República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112017013932-4 B1

(22) Data do Depósito: 22/12/2015

(45) Data de Concessão: 18/10/2022

(54) Título: FLUIDO TRANSPORTADOR DE FRATURAMENTO PARA FRATURAR UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA, FLUIDO DE FRATURAMENTO E MÉTODO PARA FRATURAR UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA

(51) Int.Cl.: C09K 8/68; E21B 43/26.

(30) Prioridade Unionista: 31/12/2014 FR 1463515; 31/12/2014 US 62/098,630.

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE.

(72) Inventor(es): GILLES BARRETO.

(86) Pedido PCT: PCT EP2015081020 de 22/12/2015

(87) Publicação PCT: WO 2016/107796 de 07/07/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/06/2017

(57) Resumo: Composição, método para preparar a composição, e método para fraturar uma formação subterrânea

“FLUIDO TRANSPORTADOR DE FRATURAMENTO PARA FRATURAR UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA, FLUIDO DE FRATURAMENTO E MÉTODO PARA FRATURAR UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA”

[0001] A presente invenção refere-se ao tratamento de formações contendo fluido com fluidos de fraturamento.

[0002] Fluidos subterrâneos de valor econômico são usualmente obtidos a partir de uma formação subterrânea por meio de um poço que penetra a formação. Os fluidos provenientes de formações subterrâneas contendo fluido podem ser água que é, por exemplo, usada como uma fonte geotérmica de aquecimento, água potável ou uma fonte de sais. Os fluidos provenientes de formações subterrâneas contendo fluido podem também ser óleo ou gás ou gás condensado em seu estado líquido durante seu refluxo em direção à superfície, também chamado de condensado.

[0003] Infelizmente, as formações subterrâneas contendo fluido, e especialmente muitas formações subterrâneas contendo óleo e gás, são cada vez mais difíceis de explorar em um ponto de vista econômico e exigem o uso de métodos e equipamentos específicos para intensificar a extração dos fluidos subterrâneos através de poços de extração. A intensificação típica da produção de poços pode ser obtida pelo tratamento da formação para aumentar a saída de fluidos subterrâneos, tais como óleo e gás.

[0004] Geralmente, tal intensificação da produção de poços é alcançada com o uso de água que é injetada em outro poço (ou poços) que penetra a formação subterrânea, chamado de poço (ou poços) de injeção ou injetor (ou injetores), a fim de manter a pressão da formação subterrânea a um nível suficiente de modo que um fluxo econômico da formação subterrânea para a superfície através do poço (ou poços) de produção seja obtido. Entretanto, a intensificação da produtividade pode

não ser estável ao longo do tempo por causa do entupimento que pode ocorrer dentro da porosidade da formação subterrânea próxima ao poço de produção ou próxima ao poço de injeção.

[0005] Além dos poços de óleo e gás que não têm a capacidade de continuar a produzir economicamente e exigem estimulação da produção pelo tratamento da formação para aumentar a saída de óleo e/ou gás, também existem formações subterrâneas que não podem produzir hidrocarbonetos após um furo ser perfurado e um poço ser instalado para penetrar a formação subterrânea. Uma das razões é devido ao fato de que as mesmas têm naturalmente uma permeabilidade muito baixa como aquelas associadas a óleo de xisto, gás de xisto, óleo compacto, gás compacto e metano de leito de carvão que impede o fluxo de fluidos.

[0006] E até mesmo para formações subterrâneas que produzem fluidos em condições já econômicas, pode ser desejado ainda aumentar seus níveis de produção.

[0007] Um método comum e conhecido de tratamento por estimulação é o fraturamento. Convencionalmente, a execução de tal tratamento compreende injetar uma suspensão líquida, o fluido de fraturamento, no furo de poço e de volta para a formação à extensão necessária de modo a melhorar a permeabilidade a fluido, usualmente devido ao fato de que o número e/ou o tamanho de passagens ou fraturas na formação são aumentados. O fluido de fraturamento geralmente compreende o fluido transportador de fraturamento e partículas sólidas.

[0008] Para criar as fraturas, o fluido de fraturamento é injetado a uma alta pressão, e, nesse caso, um equipamento de bombeamento de alta pressão é necessário. Usualmente, partículas sólidas são também injetadas com o fluido de fraturamento a fim de manter as fraturas abertas. Tais partículas sólidas, também

conhecidas como agentes de escoramento de fraturas ou “materiais de escoramento de fraturas” (do inglês, proppants), são dispersas no fluido transportador de fraturamento e, então, transportadas para as fraturas durante a operação de bombeamento de alta pressão.

[0009] A injeção é continuada até uma fratura com dimensões suficientes ser obtida para permitir a colocação apropriada e correta de agentes de escoramento de fraturas. Uma vez que os materiais de escoramento de fraturas estão no lugar, os fluidos injetados são deixados vazar para a formação até que a fratura se torne suficientemente mais fina para reter os materiais de escoramento de fraturas no lugar. A pressão da cabeça de poço é, então, reduzida, e o fluido e bombeado de volta.

[0010] Os materiais de escoramento de fraturas são usualmente materiais granulares, tipicamente areia. Outros materiais de escoramento de fraturas comumente usados incluem areia revestida com resina, cerâmicas de material de escoramento de fraturas de resistência intermediária e materiais de escoramento de fraturas de alta resistência tais como bauxita sinterizada e óxido de zircônio. Materiais de escoramento de fraturas numerosos, mas menos comuns, incluem pastilhas plásticas, granalha de aço, microesferas de vidro, microesferas de vidro de alta resistência, pastilhas de alumínio, invólucros de porca arredondada e similares.

[0011] Para que o tratamento seja bem-sucedido, o fluido de fraturamento, usualmente óleo ou água na fase líquida, precisa ser removido do poço tipicamente para evitar a obstrução dos hidrocarbonetos da formação contendo hidrocarbonetos subterrâneos. Em muitas ocorrências, isso é um problema difícil que envolve gasto considerável de tempo e dinheiro. Os tratamentos atuais de poços geralmente exigem o uso de grandes volumes de fluido de fraturamento.

[0012] Por exemplo, durante o tratamento de fraturamento, os poços,

especialmente poços horizontais, exigem comumente tanto quanto 20.000 toneladas de fluido de fraturamento aquoso. Antes da produção do reservatório poder ser reiniciada, uma porção substancial, se não todo, do fluido de fraturamento aquoso precisa ser removida do mesmo. Isso representa um gasto apreciável de tempo e custos de bombeamento.

[0013] Atualmente, os métodos de fraturamento mais bem-sucedidos usam água como o fluido transportador, mais precisamente, ou água viscosificada ou argamassa. Devido ao custo mais alto do óleo em comparação àquele da água como o fluido transportador de fraturamento, o fraturamento por óleo é limitado às formações subterrâneas que são sensíveis à água. De fato, algumas formações contêm argilas específicas que dilatarão quando em contato com água prejudicando a permeabilidade mesmo na presença dessas fraturas. Entretanto, o óleo contém geralmente poluentes orgânicos como benzeno que é carcinógeno, tolueno que causa sérios danos à saúde pela exposição prolongada através da inalação, etilbenzeno e xileno que entrarão em contato e diluirão na água na formação subterrânea com um risco de poluição uma vez na superfície. Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno, também chamado de BTEX, são listrados pela EPA na Lei do Ar Limpo de 1990 como alguns dos 188 poluentes perigosos do ar.

[0014] Ademais, algumas áreas em que a estimulação é usada têm altas restrições no suprimento de água, por exemplo, Texas nos EUA. Outros locais têm terras agrícolas ou locais de moradia em sua vizinhança, tornando necessário uma alta qualidade para o tratamento das águas de refluxo bombeadas de volta para a superfície após as operações de fraturamento serem executadas e antes dessas águas serem descarregadas.

[0015] A Dow Chemicals propôs em 1966 (consultas, por exemplo, US3368627)

um método de fraturamento que usa uma combinação de hidrocarbonetos C2-C6 e dióxido de carbono como o fluido de fraturamento. A mistura é projetada para obter uma temperatura crítica suficientemente alta ou uma pressão crítica suficientemente baixa para permanecer líquida na temperatura e pressão que existem durante a injeção no poço, mas também uma temperatura crítica suficientemente baixa ou uma pressão crítica suficientemente alta para uma porção substancial de tal fluido injetado ser convertida em um gás mediante uma liberação da pressão aplicada ao líquido durante a injeção.

[0016] De fato, a temperatura e a pressão críticas são importantes parâmetros para um fluido de fraturamento com a capacidade de estar no estado de um gás. Abaixo da temperatura crítica, um fluido pode existir como um sólido e/ou um líquido e/ou um gás dependendo da pressão e da temperatura. Acima da temperatura crítica, um fluido pode existir como um gás e/ou um fluido supercrítico dependendo da pressão e temperatura. Se a temperatura de reservatório for maior do que a temperatura crítica do fluido de fraturamento, o fluido de fraturamento líquido passará por uma transição de fase mediante o aquecimento a fluido supercrítico durante a injeção. O fluido supercrítico tem densidade e viscosidade mais altas do que estas de um gás na mesma temperatura e mais baixas do que estas de um líquido na mesma pressão. Assim, o atrito dos materiais de escoramento de fraturas com o fluido transportador é menor quando o fluido transportador está em estado supercrítico do que quando o mesmo está em estado líquido. Desse modo, a deposição dos materiais de escoramento de fraturas devido à gravidade, que têm uma densidade mais alta do que o fluido transportador, é mais alta nas partes horizontais dos equipamentos de superfície, poços e fraturas quando o fluido transportador de fraturamento está em estado supercrítico. A deposição dos materiais de escoramento de fraturas é

distinguida pela velocidade de deposição das partículas de material de escoramento de fraturas. Evitar a deposição, ou pelo menos minimizar a deposição, é importante para maximizar a eficácia de transporte que poderia ser retardada por atritos das partículas de material de escoramento de fraturas com a superfície dos equipamentos de tubulação e paredes de fratura. Portanto, a minimização ou evitação da deposição em equipamentos e fraturas aumenta a probabilidade de os materiais de escoramento de fraturas alcançarem as fraturas e limita a acumulação de materiais de escoramento de fraturas em partes horizontais dos equipamentos e fraturas. Portanto, a eficácia de transporte de material de escoramento de fraturas é mais baixa quando a velocidade de deposição é mais alta, e isso é, por exemplo, o caso quando o fluido transportador de fraturamento está em estado supercrítico em vez de quando o mesmo está em estado líquido.

[0017] Essa patente US3368627 propõe uma solução para evitar o uso de água e reduzir a quantidade de energia necessária para bombear o fluido de fraturamento de volta para a superfície. Entretanto, esse método emprega dois fluidos, na fase gasosa à pressão e temperatura ambientes, que precisam ser comprimidos para tornar os mesmos líquidos, o que aumenta o número de equipamentos. Além disso, dióxido de carbono é difícil de comprimir devido a seu ponto crítico: a alta pressão crítica (7,3 MPa) e baixa temperatura crítica (31 °C) tornam necessário comprimir o gás a uma pressão acima de 7,3 MPa e/ou resfriar o mesmo a temperaturas abaixo de 31 °C para obter o mesmo líquido.

[0018] Foram feitas tentativas de simplificar o método e usar apenas um fluido transportador diferente de água para suspender os materiais de escoramento de fraturas. “Oil and Gas Journal”, 5 de julho de 1971, página 60, descreve um gás líquido gelificado útil para fraturar poços de gás. O gás líquido gelificado contém dióxido de

carbono, gases de petróleo líquidos, um material gelificante e materiais de escoramento de fraturas. A viscosificação do fluido transportador, ou a gelificação do mesmo, é útil para permitir um transporte mais eficaz dos materiais de escoramento de fraturas aumentando-se o atrito entre os mesmos e o fluido transportador. Desse modo, a deposição dos materiais de escoramento de fraturas devido à gravidade, que têm uma densidade mais alta do que o fluido transportador, é limitada nas partes horizontais dos equipamentos de superfície, poços e fraturas.

[0019] A patente US3846310 revela o uso de uma mistura de um primeiro alcóxido de um metal de grupo IA e um segundo alcóxido de um elemento de grupo IIIA como o agente gelificante para um fluido transportador de hidrocarboneto como, por exemplo, gás de petróleo liquefeito, heptano. Na presença de água, é dito que o agente gelificante vai para a fase aquosa, reduzindo, assim, a viscosidade do hidrocarboneto. É dito que, no tratamento da formação que produz gás ou condensado, é preferencial que o hidrocarboneto líquido seja volátil em condições de reservatório. Durante operações de injeção, o hidrocarboneto líquido está sob pressão e retém seu estado líquido. Quando a pressão aplicada for aliviada, o líquido será transformado em um vapor altamente móvel por causa de sua volatilidade nas condições de reservatório promovendo, assim, a rápida limpeza de poço. Em locais em que não há nenhuma água na formação subterrânea, o agente gelificante, que não evapora, permanecerá na formação subterrânea levando a depósitos que bloqueiam as fraturas e reduzindo o fluxo de hidrocarbonetos originalmente presentes na formação subterrânea. Essa limitação também se aplica à publicação em “Oil and Gas Journal”, 5 de julho de 1971, página 60.

[0020] Outra desvantagem da patente US3846310 é o uso de heptano. Sob 1 atmosfera (101,325 kPa), esse alcano tem um ponto de ebulição de 98 °C, enquanto

que este do tolueno é 111 °C. Como os pontos de ebulição estão próximos um do outro (menos do que 20 °C de diferença) isso exigiria um equipamento dispendioso para separar ambos os compostos a fim de evitar a poluição do heptano pelo tolueno.

[0021] Mais recentemente, o documento US2011284230 reivindica um método para tratar formações subterrâneas, sendo que o método compreende introduzir um fluido de fraturamento de hidrocarboneto que compreende gel de petróleo liquefeito na formação subterrânea, submeter o fluido de fraturamento de hidrocarboneto a pressões acima da pressão da formação e prender o fluido de fraturamento de hidrocarboneto na formação subterrânea por um período de pelo menos 4 horas. É também dito que o fluido de fraturamento de hidrocarboneto produzido pelos métodos acima pode compreender pelo menos um agente gelificante, e que o agente gelificante pode ser qualquer agente gelificante adequado para gelificar LPG, incluindo etano, propano, butano, pentano ou misturas de etano, propano, butano e pentano.

[0022] Entretanto, quando um agente gelificante é usado, o problema é a formação de depósitos uma vez que a pressão é aliviada. Se a pressão não for aliviada o suficiente para obter a evaporação dos hidrocarbonetos do fluido de fraturamento, há um risco quando o dito fluido de fraturamento é bombeado de volta para a superfície. Isso será difícil por causa da alta do fluido de fraturamento gelificado. Em tais casos, eliminadores podem ser usados para reduzir a viscosidade. Inversamente, isso adiciona mais complexidade ao controle de dosagem e tempo de ação atrasado do agente eliminador no agente gelificante.

[0023] Quando nenhum agente gelificante é usado, então, a viscosidade de LPG, incluindo etano, propano, butano, pentano ou misturas de etano, propano, butano e pentano, é muito baixa, e a eficácia de transporte de material de escoramento de fraturas é baixa.

[0024] A ECorp Stimulation Technologies (consultar http://www.ecorpintl.com/) promove o uso de propano como fluido de fraturamento sem agente gelificante. Transportado sob forma líquida, propano é injetado com areia ou cerâmicas. É dito que quase todo o propano injetado (de 95% a 100%) flui de volta na forma de gás, devido ao fenômeno natural de diferença de pressão entre a formação subterrânea e a superfície. É dito que o propano recuperado é reutilizado para operações de estimulação ou reinjetado em tubulações com o resto do gás extraído. Essa tecnologia infelizmente tem eficácia pobre para transportar os materiais de escoramento de fraturas.

[0025] ECorp Stimulation Technologies também promove o uso de um derivado de propano fluorado que é 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano. Essa molécula é também conhecida como um refrigerante sob o codinome R-227ea, em conformidade com Padrão 34 da Sociedade Americana de Engenheiros de Aquecimento, Refrigeração e Ar Condicionado (ASHRAE, 2010a e 2010b). R-227ea é promovido como um fluido de estimulação, a fim de eliminar completamente o risco associado à inflamabilidade do propano regular. É dito que nenhuma água e nenhum aditivo químico é usado com o heptafluoropropano e que, como para o propano regular, o heptafluoropropano seria recuperado sob forma gasosa para uma reutilização imediata ou futura. É dito que R-227ea é facilmente separável dos componentes do gás natural extraído do poço, especialmente propano e butano.

[0026] Embora essa tecnologia permite possibilidades de reciclagem e melhor eficácia de transporte de material de escoramento de fraturas do que o propano líquido, sua eficácia de transporte de material de escoramento de fraturas é menor do que esta da água exceto entre 35 °C e 60 °C quando é equivalente devido à precisão no cálculo conforme será exemplificado. Particularmente, R-227ea tem uma eficácia

mais baixa para transportar os materiais de escoramento de fraturas do que a água, conforme será exemplificado, a uma temperatura acima 60 °C, tal temperatura é satisfeita em todas as formações de xisto.

[0027] A alta volatilidade de R-227ea também é uma desvantagem quando o fluido de fraturamento é preparado e injetado a uma temperatura ambiente relativamente alta, por exemplo, cerca de 40 °C e mais alta, na medida em que isso pode ocorrer em locais quentes tais como o Texas. Misturadores são usados para misturar os materiais de escoramento de fraturas com o fluido líquido transportador. Os materiais de escoramento de fraturas retidos nos misturadores no sítio do poço para uso como o material de escoramento de fraturas na operação de fraturamento podem atingir temperaturas tais como 65 °C devido à exposição dos misturadores ao sol. Quando os materiais de escoramento de fraturas e o fluido líquido transportador são mesclados, alguma parte do fluido transportador líquido pode alterar a fase resultando em volume líquido mais baixo. Para evitar isso, é necessário manter o líquido de fluido transportador de fraturamento em tal temperatura aumentando-se a pressão dentro do misturador ou resfriar o mesmo, tornando mais dispendioso.

[0028] Além disso, a separação com butano torna necessário usar 2 etapas: primeiro, uma condensação do butano que é menos volátil (ponto de ebulição a uma pressão de 1 atmosfera (101.325 Pa), isto é, o Ponto de Ebulição Normal ou NBP é 0 °C para n-butano, enquanto que o NBP de R-227ea é -16 °C) e, então, uma condensação de R-227ea que está na fase gasosa após a primeira condensação.

[0029] O pedido de patente US2014/0251623 revela o uso de meios que podem incluir alcanos líquidos não gelificados, hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos espumados, carbonato de propileno e material de escoramento de fraturas sólido fluidizado para realizar operações de fraturamento. O objetivo é

fornecer meios que têm uma inflamabilidade reduzida em comparação aos alcanos usados conhecidos. Os meios propostos citam determinados hidrocarbonetos halogenados específicos. Entretanto, aqueles hidrocarbonetos halogenados estão no estado gasoso à temperatura e pressão ambientes, de modo que os mesmos não sejam facilmente manipulados e armazenados sob essas condições, com altos riscos de vazamento.

[0030] Ainda há, portanto, a necessidade de fluidos de fraturamento que não contenham água enquanto são pelo menos tão eficaz quanto ou mais eficaz do que fluidos de fraturamento à base de água. Há ainda também uma necessidade de fluidos de fraturamento que não contêm água e que são facilmente manipulados e armazenados à temperatura e pressão ambientes. Ainda há, também, a necessidade de fluidos de fraturamento que não contenham água, que não contenham produtos carcinogênicos e que são facilmente recicláveis como fluidos de fraturamento sem serem poluídos por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno.

[0031] Apesar das pesquisas contínuas desde 1966, há ainda uma necessidade de fluidos transportadores de fraturamento alternativos e/ou aprimorados que aliviam as desvantagens dos fluidos transportadores de fraturamento do estado da técnica.

[0032] Os inventores constataram que os objetivos acima são alcançados totalmente ou pelo menos em parte com os fluidos transportadores de fraturamento da presente invenção que é detalhada no presente documento abaixo.

[0033] Desse modo, o objetivo da presente invenção é fornecer um fluido transportador de fraturamento com um ou mais, de preferência, todos os seguintes recursos:

- o fluido transportador de fraturamento é não aquoso, isto é, nenhuma água é adicionada de propósito,

- o fluido transportador de fraturamento tem baixa toxicidade em comparação ao óleo e, mais geralmente, tem baixo impacto ambiental,
- o fluido transportador de fraturamento é facilmente transformado em um líquido ou gás, e vice-versa, mediante variações de temperatura e/ou variações de pressão,
- o fluido transportador de fraturamento permite uma velocidade de deposição menor ou igual a esta dos fluidos transportadores de fraturamento conhecidos, na faixa de temperatura mais ampla possível, por exemplo, entre 20 °C e 200 °C, de preferência, entre 70 °C e 190 °C, para um determinado tamanho e natureza do material de escoramento de fraturas,
- o fluido transportador de fraturamento permite uma velocidade de deposição menor ou igual a esta da água, na faixa de temperatura mais ampla possível, por exemplo, entre 20 °C e 200 °C, de preferência, entre 30 °C e 190 °C, mais preferencialmente, entre 30 °C e 140 °C para um determinado tamanho e natureza do material de escoramento de fraturas,
- o fluido transportador de fraturamento é fácil de separar/recuperar de um fluido de refluxo (por exemplo, contendo gás natural, condensado ou óleo, …),
- e o fluido transportador de fraturamento é facilmente transformado de volta para o estado líquido.

[0034] Na descrição a seguir da presente invenção, as definições e métodos abaixo serão usados:

- o impacto ambiental dos solventes é medido pelo Potencial de

Aquecimento de Efeito Estufa (GWP) em relação ao dióxido de carbono para integração de 100 anos e pelo Potencial de Depleção de Ozônio (ODP). O GWP de R-227ea é 3.220, e o ODP é 0. O GWP de propano é 20, e o ODP é 0;

- Ponto de Ebulição Normal (ou NBP) é o ponto de ebulição a uma pressão de 1 atmosfera (101.325 Pa);
- a eficácia de transporte de material de escoramento de fraturas é avaliada com a velocidade de deposição de uma única partícula sólida esférica (material de escoramento de fraturas) no fluido transportador devido à gravidade a uma determinada temperatura que corresponde à temperatura da formação de hidrocarbonetos subterrânea; quanto menor a velocidade de deposição, mais longo o tempo para as partículas de material de escoramento de fraturas se depositarem.

[0035] Em um primeiro aspecto, a presente invenção se refere a um fluido transportador de fraturamento para fraturar uma formação subterrânea, sendo que o dito fluido transportador de fraturamento compreende pelo menos um composto de hidrofluorocarboneto linear ou ramificado que tem um ponto de ebulição entre 0 °C e 65 °C.

[0036] Na presente invenção, “hidrofluorocarboneto” significa um composto com átomos de carbono, hidrogênio, flúor e, opcionalmente, cloro. A seleção do fluido transportador de fraturamento apropriado depende dos Pontos de Ebulição Normais dos hidrocarbonetos recuperados: de acordo com uma modalidade preferencial, o Ponto de Ebulição Normal do fluido transportador de fraturamento apropriado tem uma diferença de pelo menos 10 °C, de preferência, 20 °C, mais preferencialmente, 25 °C acima ou abaixo do Ponto de Ebulição Normal do hidrocarboneto gasoso recuperado

que tem o Ponto de Ebulição Normal mais alto (respectivamente, mais baixo) dentre a mistura de hidrocarbonetos gasosos recuperados. Isso torna mais fácil a recuperação, por exemplo, por destilação, do fluido transportador de fraturamento.

[0037] De acordo com uma modalidade ainda preferencial, o Ponto de Ebulição Normal do fluido transportador de fraturamento é pelo menos 10 °C, de preferência, 20 °C, mais preferencialmente, 25 °C, acima do Ponto de Ebulição Normal do hidrocarboneto gasoso recuperado que tem o Ponto de Ebulição Normal mais alto dentre a mistura de hidrocarbonetos gasosos, por exemplo, para butano, acima de 0 °C.

[0038] Dentre esses fluidos transportadores de fraturamento apropriados, são preferenciais aqueles que têm um Ponto de Ebulição Normal alto, de preferência, maior do que 0 °C, mais preferencialmente, maior do que 10 °C, mais preferencialmente, maior do que 20 °C. Os fluidos transportadores de fraturamento mais preferenciais são aqueles que têm um Ponto de Ebulição Normal acima da temperatura ambiente, de modo que o fluidos transportadores de fraturamento sejam líquidos à temperatura ambiente e, assim, facilmente separados dos hidrocarbonetos gasosos recuperados à temperatura e pressão ambientes. Outra vantagem de tais fluidos transportadores de fraturamento que são líquidos à temperatura ambiente é sua facilidade no armazenamento e uso.

[0039] Esses problemas em relação à facilidade de separação e valores de Pontos de Ebulição Normais tem importância, especialmente considerando a separação e destilação/instalação de condensação. São particularmente usados separadores e desidratadores que funcionam usualmente a uma temperatura entre 100 °C e 150 °C para separar o óleo, gás e condensado conforme definido acima. Portanto, e como outra modalidade ainda preferencial, os fluidos transportadores de fraturamento mais

apropriados têm um NBP abaixo de 100 °C para serem facilmente separados dos hidrocarbonetos recuperados (líquidos ou gasosos) e, então, condensados novamente nas unidades de tratamento de gás que compreendem separadores, compressores, trocadores de calor e similares. O mesmo se aplica a separações, destilações ou condensações à pressão acima da pressão atmosférica.

[0040] Como outra modalidade preferencial, os fluidos transportadores de fraturamento de acordo com a presente invenção têm uma pressão crítica ($P_{crítica}$) menor do que 7 MPa, de preferência, menor do que 5 MPa, de modo que as ferramentas de compressão que são usadas para o transporte para as linhas de gás possam também ser usadas para a condensação dos fluidos transportadores de fraturamento.

[0041] Visando a baixa toxicidade, uma vez reciclado, também é desejado que o NBP do fluido transportador de fraturamento esteja longe destes do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno que são, respectivamente, 80 °C, 111 °C, 136 °C e cerca de 140 °C. Portanto, um NBP abaixo de 60 °C é preferencial quando os hidrocarbonetos recuperados compreendem um ou mais componentes escolhidos dentre benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno.

[0042] Portanto, um fluido transportador de fraturamento apropriado, além de seu NBP entre 0 °C e 65 °C, de preferência, satisfaz pelo menos uma e, de preferência, duas das seguintes exigências:

a) ODP estritamente menor do que 0,02, de preferência, 0,01 e, mais preferencialmente, igual a 0; e

b) Pressão Crítica menor ou igual a 7 MPa, de preferência, menor ou igual a 5 MPa.

[0043] De acordo com um aspecto preferencial, o fluido transportador de

fraturamento apropriado para uso na presente invenção tem um NBP entre 0 °C e 65 °C e uma Pressão Crítica menor ou igual a 7 MPa, de preferência, menor ou igual a 5 MPa.

[0044] De acordo com outro aspecto preferencial, o fluido transportador de fraturamento da invenção tem uma temperatura crítica maior ou igual a 110 °C e menor ou igual a 200 °C.

[0045] De acordo com uma modalidade ainda preferencial da presente invenção, o pelo menos um composto de hidrofluorocarboneto linear ou ramificado é da fórmula (1):

$$C_nH_mF_pX_q \text{ (1)}$$

[0046] em que n, m, p e q representam, respectivamente, o número de átomos de Carbono, átomos de Hidrogênio, átomos de Flúor e átomos de X, com $n \geq 3$, $m \geq 0$, $p \geq 1$, q representa 0 ou 1 ou 2, e X representa um átomo de halogênio diferente de flúor, e

[0047] em que o composto da fórmula (1) tem um Ponto de Ebulição Normal (NBP) entre 0 °C e 65 °C, de preferência, entre 5 °C e 60 °C, mais preferencialmente, entre 10 °C e 55 °C.

[0048] Entende-se que, quando q é igual a 2, os átomos de X podem ser iguais ou diferentes. De preferência, q é 0 ou 1. Entende-se também que a soma (m + p + q) é menor ou igual a 2n + 2, em que n, m, p e q representam, respectivamente, o número de átomos de Carbono, átomos de Hidrogênio, átomos de Flúor e átomos de X no composto da fórmula (1).

[0049] De preferência, X representa cloro, bromo ou iodo, mais preferencialmente, cloro ou bromo, ainda mais preferencialmente, X representa cloro.

[0050] De acordo com a modalidade preferencial, n representa 3 ou 4 ou 5, de

preferência, n representa 3 ou 4. De acordo com outra modalidade preferencial, m é tal que $0 \leq m \leq 11$. De acordo com ainda outra modalidade, p é tal que $1 \leq p \leq 12$.

[0051] Os átomos de carbono no composto da fórmula (1) podem ser dispostos em cadeia linear ou ramificada. De preferência, o composto da fórmula (1) tem 0 ou 1 ligação dupla de carbono-carbono. De preferência, o composto da fórmula (1) tem 1 ligação dupla de carbono-carbono quando q é igual a 2.

[0052] De acordo com uma modalidade particularmente preferencial da presente invenção, o composto da fórmula (1) acima tem uma temperatura crítica maior ou igual a 110 °C e menor ou igual a 200 °C, de preferência, maior ou igual a 130 °C e menor ou igual a 200 °C.

[0053] De acordo com uma modalidade particularmente preferencial da presente invenção, o composto da fórmula (1) acima tem a fórmula $C_nH_mF_pX_q$ em que n é 3 ou 4, $0 \leq m \leq 7$, $3 \leq p \leq 9$, e q representa 0 ou 1. São também preferenciais os compostos da fórmula (1) em que cada um dos átomos de carbono contém pelo menos um átomo de flúor.

[0054] Os exemplos não limitantes dos compostos da fórmula (1) que são úteis na presente invenção incluem 1,1,1,3-tetrafluoropropano, 1,1,2,2,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, 1,3-difluoropropano, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,3,3-tetrafluoropropano, 1,2,2,3-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,2,4,4,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,3,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorobutano e misturas de dois ou mais dos mesmos, em quaisquer proporções.

[0055] As propriedades termodinâmicas dos compostos da fórmula (1), conforme definido acima com sua temperatura crítica e NBP, permite a fácil manipulação do fluido transportador de fraturamento assim como a fácil separação do fluido transportador de fraturamento dos hidrocarbonetos recuperados. Além disso, foi

surpreendentemente constatado que os fluidos transportadores de fraturamento que compreendem pelo menos um composto fluorado da fórmula acima (1), com as características termodinâmicas mencionadas acima contribuindo para manipulação e uso fáceis, permitem uma velocidade de deposição de material de escoramento de fraturas no fluido transportador de fraturamento que é menor ou igual a esta nos fluidos transportadores de fraturamento conhecidos e tão próxima quanto possível ou, de preferência, menor do que a velocidade de deposição em água, dentro de uma ampla faixa de temperaturas de formação subterrânea, de preferência, entre 20 °C e 200 °C.

[0056] De acordo com outra modalidade preferencial, o fluido transportador de fraturamento da invenção tem uma pressão crítica menos do que 70 bar (7 MPa), de preferência, menor do que 50 bar (5 MPa), enquanto que o dióxido de carbono (CO_2) tem uma pressão crítica de 73 bar (7,3 MPa). Isso é, portanto, outra vantagem do fluido da presente invenção que é líquido a um valor de pressão mais baixo, em outras palavras, uma pressão mais baixa é suficiente para obter o líquido de fluido de fraturamento.

[0057] Ademais, o uso dos compostos da fórmula (1) apresenta muitas vantagens, particularmente em comparação ao uso de água como o fluido transportador de fraturamento. Dentre essas vantagens, podem ser citadas: solubilização pobre ou ausente de sais minerais presentes nas formações subterrâneas e, portanto, processo de reciclagem mais econômico e mais fácil do fluido transportador de fraturamento, menor impacto na integridade da formação subterrânea (por exemplo, dilatação minimizada ou ausência de dilatação da formação subterrânea) e similares.

[0058] De acordo com uma modalidade preferencial, o fluido transportador de fraturamento da invenção não contém quaisquer compostos aromáticos tóxicos e ambientalmente nocivos, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, ao

contrário dos óleos de fraturamento conhecidos que podem ainda ser usados.

[0059] O fluido transportador de fraturamento pode também compreender um ou mais aditivos bem conhecidos pelo versado na técnica. Os exemplos de tais aditivos incluem, como uma lista não limitante, biocidas, inibidores de corrosão, tensoativos (por exemplo, fluorotensoativos), inibidores de incrustação, agentes antiespumantes, modificadores de reologia (por exemplo, intensificadores de viscosidade, redutores de arrasto, …) e similares, assim como misturas de dois ou mais dos aditivos citados acima em todas as proporções.

[0060] Por exemplo, redutores de arrasto são usados para reduzir o atrito e permitir o aumento da taxa de fluxo a bombeamento constante, biocidas são usados proteger o redutor de arrasto da biodegradação, inibidores de corrosão são usados para proteger os equipamentos da corrosão, tensoativos são usados para aumentar o umedecimento do fluido de fraturamento nas superfícies de equipamento e/ou ajudar sua formação de espuma, inibidores de incrustação são usados para evitar a deposição de incrustação da água da formação.

[0061] De acordo com outro aspecto, a presente invenção se refere a um fluido de fraturamento que compreende pelo menos um fluido transportador de fraturamento conforme definido acima e materiais de escoramento de fraturas. Os materiais de escoramento de fraturas que podem ser usados no fluido de fraturamento da invenção são qualquer tipo de materiais de escoramento de fraturas conhecidos pelo versado na técnica e estão usualmente na forma de materiais granulares. Tipicamente, os materiais de escoramento de fraturas incluem areia, areia revestida com resina, cerâmicas de material de escoramento de fraturas de resistência intermediária, materiais de escoramento de fraturas de alta resistência tais como bauxita sinterizada e óxido de zircônio, pastilhas plásticas, granalha de aço, microesferas de vidro,

microesferas de vidro de alta resistência, pastilhas de alumínio, invólucros de porca arredondada e similares.

[0062] Os materiais de escoramento de fraturas que podem ser usados são de todos os tipos conhecidos na técnica de US mesh 12 a US mesh 100, de preferência, de US mesh 20 a US mesh 100. Os maiores materiais de escoramento de fraturas são geralmente peneirados com peneiras de US mesh 20 e US mesh 40, isto é, os mesmos passam através de uma peneira com um tamanho de trama de 850 µm e não passam através de uma peneira com um tamanho de trama de 425 µm. Tais materiais de escoramento de fraturas são especialmente encaixados para uso em argamassa.

[0063] A concentração de material de escoramento de fraturas está geralmente compreendida entre 20 gramas e 600 gramas por litro de fluido transportador de fraturamento, mais preferencialmente, entre 25 gramas e 250 gramas por litro de fluido transportador de fraturamento.

[0064] Ainda de acordo com um aspecto adicional, a presente invenção se refere a um método de fraturamento de uma formação subterrânea com o uso do fluido de fraturamento conforme definido no presente documento acima. O método de fraturamento da presente invenção compreende pelo menos as seguintes etapas:

a) fornecer um fluido transportador de fraturamento que compreende pelo menos um composto da fórmula (1) conforme definido acima, isto é, que compreende pelo menos um composto da fórmula (1) conforme definido acima, com compressão e/ou resfriamento opcionais, de modo que o fluido transportador de fraturamento esteja na forma de um líquido;

b) preparar um fluido de fraturamento misturando-se o fluido transportador de fraturamento líquido da etapa a) com materiais de escoramento de fraturas em um vaso de modo a obter um fluido de fraturamento líquido;

e

c) injetar o dito fluido de fraturamento líquido da etapa b) (isto é, uma dispersão líquida) em uma formação subterrânea a uma pressão suficiente para abrir uma ou diversas fraturas na mesma.

[0065] A compressão na etapa a) pode ser realizada com qualquer método conhecido pelo versado na técnica e, por exemplo, com uma bomba, até uma pressão acima da pressão de equilíbrio de gás-líquido. O resfriamento na etapa a) pode ser realizado com qualquer método conhecido pelo versado na técnica e, por exemplo, com um trocador de calor a uma temperatura abaixo da temperatura de equilíbrio de gás-líquido.

[0066] Antes da etapa a) do método de acordo com a invenção, a formação subterrânea pode ser pré-tratada injetando-se o fluido transportador de fraturamento da invenção como um líquido sem materiais de escoramento de fraturas e/ou injetando-se água líquida e/ou hidrocarbonetos líquidos e/ou uma espuma composta de água ou hidrocarbonetos misturados com gás. De acordo com outra alternativa, a formação pode ser enxaguada após a etapa c) injetando-se o fluido transportador de fraturamento da invenção sem materiais de escoramento de fraturas ou água líquida ou hidrocarbonetos líquidos ou eventualmente uma espuma composta de água ou hidrocarbonetos misturados com gás.

[0067] O método da invenção pode ser precedido e/ou combinado e/ou seguido por um ou mais de métodos de fraturamento conhecidos que usam argamassa, água gelificada, hidrocarbonetos, hidrocarbonetos gelificados, fluidos de espuma e similares.

[0068] O método da invenção também compreende a reciclagem de qualquer um dentre o fluido de fraturamento ou fluido pré-tratamento ou fluido de enxágue que não

contém nenhum material de escoramento de fraturas ou pelo menos uma pequena quantidade de material (ou materiais) de escoramento de fraturas. Essa reciclagem do fluido transportador de fraturamento da invenção, após seu uso como fluido de fraturamento ou fluido pré-tratamento ou fluido de enxágue para uma operação de fraturamento, compreende pelo menos as etapas de:

- recuperar, com bombeamento e/ou com descompressão (por exemplo, retorno à pressão normal), pelo menos uma porção do fluido e uma porção dos hidrocarbonetos originalmente presentes na formação, sendo que o fluido é o fluido transportador de fraturamento, do reservatório de hidrocarboneto para produzir o fluido recuperado; e
- separar do fluido recuperado o fluido transportador de fraturamento para obter um gás ou um líquido, sozinho ou em mistura por adição com hidrocarbonetos, com qualquer conjunto de procedimentos conhecido na técnica, incluindo, por exemplo, um ou diversos separadores, um ou diversos desidratadores, variações de temperatura, pressão e tempo e similares.

[0069] Conforme descrito acima, o fluido transportador de fraturamento para uso na presente invenção permite a velocidade de partícula de deposição reduzida do material de escoramento de fraturas que é disperso no mesmo.

[0070] A velocidade de deposição teórica (v_l) de uma única partícula esférica lisa a uma determinada temperatura de equilíbrio e pressão de equilíbrio em um fluido é calculada com o uso da seguinte equação empírica (1) por Fergusson e Church, publicada em “Journal of Sedimentary Research”, (Volume 74, N° 6, novembro de 2004, páginas 933 a 937), que corresponde à velocidade máxima ou velocidade terminal ou velocidade limite:

$$v_l = \frac{Rgd^2}{18\nu_{fluido} + \sqrt{0,75 \times 0,4Rgd^3}} \quad (1)$$

$$\text{com } R = \frac{\Delta\rho}{\rho_{fluido}} \quad (2)$$

[0071] e, substituindo R da equação (2) na equação (1), resulta na seguinte equação que permite o cálculo da velocidade de deposição "v_l", expressa em $m.s^{-1}$:

$$v_l = \frac{gd^2\Delta\rho}{(18\eta_{fluido} + \sqrt{0,75 \times 0,4d^3 g\rho_{fluido}\Delta\rho})}$$

[0072] em que "ν_{fluido}" é a viscosidade cinemática do fluido transportador, expresso como a razão "$\eta_{fluido}/\rho_{fluido}$", "$\eta_{fluido}$" é a viscosidade dinâmica do fluido transportador em Pa.s, "g" é a constante de aceleração de gravidade (9,81 $m.s^{-2}$), "d" é o diâmetro de partícula expresso em metros, "ρ_{fluido}" é a densidade de fluido transportador expressa em $kg.m^{-3}$, e "$\Delta\rho$" é a diferença da densidade entre a partícula e o fluido transportador na fase líquida, expressa em $kg.m^{-3}$.

[0073] Nos cálculos a seguir, a densidade de partícula é definida como o valor da densidade de quartzo que é 2.650 $kg.m^{-3}$ por areia de quartzo é frequentemente usada como um material de escoramento de fraturas. Como um exemplo, uma partícula lisa com um diâmetro de 425 µm e uma densidade de 2.650 $kg.m^{-3}$ tem uma velocidade de deposição no fluido transportador de fraturamento da invenção menor do que esta na água ao longo de uma faixa de temperatura maior ou igual a 65 °C a 75 °C. A mesma partícula lisa no hidrocarboneto fluorado 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (R227ea) tem uma velocidade de deposição mais alta do que na água dentro da faixa de temperatura de 10 °C a 190 °C.

[0074] A pressão crítica e a temperatura crítica de um fluido são medidas da seguinte forma: o princípio da medição depende da variação da capacidade de calor

durante a alteração de fase ou estado mediante o aquecimento a 0,2 °C por minuto. Uma célula de teste fechada é preenchida com cerca de 1 g do fluido de amostra, então, deixada equilibrar termicamente antes do aquecimento ser iniciado. A transição é detectada pelo fluxo de calor trocado pela célula de teste que contém o fluido de amostra com o uso de um calorímetro que leva ao conhecimento da temperatura crítica definida pelo ponto de início. A temperatura crítica é graficamente definida como a temperatura que corresponde à intersecção das inclinações antes e após a transição na curva de fluxo de calor (ponto de início).

[0075] A pressão na célula é continuamente medida durante o aquecimento da célula de teste. O valor da pressão atingida na temperatura que corresponde à temperatura crítica é diretamente lido, e, considerando a correção experimental do transdutor de pressão devido ao efeito de temperatura na resposta do transdutor que é medido através de calibração, a pressão crítica é calculada. Para a determinação da temperatura crítica e pressão crítica, um calorímetro C80 comercializado por Setaram é usado. A precisão na temperatura crítica é 0,5 °C e na pressão crítica 0,4 bar (40 kPa).

[0076] Para medir a densidade líquida na fase líquida, o procedimento usado é 1) limpar e secar o vaso; 2) extrair o vácuo; 3) pesar o vaso; 4) carregar o dito vaso com o fluido de teste; 5) pesar novamente o vaso para obter o peso do fluido de teste adicionado; 6) permitir que a temperatura se equilibre à temperatura de teste; 7) registrar o volume líquido; 8) calcular a densidade.

[0077] O método de cálculo da densidade líquida (em $kg.m^{-3}$) é reproduzido abaixo com uma definição das variáveis:

$$\text{Densidade líquida} = \frac{m_{liq}}{V_{liq}} = \frac{(m - m_{vap})}{V_{liq}} = \frac{(m - (V_{vap}\ x\ d_{vap}))}{V_{liq}} = \frac{(m - ((V_{tot} - V_{liq})\ x\ d_{vap}))}{V_{liq}},$$

[0078] em que

- V_{tot} (volume total do vaso) é igual a V_{liq} + V_{vap}, em que V_{liq} é o volume líquido medido no vaso, e V_{vap} é o volume de gás no vaso,
- m (massa total do fluido adicionado ao vaso) é igual a m_{liq} + m_{vap}, em que m_{liq} é a massa do líquido, e m_{vap} é a massa do gás, e
- d_{vap} é a densidade de gás na temperatura T.

[0079] A densidade de gás é calculada com o uso da lei dos gases ideais. A precisão na temperatura é 0,2 °C. A precisão na densidade líquida é 0,1%.

[0080] Para se obter o valor da viscosidade dinâmica, a viscosidade cinemática medida é multiplicada pela densidade líquida. A viscosidade cinemática é medida com o uso de viscosímetros Cannon-Fenske Ostwald. Os viscosímetros são calibrados em cada temperatura com fluidos de viscosidade conhecida. Um tubo de viscosidade do tipo Ostwald consiste em um tubo de vidro no formato de um U retido verticalmente em um banho de temperatura controlada. Em um braço do U está uma seção vertical do furo estreito preciso chamado de capilar. Acima disso está um bulbo, há outro bulbo mais abaixo no outro braço. Em uso, o líquido é extraído para o bulbo superior por sucção e, então, deixado fluir para baixo através do capilar para o bulbo inferior. Duas marcas (uma acima e uma abaixo do bulbo inferior) indicam um volume conhecido. O tempo levado para o nível do líquido passar entre essas marcas é proporcional à viscosidade cinemática.

[0081] Embora os tubos sejam fornecidos com um fator de conversão, cada tubo usado no programa de medição relatado foi calibrado por um fluido de propriedades conhecidas em cada temperatura. O tempo que leva para o líquido de teste fluir através de um capilar de um diâmetro conhecido de um determinado fator entre dois pontos marcados é medido. Multiplicando-se o tempo exigido pelo fator do viscosímetro, a viscosidade cinemática é obtida. Os viscosímetros foram imersos em

um banho em temperatura constante controlado a ± 0,2 °C. Os dados de viscosidade obtidos com o uso desse procedimento são precisos a ± 2%.

[0082] Os métodos de cálculo e medição descritos acima tornam possível avaliar a viscosidade e a densidade como uma função da temperatura para fluidos transportadores de fraturamento da técnica anterior e, então, finalmente calcular a velocidade de deposição de um material de escoramento de fraturas nos ditos fluidos transportadores de fraturamento da técnica anterior.

[0083] A Figura 1 mostra a velocidade de deposição em diferentes fluidos da técnica anterior como uma função da temperatura. Levando em consideração a precisão do cálculo, uma partícula com um diâmetro de 425 µm e uma densidade de 2.650 $kg.m^{-3}$ tem uma velocidade de deposição em R-227ea equivalente a esta na água na faixa de temperaturas 35 °C a 60 °C, fora dessa faixa, a velocidade de deposição é maior do que esta na água.

[0084] R1234yf e R1234ze(E), cada um possuindo 3 átomos de carbono, 2 átomos de hidrogênio, 4 átomos de flúor e 1 ligação dupla de carbono-carbono, resultam na velocidade de deposição sempre mais alta do que esta na água e não são parte da invenção. A Figura 1 também mostra a velocidade de deposição em um fluido transportador de fraturamento de acordo com a invenção, R-1233zd, que é igual a esta na água em uma faixa de temperatura mais ampla. R-1233zd que possui 3 átomos de carbono, 2 átomos de hidrogênio, 3 átomos de flúor, 1 átomo de cloro e 1 ligação dupla de carbono-carbono resulta em uma velocidade de deposição menor do que esta observada na água na faixa de 50 °C a 100 °C. R1233zd é parte da invenção.

[0085] Os valores de velocidade de deposição, como uma função da temperatura, para vários fluidos transportadores de fraturamento de acordo com a invenção assim como para água, são apresentados na Figura 2.

[0086] Em R-245ca, que possui 3 átomos de carbono, 3 átomos de hidrogênio e 5 átomos de flúor, uma partícula com um diâmetro de 425 µm e uma densidade de 2.650 $kg.m^{-3}$ tem uma velocidade de deposição mais baixa do que na água na faixa de 10 °C a 140 °C. R-245ca é parte da invenção.

[0087] Em R-245fa, que também possui 3 átomos de carbono, 3 átomos de hidrogênio e 5 átomos de flúor, uma partícula com um diâmetro de 425 µm e uma densidade de 2.650 $kg.m^{-3}$ tem uma velocidade de deposição mais baixa do que na água na faixa de 25 °C a 105 °C. R-245fa é parte da invenção.

[0088] Em R-236ea, que também possui 3 átomos de carbono, 2 átomos de hidrogênio e 6 átomos de flúor, uma partícula com um diâmetro de 425 µm e uma densidade de 2.650 $kg.m^{-3}$ tem uma velocidade de deposição mais baixa do que na água na faixa de 20 °C a 105 °C. R-236ea é parte da invenção.

[0089] A Tabela 1 abaixo mostra alguns compostos da fórmula (1) que podem ser úteis na implantação da presente invenção: R-1233zd, R-245ca, R-245fa e R236ea têm, todos, um NBP acima de 0 °C e uma temperatura crítica acima de 110 °C.

TABELA 1

Composto	NBP (°C)	Tc (°C)
R-227ea	-16,3	102
R-1234yf	-29,4	95
R-1234ze (E)	-19	109
R-245fa	15	154
R-236ea	6	139
R-1233zd	20	165
R-245ca	25	174

REIVINDICAÇÕES

1. Fluido transportador de fraturamento para fraturar uma formação subterrânea, sendo que o dito fluido transportador de fraturamento é caracterizado pelo fato de que compreende 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

2. Fluido transportador de fraturamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente um ou mais aditivos escolhidos dentre biocidas, inibidores de corrosão, tensoativos, inibidores de incrustação, agentes antiespumantes, modificadores de reologia e similares, assim como misturas de dois ou mais dos aditivos citados acima em todas as proporções.

3. Fluido de fraturamento caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um fluido transportador de fraturamento, definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 2, e materiais de escoramento de fraturas.

4. Fluido de fraturamento, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que os materiais de escoramento de fraturas são escolhidos dentre areia, areia revestida com resina, cerâmicas de escoramento de fraturas de resistência intermediária, materiais de escoramento de fraturas de alta resistência, pastilhas plásticas, granalha de aço, microesferas de vidro, microesferas de vidro de alta resistência, pastilhas de alumínio, invólucros de porca arredondada e similares.

5. Fluido de fraturamento, de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a concentração de material de escoramento de fraturas está compreendida entre 20 gramas e 600 gramas por litro de fluido transportador de fraturamento, mais preferencialmente, entre 25 gramas e 250 gramas por litro de fluido transportador de fraturamento.

6. Método para fraturar uma formação subterrânea com o uso do fluido de fraturamento, definido em qualquer uma das reivindicações 3 a 5, caracterizado pelo

fato de que compreende pelo menos as seguintes etapas:

a) fornecer um fluido transportador de fraturamento, definido em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, com compressão e/ou resfriamento opcionais, de modo que o fluido transportador de fraturamento esteja na forma de um líquido;

b) preparar um fluido de fraturamento misturando-se o fluido transportador de fraturamento líquido da etapa a) com materiais de escoramento de fraturas em um vaso de modo a obter um fluido de fraturamento líquido; e

c) injetar o dito fluido de fraturamento líquido da etapa b) em uma formação subterrânea a uma pressão suficiente para abrir uma ou diversas fraturas na mesma.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a reciclagem do fluido transportador de fraturamento.

8. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a reciclagem do fluido transportador de fraturamento, em que a dita reciclagem compreende pelo menos as etapas de:

- recuperar, com bombeamento e/ou com descompressão, pelo menos uma porção do fluido e uma porção dos hidrocarbonetos originalmente presentes na formação, sendo que o fluido é o fluido transportador de fraturamento, do reservatório de hidrocarboneto para produzir o fluido recuperado; e

- separar do fluido recuperado o fluido transportador de fraturamento para obter um gás ou um líquido, sozinho ou em mistura por adição com hidrocarbonetos.

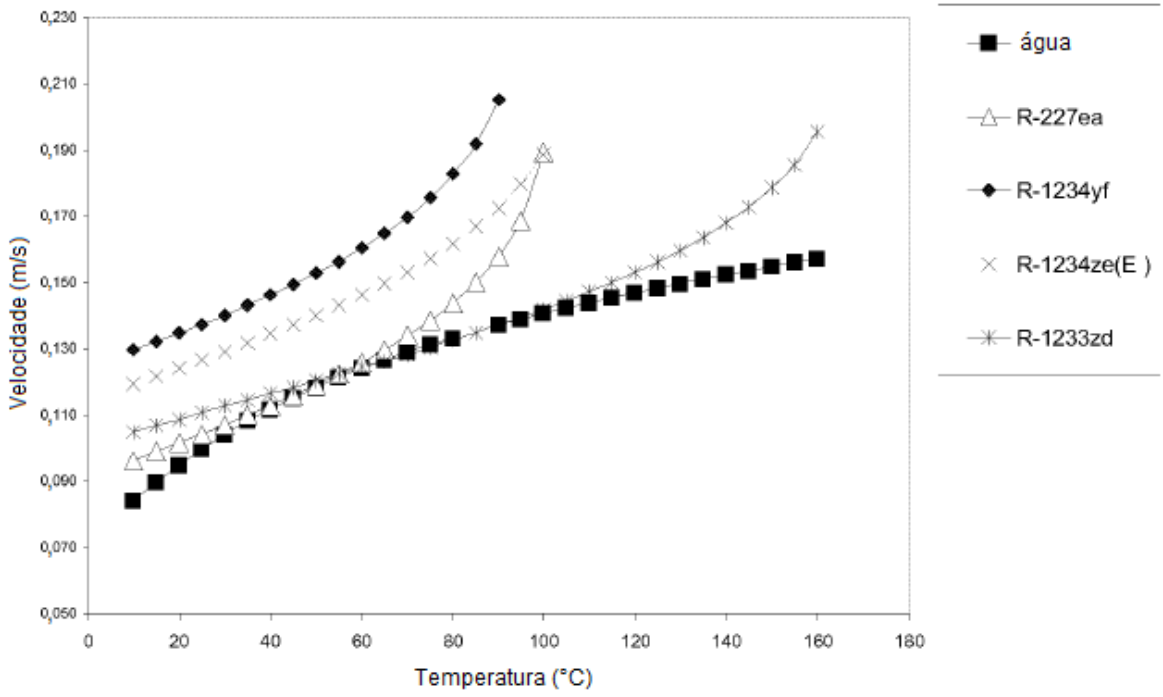


Figura 1

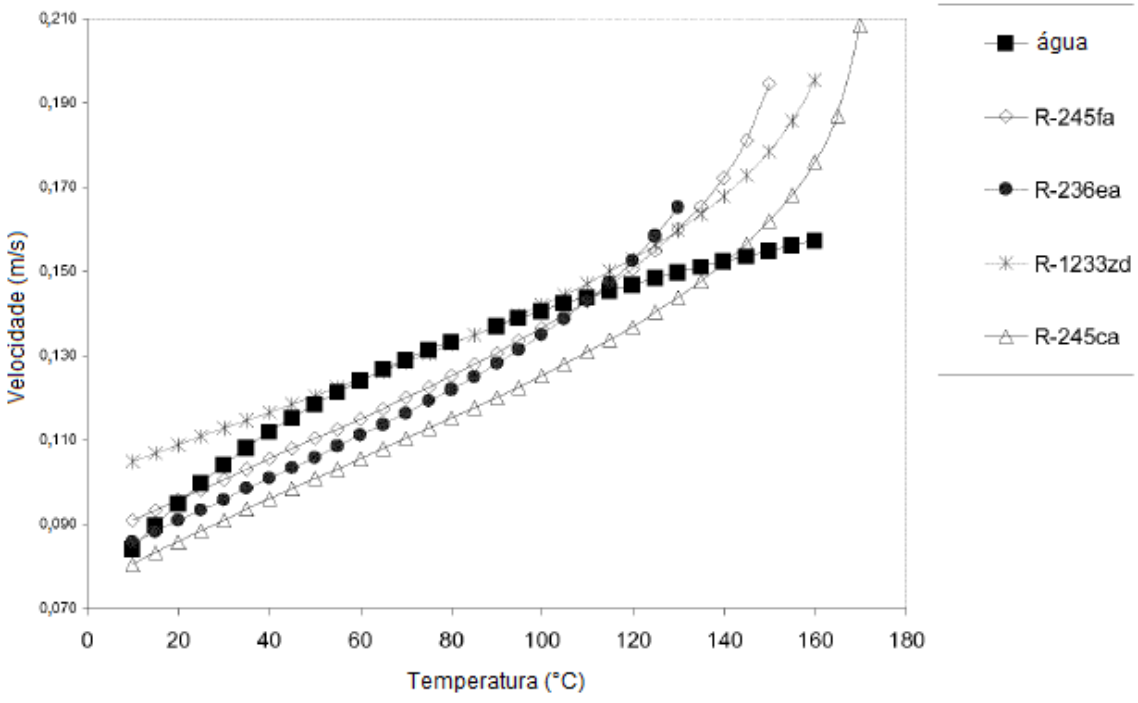


Figura 2