até 24 h de solubilização da goma, existe um comportamento, porém, acima desse tempo, o comportamento muda. Sugere-se então, que até 24 h, ocorre uma transição da estrutura desordenada (início da hidratação – 0h) para a estrutura ordenada (24h), e que, a partir daí esta terá expansão crescente, aumentando a viscosidade aparente, por causa da solvatação das moléculas, e reduzindo o limite de escoamento, exigindo menor força para causar uma deformação plástica.

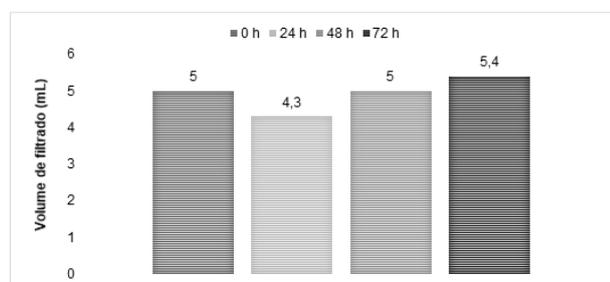


Figura VI – Variação do volume de filtrado com o tempo de solubilização.

De acordo com a Figura (VI), para as quatro amostras do fluido FPA, com a mesma quantidade de redutor de filtrado, a mudança na conformação da goma com o tempo de solubilização altera a perda de fluido para a formação. Como observado para os outros parâmetros, de 0 a 24 h ocorre uma redução do volume de filtrado, ou seja, a conformação apresentada possui menor tamanho, capaz de bloquear o fluxo de líquido para a formação. Com o avanço do tempo, conforme os dados de 48 e 72 h, o volume de filtrado aumenta, mostrando que a eficiência do bloqueio formado pela goma diminuiu, aumentando a perda de fluido. Este fato pode ser decorrente da conformação ordenada, que é constituída por partículas maiores e mais organizadas, reduzindo, assim, a capacidade tamponante das moléculas do sistema.

Até 24 h de solubilização da goma, para o fluido FPA, o sistema altera sua conformação e, com o aumento do tempo, as viscosidades, a força gel e o volume de filtrado continuam a aumentar e o limite de escoamento a reduzir, indicando que o melhor tempo de solubilização da goma xantana na água são 72 h, por formar um fluido mais viscoso. Apesar da amostra FPA 72 h apresentar o maior volume de filtrado, todos os volumes obtidos para as quatro amostras são valores baixos, indicando que a perda de filtrado será pequena, sendo mais fácil manter as propriedades do fluido durante a perfuração.

Conclusão

A nova formulação de fluido base água, aditivado com goma xantana, apresentou comportamento pseudoplástico e o modelo de Herschel-Bulkley foi o que melhor se ajustou ao comportamento do fluido, caracterizando-o como um fluido de potência com limite de escoamento inicial.

A conformação da goma xantana em água varia com o tempo de solubilização e influencia na reologia do fluido de perfuração obtido. Até um tempo de 24 h, sugere-se que a goma apresenta uma transição da conformação, passando de desordenada para ordenada e que, com o aumento do tempo, a estrutura ordenada se expande em meio aquoso, aumentando a viscosidade aparente e plástica e reduz o limite de escoamento.

Todas as amostras do fluido FPA apresentaram-se como fluidos viscosos e com baixa perda de filtrado, bem como apresentam-se como uma proposta de fluido ambientalmente aceitável, por fazer uso de aditivos naturais, tais como a goma e o amido, além de sólidos inertes.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Petróleo da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, e financiado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – ANP/PRH 54 e pelo Laboratório de Cimentos – LabCim da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

Referências

- [1] Hamed S. B., Belhadri, M. Rheological properties of biopolymers drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 67, 84–90, 2009.
- [2] Araújo, T. A., Faria, S., França, F. P., Cardoso, V. L. Avaliação do comportamento reológico dos diferentes meios de produção de goma xantana a partir do caldo de cana. In: *Anais do ... VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*; Campinas. 2005. 1–6.
- [3] Melo, K. C., Dantas, T. N. C., Barros Neto, E. L. Influência da temperatura na reologia de fluidos de perfuração preparados com carboximetilcelulose, goma xantana e bentonita. *Holos*, 5, 3–18, 2013.
- [4] Assis, D. J. Influência da aeração e agitação nas propriedades de gomas xantanas produzidas por *Xanthomonas campestris mangiferaeindicae* 2103 com glicerina residual do biodiesel: otimização e cinética do bioprocesso [dissertação]. Salvador: Universidade Federal da Bahia; 2014.
- [5] García-Ochoa, F., Santos, V. E., Casas, J. A., Gomes, E. Xanthan gum: production, recovery and properties. *Biotechnology Advanced*, 18, 549–579, 2000.
- [6] Misaki, A. Structural aspects of some functional polysaccharides. In: Nishiari, K., Doi, E. *Food*

Hydrocolloids. Nova York: Plenum Press; 1993. 147 – 150.

[7] Katzbauer, B. Properties and applications of xanthan gum. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 81–84, 1998.

[8] Norma API 13 B. Recommended practice for field testing oil-based drilling fluids. *API Recommended Practice 13B-2*. 5. 2012.

[9] Ki-Won, S., Yong-Seok, K., Gap-Shik, C. Rheology of concentrated xanthan gum solutions: steady shear flow behavior. *Fibers and Polymers*, 7 (2), 129–138, 2006.

[10] Young, R. J. *Introduction to polymer*. Nova York: Chapman & Hall; 1981.