



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0505510-5 B1**

**(22) Data do Depósito:** 14/12/2005

**(45) Data de Concessão:** 18/04/2017



---

**(54) Título:** MÉTODO DE AUMENTO DA VISCOSIDADE DE TAXA DE CISLHAMENTO BAIXA DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO E MANUTENÇÃO DE POÇO CONTENDO SÓLIDOS DE FORMAÇÃO DE PONTE DE MAGNÉSIA CALCINADOS, FLUIDOS E MÉTODOS DE USO

**(51) Int.Cl.:** C09K 7/00; C09K 7/02

**(30) Prioridade Unionista:** 14/12/2004 US 11/011,659

**(73) Titular(es):** TEXAS UNITED CHEMICAL COMPANY, LLC

**(72) Inventor(es):** JAMES W. DOBSON, JR; KIM O. TRESKO; JORGE M. FERNANDEZ

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MÉTODO DE AUMENTO DA VISCOSIDADE DE TAXA DE CISALHAMENTO BAIXA DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO E MANUTENÇÃO DE POÇO CONTENDO SÓLIDOS DE FORMAÇÃO DE PONTE DE MAGNÉSIA CALCINADOS, FLUIDOS E MÉTODOS DE USO".**

[001] O presente pedido de patente reivindica prioridade do Pedido de Patente Internacional N.º de Série PCT/US04/3 3237 depositado em 8 de outubro de 2004.

Antecedentes da Invenção

[002] A presente invenção refere-se a fluidos de perfuração e manutenção de poço aquosos livres de argila, métodos para sua preparação e métodos de perfuração ou manutenção de um poço com os mesmos.

[003] O uso de fluidos para condução de várias operações nas perfurações de óleo e poços de gás que contatam uma formação subterrânea contendo hidrocarbono é bem-conhecido. Desse modo, fluidos de perfuração são utilizados quando inicialmente da perfuração em formações de produção de hidrocarbono potenciais. Fluidos de completação são utilizados quando conduzindo várias operações de completação nas formações contendo hidrocarbono. Fluidos de desenvolvimento "workover" são utilizados quando conduzindo operações de "workover" de poços anteriormente completados.

[004] É importante que os fluidos que contatam formações contendo hidrocarbono sejam formulados de modo que haja uma penetração mínima de fluido, ambos na fase aquosa e na fase sólida, na formação. Desse modo, os fluidos do presente estado-da-técnica geralmente compreendem um polímero "solúvel em água", de preferência, um biopolímero, tal como goma xantana ou goma escleroglucano, derivados de amido para controle de perda de fluido, e agentes de formação de ponto solúveis em água ou solúveis em ácido para forma-

rem uma torta de filtro fina que forma uma vedação de proteção da formação. Vide, por exemplo, as Patentes U.S. que seguem, incorporadas aqui a título de referência: Mondshine 4.620.596; Dobson, Jr. e outros 4.822.500; Dobson, Jr. e outros, 5.629.271; Dobson, Jr. e outros 5.641.728; Dobson, Jr. e outros 5.728.652; e Dobson, Jr. e outros 5.804.535. Um desenvolvimento recente é um fluido sem biopolímero que utiliza um derivado de amido de amilopectila único para ambos desenvolvimento de viscosidade e controle de perda de fluido conforme descrito em Dobson, Jr. e outros Patente U.S. N° 6.391.830.

[005] Após o poço ter sido perfurado e completado, é necessário remover a torta de filtro da superfície da formação permitindo que os hidrocarbonos nela fluam para a perfuração para produção. Isso é geralmente auxiliado pelo contato da torta de filtro com várias lavagens/soluções de enxágüe onde os componentes da torta de filtro são solúveis, geralmente fluidos aquosos ácidos. Vide, por exemplo, as Patentes U.S. que seguem, incorporadas aqui a título de referência: Mondshine e outros, 5.238.065; Dobson, Jr. e outros 5.607.905; Dobson, Jr. e outros 5.783.527; e Dobson, Jr. e outros 5.783.526.

[006] Conforme indicado em Mondshine Patente U.S. 4.620.596, boratos reduzidamente solúveis têm sido utilizados como agentes de formação de ponte em fluidos de perfuração e manutenção de poço. No entanto, um problema com o seu uso em fluidos contendo biopolímero é a reticulação dos biopolímeros que acontece quando o ânion de borato reage com os biopolímeros. Desse modo, há a necessidade de um outro agente de formação de ponte que seja reduzidamente solúvel em água/sistemas aquosos e seja solúvel em soluções ácidas.

[007] Óxido de magnésio e outros sólidos em partícula que são substancialmente insolúveis em água, mas que são substancialmente solúveis em soluções de sal de amônio aquosas, são descritos para uso como agentes de formação de ponte em Todd e outros, Patente

U.S. N° 6.422.314. Também descrito aqui nos fluidos de perfuração e manutenção de poço contendo o agente de formação de ponte de óxido de magnésio é o uso de certos sais solúveis em água, incluindo citrato de sódio, para aumentar a densidade dos fluidos.

[008] Óxido de magnésio em pó é utilizado na técnica como um aditivo de controle de alcalinidade para fluidos contendo biopolímero conforme exemplificado pelas patentes U.S. referidas aqui anteriormente.

[009] O óxido de magnésio conforme referido em Dobson, Jr. e outros, Patente U.S. N° 5.514.644, incorporada aqui a título de referência, tem um Índice de Atividade de menos do que cerca de 100 segundos, com mais preferência menos do que cerca de 50 segundos.

[0010] É descrito no Pedido de Patente Internacional N° de Série PCT/US04/33237 depositado em 8 de outubro de 2004 o uso de magnésia calcinada que tem um Índice de Atividade maior do que cerca de 800 segundos como um agente de formação de ponte em fluidos de perfuração e manutenção de poço contendo polímero.

[0011] A magnésia calcinada provê fluidos de perfuração e manutenção de poço contendo biopolímero que não geleificam quando do envelhecimento térmico em temperaturas nas quais o biopolímero não decompõe e que utiliza as partículas da magnésia dimensionada, em partícula, como um agente de formação de ponte para formar a torta de filtro fina requerida para limitar a invasão de fluido na formação contendo hidrocarbono contatada pelo fluido.

[0012] A presente invenção refere-se a fluidos de perfuração e manutenção de poço estáveis que provêm uma torta de filtro que é parcialmente solúvel em água, solúvel em soluções de sal de amônio e substancialmente solúvel em ácido para remoção aperfeiçoada dos lados da perfuração/face das formações contendo hidrocarbono onde a torta de filtro é depositada, e um método de aumento da sua viscosi-

dade de taxa de cisalhamento baixa.

#### Sumário da Invenção

[0013] A presente invenção provê um fluido de perfuração e manutenção de poço contendo polímero solúvel em água estável que utiliza como um agente de formação de ponte magnésia dimensionada, em partícula, que tem um Índice de Atividade maior do que cerca de 800 segundos e de a partir de cerca de  $0,143 \text{ kg/m}^3$  (0,05 ppb) a cerca de  $14,25 \text{ kg/m}^3$  (5 ppb) de ácido cítrico e/ou um seu sal de metal alcalino ou amônio para aumentar a sua viscosidade de taxa de cisalhamento baixa.

[0014] A presente invenção provê ainda um método de perfuração de um poço onde é circulado dentro da perfuração sendo feita conforme a perfuração prossegue um fluido de perfuração de base de água contendo como um agente de formação de ponte magnésia dimensionada, em partícula, que tem um Índice de Atividade maior do que cerca de 800 segundos e de a partir de cerca de  $0,143$  a  $14,25 \text{ kg/m}^3$  (0,05-5 ppb) de ácido cítrico e/ou um seu sal de metal alcalino ou amônio para aumentar a sua viscosidade de taxa de cisalhamento baixa.

[0015] A presente invenção provê ainda um processo de completação ou "working over" de um poço onde uma formação subterrânea é contatada com um fluido aquoso onde o fluido contém um agente de formação de ponte, magnésia dimensionada, em partícula, que tem um Índice de Atividade maior do que cerca de 800 segundos e de a partir de cerca de  $0,143$  a  $14,25 \text{ kg/m}^3$  (0,05-5 ppb) de ácido cítrico e/ou um seu sal de metal alcalino ou amônio para aumentar a sua viscosidade de taxa de cisalhamento baixa.

[0016] A invenção provê ainda um método de aumento da viscosidade de taxa de cisalhamento baixa de fluidos de perfuração e manutenção de poço contendo polímero solúvel em água que compreende

adição aos fluidos de a partir de cerca de 0,143 a 14,25 kg/m<sup>3</sup> (0,05-5 ppb) de ácido cítrico e/ou seu sal de metal alcalino ou de amônio suficiente para aumentar a viscosidade de taxa de cisalhamento baixa, mas insuficiente para aumentar a densidade dos fluidos, onde os fluidos contêm como um agente de formação de ponte uma magnésia calcinada que tem um Índice de Atividade maior do que cerca de 800 segundos.

[0017] Outros objetivos, características e modalidades da invenção são descritos na descrição que segue da invenção e reivindicações apensas.

[0018] Embora a invenção seja suscetível a várias modificações e formas alternativas, suas modalidades específicas serão descritas abaixo em detalhes e mostradas a título de exemplo. Deve ser entendido, no entanto, que não pretende-se limitar a invenção às formas particulares descritas aqui, mas, pelo contrário, a invenção deve cobrir todas as modificações e alternativas que se encaixem no espírito e escopo da invenção conforme expresso nas reivindicações apensas.

[0019] As composições podem compreender, consistir essencialmente em ou consistir dos materiais mencionados. O método pode compreender, consistir essencialmente em ou consistir das etapas com os materiais mencionados.

#### Descrição Detalhada da Invenção

[0020] É bem-conhecido na técnica de perfuração e manutenção de poço de óleo e gás empregar fluidos de perfuração e manutenção de poço (daqui em diante algumas vezes referidos como "WDSF") que exibem uma viscosidade de taxa de cisalhamento baixa (daqui em diante algumas vezes referida como "LSRV"). Tais fluidos são fluidos de afinamento de cisalhamento, pseudoplásticos, e são fluidos particularmente preferidos quando da condução de perfuração horizontal ou direcional ou operações de manutenção de poço em perfurações. Vi-

de, por exemplo, Dobson, Jr. e outros, Patente U.S. N° 5.804.535.

[0021] Foi agora verificado que a LSRV do WDSF compreendendo uma fase aquosa, um agente viscosificante/de suspensão de polímero solúvel em água e um agente de formação de ponte magnésia calcinada tendo um índice de atividade maior do que cerca de 800 segundos pode ser aumentada através de adição a ele de a partir de cerca de 0,143 a 14,25 kg/m<sup>3</sup> (0,05-5 ppb) de ácido cítrico e/ou um seu sal de metal alcalino ou amônio. Daqui em diante, o aditivo de aumento de LSRV da invenção será referido como "citrato". O citrato é selecionado do grupo consistindo em ácido cítrico, citrato de sódio, citrato de potássio, citrato de amônio e suas misturas.

[0022] A concentração do citrato deve ser suficiente para aumentar a LSRV do fluido de perfuração e manutenção de poço sem aumentar a densidade do fluido, tal como de a partir de cerca de 0,143 a 14,25 kg/m<sup>3</sup> (0,05-5 ppb) do fluido, de preferência de a partir de cerca de 0,285 a 11,4 kg/m<sup>3</sup> (0,1-4 ppb), e com mais preferência de a partir de cerca de 0,427 a cerca de 8,55 kg/m<sup>3</sup> (0,15 a cerca de 3 ppb) do fluido. Também, dependendo do viscosificante do polímero e suas concentrações, foi verificado que uma concentração em excesso do citrato pode fazer com que o fluido geleifique em envelhecimento estático em temperaturas elevadas. Desse modo, a concentração do citrato deve ser insuficiente para causar tal geleificação. A quantidade máxima do citrato pode ser prontamente determinada em qualquer fluido particular através de incorporação do citrato no fluido e envelhecimento estático do fluido na temperatura máxima à qual o fluido será exposto durante a operação de perfuração e manutenção do poço, como é bem-conhecido na técnica.

[0023] Conforme indicado, o WDSF da presente invenção compreende uma fase aquosa, um agente viscosificante/de suspensão de polímero solúvel em água, um agente de formação de ponte de mag-

nésia calcinada tendo um índice de atividade maior do que cerca de 800 segundos, e de a partir de cerca de 0,143 kg/m<sup>3</sup> a cerca de 14,25 kg/m<sup>3</sup> (0,05 ppb a cerca de 5 ppb) de um citrato.

[0024] O Índice de Atividade da magnésia é obtido usando o aparelho e procedimentos de teste que seguem.

[0025] A taxa na qual o óxido de magnésio reage com uma solução diluída de ácido acético é usada como uma medida de atividade. Um excesso de magnésia é usado de modo que no ponto final da reação a solução vai de ácida à básica e é detectada por uma mudança de cor empregando o indicador fenolftaleína.

Aparelho e Reagentes:

Solução de ácido acético 1,00 ± 0,01N, padronizado

Solução de fenolftaleína (solução a 1% em etanol)

Misturador de armazenamento, 2 velocidades com recipiente de vidro de 946,35 ml (32 onças)

Equilíbrio com sensibilidade de 0,01 gm

Cronômetro

Termômetro

Cilindros graduados, 100 ml e 500 ml

Procedimento

1. Antes do teste, a água e a solução de ácido acético devem ser trazidas para uma temperatura de 25 ± 1°C.

2. Pesar uma alíquota de 5,00 ± 0,02 grama da amostra de magnésia.

3. Medir 300 ml de água em um cilindro graduado e adicioná-la ao misturador.

4. Cuidadosamente manter um termômetro no misturador e acionar o misturador até que a temperatura da água seja 28°C. Desligar o misturador.

5. Adicionar 5-10 gotas de solução indicadora fenolftaleína.

6. Adicionar a amostra de magnésia e imediatamente ligar o misturador em velocidade baixa.

7. Contar dez segundos da partida do misturador e adicionar 100 ml da solução de ácido acético 1,00N. O cronômetro é acionado enquanto o ácido está sendo adicionado.

8. Parar o marcador quando a solução ficar com uma cor definitiva rosa. Registrar o tempo de reação em segundos como o índice de atividade da magnésia.

9. Nota: Adicionar de três a cinco gotas a mais de solução indicadora ao misturador a cada 30 segundos até que a mudança de cor aconteça.

[0026] A magnésia tendo um Índice de Atividade de menos do que cerca de 800 segundos é muito solúvel em água produzindo fluidos contendo biopolímero que ficam gelatinosos quando sob aquecimento.

[0027] O WDSF da invenção compreende um ou mais agentes viscosificantes/de suspensão de polímero, um ou mais agentes de controle de perda de fluido poliméricos, o agente de formação de ponte de magnésia calcinada e um citrato disperso em um líquido aquoso.

[0028] O viscosificante de polímero preferido é um biopolímero (polissacarídeo microbiano). O termo "biopolímero" pretende significar um polissacarídeo extracelular de alto peso molecular, em excesso de cerca de 500.000, produzido pela fermentação de uma fonte de carboidrato pela ação de bactérias ou fungos. Microorganismos representativos são os gêneros Xantomonas, Pseudomonas, Agrobacterium, Artrobacter, Rizobio, Alcaligenes, Beijerincka e Sclerotium. Um polisacarídeo do tipo escleroglicano produzido por microorganismos tal como NCIB 11592 e NCIB 11883 está comercialmente disponível da Degussa.

[0029] O viscosificante de biopolímero preferido útil na prática da presente invenção é de preferência uma goma xantomonas (goma

xantana). A goma Xantomonas está comercialmente disponível da Rhodia sob a marca registrada VISULTRA. Ela é um viscosificante e agente de suspensão amplamente usado em uma variedade de fluidos. A goma Xantomonas pode ser feita através da fermentação de carboidrato com bactérias do gênero Xanthomonas. Representativas dessas bactérias são Xanthomonas campestris, Xanthomonas phaseoli, Xanthomonas mulvacearn, Xanthomonas carotae, Xanthomonas translucens, Xanthomonas hederae e Xanthomonas papavericoli. A goma produzida pela bactéria Xanthomonas campestris é preferida para o propósito da presente invenção. A fermentação geralmente envolve inoculação de um caldo fermentável contendo um carboidrato, vários minerais e um composto que dá nitrogênio. Várias modificações no procedimento de fermentação e processamento subsequente são comercialmente usadas. Devido à variedade de técnicas de fermentação e diferenças na operação de processamento subsequente à fermentação, lotes de produção diferentes da goma xanthomonas terão solubilidade e propriedades de viscosidade um pouco diferentes. Gomas xanthomonas úteis na prática da presente invenção são gomas xanthomonas relativamente hidratáveis.

[0030] A goma xantana é um polímero contendo manose, glicose, sais de ácido glucurônico tal como glucuronato de potássio, glucuronato de sódio, ou similar, e radicais acetila. Outras bactérias Xantomonas foram encontradas, as quais produzem a goma hidrofílica e qualquer uma das gomas xantana e seus derivados podem ser usados na presente invenção. A goma xantana é um polissacarídeo linear de alto peso molecular que é prontamente solúvel em água para formar um fluido viscoso.

[0031] Outros biopolímeros preparados pela ação de outras bactérias, ou fungos, ou meios de fermentação apropriados, podem ser usados nos fluidos da presente invenção contanto que eles provejam

as características reológicas termicamente estáveis desejadas a eles. Isso pode ser prontamente determinado por uma pessoa de habilidade na técnica de acordo com os ensinamentos do presente relatório.

[0032] Aditivos de controle de perda de fluido poliméricos usados em fluidos de perfuração e manutenção de poço são chamados polímeros solúveis em água incluindo amido pré-gelatinizado, derivados de amido, derivados de celulose, derivados de lignocelulose e polímeros sintéticos. Derivados de amido representativos incluem: amidos de hidroxialquila tal como amido de hidroxietila, amido de hidroxipropila, amido de hidroxipropil carboximetila, os seus derivados um pouco reticulados, e similar; amido de carboximetila e os seus derivados um pouco reticulados; amidos catiônicos tal como os derivados de aminoalquil éter terciário de amido, os seus derivados um pouco reticulados, e similar. Derivados de celulose representativos incluem carboximetilcelulose de baixo peso molecular, e similar. Derivados de lignocelulose representativos incluem os sais de metal alcalino e metal alcalino-terroso de ácido lignossulfônico e seus copolímeros de enxerto. Polímeros sintéticos representativos incluem copolímeros de sulfonato de vinila e polímeros contendo outros monômeros de sulfonato.

[0033] Os aditivos de controle de perda de fluido poliméricos preferidos usados na invenção são os derivados de éter de amido tal como amido de hidroxietila, amido de hidroxipropila, amido de dihidroxipropila, amido de carboximetila, amido de hidroxialquil carboximetila e amidos catiônicos, e os derivados um pouco reticulados desses éteres de amido, com mais preferência o derivado de éter de hidroxipropila de amido e os seus derivados um pouco reticulados.

[0034] Com mais preferência, o aditivo de controle de perda de fluido polimérico é um derivado de éter de amido que foi um pouco reticulado, tal como com epicloroidrina, oxicloreto fosforoso, trimetafosfatos solúveis, anidridos de ácido dicarboxílico linear, N,N<sup>1</sup>-

metilenobisacrilamida e outros reagentes contendo dois ou mais grupos funcionais que são capazes de reagir com pelo menos dois grupos hidroxila. O reagente reticulante preferido é epicloroidrina. Em geral, o nível de tratamento é de a partir de cerca de 0,005% a cerca de 0,1% de amido para dar um grau baixo de reticulação de cerca de uma reticulação por 200 a 1000 unidades de anidroglicose. A reticulação pode ser realizada antes ou após o amido ser derivatizado. Ainda, o amido pode ser modificado por hidrólise ou oxidação de ácido ou enzima para prover polímero de amido parcialmente despolimerizado, de peso molecular menor, para derivatização. Alternativamente, o derivado de éter de amido pode ser modificado através de hidrólise ou oxidação ácida para prover um derivado de éter de amido de peso molecular mais baixo. O livro intitulado "Modified Starches: Properties and Uses" de O.B. Wurzburg, 1986 (CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A.) é uma fonte excelente para informação sobre preparação de derivados de amido.

[0035] Com mais preferência ainda, o aditivo de perda de fluido polimérico é um derivado de amido selecionado do grupo consistindo em (1) um derivado de éter reticulado de um amido parcialmente hidrolisado, (2) um derivado de amido de éter reticulado e (3) suas misturas, conforme descrito por Dobson, Jr. e outros, Patente U.S. N° 5.641.728, incorporada aqui a título de referência, comercialmente disponível como BROMA FLA® da TBC-Brinadd, Houston, Texas.

[0036] No caso (1) o amido é parcialmente despolimerizado antes da reticulação e derivatização do amido, enquanto que no caso (2) o amido é primeiro reticulado e derivatizado antes de despolimerizar parcialmente o derivado de amido. Em qualquer caso, o peso molecular do derivado de amido reticulado é diminuído pela despolimerização parcial do polímero de amido. Conforme usado no relatório e reivindicações, os termos "derivado de amido parcialmente despolimerizado"

e "derivado de amido hidrolisado" e similar pretendem significar os derivados de amido preparados ou pelo caso (1) ou caso (2).

[0037] No caso (1), é preferido que o amido seja hidrolisado ou despolimerizado para o grau que a viscosidade de uma dispersão aquosa do amido seja reduzida cerca de 25% a cerca de 92%, de preferência cerca de 50% a cerca de 90%, antes da reticulação e derivatização do amido. No caso (2), é preferido que o derivado de amido reticulado seja hidrolisado ou despolimerizado para o grau que a viscosidade da dispersão de água do derivado de amido em uma concentração de 60 kg/m<sup>3</sup> seja reduzida cerca de 15% a cerca de 50%, de preferência cerca de 20% a cerca de 40%.

[0038] Patentes que descrevem processos oxidativos para derivados de amido e/ou amidos parcialmente despolimerizados incluem o que segue, incorporadas aqui a título de referência: Patente U.S. N° 3.975.206 (Lotzgesell e outros); Patente U.S. N° 3.935.187 (Speakman); Patente U.S. N° 3.655.644 (Durand). As patentes que descrevem processos ácidos para despolimerização parcial de derivados de amido e/ou amidos incluem o que segue, incorporadas aqui a título de referência: Patente U.S. N° 3.175.928 (Lancaster e outros); Patente U.S. N° 3.073.724 (Rankin e outros). Informação de referência sobre a modificação ácida de amidos é apresentada em "Starch: Chemistry and Technology", 2ª Edição, 1984, Roy, L. Whistler, James, N., Bemiller, e Eugene, F., Paschall, editores, Capítulo XVII, pp. 529-541, "Acid-Modified Starch: Production and Uses".

[0039] O amido parcialmente despolimerizado ou hidrolisado no caso (1) ou o amido no caso (2) é reticulado com um composto cujas moléculas são capazes de reagir com dois ou mais grupos hidroxila. Materiais reticulantes representativos são epicloroidrina e outras epialoidrinas, formaldeído, oxicloreto de fósforo, trimetafosfato, dialdeídos, vinil sulfona, diepóxidos, diisocianatos, bis(hidroximetil)etileno uréia e

similar. O composto de reticulação preferido é epícloridrina. A reticulação do amido (ou amido hidrolisado) resulta em um aumento no peso molecular do amido e um aumento na viscosidade das dispersões aquosas do amido.

[0040] As condições de reação usadas na fabricação de amidos reticulados variam amplamente dependendo do reagente bi- ou poli-funcional específico usado para a reticulação. Em geral, a maioria das reações é realizada em suspensões aquosas de amido em temperaturas variando da temperatura ambiente até cerca de 50°C. Muitas vezes um álcali tal como hidróxido de sódio é usado para promover a reação. As reações são normalmente realizadas sob condições neutras a bastante alcalinas, mas abaixo do nível no qual vai peptizar ou inchar o amido. Se a reação de reticulação for realizada em uma suspensão aquosa de amido, quando o nível desejado de reticulação (geralmente conforme medido por algum tipo de teste de viscosidade ou reologia) é atingido a suspensão de amido é neutralizada e o amido é filtrado e lavado para remover os sais, qualquer reagente não-reagido e outras impurezas produzidas pelas reações colaterais do reagente de reticulação com água. Konigsberg Patente U.S. N° 2.500.950 descreve a reticulação de amido com compostos de epoxialogênio tal como epícloridrina.

[0041] É preferido que o amido ou amido hidrolisado para uso na presente invenção seja reticulado com epícloridrina em uma suspensão de amido aquosa básica em uma temperatura e por um período de tempo de modo que a viscosidade Brabender da suspensão esteja dentro de cerca de 50% a 100% da viscosidade máxima. A viscosidade vai variar pela quantidade de reticulação e as condições de teste, isto é, temperatura, concentrações, etc. Um pico de viscosidade indica reticulação máxima. Quando a viscosidade desejada é conseguida, a reação de reticulação é terminada. Um viscosímetro Brabender é um

viscômetro padrão prontamente disponível no mercado aberto e bem-conhecido daqueles versados na técnica.

[0042] Em geral, o nível de tratamento é de a partir de cerca de 0,005% a cerca de 0,1% de amido para dar um grau baixo de reticulação de cerca de uma reticulação por 200 a 1000 unidades de anidroglicose. Conforme indicado, a reticulação pode ser realizada antes ou após o amido ser derivatizado.

[0043] O amido reticulado de epícloridrina é então de preferência reagido com óxido de propileno para formar o éter de hidroxipropila. A reação de óxido de propileno e amido é catalisada na base. Reações de pasta fluida aquosa são geralmente catalisadas por 0,5 a 1% de hidróxido de sódio com base no peso seco do amido. Sulfato de sódio ou cloreto de sódio pode ser adicionado para evitar que o amido inche durante a reação com o óxido de propileno. As temperaturas de reação estão geralmente na faixa de a partir de cerca de 37,7°C a cerca de 51,7°C (100° a 125°F). Os níveis de óxido de propileno geralmente variam de a partir de cerca de 1% a cerca de 10% com base no peso seco do amido. Reações de óxido de propileno-amido levam aproximadamente 24 horas para completarem sob as condições descritas e são cerca de 60% eficientes com relação ao óxido de propileno. É preferido que o éter de hidroxipropila com reticulação de epícloridrina contenha de a partir de cerca de 0,5% a cerca de 5% de óxido de propileno reagido com base no peso seco de amido ou amido hidrolisado.

[0044] Outros métodos de preparação de amidos reticuladores com epíclorohidrina e éteres de amido de hidroxipropila são bem-conhecidos na técnica.

[0045] Os derivados de éter de amido preferidos conforme indicado são éter de hidroxipropila. Outros derivados de amido representativos são hidroxietil éteres, carboximetil éteres, dihidroxipropil éteres, hidroxialquil carboximetil éteres e éteres de amido catiônicos. A prepa-

ração de tais derivados de amido é bem conhecida na técnica.

[0046] A distribuição de tamanho de partícula do agente de formação de ponte de magnésia calcinada deve ser suficiente para formar ponte sobre e vedar os poros na formação subterrânea contatada pelo fluido. Em geral, conforme descrito na Patente U.S. N° 4.175.042, incorporada aqui a título de referência, a faixa de tamanho de partícula é de a partir de cerca de 5 microns a cerca de 800 microns com mais do que 5% em peso das partículas sendo mais grossas do que cerca de 44 microns. No entanto, conforme indicado em Dobson, Jr. e outros, 5.629.271, incorporado aqui a título de referência, a adição de um agente de formação de ponte suplementar tendo um tamanho de partícula de modo que pelo menos 90% das suas partículas sejam de menos do que 10 microns e o tamanho de partícula médio seja de a partir de cerca de 3 a cerca de 5 microns diminuiu a perda de fluido dos fluidos e reduz a concentração de polímero requerida para dar o grau de controle de perda de fluido aos fluidos. Isso na realidade aumenta a concentração de partículas de menos do que 10 microns de diâmetro no fluido.

[0047] Uma vez que a distribuição de tamanho de partícula do agente de formação de ponte necessária em qualquer operação de perfuração e manutenção de poço está relacionada com o tamanho das aberturas nas formações a serem postas em ponte e vedadas, é preferido ter vários produtos de magnésia dimensionados, em partícula, tendo distribuições de tamanho de partículas diferentes que podem ser misturados para produzir fluidos eficazes na vedação de formações contatadas pelos fluidos.

[0048] O líquido aquoso usado para preparar o WDSF da presente invenção pode ser qualquer líquido compatível com o viscosificante polimérico e o aditivo de controle de perda de fluido polimérico usado para preparar o WDSF. Desse modo, o líquido aquoso pode ser uma

salmoura ou sintética tendo um ou mais sais solúveis em água dissolvidos nela. Sais solúveis em água exemplares bem-conhecidos na técnica são cloreto de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de potássio, brometo de sódio, brometo de cálcio, brometo de potássio, brometo de zinco, formato de sódio, formato de potássio, formato de cério e outros sais solúveis em água conforme desejado. Em geral, a concentração de sais solúveis em água na salmoura aquosa pode ser qualquer concentração até a saturação a fim de prover o líquido aquoso com a densidade desejada, tal como de a partir de  $1000 \text{ kg/m}^3$  (8,3 ppg) a cerca de  $2304 \text{ kg/m}^3$  (19,2 ppg).

[0049] Os fluidos da presente invenção são ainda caracterizados na Tabela A.

Tabela A

	<u>Operá-</u>	<u>Preferi-</u>	Mais <u>Preferi-</u>
	<u>vel</u>	<u>do</u>	<u>do</u>
Viscosificante de Polímero Solúvel em água, $\text{kg/m}^3$ (ppb)	0,143 – 14,25 (0,5-5)	2,13- 11,4 (0,75-4)	2,858 – 8,55 (1-3)
Aditivo de Controle de Perda de Fluido, $\text{kg/m}^3$ (ppb)	5,7 – 42,75 (2-15)	8,55 – 28,5 (3-10)	11,4 – 22,8 (4-8)
Agente de Formação de Ponte de Mag- nésia Calcinada, $\text{kg/m}^3$ (ppb)	42,75 – 285 (15- 100)	57 – 228 (20-80)	71,25 – 171 (25-60)
Citrato, $\text{kg/m}^3$ (ppb)	0,143 – 14,25 (0,5-5)	0,285 – 11,4 (0,1 –	0,427 – 8,55 (0,15 –

		4)	3)
Viscosidade de Taxa de Cisalhamento	>10.000	>15.000	>20.000
Baixa, cp*			
Perda de jorro, ml*,**	<5	<3	<3
Perda de Fluido de 30 Minutos, ml*,**	<15	<10	<10

\*Determinado conforme descrito aqui anteriormente

\*\*Os fluidos preferidos contendo um agente de controle de perda de fluido polimérico

[0050] Os fluidos da invenção podem ser preparados e o método da invenção praticado através de mistura do líquido aquoso conforme descrito aqui com o viscosificante polimérico, o aditivo de controle de perda de fluido de polímero se presente, o agente de formação de ponte, o citrato e quaisquer aditivos opcionais conforme desejado.

[0051] Os fluidos da invenção são úteis em várias operações de recuperação de petróleo tal como perfuração de poço, incluindo perfuração em formações contendo hidrocarbono, completação, "workover" e similar todos como bem-conhecido na técnica. Especificamente, os fluidos da invenção são úteis na perfuração de um poço onde o fluido de perfuração é circulado dentro de uma perfuração conforme a perfuração prossegue, e em métodos de completação e "workover" de poço onde uma formação subterrânea é contatada com um fluido aquoso para formar uma ponte e vedar sobre a formação, todos como bem-conhecido na técnica.

[0052] A viscosidade de taxa de cisalhamento baixa (LSRV) para propósitos da presente invenção é obtida usando um viscosímetro Brookfield Modelo LVTDV-1 tendo um número de 1 ou 2 eixos a 0,3 revoluções por minuto (taxa de cisalhamento de  $0,0636 \text{ seg}^{-1}$ ). As características de perda de fluido dos fluidos são obtidas através de um teste de filtragem da API modificado. Desse modo, a uma célula de filtragem de temperatura alta da API com gaiolas de extremidade removível é

adicionado um disco de 10 microns (isto é, um disco de cerâmica Alo-xite® de óxido de alumínio tendo passagens de poro de 10 microns, de 600 a 750 md de permeabilidade, que é de 63,50 mm (2,5 polegadas) de diâmetro e 6,35 mm (0,25 polegada de profundidade) saturado com água. O fluido a ser testado é vertido ao longo da borda interna da célula de filtração. O teste de filtração é então conduzido por 30 minutos na temperatura desejada de 65,56°C(150°F) sob um diferencial de pressão de 1.723,69 kPa (250 libras por polegada quadrada) fornecido por nitrogênio. A perda de jorro é medida como a quantidade de fluido expelida da célula de filtração até o fluxo ou fluido ser reduzido a gotas. A perda de fluido é medida como a quantidade total de fluido coletado em 30 minutos.

[0053] Os dados de viscosidade Fann são obtidos utilizando um viscosímetro Fann 35 de acordo com os procedimentos descritos na API Recommended Practice RP-13B-1.

[0054] A distribuição de tamanho de partícula típica desses produtos de magnésia dimensionados, em partícula, utilizados nos exemplos a seguir é descrita na Tabela B. Os produtos de magnésia calcinada estão disponíveis da TBC-Brinadd, Houston, Texas. O Índice de Atividade desses produtos é como segue: MAG 5 – 840 segundos; MAG 10 – 1410 segundos; MAG 20 – 1740 segundos; MAG 30 – 1890 segundos.

Tabela B

% de Volume Típica de Partículas sob o Tamanho Indicado

<u>Tamanho</u>	<u>MAG 5</u>	<u>MAG 10</u>	<u>MAG 20</u>	<u>MAG 30</u>
<u>de Partícula,</u>				
<u>la, microns</u>				
3,09	26,81	17,49	10,23	10,6
5,03	43,36	27,71	17,53	16,13
5,86	50*	--	--	--

9,86	76,02	46,72	30,79	26,38
10,82	--	50*	--	--
15,12	92,97	63,12	41,67	34,3
19,75	--	--	50*	--
20,52	98,88	76,42	51,3	41,0
26,2	100	86,15	60,22	45,2
29,11	--	--	--	50*
35,56	100	95,0	72,66	55,8
44	100	98,5	81,3	62,3
57,97	100	100	90,72	71,2
106,8	100	100	100	86,5
415,7	100	100	100	100

\*Tamanho de partícula médio ( $D_{50}$ )

[0055] O tamanho de partícula médio da magnésia é determinado com um analisador de tamanho de partícula MASTERSIZER da Malvern Instruments. O tamanho de partícula preferido da magnésia calcinada tem um tamanho de partícula médio ( $D_{50}$ ) de cerca de 5 microns a cerca de 50 microns.

[0056] O Índice de Atividade da magnésia calcinada diminui conforme o tamanho da partícula diminui. O Índice de Atividade da magnésia calcinada antes da moagem e dimensionamento para as amostras de magnésia A, B e C era maior do que 40 minutos. A magnésia calcinada tendo um tamanho de partícula médio ( $D_{50}$ ) de 30, 50 e 150 microns tem um Índice de Atividade de 1890, 2940 e 5610 segundos, respectivamente. A magnésia calcinada preferida tem um Índice de Atividade de a partir de cerca de 800 segundos a cerca de 3000 segundos.

[0057] A fim de descrever mais completamente a invenção, os exemplos não-limitantes que seguem são dados. Nesses exemplos e no relatório, as abreviações que seguem podem ser usadas: API = Ins-

stituto de Petróleo Americano; LSRV = viscosidade de taxa de cisalhamento baixa Brookfield a 0,03 revoluções por minuto,  $0,0636 \text{ seg}^{-1}$ , em centipoise; seg = segundo(s); ppg = libras por galão; ppb = libras por barril de 42 galões; °F = graus Fahrenheit; g = gramas; ml = mililitros; min = minutos; cp = centipoise; lb = libras; rpm = revoluções por minuto; in = polegadas; sq. ft. = pés quadrados; GS = resistência de gel.

#### Exemplo A

[0058] Fluidos de perfuração e manutenção foram preparados contendo 290,5 ml de água, 104 g (ppb) de NaCl, 7,0 g (ppb) de derivado de amido BROMA FLA®; 10 g (ppb) de MAG 10, 30 g (ppb) de MAG 20 e as concentrações de goma xantana e ácido cítrico descritas na Tabela 1. As propriedades após envelhecimento estático dos fluidos por 16 horas a  $65,56^\circ\text{C}$  ( $150^\circ\text{F}$ ) foram determinadas. Os dados obtidos são descritos na Tabela 1. Os dados indicam a excelente estabilidade dos fluidos e o aumento da LSRV através da adição do ácido cítrico.

[0059] O derivado de amido BROMA FLA® disponível da TBC-Brinadd, Houston, Texas.

Tabela 1

<u>Fluido</u>	<u>1-1</u>	<u>1-2</u>	<u>1-3</u>	<u>1-4</u>	<u>1-5</u>	<u>1-6</u>
Goma Xantana, g ( $\text{kg}/\text{m}^3$ (ppb))	3,56 (1,25)	3,56 (1,25)	3,56 (1,25)	3,56 (1,25)	3,56 (1,25)	2,85 (1,0)
Ácido Cítrico, g ( $\text{kg}/\text{m}^3$ (ppb))	0	0,71 (0,25)	1,42 (0,50)	2,13 (0,75)	2,85 (1,0)	2,85 (1,0)

Propriedades após Envelhecimento Estático a  $65,56^\circ\text{C}$  ( $150^\circ\text{F}$ ) por  
16 Horas, Temperatura de teste  $48,89^\circ\text{C}$  ( $120^\circ\text{F}$ )

PV, cp	17	16	17	17	21	19
YP, lb/100 sq.ft.	28	38	37	42	49	41
10-Seg GS, lb/100	9	15	15	16	18	14

sq.ft.						
10-Min, GS, lb/100	11	18	18	19	23	17
sq.ft.						
LSRV, cp	16,70	44,10	38,40	43,10	62,20	31,0
	0	0	0	0	0	00
pH	11,1	10,9	10,7	10,7	10,5	10,3
<u>Perda de Fluido</u>						
Perda de Jorro, ml	3,0	2,0	1,5	2,0	2,0	2,0
30 min., ml	8,0	5,5	5,0	5,5	5,0	6,0

Exemplo B

[0060] Fluidos de perfuração e manutenção de poço foram preparados contendo 336 ml (0,96 bbl equivalentes) de uma salmoura de 10,0 ppg de cloreto de sódio, 1,25 g (ppb) de goma xantana, 7,0 g (ppb) de derivado de amido BROMA FLA®, 10 g (ppb) de MAG 10, 30 g (ppb) de MAG 30 e a concentração de ácido cítrico ou citrato de sódio descrita na Tabela 2. As propriedades dos fluidos a 48,89°C (120° F) após rolamento quente por 16 horas a 65,56°C (150° F) e mistura por 10 minutos conforme são descritas na Tabela 2. Os dados indicam o aumento na LSRV dos fluidos quando da adição de ácido cítrico e citrato de sódio.

Tabela 2

<u>Fluido</u>	<u>2-1</u>	<u>2-2</u>	<u>2-3</u>	<u>2-4</u>	<u>2-5</u>
Ácido Cítrico, g	0	1,0	5,0	0	0
Citrato de Sódio, g	0	0	0	1,0	5,0

Propriedades Após Envelhecimento Estático a 65,56°C (150° F) por 16 horas, Temperatura de Teste 48,89° C (120° F)

PV, cp	19	22	57	19	20
YP, lb/100 sq.ft.	32	55	75	32	42

10-Seg GS, lb/100 sq.ft.	11	18	25	15	15
10-Min GS, lb/100 sq.ft.	15	26	39	23	22
LSRV, cp ( $\times 10^{-3}$ )	27,9	47,1	75,7	40,7	40,2
pH	10,4	10,3	9,2	10,8	11,1
<u>Perda de Fluido</u>					
Perda de Jorro, ml	2,0	2,0	2,0	1,5	1,5
30 min, ml	6,0	5,5	6,0	4,5	4,5

## REIVINDICAÇÕES

1. Fluido de perfuração e manutenção de poço compreendendo um líquido aquoso, um viscosificante de biopolímero solúvel em água, um particulado, um agente de formação de ponte de magnésia calcinado, de  $0,143 \text{ kg/m}^3$  (0,05 ppb) a  $14,25 \text{ kg/m}^3$  (5 ppb) de um aditivo de aumento de taxa de cisalhamento baixa selecionado de um grupo que consiste de ácido cítrico, sais de metal alcalino de ácido cítrico, citrato de amônio e suas misturas, caracterizado pelo fato de que a magnésia apresenta um Índice de Atividade maior do que 800 segundos e o biopolímero produzido através de fermentação de uma fonte de carboidrato através da ação de bactérias ou fungos que é um polissacarídeo excelular tendo um peso molecular em excesso de 500.000.

2. Fluido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o biopolímero é goma xantana.

3. Fluido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um aditivo de controle de perda de fluido polimérico selecionado do grupo consistindo em amido pré-gelatinizado, derivados de amido, derivados de celulose e suas misturas.

4. Fluido de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o aditivo de controle de perda de fluido polimérico é um derivado de amido selecionado do grupo consistindo em amido de hidroxietila, amido de hidroxipropila, amido de hidroxialquil carboximetila, amido de carboximetila, derivados de amido de aminoalquil éter terciário, e os derivados pouco ligados com cruzamento de tais amidos derivatizados, e suas misturas, sendo que o nível de tratamento dos derivados de amido é de 0,005% a 0,1% de amido para dar um grau de reticulação de 200 a 1000 unidades de anidroglicose

5. Fluido de acordo com a reivindicação 4, caracterizado

pelo fato de que o aditivo de controle de perda de fluido polimérico é um derivado de hidroxipropil éter de amido que foi pouco reticulado com epícloroidrina, sendo que o nível de tratamento do derivado de amido é de 0,005% a 0,1% de amido para dar um grau de reticulação de 200 a 1000 unidades de anidroglicose.

6. Fluido de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o aditivo de controle de perda de fluido polimérico é selecionado do grupo consistindo em um derivado de éter reticulado (1) um amido parcialmente hidrolisado, (2) um derivado de amido de éter reticulado, parcialmente despolimerizado e (3) suas misturas.

7. Fluido de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o biopolímero solúvel em água é goma xantana.

8. Fluido de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o biopolímero solúvel em água é goma xantana.

9. Processo de perfuração de um poço, caracterizado pelo fato de que o fluido como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8 é circulado dentro de uma perfuração sendo perfurada conforme a perfuração prossegue.

10. Processo de completação ou "workingover" de um poço, caracterizado pelo fato de que uma formação subterrânea é contatada com o fluido como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

11. Método de aumento da viscosidade de taxa de cisalhamento baixa de um fluido de perfuração e manutenção de poço, como definido na reivindicação 1, compreendendo um viscosificante de biopolímero solúvel em água, um particulado, um agente de formação de ponte de magnésia calcinado, caracterizado pelo fato de que compreende adição ao fluido de  $0,143 \text{ kg/m}^3$  (0,05 ppb) a  $14,25 \text{ kg/m}^3$  (5 ppb) de um aditivo de aumento de viscosidade de taxa de cisalhamento baixa selecionado do grupo consistindo em ácido cítrico, sais de metal

alcalino de ácido cítrico, citrato de amônio, e suas misturas, em que a magnésia apresenta um Índice de Atividade maior do que 800 segundos e o biopolímero produzido através de fermentação de uma fonte de carboidrato através da ação de bactérias ou fungos que é um polisacarídeo excelular tendo um peso molecular em excesso de 500.000

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o biopolímero é goma xantana.

13. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um aditivo de controle de perda de fluido polimérico selecionado do grupo consistindo em amido pré-gelatinizado, derivados de amido, derivados de celulose e suas misturas.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o aditivo de controle de perda de fluido polimérico é um derivado de amido selecionado do grupo consistindo em amido de hidroxietila, amido de hidroxipropila, amido de hidroxialquil carboximetila, amido de carboximetila, derivados de amido de aminoalquil éter terciário, e os derivados pouco ligados com cruzamento de tais amidos derivatizados, e suas misturas, sendo que o nível de tratamento dos derivados de amido é de 0,005% a 0,1% de amido para dar um grau de reticulação de 200 a 1000 unidades de anidroglicose.

15. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o aditivo de controle de perda de fluido polimérico é um derivado de hidroxipropil éter de amido que foi pouco reticulado com epícloroidrina, sendo que o nível de tratamento do derivado de amido é de 0,005% a 0,1% de amido para dar um grau de reticulação de 200 a 1000 unidades de anidroglicose.

16. Método como definido na reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o aditivo de controle de perda de fluido polimérico é selecionado do grupo consistindo em um derivado de éter reticulado

(1) um amido parcialmente hidrolisado, (2) um derivado de amido de éter reticulado, parcialmente despolimerizado e (3) suas misturas.

17. Método de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que o biopolímero solúvel em água é goma xantana.