

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0707191-4 A2**

(22) Data de Depósito: 17/01/2007
(43) Data da Publicação: 26/04/2011
(RPI 2103)



(51) *Int.Cl.:*
C09K 8/60
C09K 8/68
C09K 8/70

(54) Título: **MÉTODO DE TRATAMENTO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA**

(30) Prioridade Unionista: 25/01/2006 US 11/339.015

(73) Titular(es): Prad Research and Development Limited

(72) Inventor(es): Lin, Lijun, Pena Alejandro, Salamat Golchehreh

(74) Procurador(es): Walter de Almeida Martins

(86) Pedido Internacional: PCT IB2007050156 de 17/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/085983 de 02/08/2007

(57) Resumo: MÉTODO DE TRATAMENTO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA. São divulgados métodos de tratamento de formações subterrâneas com fluidos de tratamento rapidamente hidratáveis baseados em heteropolissacarídeos. Em particular, a invenção refere-se a métodos de tratamento com fluidos contendo um heteropolissacarídeo, mídia aquosa, e um eletrólito, em que os fluidos podem incluir adicionalmente um componente gasoso, um agente tensoativo e/ou um composto organoamino. O fluido apresenta boas propriedades reológicas a temperaturas elevadas, e taxas de hidratação invulgarmente rápidas que permitem a utilização desses fluidos sem necessidade de tanques de hidratação.



PI0707191-4

MÉTODO DE TRATAMENTO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a métodos para tratamento de uma formação subterrânea. Em particular, a
5 invenção refere-se a métodos de tratamento de formações subterrâneas utilizando fluidos que contêm heteropolissacarídeos.

Diversos tipos de fluidos são utilizados em operações relacionadas com o desenvolvimento e a
10 completação de poços que penetram formações subterrâneas, e com a produção de hidrocarbonetos gasosos e líquidos a partir de jazidas naturais para o interior desses poços. Essas operações incluem a perfuração de formações subterrâneas, o fraturamento de formações subterrâneas, a
15 modificação da permeabilidade de formações subterrâneas, ou o controle da produção de areia ou água de formações subterrâneas. Os fluidos empregados nestas operações petrolíferas são conhecidos como fluidos de perfuração, fluidos de completação, fluidos de intervenção ("work-over
20 fluids"), fluidos de tamponamento, fluidos de fraturamento, fluidos de estimulação, fluidos de conformação ou controle de permeabilidade, fluidos de consolidação, e similares. Os tipos de fluidos mais comuns incluem fluidos em sua forma básica, fluidos espumados, e fluidos energizados.

25 Em muitas operações de estimulação, são freqüentemente utilizados fluidos que incluem polímeros como agentes promotores de viscosidade. Os fluidos

carregados com polímeros requerem invariavelmente tanques de hidratação para provisão de tempo de contato suficiente entre a água e o polímero para que este último possa ser adequadamente hidratado e contribua com uma viscosidade
5 suficiente para a mistura. A utilização de tanques de hidratação implica custos de equipamentos e manutenção associados.

As tecnologias de fluidos que incorporam um componente gasoso ou um fluido supercrítico para formação
10 de uma espuma ou fluido energizado são vulgarmente utilizadas na estimulação de poços de petróleo e gás. Por exemplo, alguns fluidos viscoelásticos utilizados como fluidos de fraturamento contêm um gás tal como ar, nitrogênio ou dióxido de carbono para provisão de uma
15 espuma ou fluido energizado. Esses fluidos são normalmente formados mediante injeção de uma solução aquosa ("fluido de base") concomitantemente com um gás, muito freqüentemente consistindo em nitrogênio, dióxido de carbono, ou suas misturas, para o interior da formação. Entre outros
20 benefícios, a dispersão do gás no fluido de base na forma de bolhas ou gotículas aumenta a viscosidade desse fluido e afeta positivamente seu desempenho, particularmente sua capacidade de induzir eficazmente o fraturamento hidráulico da formação, e também sua capacidade de transporte de
25 sólidos ("agentes de escoramento de fraturas" ["proppants"]) que são dispostos no interior das fraturas para criação de vias de percurso através das quais pode ser

adicionalmente produzido petróleo ou gás. A presença do gás também contribui para o aumento do fluxo de retorno do fluido de base dos interstícios da formação e do tampão de agentes de escoramento para o interior do furo de poço, devido à expansão desse gás quando a pressão é reduzida na cabeça de poço ao final da operação de fraturamento. Outros usos comuns de espumas ou fluidos energizados incluem limpeza de furos de poço, tamponamento com tampões de cascalho, divergência com ácidos, controle de perda de fluido, e similares.

A viscosidade do fluido no qual o gás é dispersado afeta a resultante viscosidade e estabilidade da espuma. em geral, as espumas tornam-se mais estáveis e viscosas com o aumento da viscosidade do fluido de base. Por este motivo, são normalmente adicionados polímeros de elevado peso molecular para aumento da viscosidade do fluido de base. Os polímeros normalmente utilizados para aplicações de fraturamento são polissacarídeos tais como celulose, celulose derivada, goma de Guar, goma de Guar derivada, goma de Xanthan, ou polímeros sintéticos tais como copolímeros de poliacrilamida e poliacrilamidas.

A incorporação de agentes de reticulação ao fluido aumenta adicionalmente a viscosidade do fluido de base. A reticulação consiste na ligação de duas cadeias poliméricas através da associação química dessas cadeias com um grupo químico ou elemento comum, em que um tal elemento ou grupo é referido como o agente de reticulação. Os agentes de

reticulação típicos são íons metálicos polivalentes, mais freqüentemente íons de zircônio ou titânio, ou íons de borato. A reticulação é muito sensível ao pH prevalecente. Por exemplo, a reticulação com íons de borato pode ser realizada somente em meios alcalinos ($\text{pH} > 8$). São freqüentemente requeridos sistemas reguladores de pH ("tampões") para obtenção de uma reticulação eficaz com íons metálicos.

Os fluidos de fraturamento espumados e energizados contêm invariavelmente "agentes de espumação", mais freqüentemente agentes tensoativos ou misturas de agentes tensoativos que facilitam a dispersão do gás no fluido de base na forma de pequenas bolhas ou gotículas, e conferem estabilidade à dispersão mediante retardamento da coalescência ou recombinação de tais bolhas ou gotículas. Os fluidos de fraturamento espumados e energizados são geralmente descritos por sua qualidade de espuma, isto é, a razão de volume de gás para o volume da espuma. Se a qualidade de espuma for entre 52% e 95%, o fluido é convencionalmente designado como espuma, e abaixo de 52% é designado como um fluido energizado. Entretanto, conforme é aqui utilizada, a expressão "fluido energizado" é definida como qualquer mistura estável de gás e líquido, independentemente do valor da qualidade de espuma. Os fluidos em sua forma básica não contêm geralmente nenhum componente gasoso.

O fraturamento hidráulico é uma técnica de

estimulação realizada rotineiramente em poços de petróleo e gás para aumentar a produção de fluido de jazidas subterrâneas. Fluidos obtidos por engenharia especial, incluindo fluidos em forma básica e fluidos energizados

5 espessados com agentes tensoativos viscoelásticos ou agentes de gelificação poliméricos, são freqüentemente bombeados em altas pressões e taxas para o interior da jazida a ser tratada, causando a abertura de uma fratura. Agentes de escoramento ("proppants"), tais como contas de

10 cerâmica ou grãos de areia, formam uma pasta com o fluido de tratamento (também referido como um fluido transportador) para manter a fratura aberta após o tratamento ter sido completado. O fraturamento hidráulico cria uma comunicação de alta condutividade com uma grande

15 área de uma formação e passa em derivação por qualquer dano que possa existir na área próxima do furo de poço. É desta forma importante que o fluido de tratamento tenha uma viscosidade suficiente para suspender e transportar o agente de escoramento para o interior da zona de fratura.

20 Em alguns casos, entretanto, dependendo de condições específicas de formação subterrânea ou projetos de trabalho, os fluidos energizados podem não ter uma viscosidade suficientemente alta para proporcionar condições otimizadas de transporte e suspensão de agentes

25 de escoramento, com uma resultante deficiência de disposição dos agentes de escoramento. Podem ser necessários níveis aumentados de agente promotor de

viscosidade ou agentes tensoativos para obtenção de uma disposição adequada dos agentes de escoramento, implicando dessa forma requisitos mais intensos de recursos e materiais.

5 A capacidade para formulação de fluidos energizados estáveis com propriedades reológicas adequadas para operações de fraturamento torna-se crescentemente difícil com o aumento da temperatura da formação subterrânea. O assunto torna-se mais grave quando existe presença de

10 dióxido de carbono na fase gasosa, já que o dióxido de carbono apresenta uma elevada solubilidade em soluções aquosas. A elevada solubilidade do dióxido de carbono facilita a transferência de massa entre bolhas e acelera mecanismos de desestabilização de espuma tais como o

15 amadurecimento de Ostwald, causando finalmente separação de fases e perda de viscosidade do fluido. Adicionalmente, o dióxido de carbono reage com a água formando ácido carbônico. A formação de ácido carbônico impõe um ambiente de baixo pH para o fluido (tipicamente na faixa de 3,5 -

20 4), impedindo assim o controle de pH necessário para uma reticulação eficiente com íons de borato e freqüentemente com outros íons metálicos. A exposição a condições de baixo pH e altas temperaturas promovem a degradação das cadeias poliméricas, particularmente se forem utilizados

25 polissacarídeos como agentes promotores de viscosidade, contribuindo assim para a referida perda de viscosidade e estabilidade de espuma.

A necessidade de identificação de produtos químicos adequados para formulação de espumas viscosas e fluidos energizados contendo dióxido de carbono, particularmente a temperaturas elevadas acima de cerca de 93° C, e mais particularmente a temperaturas acima de cerca de 121° C, é conhecida daqueles que são versados na técnica. Adicionalmente, existem necessidades de métodos aperfeiçoados para utilização dessas formulações no tratamento e fraturamento de formações subterrâneas penetradas por um furo de poço. Desta forma, existe uma necessidade de fluidos energizados estáveis para tratamentos petrolíferos que apresentem capacidades excelentes de transporte e suspensão de agentes de escoramento a temperaturas elevadas. Um fluido capaz de atender essas condições seria altamente desejável. Estas necessidades são atendidas pelo menos em parte pela invenção descrita a seguir.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção divulga métodos de tratamento de formações subterrâneas penetradas por um furo de poço, mediante utilização de fluido contendo um heteropolissacarídeo, um componente gasoso opcional, um eletrólito, um agente tensoativo opcional, e pode incluir adicionalmente um composto organoamino. Os fluidos utilizados no método são rapidamente hidratáveis, possuem uma reologia adequada para uma boa suspensão e transporte de agentes de escoramento, e quando são utilizados na forma

de uma espuma apresentam igualmente uma excelente estabilidade contra separação de fases tanto em temperaturas moderadas quanto em temperaturas elevadas.

Em uma configuração da invenção, o método inclui o
5 tratamento de uma formação subterrânea que inclui a
preparação na superfície de uma localização de poço, de um
fluido aquoso incluindo uma mídia aquosa, um
heteropolissacarídeo, um eletrólito, e injeção de fluido
para o interior de um furo de poço que penetra a formação a
10 uma pressão suficiente para tratamento da formação
subterrânea, desde que o fluido não seja introduzido em um
tanque de hidratação anteriormente à injeção para o
interior do furo de poço para propósitos de hidratação do
fluido.

15 Em uma outra configuração da invenção, o método
utiliza fluidos aquosos de tratamento de furo de poço
contendo dióxido de carbono como um componente gasoso
incorporado em uma quantidade desde cerca de 40% até cerca
de 70% do volume total de fluido, heteropolissacarídeo de
20 goma de Diutan incorporado em uma quantidade desde cerca de
0,01% até cerca de 1,0% por peso do peso total da fase
líquida, um agente tensoativo zwitteriônico incorporado em
uma quantidade desde cerca de 0,05% até cerca de 2,00% por
peso do peso total da fase líquida, e cloreto de potássio
25 como eletrólito, incorporado em uma quantidade desde cerca
de 1% até cerca de 8% por peso do peso total da fase
líquida. Em algumas configurações da invenção, os fluidos

de tratamento contêm igualmente tetraetilenopentamina incorporada em uma quantidade desde cerca de 0,05% até cerca de 1,00% por peso do peso total da fase líquida.

A invenção inclui adicionalmente a utilização de fluidos compreendendo uma mídia aquosa, um componente gasoso, um heteropolissacarídeo, um eletrólito, e um agente tensoativo para fraturamento de uma formação subterrânea, para operações de limpeza e para tamponamento com cascalho de um furo de poço.

10

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A FIG. 1 ilustra um par de representações gráficas 1a, 1b ilustrando os benefícios de viscosidade de alta temperatura de um heteropolissacarídeo representativo do tipo "sphingan" relativamente aos polissacarídeos tipicamente utilizados em operações de fraturamento com espuma tais como goma de Xanthan e Guars de hidróxipropila e carbóximetila reticulados.

A FIG. 2 ilustra uma série de figuras gráficas 2a, 2b, 2c, 2d que ilustram a viscosidade de fluidos energizados compreendendo dióxido de carbono e um heteropolissacarídeo representativo do tipo "sphingan" em função de tempo para temperaturas que são significativas para operações de fraturamento com espuma.

A FIG. 3 ilustra um par de figuras gráficas 3a, 3b que ilustram os efeitos benéficos de um eletrólito e um composto organoamino relativamente à viscosidade do fluido energizado.

A FIG. 4 ilustra fluidos à base de Diutan com 0,1% por peso de TMAC, que alcançam quase 100% de hidratação após 5 segundos de mistura, e com 2% por peso de salmoura de KCl, apresenta 85% de hidratação após 30 segundos, e
5 ilustra igualmente como os fluidos baseados em Guar proporcionam um percentual de hidratação significativamente inferior nas mesmas condições experimentais.

A FIG. 5 é uma representação esquemática da disposição de equipamentos para os testes de hidratação A e
10 B no exemplo 5.

A FIG. 6 ilustra o percentual de hidratação de amostras colhidas durante o teste A do exemplo 5 (0,3% por peso de Diutan em 0,1% por peso de solução de TMAC).

A FIG. 7 ilustra o percentual de hidratação de
15 amostras colhidas durante o teste B do exemplo 5 (0,3% por peso de Diutan em 2% por peso de solução de KCl).

A FIG. 8 é uma representação gráfica ilustrativa dos benefícios de viscosidade de um heteropolissacarídeo representativo do tipo "sphingan" relativamente aos
20 polissacarídeos tipicamente utilizados em operações de fraturamento com espuma, tal como goma de Guar.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS CONFIGURAÇÕES PREFERENCIAIS

O relatório descritivo e os exemplos são apresentados meramente com propósitos de ilustração das
25 configurações preferenciais da invenção e não devem ser interpretados como constituindo limitações ao escopo e aplicabilidade da invenção. Muito embora as composições da

presente invenção sejam aqui descritas como compreendendo determinados materiais, deverá ser entendido que a composição pode opcionalmente compreender dois ou mais materiais quimicamente diferentes. Adicionalmente, a
5 composição pode igualmente compreender alguns componentes diversos daqueles já citados. No sumário da invenção e em sua descrição detalhada, cada valor numérico deverá ser lido uma vez como modificado pelo termo "cerca de" (a menos que já tenha sido expressamente modificado dessa forma), e
10 deverá ser então novamente lido como não sendo dessa forma modificado salvo indicação em contrário no contexto.

A invenção divulga métodos para tratamento de formações subterrâneas. Em particular, a invenção utiliza fluidos aquosos de tratamento de furos de poço contendo um
15 heteropolissacarídeo, na condição de que os fluidos não sejam introduzidos em um tanque de hidratação anteriormente à injeção para o interior de um furo de poço para propósitos de hidratação do fluido. Conforme é aqui utilizada, a expressão "fase líquida" significa todos os
20 componentes do fluido com exceção de uma fase gasosa. O termo "gás" é aqui utilizado para descrever qualquer furo em estado gasoso ou em um estado supercrítico, em que o estado gasoso refere-se a qualquer estado para o qual a temperatura do fluido se encontre abaixo de sua temperatura
25 crítica e a pressão do fluido se encontre abaixo de sua pressão de vapor, e o estado supercrítico refere-se a qualquer estado para o qual a temperatura do fluido se

encontre acima de sua temperatura crítica. Conforme são aqui utilizados, os termos e expressões "fluido energizado" e "fluido" são utilizados em caráter intercambiável para descrição de qualquer mistura estável de fase gasosa e fase
5 líquida, incluindo espumas, independentemente do valor de qualidade da espuma, isto é, da razão de volume de gás para o volume total de fases líquida e gasosa.

Os fluidos energizados são freqüentemente utilizados na estimulação de poços de petróleo e gás, e são
10 formados e aplicados mediante injeção de uma solução aquosa concomitantemente com um gás (mais normalmente nitrogênio, dióxido de carbono ou suas misturas). A dispersão do gás no fluido de base na forma de bolhas aumenta a viscosidade desse fluido e contribui positivamente para seu desempenho,
15 particularmente para sua capacidade de induzir com eficácia o fraturamento hidráulico da formação e também sua capacidade de transporte de sólidos, tais como agentes escoramento. A presença do gás também aperfeiçoa o fluxo de retorno do fluido. É vulgarmente conhecido que as espumas
20 ou fluidos energizados estáveis com propriedades reológicas adequadas para operações petrolíferas se tornam crescentemente difíceis quando a temperatura da formação é superior a 121° C, ou mesmo superior a 150° C.

Foi inesperadamente descoberto que a combinação de
25 um heteropolissacarídeo, tal como do tipo "sphingan" com um eletrólito, proporciona um fluido aquoso de tratamento de poço que se hidrata rapidamente, e possui propriedades

reológicas excepcionais, e excelentes capacidades de suspensão de partículas e transporte de partículas. Quando utilizados com um componente gasoso e um agente tensoativo, os fluidos podem igualmente apresentar uma estabilidade

5 aperfeiçoada de fase gasosa, particularmente em temperaturas elevadas. Como tal, os fluidos aquosos utilizados nos métodos de acordo com a presente invenção incluem uma mídia aquosa, um heteropolissacarídeo, um eletrólito, e opcionalmente um componente gasoso e um

10 agente tensoativo. Quando utilizadas em métodos de fraturamento, as configurações da invenção podem incluir adicionalmente um agente de escoramento ("proppant").

Os métodos de acordo com a invenção utilizam fluidos que incorporam um heteropolissacarídeo que se

15 hidrata prontamente. Em algumas configurações, o fluido à base de polímero de heteropolissacarídeo alcança um nível de cerca de 85 por cento de hidratação ou superior no espaço de um minuto após mistura com a mídia aquosa em um misturador apropriado, tal como um misturador "Waring" ou

20 um misturador de vórtice de escala plena, por exemplo. A porcentagem de hidratação conforme aqui utilizada é baseada em medições de viscosidade, tais como aquelas realizadas com um viscosímetro Fann35 que é vulgarmente conhecidos daqueles que são versados na técnica. Para determinação do

25 percentual de hidratação, uma primeira medição de viscosidade é realizada em um fluido cerca de 1 minuto após a mistura do polímero com a mídia aquosa, e uma segunda

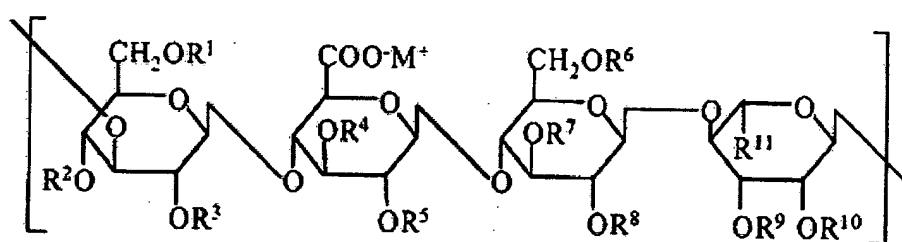
medição é realizada 30 minutos após a mistura. Para os propósitos da presente invenção, a razão de porcentagem da medição de 1 minuto para a medição de 30 minutos é considerada a porcentagem de hidratação.

5 Os métodos de tratamento de acordo com a presente invenção são úteis em operações petrolíferas, incluindo operações tais como de fraturamento de formações subterrâneas, modificação da permeabilidade de formações subterrâneas, limpeza de fraturas ou de furo de poço, 10 fraturamento com ácido, acidificação matricial, tamponamento com cascalho ou controle de areia, e similares. Uma outra aplicação inclui a disposição de um tampão químico para isolar zonas ou para auxiliar uma operação de isolamento. Estes métodos podem ser utilizados em 15 qualquer temperatura adequada de formação.

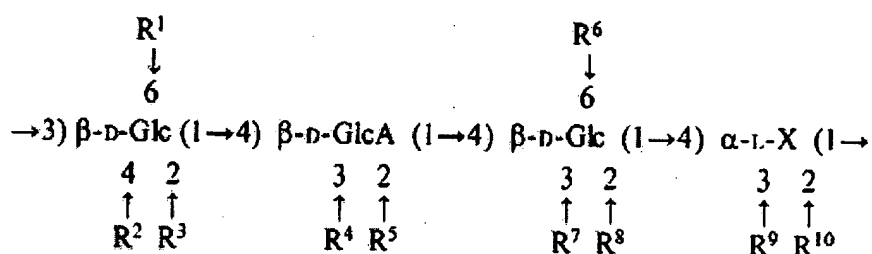
Quando é incorporado, o componente gasoso dos fluidos com utilidade na presente invenção pode ser produzido a partir de qualquer gás adequado que forma um fluido energizado quando introduzido na mídia aquosa. Vide, 20 por exemplo, a patente norte-americana n° US 3.937.283 (Blauer e outros). Preferencialmente, o componente gasoso consiste em nitrogênio, ar, dióxido de carbono, argon, e quaisquer misturas dos mesmos. Mais preferencialmente, o componente gasoso compreende dióxido de carbono, em 25 qualquer qualidade prontamente disponível. O componente gasoso auxilia a operação de fraturamento e o processo de limpeza do poço. O fluido pode conter desde cerca de 10%

até cerca de 90% por volume de componente gasoso com base na porcentagem de volume de fluido total, preferencialmente desde cerca de 30% até cerca de 80% por volume de componente gasoso com base na porcentagem de volume de fluido total, e mais preferencialmente desde cerca de 40% até cerca de 70% por volume de componente gasoso com base na porcentagem de volume de fluido total.

Os fluidos utilizados nos métodos de acordo com a presente invenção incluem um heteropolissacarídeo. Muito embora possa ser utilizado qualquer heteropolissacarídeo adequado, os polissacarídeos microbianos vulgarmente designados como "sphingans" são particularmente úteis. Os "sphingans" consistem na generalidade em heteropolissacarídeos capsulares ácidos segregados por bactérias Sphingomonas conforme descritas por Pollock, T. J., Sphingan Group of Heteropolysaccharides (EPS), em Biopolymers, Vol. 5, E. J. Vandamme, S. DeBaets, e A. Steinbüchel, Editores. 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH, p. 239-258. Em algumas configurações da invenção, o heteropolissacarídeo é um "sphingan" ou um "sphingan" derivado possuindo uma unidade repetitiva de tetrassacarídeo na estrutura polimérica principal conforme representado pela fórmula química:



ou representado pela fórmula esquemática alternativa:



- 5 em que pelo menos três diferentes sacarídeos se encontram presentes na unidade repetitiva, tais sacarídeos incluindo D-glicose (D-Glc), ácido D-glucorônico (D-GlcA), e alternativamente L-ramnose (X = Rh; $R^{11} = \text{CH}_3$) ou L-manose (X = Man; $R^{11} = \text{CH}_2\text{OH}$); a média ponderada de peso molecular
- 10 (Mw) para o heteropolissacarídeo é desde cerca de 10^5 até cerca de 10^7 : M^+ é qualquer espécie iônica eficaz para associação através de interações eletrostáticas com o grupo carboxílico presente na unidade de ácido D-glucorônico, em que M^+ inclui, por exemplo, mas não necessariamente
- 15 limitado a: H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2} \text{Ca}^{+2}$ e $\frac{1}{2} \text{Mg}^{+2}$; substituintes para as posições de número 2 de todas as unidades de sacarídeo (R^3 , R^5 , R^8 , e R^{10}), substituintes para as posições de número 3 das unidades de sacarídeo ligadas à

posição número 4 (R^4 , R^7 , e R^9), substituinte para a posição número 4 da unidade de glicose ligada à posição 3 (R^2), e substituintes para as posições número 6 das unidades de D-glicose (R^1 e R^6) podem ser a título de exemplo não limitativo um hidrogênio (-H), metil (-CH₃), acetil (-COCH₃), gliceril (-COCH₂(OH)CH₂OH) ou um grupo sacarídeo contendo uma ou até três unidades de sacarídeo, em que as unidades de sacarídeo presentes no grupo de lado de sacarídeo incluem, mas não são limitadas a: D-glicose, ácido D-glucorônico, ácido D-galacturônico, L-ramnose, L-manose, D-manose, 2,3:5,6-di-O-isopropilideno-D-manofuranose, 2,3-O-isopropilideno-D-ribono-1,4-lactona, 3,4-O-isopropilideno-D-manitol, D-arabinose, L-arabinose, D-eritrose, L-eritrose, D-fucose, L-fucose, lactulose, D-lixose, maltulose, L-manitol, D-manono-1,4-lactona, L-manono-1,4-lactona, metil- α -D-fucopiranosida, ácido D-ribônico, D-ribono-1,4-lactona, L-ribose, D-sorbose, D-tagatose, D-talitol, D-talose, L-xilose, e similares, e quaisquer derivados. Além disso, os substituintes R^1 até R^{11} acima podem diferir de unidade repetitiva para unidade repetitiva dentro da estrutura química principal do heteropolissacarídeo. Por exemplo, R^1 pode ser hidrogênio (-H) em uma unidade repetitiva e um grupo acetil (-COCH₃) na unidade repetitiva seguinte.

Os "sphingans" ou "sphingans" derivados adequados incluem, mas não são necessariamente limitados aos seguintes heteropolissacarídeos e derivados dos mesmos:

goma de Gellan conforme descrita no trabalho de Kuo, M. S., A. J. Mort, e A. Dell, Identification and location of L-glycerate, an unusual acyl substituent in gellan gum [*Identificação e localização de L-glicerato, um*
 5 *substituente acila incomum em goma de Gellan*], Carbohydrate Research, 1986, 156: P. 173-187, em que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, e R¹⁰ são grupos hidrogênio (-H), e R¹¹ é um grupo metil (-CH₃) (ou X = Rha);

goma de Welan conforme descrita no trabalho de
 10 Stankowski, J. D. e S. G. Zeller, Location of the O-acetyl group in wellan by the reductive-cleavage method [*Localização do grupo O-acetila em Wellan pelo método de clivagem redutora*], Carbohydrate Research, 1992, 224: P. 337-341, em que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁸, R⁹, e R¹⁰ são
 15 grupos hidrogênio (-H), e R¹¹ é um grupo metil (-CH₃) (ou X = Rha), e R⁷ é um grupo α-L-ramnose ou um grupo α-L-manose (α-L-Rha (1→ , ou α-L-Man (1→);

goma de Diutan conforme descrita no trabalho de Chowdhury, T. A. e outros, Structural studies of an
 20 extracellular polysaccharide, S-657, elaborated by Xanthomonas ATCC 53159 [*Estudos estruturais de um polissacarídeo extracelular, S-657, elaborado por Xanthomonas ATCC 53159*], Carbohydrate Research, 1987, 164: p. 117-122, em que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁸, R⁹, e R¹⁰ são
 25 grupos hidrogênio (-H), e R¹¹ é um grupo metil (-CH₃) (ou X = Rha), e R⁷ são dois grupos α-L-ramnose ligados nas

posições de anel 1,4 (α -L-Rha (1 $\rightarrow$ 4) α -L-Rha (1 $\rightarrow$)). A goma de Diutan pode igualmente ser referida na literatura como polissacarídeo S-8;

goma de Ramsan conforme descrita no trabalho de
 5 Jansson, P. E. e outros, Structural studies of a polysaccharide (S-194) elaborated by Alcaligenes ATCC 31961 [*Estudos estruturais de um polissacarídeo (S-194) elaborado por Alcaligenes ATCC 31961*], Carbohydrate Research, 1986, 156: p. 157-163, em que R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , e R^{10}
 10 são grupos hidrogênio (-H), R^{11} é um grupo metil (-CH₃) (ou X = Rha), e R^1 são dois grupos β -D-glicose ligados nas posições de anel 1,6 (β -D-Glc (1 $\rightarrow$ 6) β -D-Glc (1 $\rightarrow$));

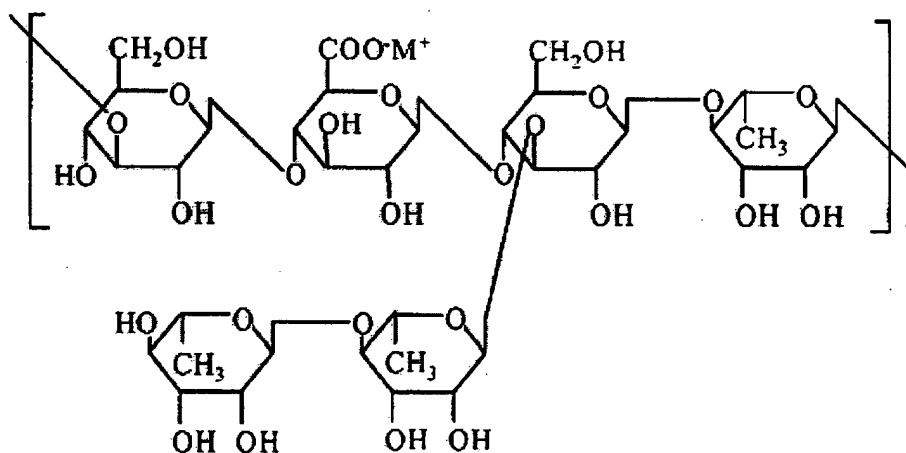
heteropolissacarídeo S-88 conforme descrito no trabalho de Jansson, P. E., N. S. Kumar, e B. Lindberg,
 15 Structural studies of a polysaccharide (S-88) elaborated by Pseudomonas ATCC 31554 [*Estudos estruturais de um polissacarídeo (S-88) elaborado por Pseudomonas ATCC 31554*], Carbohydrate Research, 1986, 156: p. 165-172, em que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^8 , R^9 , e R^{10} são grupos
 20 hidrogênio (-H), R^{11} é um grupo metil (-CH₃) (X = Rha) ou um grupo metilol (-CH₂OH) (X = Man), e R^7 é um grupo α -L-ramnose (α -L-Rha (1 $\rightarrow$));

heteropolissacarídeo S-198 conforme descrito no trabalho de Chowdhury, T. A., B. Lindberg, e U. Lindquist,
 25 Structural studies of an extracellular polysaccharide (S-198) elaborated by Alcaligenes ATCC 31853 [*Estudos*

estruturais de um polissacarídeo (S-198) elaborado por *Alcaligenes ATCC 31853*], Carbohydrate Research, 1987, 161: p. 127-132, em que R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , e R^{10} são grupos hidrogênio (-H), R^{11} é um grupo metil (-CH₃) (X = Rha) ou um grupo metilol (-CH₂OH) (X = Man), e R^2 é um grupo α -L-ramnose (α -L-Rha (1 $\rightarrow$)); e,

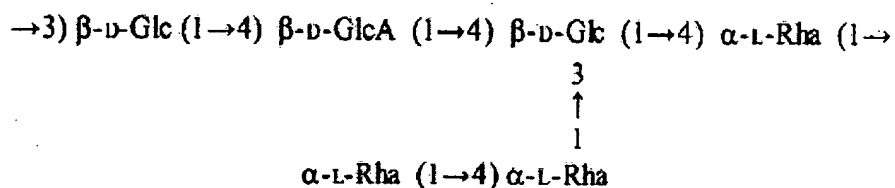
heteropolissacarídeo NW11 conforme descrito no trabalho de Pollock, T. J., Sphingian Group of Heteropolysaccharides (EPS) [Grupo Sphingian de Heteropolissacarídeos (EPS)], em Biopolymers, Vol. 5, E. J. Vandamme, S. DeBaets, e A. Steinbüchel, Editores, 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH, p. 239-258, em que R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , e R^{10} são grupos hidrogênio (-H), e R^{11} é um grupo metilol (-CH₂OH) (X = Man).

15 Preferencialmente, o heteropolissacarídeo utilizado em fluidos de acordo com a presente invenção é uma goma de Diutan possuindo uma unidade repetitiva de tetrassacarídeo na estrutura principal de polímero conforme representada pela fórmula química:



ou representada pela fórmula esquemática

alternativa:



em que M^+ é uma espécie iônica eficaz para associação através de interações eletrostáticas com o grupo carboxílico, em que M^+ inclui, por exemplo, mas não necessariamente limitado a, H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $+$, $\frac{1}{2} Ca^{+2}$ e $\frac{1}{2} Mg^{+2}$; e a média ponderada de peso molecular (Mw) para a goma de Diutan é de cerca de 10^5 até cerca de 10^7 . Os heteropolissacarídeos de Diutan são disponibilizados, por exemplo, pela empresa CP Kelco com endereço em 123 North Wacker Dr, Suite 2000, Chicago, IL 60606, Estados Unidos da América, e podem igualmente ser utilizadas alternativamente em forma reticulada, ou sem agente de reticulação. O Diutan é geralmente composto por carboidrato, cerca de 12% de proteína e cerca de 7% de grupos acila (calculados como O-acetila), em que a parte de carboidrato contém cerca de 19% de ácido glucorônico, e os açúcares neutros ramnose e glicose se encontram presentes em uma razão aproximada de 2:1. Os detalhes de preparação de Diutan são fornecidos na patente norte-americana n° US 5.172.278 (Peik e outros). Os grupos O-acetila podem igualmente encontrar-se presentes na posição número 2 e nas posições 2,6 da unidade de D-Glicose de ligação-3 conforme descrita no trabalho de Diltz, S. e S. G. Zeller, Location of O-acetyl groups in S-657 using

the reductive-cleavage method [*Localização de grupos O-acetila em S-657 utilizando o método de clivagem redutora*]. Carbohydrate Research, 2001. 331: p. 265-270.

Os heteropolissacarídeos são incorporados aos
5 fluidos utilizados na presente invenção em quantidades
situadas em faixas desde cerca de 0,01% até cerca de 1,0%
por peso do peso total da fase líquida, e preferencialmente
desde cerca de 0,05% até cerca de 0,6% por peso do peso
total da fase líquida. A expressão fase líquida significa
10 todos os componentes do fluido com exceção do componente
gasoso.

Em algumas configurações, o heteropolissacarídeo
pode ser reticulado com um agente de reticulação adequado.
A adição de agentes de reticulação ao fluido pode aumentar
15 adicionalmente a viscosidade do fluido. A reticulação
consiste no acoplamento de duas cadeias poliméricas através
da associação química dessas cadeias a um grupo químico ou
elemento comum. Os agentes de reticulação adequados podem
compreender um composto químico contendo um íon metálico
20 polivalente tal como, mas não necessariamente limitado a,
cromo, ferro, boro, alumínio, titânio e zircônio.

Os fluidos utilizados na presente invenção incluem
um eletrólito que pode consistir em um ácido orgânico, um
sal de ácido orgânico, um sal inorgânico ou um
25 polieletrólito. O uso de misturas dos elementos acima é
especificamente contemplado como situando-se no âmbito do
escopo da presente invenção. Este elemento irá encontrar-se

tipicamente presente em uma quantidade reduzida (por exemplo, menos de cerca de 30% por peso da fase líquida).

O ácido orgânico é tipicamente um ácido sulfônico ou um ácido carboxílico, e o contra-íon aniônico dos sais de ácidos orgânicos é tipicamente um sulfonato ou um carboxilato. Os sais representativos dessas moléculas orgânicas incluem diversos carboxilatos e sulfonatos aromáticos tais como sulfonato de p-tolueno, sulfonato de naftaleno, ácido clorobenzóico, ácido salicílico, ácido ftálico e similares, em que esses contra-íons são solúveis em água. Os ácidos orgânicos mais preferenciais são o ácido fórmico, o ácido cítrico, o ácido 5-hidróxi-1-naftóico, o ácido 6-hidróxi-1-naftóico, o ácido 7-hidróxi-1-naftóico, o ácido 1-hidróxi-2-naftóico, o ácido 3-hidróxi-2-naftóico, o ácido 5-hidróxi-2-naftóico, o ácido 7-hidróxi-2-naftóico, o ácido 1,3-dihidróxi-2-naftóico e o ácido 3,4-diclorobenzóico.

Os sais inorgânicos que são particularmente adequados incluem, sem limitações, sais solúveis em água de potássio, sódio, e amônio, tais como cloreto de potássio e cloreto de amônio. Adicionalmente podem igualmente ser utilizados os sais cloreto de magnésio, cloreto de cálcio, brometo de cálcio, haleto de zinco, carbonato de sódio, e bicarbonato de sódio. Podem igualmente ser utilizadas quaisquer misturas dos sais inorgânicos. Os sais inorgânicos podem auxiliar o desenvolvimento de um acréscimo de viscosidade que é característico dos fluidos

preferenciais. Adicionalmente, o sal inorgânico pode auxiliar a manter a estabilidade de uma formação geológica à qual o fluido é exposto. A estabilidade da formação e particularmente a estabilidade da argila (por inibição de hidratação da argila) é obtida a um nível de concentração de alguns pontos percentuais por peso e como tal a densidade do fluido não é alterada significativamente pela presença do sal inorgânico a menos que a densidade do fluido se torne uma questão importante, e nesse ponto poderão ser utilizados sais inorgânicos mais pesados. Em uma configuração preferencial da invenção, o eletrólito é cloreto de potássio. O eletrólito é preferencialmente utilizado em uma quantidade desde cerca de 0,01% por peso até cerca de 12,0% por peso do peso total da fase líquida, e mais preferencialmente desde cerca de 1,0% por peso até cerca de 8,0% por peso do peso total da fase líquida.

Os fluidos aquosos utilizados em configurações da invenção podem igualmente compreender um composto organoamino. Exemplos de compostos organoamino adequados incluem, sem serem necessariamente limitados a, tetraetilenopentamina, trietilenotetramina, pentaetilenohexamina, trietanolamina, e similares, ou quaisquer misturas dos mesmos. Quando são utilizados compostos organoamino em fluidos de acordo com a invenção, os mesmos são incorporados em uma quantidade desde cerca de 0,01% por peso até cerca de 2,0% por peso com base no peso total da fase líquida. Preferencialmente, quando é

utilizado, o composto organoamino é incorporado em uma quantidade desde cerca de 0,05% por peso até cerca de 1,0% por peso com base no peso total da fase líquida. Um composto organoamino particularmente útil é a
5 tetraetilenopentamina.

Os fluidos energizados utilizados em algumas configurações de método de acordo com a presente invenção também incluem um agente tensoativo. Poderá ser utilizado qualquer agente tensoativo relativamente ao qual sua
10 capacidade de auxiliar a dispersão e/ou a estabilização do componente gasoso no fluido de base para formar um fluido energizado seja prontamente aparente para aqueles que são versados na técnica. Agentes tensoativos viscoelásticos, tais como aqueles descritos nas patentes norte-americanas
15 de números US 6.703.352 (Dahayanake e outros) e US 6.482.866 (Dahayanake e outros), são igualmente adequados para utilização em fluidos de acordo com a invenção. Em algumas configurações da invenção, o agente tensoativo é um agente tensoativo iônico. Exemplos de agentes tensoativos
20 iônicos adequados incluem, sem limitações, agentes tensoativos aniônicos tais como alquil carboxilatos, alquil éter carboxilatos, alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, alquil sulfonatos, α -olefina sulfonatos, alquil éter sulfatos, alquil fosfatos e alquil éter fosfatos. Exemplos
25 de agentes tensoativos iônicos adequados também incluem, sem limitações, agentes tensoativos catiônicos tais como compostos alquil aminas, alquil diaminas, alquil éter

aminas, alquil amônio quaternário, dialquil amônio quaternário e éster amônio quaternário. Exemplos de agentes tensoativos iônicos adequados também incluem, sem limitações, agentes tensoativos que são normalmente

5 considerados como agentes tensoativos zwitteriônicos e em alguns casos como agentes tensoativos anfotéricos tais como alquil betainas, alquil amido betainas, alquil amido sultainas, alquil imidazolinas, óxidos de alquil amina e carboxilatos de alquil amônio quaternário. O agente

10 tensoativo anfotérico é uma classe de agente tensoativo que possui tanto uma fração com carga positiva quanto uma fração com carga negativa através de uma determinada faixa de pH (por exemplo, tipicamente ligeiramente ácida), somente uma fração com carga negativa através de uma

15 determinada faixa de pH (por exemplo, tipicamente ligeiramente alcalina) e somente uma fração com carga positiva em uma faixa de pH diferente (por exemplo, tipicamente moderadamente ácida), ao passo que um agente tensoativo zwitteriônico possui uma fração com carga

20 permanentemente positiva na molécula independentemente de pH e uma fração com carga negativa em pH alcalino. Em algumas configurações da invenção, o agente tensoativo é um agente tensoativo catiônico, zwitteriônico ou anfotérico contendo um grupo amina ou um grupo amônio quaternário em

25 sua estrutura química ("agente tensoativo com funcionalidade amina"). Um agente tensoativo particularmente útil é a alquil amina anfotérica contida na

solução tensoativa Aquat 944® (disponibilizada pela empresa Baker Petrolite com endereço em 12645 W. Airport Blvd., Sugar Land, 77478 Estados Unidos da América). Um outro agente tensoativo particularmente útil é a alquil amido sultaina anfotérica contida na solução tensoativa Mirataine CBS (disponibilizada pela empresa Rhodia Inc., com endereço em 259 Prospect Plains Road CN 7500 Cranbury, NJ 08512-7500, Estados Unidos da América). Em outras configurações da invenção, o agente tensoativo é uma mistura de dois ou mais dos agentes tensoativos descritos acima, ou uma mistura de qualquer um do agente tensoativo ou agentes tensoativos descritos acima com um ou mais agentes tensoativos não-iônicos. Exemplos de agentes tensoativos não-iônicos adequados incluem, sem limitações, alquil álcool etoxilatos, alquil fenol etoxilatos, alquil ácido etoxilatos, alquil amina etoxilatos, alcanoatos de sorbitan e alcanoatos de sorbitan etoxilados. Qualquer quantidade eficaz de agente tensoativo ou mistura de agentes tensoativos poderá ser utilizada em fluidos energizados aquosos de acordo com a invenção. Preferencialmente os fluidos incorporam o agente tensoativo ou mistura de agentes tensoativos em uma quantidade de cerca de 0,02% por peso até cerca de 5% por peso do peso total da fase líquida, e mais preferencialmente desde cerca de 0,05% por peso até cerca de 2% por peso do peso total da fase líquida.

Podem ser igualmente incorporados agentes redutores

de atrito aos fluidos utilizados na invenção. Poderá ser utilizado qualquer agente redutor de atrito. Também poderão ser utilizados polímeros tais como poliacrilamida, poliisobutil metacrilato, polimetil metacrilato e 5 poliisobutileno bem como redutores de atrito solúveis em água tais como goma de Guar, derivados de goma de Guar, poliacrilamida, e óxido de polietileno. Produtos químicos comerciais para redução de efeito de arrasto tais como aqueles comercializados pela empresa Conoco Inc. com a 10 marca "CDR" conforme descritos na patente norte-americana nº US 3.692.676 (Culter e outros) ou redutores de arrasto tais como aqueles comercializados pela empresa Chemlink designados pelas marcas "FLO 1003, 1004, 1005 & 1008" foram também determinados como sendo eficazes. Estas espécies 15 poliméricas adicionadas como redutores de atrito ou agentes de aperfeiçoamento de índice de viscosidade podem igualmente atuar como excelentes aditivos para perda de fluido, reduzindo ou até mesmo eliminando a necessidade de aditivos convencionais para perda de fluido.

20 Os métodos de acordo com a invenção podem igualmente compreender um agente de quebra ("breaker") utilizado no fluido. O propósito deste componente consiste em "quebrar" ou reduzir a viscosidade do fluido para que este fluido seja mais facilmente recuperado da formação 25 durante a limpeza. Relativamente a quebra de viscosidade, poderão ser utilizados oxidantes, enzimas ou ácidos. Os agentes de quebra reduzem o peso molecular do polímero pela

ação de um ácido, um oxidante, uma enzima, ou alguma combinação dos mesmos sobre o polímero propriamente dito. No caso de géis reticulados com borato, o acréscimo do pH e portanto o acréscimo da concentração efetiva do agente de
5 reticulação ativo, o ânion de borato, criam reversivelmente as reticulações de borato. A redução do pH pode com a mesma facilidade eliminar as ligações borato/polímero. Em um pH elevado acima de 8, o íon de borato existe e encontra-se disponível para reticular e causar gelificação. Em um pH
10 mais baixo, o borato é aprisionado por hidrogênio e não se encontra disponível para reticulação, e portanto a gelificação causada pelo íon de borato é reversível.

Os fluidos úteis em métodos de acordo com a invenção podem igualmente incluir partículas de agente de
15 escoramento ("proppant") que são substancialmente insolúveis nos fluidos da formação. As partículas de agente de escoramento transportadas pelo fluido de tratamento permanecem na fratura criada, dessa forma escorando e mantendo aberta a fratura quando a pressão de fraturamento
20 é aliviada e o poço é colocado em produção. Os materiais de escoramento adequados incluem, sem limitações, areia, cascas de noz, bauxita sinterizada, contas de vidro, materiais de cerâmica, materiais de ocorrência natural, ou materiais similares. Podem igualmente ser utilizadas
25 misturas de agentes de escoramento. Se for utilizada areia, ela será tipicamente utilizada em dimensões granulares desde cerca de 20 até cerca de 100 U.S. Standard Mesh. Os

materiais de ocorrência natural podem ser materiais de ocorrência natural não derivados e/ou não processados, bem como materiais baseados em materiais de ocorrência natural que foram processados e/ou derivados. Exemplos adequados de

5 materiais em partículas de ocorrência natural para utilização como agentes de escoramento incluem, mas não são necessariamente limitados a: cascas moídas ou esmagadas de nozes tais como noz de noqueira, coco, noz de noqueira-pecã, amêndoa, jarina, castanha-do-pará, etc.; cascas de

10 sementes moídas ou esmagadas (incluindo caroços de frutos) de sementes de frutos tais como ameixa, azeitona, pêssago, cereja, abricó, etc.; cascas de sementes moídas ou esmagadas de outras plantas tais como de milho (por exemplo, espigas de milho ou grãos de milho), etc.;

15 materiais de madeira processados tais como aqueles derivados de madeiras tais como de carvalho, noqueira-amarga, noqueira, choupo, mogno, etc., incluindo madeiras que foram processadas por moagem, fragmentação em lascas, ou outra forma de divisão em partículas, processamento,

20 etc. Informações adicionais sobre nozes e composições das mesmas podem ser encontradas na Encyclopedia of Chemical Technology, Editada por Raymond E. Kirk e Donald F. Othmer, Terceira Edição, John Wiley & Sons, Volume 16, páginas 248-273 (intitulado "Nuts" [Nozes]), Copyright 1981.

25 A concentração de agente de escoramento no fluido pode ser qualquer concentração conhecida na técnica, e situar-se-á preferencialmente na faixa desde cerca de 0,05

até cerca de 3 quilogramas de agente de escoramento adicionados por litro de fase líquida. Além disso, qualquer uma das partículas de agente de escoramento pode ser adicionalmente revestida com uma resina para potencialmente
5 aperfeiçoar as propriedades de resistência, capacidade de aglomeração, e propriedades de retorno de fluxo do agente de escoramento.

A mídia aquosa utilizada em configurações de método da invenção pode consistir em água ou salmoura. Nas
10 configurações da invenção em que a mídia aquosa consiste em salmoura, a salmoura é água compreendendo um sal inorgânico ou um sal orgânico. Os sais inorgânicos preferenciais incluem haletos metálicos alcalinos, mais preferencialmente cloreto de potássio. A fase transportadora de salmoura pode
15 igualmente compreender um sal orgânico, mais preferencialmente formato de potássio ou sódio. Os sais divalentes inorgânicos incluem haletos de cálcio, mais preferencialmente cloreto de cálcio ou brometo de cálcio. Podem igualmente ser utilizados brometo de sódio, brometo
20 de potássio, ou brometo de cézio. O sal é selecionado por motivos de compatibilidade, por exemplo, quando o fluido de perfuração da jazida utiliza uma fase de salmoura específica e a fase fluida de salmoura de
25 salmoura. completação/limpeza é selecionada com a mesma fase de salmoura.

Um componente de fibra pode ser incluído nos fluidos para obtenção de uma variedade de propriedades

incluindo o aperfeiçoamento de suspensão de partículas, e de capacidades de transporte de partículas, e estabilidade de fase gasosa. As fibras utilizadas podem ser de natureza hidrofílica ou hidrofóbica, porém as fibras hidrofílicas são preferenciais. As fibras podem consistir em qualquer material fibroso, tal como, mas não necessariamente limitado a, fibras orgânicas naturais, materiais vegetais triturados, fibras poliméricas sintéticas (a título de exemplos não limitativos, poliéster, poliaramida, poliamida, novoloid ou um polímero tipo novoloid), fibras orgânicas sintéticas fibriladas, fibras cerâmicas, fibras inorgânicas, fibras metálicas, filamentos metálicos, fibras de carbono, fibras de vidro, fibras de cerâmica, fibras poliméricas naturais, e quaisquer misturas das mesmas. As fibras particularmente úteis são fibras de poliéster revestidas de forma a se tornarem altamente hidrofílicas, tal como, porém não limitado a fibras DACRON® de tereftalato de polietileno (PET) disponibilizadas pela empresa Invista Corp. de Wichita, KS, Estados Unidos da América, 67220. Outros exemplos de fibras úteis incluem, sem limitações, fibras de poliéster de ácido poliláctico, fibras de poliéster de ácido poliglicólico, fibras de álcool polivinílico, e similares. Quando é utilizado nos fluidos de acordo com a presente invenção, o componente de fibra pode ser incluído em concentrações desde cerca de 1 até cerca de 15 gramas por litro da fase líquida do fluido, e preferencialmente a concentração de fibras será de cerca

de 2 até cerca de 12 gramas por litro de líquido, e mais preferencialmente de cerca de 2 até cerca de 10 gramas por litro de líquido.

Os fluidos utilizados nas configurações de método da invenção podem conter adicionalmente outros aditivos e produtos químicos conhecidos como sendo normalmente utilizados em aplicações petrolíferas por aqueles que são versados na técnica. Os mesmos incluem, sem serem necessariamente limitados a, materiais tais como agentes tensoativos em adição àqueles mencionados mais acima, materiais auxiliares de quebra adicionais àqueles mencionados mais acima, agentes de expulsão de oxigênio, solventes orgânicos, inibidores de formação de escamas, inibidores de corrosão, aditivos para perda de fluido, bactericidas, biocidas, e similares. Além disso, podem incluir um agente co-tensoativo para otimizar a viscosidade ou para minimizar a formação de emulsões estáveis contendo componentes de petróleo cru ou pelo menos um polímero de polissacarídeo adicional compreendendo 1,2-cis hidroxilas ou um polímero de polissacarídeo modificado quimicamente compreendendo 1,2-cis hidroxilas, tal como uma celulose, uma celulose derivada, goma de Guar, goma de Guar derivada, goma de Xanthan, ou polímeros sintéticos tais como poliacrilamidas e copolímeros de poliacrilamida. Os fluidos utilizados na presente invenção podem conter igualmente um ligante tal como um poliol compreendendo 1,2-cis hidroxilas (glicerol, sorbitol, sais de ácido glucônico, manitol, e

similares, a título de exemplos não limitativos), agentes de expulsão de oxigênio tais como tiosulfato de sódio ou mesmo oxidantes tais como persulfato de amônio, peróxidos, e bromato de sódio.

5 Quando são incorporados solventes orgânicos em fluidos, qualquer solvente adequado poderá ser utilizado. Além disso, podem ser incorporados uma pluralidade de solventes. Exemplos de solventes adequados incluem hidrocarbonetos, tal como óleo mineral, solventes
10 oxigenados, tais como éteres de glicol, álcoois, éteres, cetonas, ésteres, biodiesel, misturas de solventes oxigenados/hidrocarbonetos, e similares. Os solventes orgânicos são tipicamente incorporados em uma quantidade desde cerca de 0,05% até cerca de 70% por peso com base no
15 peso total da fase líquida, preferencialmente desde cerca de 0,1% até cerca de 35% por peso com base no peso total da fase líquida.

Uma outra configuração da invenção inclui a utilização de fluidos de acordo com a invenção para
20 fraturamento hidráulico de uma formação subterrânea. As técnicas para fraturamento hidráulico de uma formação subterrânea serão conhecidas das pessoas normalmente versadas na técnica, e envolvem o bombeamento do fluido de fraturamento para o interior do furo perfurado e dali para
25 a formação circundante. A pressão do fluido é superior ao valor mínimo *in situ* de esforço da rocha, dessa forma criando ou prolongando fraturas na formação. Vide o manual

Stimulation Engineering Handbook [*Manual de Engenharia de Estimulação*], John W. Ely, Pennwell Publishing Co., Tulsa, Oklahoma (1994), a patente norte-americana n° US 5.551.516 (Normal e outros), "Oilfield Applications", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 10, páginas 328-366 (John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1987).

Na maioria dos casos, o fraturamento hidráulico consiste no bombeamento de um fluido viscoso desprovido de agentes de escoramento, ou "pad", normalmente água com alguns aditivos fluidos para geração de alta viscosidade, para o interior de um poço, com uma rapidez superior àquela com que o fluido pode escapar para o interior da formação, de tal forma que a pressão sobe e a rocha se quebra, criando fraturas artificiais e/ou ampliando fraturas já existentes. Em seguida são adicionadas ao fluido partículas de agente de escoramento para formação de uma pasta que é bombeada para o interior da fratura para impedir o fechamento da mesma quando a pressão de bombeamento é aliviada. A capacidade de suspensão e transporte de agente de escoramento do fluido de base de tratamento depende tradicionalmente do tipo de agente promotor de viscosidade que é adicionado. O uso dos fluidos aquosos energizados de acordo com a presente invenção reduz a dominância única do agente promotor de viscosidade quanto à capacidade de suspensão e transporte do agente de escoramento, bem como aperfeiçoa a capacidade de suspensão e transporte do agente de escoramento em temperaturas elevadas acima de cerca de

93° C, e particularmente em temperaturas superiores a cerca de 121° C.

Em alguns tratamentos de fraturamento, os fluidos de acordo com a invenção podem ser utilizados no tratamento de "pad", no estágio de agente de escoramento, ou em ambos. Os componentes da fase líquida são preferencialmente misturados na superfície. Alternativamente, o fluido pode ser preparado na superfície e bombeado através de uma tubagem enquanto o componente gasoso pode ser bombeado pelo espaço anular, para se misturarem no interior do poço, ou vice-versa.

Em algumas configurações da invenção, as composições e métodos de acordo com a invenção podem envolver injeção de fluidos poliméricos de heteropolissacarídeos para o interior de furos de poço sem tempo de residência em tanques de hidratação anteriormente à injeção. O emprego desses métodos pode reduzir a quantidade de equipamentos na superfície de uma localização de poço requeridos para completar um trabalho de fraturamento, o que se torna particularmente benéfico quando o espaço disponível para operação é limitado. Adicionalmente, os equipamentos e trabalhos de manutenção associados com tanques de hidratação e equipamentos associados aos mesmos podem ser essencialmente eliminados.

Quando é introduzido no furo de poço sem tempo de residência em tanques de hidratação, o heteropolissacarídeo pode ser misturado com outros componentes tais como uma

mídia aquosa, um componente gasoso, um agente tensoativo, um eletrólito, ou outros materiais conhecidos daqueles que são versados na técnica e úteis em fluidos petrolíferos, alternativamente na superfície ou abaixo da superfície. Por exemplo, o heteropolissacarídeo pode ser misturado na superfície com a mídia aquosa, o agente tensoativo, o eletrólito, e quaisquer outros aditivos, e ser então combinado no interior do poço com um componente gasoso para formar a espuma ou o fluido energizado.

Uma outra configuração ainda de acordo com a presente invenção inclui a utilização de fluidos baseados na invenção para propósitos de limpeza. O termo "limpeza" ou a expressão "limpeza de fratura" referem-se ao processo de remoção do fluido de fraturamento (sem o agente de escoramento) da fratura e do furo de poço após o processo de fraturamento ter sido completado. As técnicas para promoção de limpeza de fratura envolvem tradicionalmente a redução da viscosidade do fluido de fraturamento tanto quanto for prático para que o mesmo possa fluir mais prontamente em retorno para o furo de poço. Muito embora sejam tipicamente utilizados agentes de quebra em operações de limpeza como fluidos energizados, os fluidos de acordo com a presente invenção são inerentemente eficazes para utilização em operações de limpeza, com ou sem um agente de quebra.

Em uma outra configuração, a presente invenção refere-se ao uso de fluidos baseados na presente invenção

para tamponamento com cascalho de um furo de poço. Como fluido de tamponamento com cascalho, o fluido compreende preferencialmente cascalho ou areia e outros aditivos opcionais tais como reagentes de limpeza de torta de 5 filtração tais como agentes quelantes referidos acima ou ácidos (ácido clorídrico, ácido fluorídrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico), inibidores de corrosão, inibidores de formação de escamas, biocidas, agentes de controle de vazamento, entre outros. Para esta aplicação, o 10 cascalho ou areia adequado tem tipicamente um tamanho de grão entre 8 e 70 U.S. Standard Sieve Series mesh.

Os exemplos a seguir são apresentados para ilustração da preparação e propriedades de fluidos aquosos energizados compreendendo heteropolissacarídeos e um agente 15 tensoativo, e não devem ser interpretados como limitando o escopo da invenção, salvo indicação expressa em contrário nas reivindicações em anexo. Todas as porcentagens, concentrações, razões, partes, etc. são por peso salvo indicação em contrário anotada ou aparente no contexto de 20 sua utilização.

EXEMPLOS

Os exemplos a seguir ilustram as composições e métodos da presente invenção, conforme descritos nas configurações preferenciais.

25 As medições de viscosidade de fluido energizado foram realizadas com um reômetro capilar de alta pressão-alta temperatura, totalmente automático, Chandler-

Schlumberger Foam Rheometer System. Os detalhes sobre a operação do equipamento são relatados por Hutchins, R. D. e Miller, M. J., no trabalho "A Circulating Foam Loop for Evaluating Foam at Conditions of Use" [*Um Enlace Fechado de*
5 *Circulação de Espuma para Avaliação de Espuma em Condições de Utilização*], SPE paper 80242. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston, Estados Unidos da América, 5-7 de fevereiro de 2003. O equipamento foi calibrado de acordo com a norma ISO-9001. O reômetro inclui
10 um enlace de fluxo fechado de 416 mL no qual são injetados solução aquosa e gás nessa ordem para obtenção de uma composição desejada de líquido/gás da espuma. O equipamento é provido com um fluxímetro de massa, sensor Micro Motion ELITE CMF010 provido com um transmissor modelo 2700, ambos
15 disponibilizados pela empresa Emerson Process Management com endereço em 7070 Winchester Circle, Boulder, Estados Unidos da América 80301, que determina a taxa de fluxo e densidade do fluido. A taxa de fluxo medida é utilizada para determinar a velocidade de trabalho de uma bomba de
20 deslocamento positivo, Series 220 disponibilizada pela empresa Micropump, Inc., com endereço em 1402 NE 136th Avenue, Vancouver, Estados Unidos da América 98684-0818, que foi necessária para obtenção da taxa de cisalhamento indica pelo usuário através de uma interface de software,
25 Chandler FoamLoop DACS v.1.12.1, disponibilizada pela empresa Chandler Engineering com endereço em 2001 Indianwood Avenue, Broken Arrow, Estados Unidos da América,

74012-1163. A queda de pressão ao longo de uma tubagem de aço inoxidável com diâmetro externo de 6,4 milímetros e extensão de 6,1 metros foi medida com um transdutor de pressão, marca Rosemount, modelo 3051, disponibilizado pela
5 empresa Emerson Process Management, para determinação da viscosidade aparente. O software referido acima calculou a taxa de cisalhamento e a viscosidade aparente utilizando equações baseadas em princípios de mecânica de fluidos, vide Hutchins, R. D. e Miller, M. J., acima. A temperatura
10 foi definida através do software, que controla a operação de um forno, modelo M01440SC da empresa Lindberg/Blue com endereço em 308 Ridgfield Ct., Asheville, Estados Unidos da América, 28806 no qual a maior parte da tubagem se encontrava contida. A temperatura foi mantida uniformemente
15 em seções da tubagem fora do forno com um sistema elétrico de detecção de calor, modelo TBX4LC-HPC disponibilizado pela empresa Thermon com endereço em 100 Thermon Dr., San Marcos, Estados Unidos da América, 78666. A composição de gás/líquido do fluido energizado foi verificada através da
20 densidade medida. Em todos os casos, os experimentos foram realizados a uma pressão de cerca de 17,2 MPa (175,391 kgf/cm²).

Exemplo 1

A FIG. 1 ilustra as medições de viscosidade a uma
25 taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹ para fluidos energizados de dióxido de carbono disperso em soluções aquosas de diversos polissacarídeos. A FIG. 1a ilustra essas medições para

fluido contendo um heteropolissacarídeo de "sphingan" de goma de Diutan (KELCO-CRETE® 200 disponibilizado pela empresa CP Kelco com endereço em 123 North Wacker Dr., Suite 2000, Chicago, IL, 60606 Estados Unidos da América) (triângulos) e de goma de Guar de polissacarídeo carbóximetila hidróxipropila (GALACTASOL® 650 disponibilizado pela empresa Aqualon Oil Field Chemicals, 5210 Mariners Harbor, Houston, Estados Unidos da América 77041) (losangos). Os resultados são ilustrados para duas diferentes frações de volume de dióxido de carbono (70% por volume, símbolos preenchidos, e 40% por volume, símbolos abertos). Todas as quantidades e porcentagens são expressadas em % por peso de ingrediente com base no peso total da fase líquida (não incluindo o componente gasoso) salvo indicação em contrário. A composição do fluido aquoso contendo heteropolissacarídeo de goma de Diutan é:

Tabela 1

Ingrediente	% por peso de peso total de líquido
Água	91,98
Goma de Diutan	0,22
Cloreto de Potássio	7,00
Tetraetilenopentamina	0,50
Alquil Amina Anfotérica Aquat 944®	0,30
TOTAL	100,00%

A composição do fluido aquoso contendo goma de Guar de carbóximetila hidróxipropila (CMHPG) é:

Tabela 2

Ingrediente	% por peso de peso total de líquido
Água	91,95
Galactasol 650® CMHPG	0,41
Cloreto de Potássio	7,00
Tiosulfato de Sódio	0,09
Ácido Acético	0,15
Sódio Zircônio Lactato	0,10
Alquil Amina Anfotérica Aquat 944®	0,30
TOTAL	100,00%

Na última formulação de goma de Guar de carbóximetila hidróxipropila, o tiosulfato de sódio é utilizado para minimizar a degradação térmica de CMHPG em temperaturas elevadas, o ácido acético é adicionado anteriormente à adição de CMHPG para ajustar o pH e permitir uma hidratação eficiente do derivado de Guar e o sódio zircônio lactato é utilizado como agente de reticulação, para intensificar adicionalmente a viscosidade do fluido de base.

Conforme pode ser observado na FIG. 1a, os fluidos que são feitos com goma de Diutan são mais viscosos que aqueles feitos com o fluido contendo CMHPG, apesar de os primeiros conterem menos polímeros e o polímero não ser reticulado. Adicionalmente, os fluidos contendo CMHPG tornam-se instáveis a temperaturas entre 121° C e 130° C, ao passo que os fluidos energizados contendo heteropolissacarídeo de goma de Diutan puderam suportar

temperaturas de até 150° C. Estes resultados são providos para ilustrar que os fluidos de dióxido de carbono contendo um "sphingan" tal como goma de Diutan apresentam melhores propriedades de estabilidade e propriedades reológicas que aqueles formulados com polissacarídeos convencionalmente utilizados na formulação de fluido de fraturamento espumado tal como CMHPG a temperaturas elevadas.

A FIG. 1b ilustra medições de viscosidade a uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} para fluidos energizados de dióxido de carbono dispersos em soluções aquosas de goma de Diutan que foram ilustrados na Figura 1a (triângulos), e de goma de Xanthan (círculos) (RHODOPOL® 23P, disponibilizado pela empresa Rhodia, Inc., 259 Prospect Plains Road, CN 7500 Cranbury, NJ 08512-7500, Estados Unidos da América). São ilustrados resultados para duas diferentes frações de volume de dióxido de carbono (70% por volume, símbolos preenchidos, e 40% por volume, símbolos abertos). A composição dos fluidos aquosos contendo goma de Xanthan são idênticas às dos fluidos contendo goma de Diutan, com a goma de Xanthan substituindo a goma de Diutan na concentração indicada na Tabela 1 (0,22% por peso do peso total de líquido). É observado na Figura 1b que o fluido energizado contendo goma de Diutan apresentava viscosidades mais elevadas que o fluido energizado contendo goma de Xanthan. Estes resultados são igualmente providos para ilustrar que os fluidos de dióxido de carbono contendo um "sphingan" tal como heteropolissacarídeo de goma de Diutan

apresenta melhores propriedades de estabilidade e propriedades reológicas que aqueles formulados com outros heteropolissacarídeos convencionalmente utilizados em formulações de fluidos de fraturamento espumados ou energizados, tal como goma de Xanthan.

Exemplo 2

A FIG. 2 é uma série de figuras gráficas 2a, 2b, 2c, 2d, que ilustram a viscosidade de fluidos energizados compreendendo dióxido de carbono como função de tempo para temperaturas significativas para operações de fraturamento com espuma. A composição dos fluidos utilizados para os experimentos ilustrados na FIG. 2a e na FIG. 2b é de 0,18% por peso de heteropolissacarídeo de goma de Diutan, 0,3% por peso de alquil amina anfotérica AQUAT® 944, foi adicionado cloreto de potássio na porcentagem por peso indicada nos gráficos, e foi adicionado dióxido de carbono na porcentagem por volume baseada no volume total de fase gasosa e fase líquida. A composição do fluido aquoso utilizado para os experimentos ilustrados na FIG. 2c foi de 0,18% por peso de goma de Diutan, 0,3% por peso de alquil amina anfotérica AQUAT® 944, 0,3% por peso de tetraetilenopentamina, foi adicionado cloreto de potássio nas concentrações indicadas nos gráficos, e foi adicionado dióxido de carbono na porcentagem por volume indicada. A composição do fluido aquoso utilizado para os experimentos ilustrados na FIG. 2d foi de 0,22% por peso de goma de Diutan, 0,3% por peso de alquil amina anfotérica AQUAT® 944

(ativos), 0,5% por peso de tetraetilenopentamina, 7,0% por peso de cloreto de potássio, e foi adicionado dióxido de carbono na porcentagem por volume indicada. As FIGS. 2a até 2d ilustram fluidos energizados contendo heteropolissacarídeo tal como goma de Diutan e dióxido de carbono, que proporcionam viscosidades eficazes para operações de fraturamento com espuma, particularmente a temperaturas elevadas desde cerca de 110° C até 150° C, durante pelo menos 2 horas, o que é suficiente para completar a maioria dos processos de fraturamento.

Exemplo 3

Foi igualmente descoberto como parte da presente invenção que concentrações crescentes de eletrólito, cloreto de potássio, por exemplo, e um composto organoamino, por exemplo tetraetilenopentamina, podem estabilizar adicionalmente o dióxido de carbono em soluções contendo heteropolissacarídeos tal como goma de Diutan. A FIG. 3 ilustra um quadro de figuras gráficas 3a, 3b que ilustram os efeitos positivos de um eletrólito e um composto organoamino na viscosidade do fluido energizado. A FIG. 3a ilustra a viscosidade de fluidos energizados contendo dióxido de carbono em uma quantidade de 40% por volume com base no volume de fluido total. As composições das soluções utilizadas nestes experimentos foram de 0,18% por peso de goma de Diutan, 0,3% de alquil amina anfotérica AQUAT® 944, 2,0% por peso de cloreto de potássio, porém diferiram na quantidade de composto organoamino de

tetraetilenopentamina conforme indicado. Conforme a FIG. 3a indica, a inclusão de um composto organoamino aperfeiçoou a viscosidade do fluido a temperaturas elevadas, 135° C neste caso, ao passo que foi registrada uma viscosidade muito menor para o mesmo fluido na ausência do composto organoamino.

A FIG. 3b ilustra a viscosidade e estabilidade de fluidos energizados contendo dióxido de carbono em uma quantidade de 70% por volume com base no volume de fluido total a uma temperatura de 121° C. As composições das soluções utilizadas nestes experimentos foram de 0,18% por peso de goma de Diutan, 0,15% por peso de alquil amina anfotérica AQUAT® 944, e somente diferiram no teor de eletrólito de cloreto de potássio. Conforme se encontra ilustrado na FIG. 3b, o aumento do nível de cloreto de potássio proporciona um fluido energizado com uma melhor estabilidade de viscosidade ao longo de intervalos de tempo de tratamento típicos. Estes dados demonstram que a utilização concomitante de eletrólitos e compostos organoamino juntamente com o heteropolissacarídeo Diutan é eficaz para ampliar a capacidade de geração de fluidos energizados estáveis e viscosos a temperaturas elevadas de 121° C e superiores.

Exemplo 4

Para o exemplo 4, 500 mL de água foram dispostos em um misturador Waring de 1-L, e foram subsequentemente agitados a uma taxa de cisalhamento de aproximadamente 1200

s⁻¹. Após a adição e dissolução de um estabilizador de argila conforme discutido acima, 4,25 mL da suspensão de goma de Diutan indicada na Tabela 3 foram adicionados à água e estabilizador de argila.

5

Tabela 3

Ingrediente	% por peso de peso total de líquido
Goma de Diutan	34,6% por peso
2-butóxi-etanol	63,6% por peso
hidróxi-propil Guar	0,65% por peso
hidróxi-propil celulose	0,12% por peso
Bentonita de alquil amônia quaternária	1,0% por peso
TOTAL	100,00%

A quantidade de suspensão de Diutan proporciona uma concentração de 0,30% por peso de Diutan na solução final. A mistura foi permitida por períodos de tempo entre 5 e 60 segundos. Ao final de cada período, o misturador foi parado e foram imediatamente realizadas medições de viscosidade com um viscosímetro Fann 35 a taxas de cisalhamento de 170 s⁻¹ e 511 s⁻¹. O estabilizador de argila utilizado consistia alternativamente em cloreto de tetrametil amônio (TMAC, 0,1% por peso) ou cloreto de potássio (KCl, 2% por peso). A porcentagem de hidratação foi determinada da seguinte forma:

15

$$\frac{\text{viscosidade de amostra}}{\text{viscosidade plena}} \times 100\%,$$

em que a viscosidade plena se refere à viscosidade obtida após a mesma amostra de gel ter sido deixada hidratar-se durante 30 min. adicionais. A FIG. 4 ilustra que para 0,1%

por peso de TMAC, quase 100% de hidratação foi obtido após 5 segundos de mistura. Para 2% por peso de salmoura de KCl, a solução apresentou 85% de hidratação após 30 segundos. Todos os experimentos foram realizados a cerca de 21° C.

5 Foram realizados experimentos idênticos com uma suspensão de goma de Guar (51% por peso) em diesel #2 vendido pela empresa Benchmark Polymer Products, LP. Esta suspensão de Guar é vulgarmente utilizada em operações de fraturamento hidráulico para fornecer Guar como agente
10 espassante para os fluidos de fraturamento. Neste caso, 2,85 mL da suspensão de Guar foram adicionados a 500 mL de água destilada contendo alternativamente cloreto de tetrametil amônio (TMAC, 0,1% por peso) ou cloreto de potássio (KCl, 2% por peso) tal como anteriormente. A
15 concentração de goma de Guar em todos os casos foi de 0,3% por peso após adição da suspensão, isto é, a mesma concentração da goma de Diutan nas misturas descritas anteriormente.

 A porcentagem de hidratação foi calculada conforme
20 se encontra descrito acima, e os resultados encontram-se igualmente representados graficamente na FIG. 4. Pode ser observado em 4(a) e 4(b) da FIG. 4 que foi obtida uma hidratação significativamente menor para a goma de Guar relativamente à goma de Diutan. O perfil de rápida
25 hidratação dos fluidos carregados com Diutan ilustra que esses fluidos poderiam ser injetados em larga escala "em curso de operação", isto é, sem tempo de residência prévio

em tanques de hidratação. Adicionalmente, quando fluidos baseados em Diutan são utilizados como tal, eles são bombeados conforme utilizados para tratamento da formação como simples líquidos, ou em combinação com um componente
5 gasoso. Quando são utilizados com um componente gasoso para formação de um fluido energizado ou espumado, o componente gasoso é preferencialmente introduzido na fase líquida abaixo da superfície, tal como no interior do furo de poço.

As partículas de heteropolissacarídeo de goma de
10 Diutan utilizadas nestes experimentos possuem dimensões granulométricas iguais ou inferiores a cerca de 200 U.S. Standard mesh.

Exemplo 5

Conforme se encontra ilustrado no exemplo 5, foi
15 realizado um teste de larga escala para avaliação da possibilidade de bombeamento da composição descrita na Tabela 3 sem tempo de residência prévio em tanques de hidratação. A água de hidratação continha um estabilizador de argila, alternativamente cloreto de tetrametil amônio
20 (TMAC a 0,1% por peso) ou cloreto de potássio a 2% por peso. A composição descrita na Tabela 3 foi utilizada para estes testes. Todos os experimentos foram realizados a uma temperatura de cerca de 21° C até cerca de 24° C. Para os testes A e B foram utilizadas as seguintes formulações à
25 base de água:

Tabela 4 - Formulações para o Teste A

Componente	Descrição	Concentração baseada no peso total de líquido
Suspensão de Diutan	Agente de gelificação (pasta)	0,85% por volume
TMAC	Estabilizador de argila	0,1% por peso
Mídia Aquosa	Água Doce	99,05% por peso

Tabela 5 - Formulações para o Teste B

Componente	Descrição	Concentração baseada no peso total de líquido
Suspensão de Diutan	Agente de gelificação (pasta)	0,85% por volume
KCl	Estabilizador de argila	2% por peso
Mídia Aquosa	Água Doce	97,15% por peso

Uma representação esquemática dos equipamentos utilizados neste exemplo encontra-se representada graficamente na FIG. 5. A mistura 500 de suspensão de Diutan foi bombeada diretamente para o interior de um misturador 505 de vórtice, que é um misturador tipicamente utilizado em operações de estimulação, e que tem uma capacidade volumétrica de aproximadamente 0,04 até 0,10 m³ de água. As taxas de cisalhamento neste misturador de vórtice são tipicamente de entre 5.000 e cerca de 8.000 s⁻¹. A suspensão de Diutan 500 foi misturada com a solução de TMAC 510 no misturador de vórtice 505 para preparação da formulação do Teste A acima. Para o Teste B, a suspensão de Diutan 500 foi misturada com a solução 515 de KCl no misturador de vórtice 505. Foi introduzida água doce em 520 no interior do misturador 505 para completar as misturas para os testes. Tanto para o Teste A quanto para o Teste B, o fluido foi transferido após mistura para o coletor 525,

através da mangueira de descarga 530, onde foi pressurizado por meio de uma bomba de alta pressão 535. Após sair do coletor 525, o fluido foi descarregado através do tubo 540 (normalmente ligado ao furo de poço), e foi colhido para
5 medição adicional. O tempo de residência do fluido no misturador foi de aproximadamente 2 até 5 segundos com uma taxa de fluxo de $1,27 \text{ m}^3/\text{min}$.

Durante cada teste foram colhidas amostras de gel tanto do ponto de descarga 545 do misturador quanto do lado
10 de baixa pressão 550 do coletor 525. Foram realizadas uma pluralidade de medições de viscosidade essencialmente imediatamente após a coleta em um viscosímetro Fann 35 a taxas de cisalhamento de cerca de 170 s^{-1} e cerca de 511 s^{-1} .

15 Os resultados do Teste A e do Teste B no exemplo 5 indicam que a suspensão de heteropolissacarídeo de Diutan pode ser bombeada "em curso de operação" sem tempo de residência prévio em tanques de hidratação. As diretrizes padrão da indústria requerem uma hidratação mínima de 85%
20 para agentes de gelificação anteriormente à injeção para o interior de um furo de poço. A FIG. 6 demonstra que pode ser obtida uma hidratação próxima de 100% quando a fração de água continha 0,1% por peso de TMAC. A hidratação em água com 2% por peso de KCl foi levemente medida porém foi
25 obtida uma média de 88% de hidratação antes de alcançar o furo de poço, FIG. 7. Em qualquer caso, as diretrizes foram atendidas.

Exemplo 6

A FIG. 8 ilustra medições de viscosidade a uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} para fluidos energizados de nitrogênio (70% por volume) disperso em soluções aquosas de goma de Guar (círculos) e heteropolissacarídeo de goma de Diutan (losangos). A goma de Diutan é disponibilizada pela empresa CP Kelco com endereço em 123 North Wacker Dr., Suite 200, Chicago, IL 60606, Estados Unidos da América. A goma de Guar é disponibilizada pela empresa Economy Polymers and Chemicals, Houston, Estados Unidos da América 77245. Todas as quantidades e porcentagens são expressas em % por peso de ingrediente baseado no peso total da fase líquida (não incluindo o componente gasoso) salvo indicação em contrário. A composição do fluido aquoso contendo heteropolissacarídeo de goma de Diutan é indicada na Tabela 1 acima, e a composição do fluido aquoso contendo goma de Guar encontra-se na Tabela 2.

Conforme pode ser observado na FIG. 8, os fluidos que são feitos com goma de Diutan foram mais viscosos que aqueles feitos com o fluido contendo goma de Guar. Estes resultados são providos para ilustrar que fluidos contendo nitrogênio utilizando um "sphingan" tal como goma de Diutan apresentam melhor estabilidade e melhores propriedades reológicas que aqueles formulados com polissacarídeos convencionalmente utilizados na formulação de fluido de fraturamento espumado tal como goma de Guar.

As configurações específicas divulgadas acima são

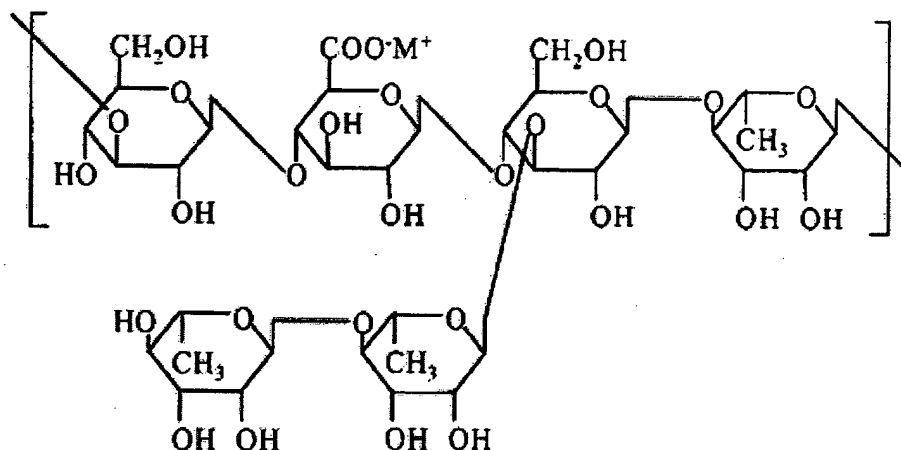
meramente ilustrativas, já que a invenção pode ser modificada e praticada de formas diferentes porém equivalentes e serão aparentes para aqueles que são versados na técnica com o benefício dos ensinamentos aqui
5 contidos. Adicionalmente, não são pretendidas limitações quanto aos detalhes de construção ou projeto aqui ilustrados, além daquelas descritas nas reivindicações abaixo. É portanto evidente que as configurações específicas divulgadas acima podem ser alteradas ou
10 modificadas e todas essas variações são consideradas abrangidas no escopo e espírito da invenção. Desta forma, a proteção aqui pretendida encontra-se enunciada nas reivindicações abaixo.

- REIVINDICAÇÕES -

1. MÉTODO DE TRATAMENTO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA, o método sendo caracterizado por compreender: preparação em um misturador de um fluido aquoso
5 compreendendo uma mídia aquosa, um eletrólito, e um heteropolissacarídeo selecionado do grupo que consiste em goma de Gellan e derivados de goma de Gellan, goma de Welan e derivados de goma de Welan, goma de Diutan e derivados de goma de Diutan, goma de Ramsan e derivados de goma de
10 Ramsan, polissacarídeo S-88 e derivados de polissacarídeo S-88, polissacarídeo S-198 e derivados de polissacarídeo S-198, polissacarídeo NW11 e derivados de polissacarídeo NW11, e qualquer mistura dos mesmos; e subsequente injeção do fluido aquoso preparado para o interior de um furo de
15 poço que penetra a formação a uma pressão suficiente para tratar a formação subterrânea, na condição de que o fluido aquoso preparado não tenha tempo de residência em um tanque de hidratação anteriormente a injeção para o interior do furo de poço, e em que o fluido aquoso apresenta um nível
20 de hidratação de pelo menos cerca de 85% após 1 minuto subsequente à mistura em um misturador, conforme determinado como razão de porcentagem de viscosidade de fluido após 1 minuto relativamente à viscosidade de fluido após 30 minutos.

25 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o heteropolissacarídeo consistir em goma de Diutan possuindo uma unidade repetitiva de

tetrassacarídeo na estrutura principal de polímero conforme representada pela fórmula química:



em que M^+ é uma espécie iônica, e a média ponderada de peso molecular (M_w) é de cerca de 10^5 até cerca de 10^7 .

3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado por o fluido compreender adicionalmente um agente tensoativo e um componente gasoso, em que o agente tensoativo e o componente gasoso são introduzidos no fluido após o fluido ser preparado, e em que o agente tensoativo é um agente tensoativo com funcionalidade amina selecionado do grupo que consiste em agentes tensoativos zwitteriônicos, anfotéricos, catiônicos e qualquer combinação dos mesmos, incorporado em uma quantidade de cerca de 0,02% por peso até cerca de 5% por peso do peso total da fase líquida, e preferencialmente de cerca de 0,05% por peso até cerca de 2% por peso do peso total da fase líquida.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por o eletrólito ser um

elemento selecionado do grupo que consiste em ácidos orgânicos, sais de ácidos orgânicos, sais inorgânicos, e combinações de um ou mais ácidos orgânicos e sais de ácidos orgânicos com um ou mais sais inorgânicos, e o eletrólito
5 ser incorporado em uma quantidade de cerca de 0,01% por peso até cerca de 12,0% por peso do peso total da fase líquida.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o eletrólito ser
10 cloreto de potássio e ser incorporado em uma quantidade de cerca de 1,0% por peso até cerca de 8,0% por peso do peso total da fase líquida.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por o referido
15 componente gasoso compreender um gás selecionado do grupo que consiste em dióxido de carbono, nitrogênio, ar, argon e quaisquer misturas dos mesmos, o referido componente gasoso compreendendo desde cerca de 10% até cerca de 90% de porcentagem total de volume do fluido, preferencialmente
20 desde cerca de 30% até cerca de 80% de porcentagem total de volume do fluido, e mais preferencialmente desde cerca de 40% até cerca de 70% de porcentagem total de volume do fluido.

7. Método, de acordo com qualquer uma das
25 reivindicações 1 a 6, caracterizado por o heteropolissacarídeo ser incorporado em uma quantidade de cerca de 0,01% até cerca de 1,0% por peso do peso total da

fase líquida, preferencialmente desde cerca de 0,05% até cerca de 0,6% por peso do peso total da fase líquida.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por o fluido compreender adicionalmente um agente de escoramento de fraturas selecionado do grupo que consiste em areia, cascas de nozes, bauxita sinterizada, contas de vidro, materiais de cerâmica, materiais de ocorrência natural, ou quaisquer misturas dos mesmos.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por o fluido compreender adicionalmente um agente de reticulação contendo um íon metálico selecionado do grupo que consiste em cromo, ferro, boro, titânio e zircônio.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por o fluido compreender adicionalmente um agente de quebra.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado por o fluido compreender adicionalmente um composto organoamino selecionado do grupo que consiste em tetraetilenopentamina, trietilenotetramina, pentaetilenohexamina, trietanolamina, e quaisquer misturas dos mesmos, e o composto organoamino ser incorporado em uma quantidade desde cerca de 0,01% por peso até cerca de 2,0% por peso com base no peso total da fase líquida, e preferencialmente em uma quantidade desde cerca de 0,05% por peso até cerca de 1,0% por peso com base

no peso total da fase líquida.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado por o fluido compreender adicionalmente um componente de fibra.

5 13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado por o fluido ser injetado para o interior do furo de poço a uma pressão adequada para criação de uma zona condutora contínua desde uma ponta da fratura até o furo de poço.

10 14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado por o tratamento incluir limpeza de furo de poço e/ou tamponamento com cascalho.

15 15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado por ser utilizado para tratamento de uma formação subterrânea com uma temperatura de pelo menos 93° C, e preferencialmente pelo menos 121° C.

20 16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado por o fluido compreender adicionalmente um poliol compreendendo 1,2-cis hidroxilas e pelo menos um polímero de polissacarídeo hidratável adicional compreendendo 1,2-cis hidroxilas selecionado do grupo que consiste em celulose, celulose derivada, goma de Guar, goma de Guar derivada, goma de
25 Xanthan, polímeros sintéticos, ou quaisquer misturas dos mesmos, e em que o poliol compreendendo 1,2-cis hidroxilas é selecionado do grupo que consiste em glicerol, sorbitol,

ácido glucônico ou sais do mesmo, e manitol.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado por o fluido compreender adicionalmente pelo menos um solvente orgânico selecionado do grupo que consiste em óleo mineral, éteres de glicol, álcoois, éteres, cetonas, ésteres, biodiesel, e misturas dos mesmos, em que o solvente é incorporado em uma quantidade de cerca de 0,1% até cerca de 35% por peso com base no peso total da fase líquida.

10 18. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado por o tamanho de partícula do heteropolissacarídeo ser igual ou inferior a cerca de 200 U.S. Standard Mesh.

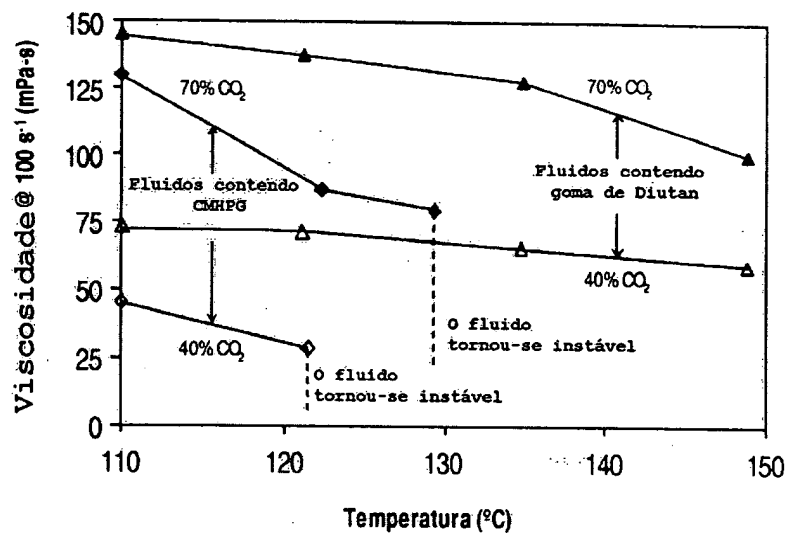


FIG. 1a

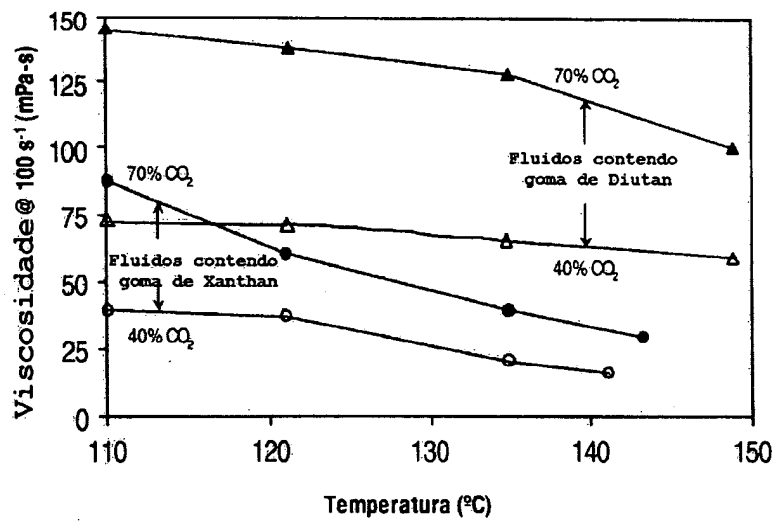


FIG. 1b

FIG. 1

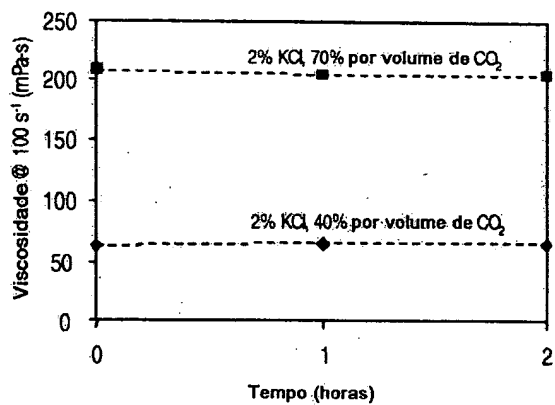


FIG. 2a Temperatura = 38 °C

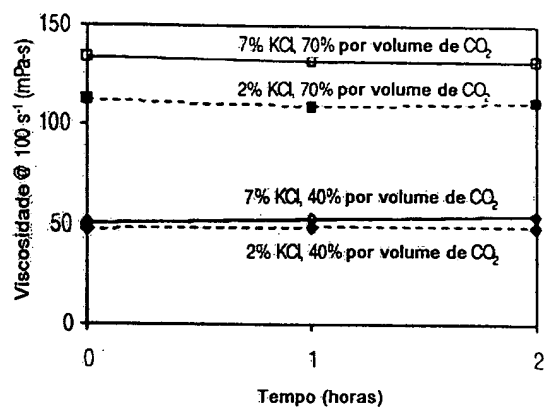


FIG. 2b Temperatura = 110 °C

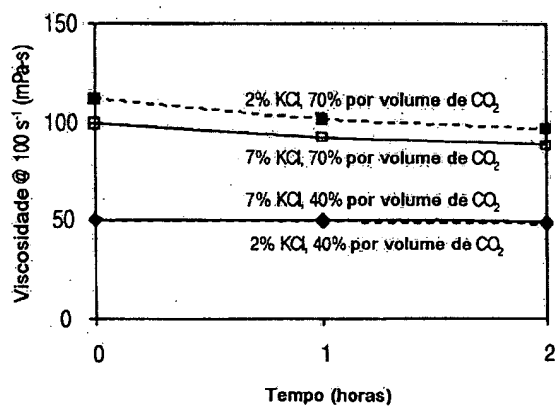


FIG. 2c Temperatura = 135 °C

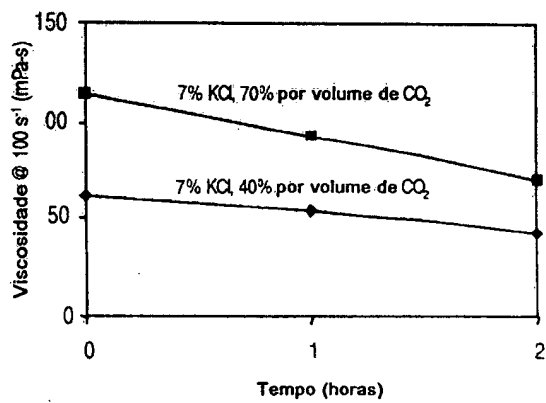


FIG. 2d Temperatura = 149 °C

FIG. 2

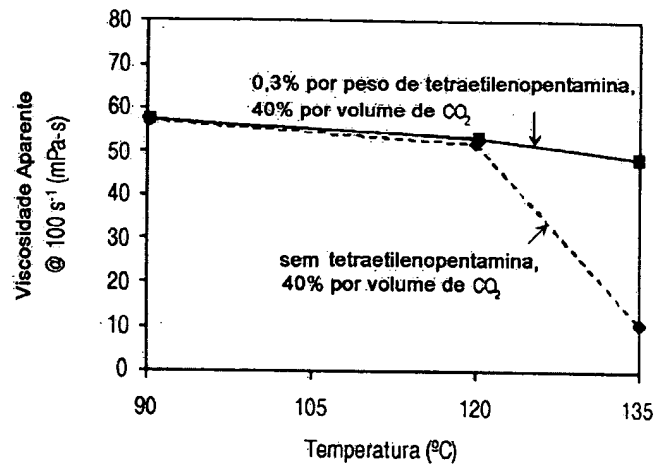


FIG. 3a

Efeito da tetraetilenopentamina sobre a viscosidade

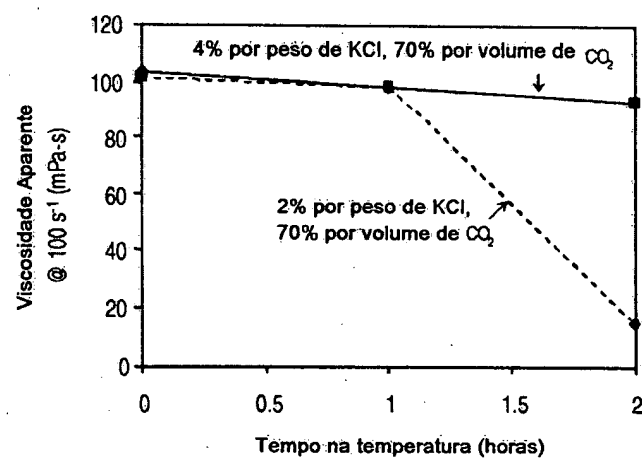


FIG. 3b

Efeito do teor de KCl sobre a estabilidade com Temperatura = 121 °C

FIG. 3

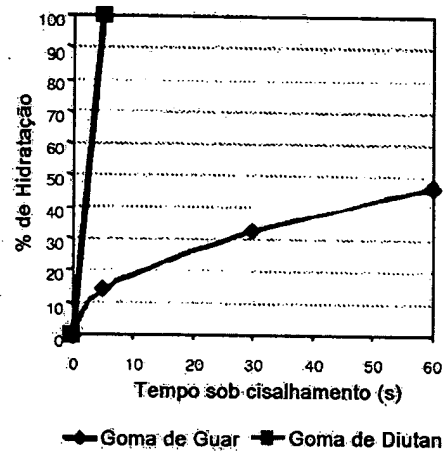


FIG. 4a

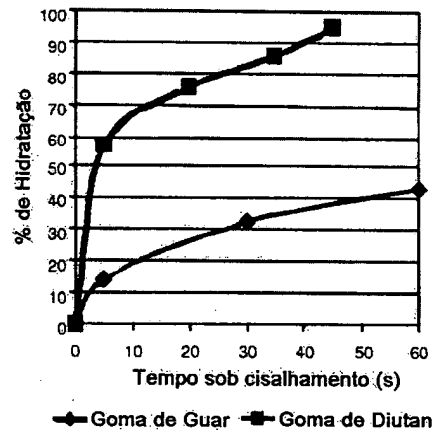
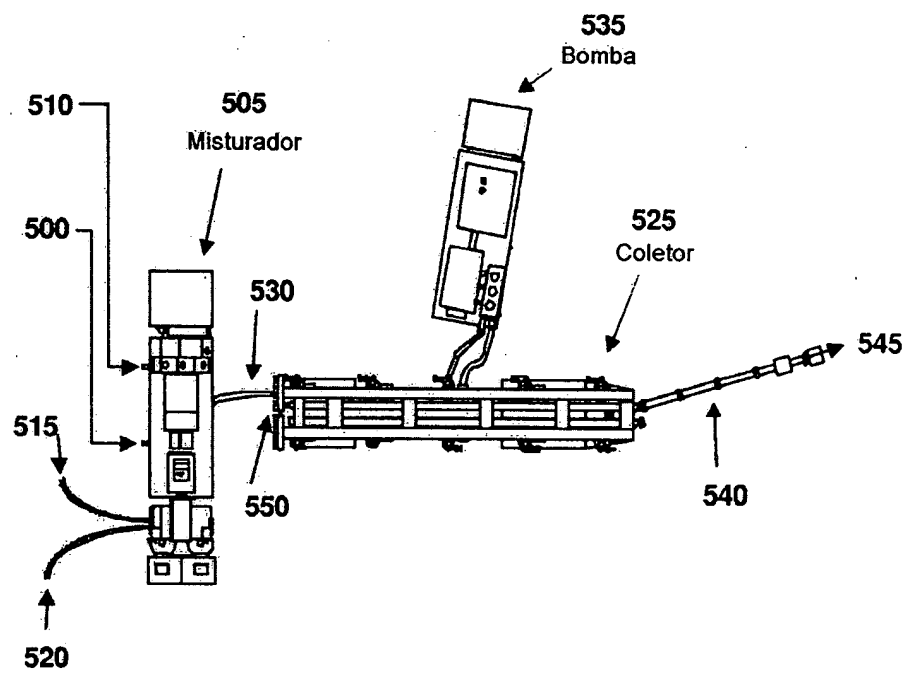
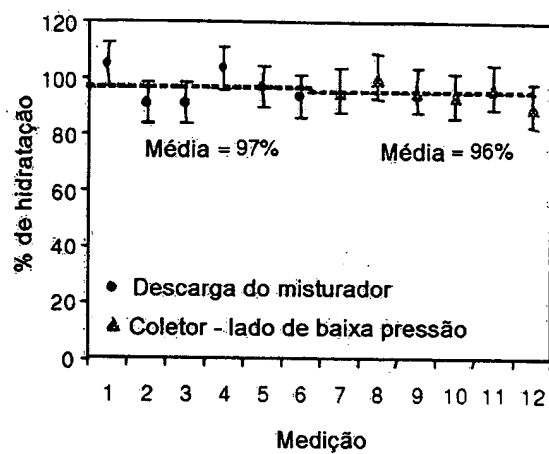
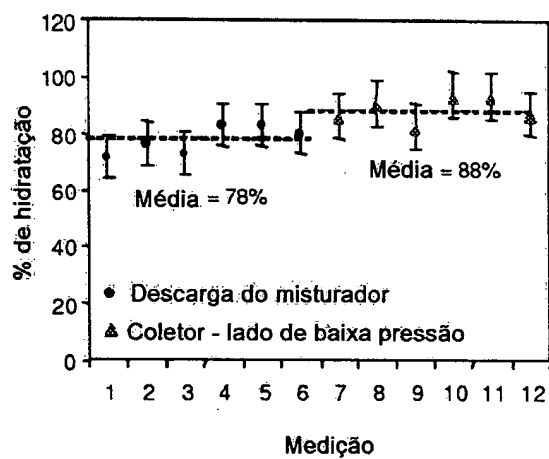
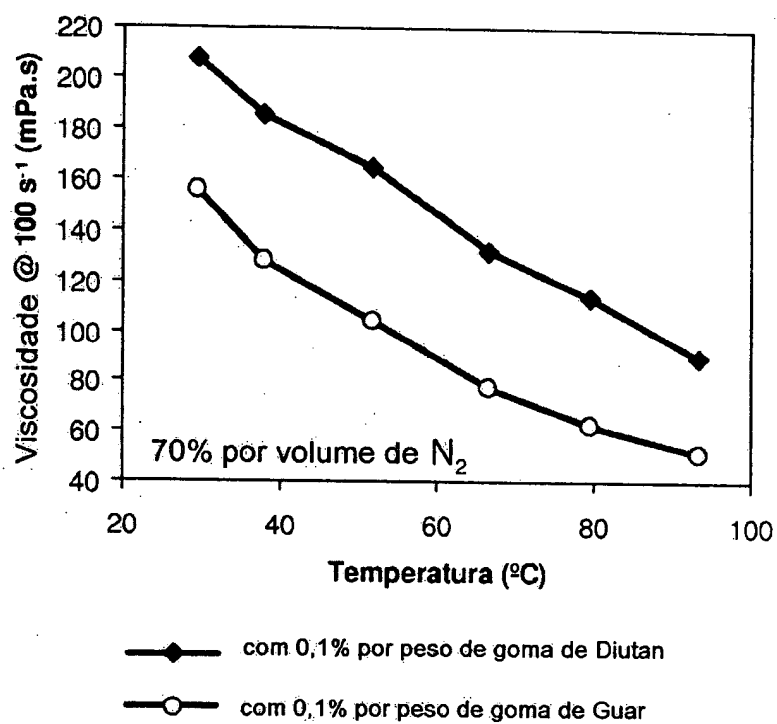


FIG. 4b

FIG. 4

**FIG. 5**

**FIG. 6****FIG. 7**

**FIG. 8**

- RESUMO -

MÉTODO DE TRATAMENTO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA

São divulgados métodos de tratamento de formações subterrâneas com fluidos de tratamento rapidamente hidratáveis baseados em heteropolissacarídeos. Em particular, a invenção refere-se a métodos de tratamento com fluidos contendo um heteropolissacarídeo, mídia aquosa, e um eletrólito, em que os fluidos podem incluir adicionalmente um componente gasoso, um agente tensoativo e/ou um composto organoamino. O fluido apresenta boas propriedades reológicas a temperaturas elevadas, e taxas de hidratação invulgarmente rápidas que permitem a utilização desses fluidos sem necessidade de tanques de hidratação.