



DESENVOLVIMENTO DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO DE POÇOS A BASE DE ÉSTERES E SUA CARACTERIZAÇÃO

Carla Corina dos Santos Porto¹; Mirian Oliveira da Silva²; Giselle Holanda Canuto³; Sergio Lucena⁴; Gabriel Francisco da Silva⁵.

¹Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de graduação em Engenharia de Petróleo -
carlacorina@hotmail.com.br

² Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de graduação em Engenharia de Petróleo -
rosabijox@gmail.com

³Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
giholanda@yahoo.com.br

⁴Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química
lucena@ufpe.br

⁵Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de graduação em Engenharia de Petróleo - gabriel@ufs.br

RESUMO

O fluido de perfuração é classificado de acordo com o seu constituinte principal em: fluidos à base de gás, à base de óleo e à base de água, é um componente de grande importância nas operações de perfuração de poços. Este trabalho propôs o estudo de fluidos base óleo utilizando biodiesel e sua caracterização. Nas amostras preparadas em laboratório, foram realizadas análises térmicas com DSC e TG, análise da estabilidade oxidativa através do Rancimat e observado a estabilidade da emulsão. Espera-se que o fluido a base de biodiesel tenha características técnicas capazes de prover uma emulsão estável e características de toxicidade e biodegradabilidade necessárias para cumprir os requisitos ambientais da legislação. As análises mostraram que o fluido desenvolvido a base de biodiesel obteve resultados satisfatórios na estabilidade oxidativa e boa resistência a degradação térmica, sendo essas características favoráveis a utilização desse fluido nas operações de perfuração de poços de petróleo.

Palavras-chave: Fluido base óleo; Biodiesel; Perfuração.

1. INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e por vezes, até gases. Do ponto de vista químico, podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes [THOMAS *et al.*, 2002].

A perfuração de um poço de petróleo, em terra (onshore) ou em mar (offshore), é um trabalho contínuo e que só se conclui ao ser atingida a profundidade final programada pelos estudos geológicos [CORRÊA, 2003]. Para a perfuração é usada sonda,

composta de uma estrutura metálica, torre ou mastro de 30 a 40 metros de altura, equipamentos auxiliares, tais como: bombas de lama (fluido), colunas de tubos e comandos, tanques de lama, de diesel, de cimento, dentre outros, sistema de tratamento do fluido, entre outros.

A fim de se evitar a entrada de fluidos nas formações, o que pode causar desmoronamentos, e para trazer o material perfurado (cascalho) do fundo do poço para a superfície, são utilizados fluidos especiais de perfuração cuja composição tem sido objeto de estudos e adaptações constantes de acordo com o local a ser perfurado.



Este trabalho visa desenvolver e testar novos aditivos para os fluidos, com o intuito de melhorar as propriedades dos fluidos base óleo, de forma que estes não agridam diretamente o meio ambiente.

Constatou-se que ésteres graxos possuem as propriedades físicas desejadas para estes fluidos e que comparativamente com os óleos minerais são de baixa toxicidade, tendo comportamento e desempenho semelhantes.

Os óleos vegetais representam uma alternativa viável para a utilização em fluidos de perfuração substituindo óleos minerais e derivados de petróleo, pois são um recurso renovável e de origem agrícola o que implica em vantagens nos aspectos ambientais [SILVA NETO, 2002].

Com a elevação da produção de biodiesel deve-se atentar à manutenção de sua estabilidade oxidativa durante seu armazenamento, pois ele é bastante susceptível a oxidação quando em contato com o ar e outros fatores externos como luz e temperatura. A oxidação origina alcoóis e ácidos orgânicos, sendo estes responsáveis pela corrosão dos materiais.

O uso de biodiesel na composição do fluido base óleo revelam alterações na estabilidade à oxidação que é um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do fluido.

A rancificação é a decomposição de gorduras, óleos e outros lipídios por hidrólise ou oxidação, ou ambos. Partindo do estudo de PEREIRA [2010], conclui-se que a alta resistência do óleo de moringa à rancificação a torna um composto resistente à oxidação, ou seja, ela apresenta alta estabilidade oxidativa. [OLIVEIRA, 2013]

Enquanto isso, a análise térmica é definida como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto essa

substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob uma atmosfera específica [MOTHÉ & AZEVEDO, 2002].

2. METODOLOGIA

Para a preparação dos fluidos utilizou-se o biodiesel como base, sendo este provindo de óleos vegetais de soja, canola e óleo de *Moringa Oleifera* LAM. Os biodieseis foram desenvolvidos no Laboratório de Tecnologias Alternativas da UFS (LTA), preparados em batelada com óleos de canola e de soja, utilizando com reagente o metanol na razão álcool/óleo 9:1 e KOH como catalisador. Após produção e consequente separação, lavagem e secagem do biodiesel, foram produzidos os fluidos de perfuração. O biodiesel de moringa foi produzido por transesterificação *in situ* [PEREIRA, 2011]. Outro biodiesel usado nas preparações dos fluidos foi o de soja adquirido comercialmente.

A água utilizada para todas as preparações foi fornecida pela DESO (água de torneira) por ser mais parecida com a água industrial utilizada no campo. Os demais reagentes utilizados na preparação dos fluidos foram cedidos pelo LTA. Os reagentes empregados na caracterização do biodiesel e outros ensaios foram de grau analítico.

Para a produção do fluido utilizou-se um Misturador FISATOM 712 e béqueres de 1000 mL. Foram preparadas formulações que diferem na razão água/óleo, sendo elas 45/55 e 40/60, nas concentrações de emulsificante e diferem no tipo de biodiesel. Todas as preparações foram realizadas no LTA.

Na preparação dos fluidos, coloca-se o biodiesel em um béquer e, sob agitação, adiciona-se os demais componentes na seguinte ordem: Emulsificante Principal, Cal Hidratada, Salmora Saturada, Argila Organofílica, Univert Redutor de Filtrado e Calcário Fino, deixando-os sob agitação por 5 minutos, entre a adição de um



componente e outro, ou até que ocorra a mistura completa. Por último adiciona-se a baritina com o auxílio de um picnômetro ajustando a densidade do fluido para 1,03 g/m.

Para a análise térmica dos fluidos preparados, utilizou-se os métodos DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e TG (termogravimetria). As análises de DSC foram realizadas no aparelho DSC-60 Shimadzu utilizando fluxo de nitrogênio de 100mL/min, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C e células de alumínio. A variação de temperatura foi de 10 °C/min. Para as análises de TG utilizou-se o aparelho DTG-60H Shimadzu com fluxo de nitrogênio de 100mL/min, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C, células de alumínio e variação de temperatura de 10 °C/min.

Para a realização do estudo da estabilidade oxidativa foi utilizado nos ensaios o equipamento 873 Biodiesel Rancimat (Metrohm). Nesse método, 3g de amostra foram envelhecidas por um fluxo de ar (10 L/h a 110 °C) em célula de medição abastecida por água bidestilada e deionizada. O tempo de indução foi determinado pela medida da condutividade. No Brasil o limite adotado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP é no mínimo 6 horas de estabilidade.

Com a razão água/óleo 45/55 foram preparadas cinco amostras de fluido a base de biodiesel de soja comercial variando-se a concentração de emulsificante de 3, 6, 9, 12 e 15 g/L com o intuito de se estudar a estabilidade da emulsão. Foi estudada também a estabilidade da emulsão na variação do biodiesel a partir das amostras preparadas. As amostras foram agitadas por 10 minutos e foi medido o tempo gasto para que duas fases distintas aparecessem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram preparados os fluidos com razão água/óleo 45/55 utilizando 4 tipos de biodieseis diferentes como base e foram mantidos os demais aditivos. E outro fluido preparado com razão 40/60 usando biodiesel de soja comercial, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: fluidos preparados para as análises.

Fluido base biodiesel	Razão
Soja comercial	45/55
Soja (LTA)	45/55
Canola	45/55
Moringa	45/55
Soja comercial	40/60

A formulação feita com o biodiesel de Moringa, preparado no LTA, não teve resultado satisfatório, visto que não formou uma emulsão homogênea, não podendo ser utilizado nas demais análises deste trabalho. Os demais fluidos obtiveram uma emulsão homogênea como era esperado.

3.1. Influência do biodiesel na estabilidade da emulsão

Os fluidos razão 45/55 de base canola, soja, soja comercial e soja comercial 40/60, foram agitados por 10 minutos, em seguida deixados em repouso para ser observada a decantação. Os fluidos decantaram com 1 hora de repouso, formando fase oleosa na parte de cima e esta fase variou em extensão para cada tipo de biodiesel. Percebeu-se que os fluidos que obtiveram menores fases oleosas foram o de canola e o de soja, sendo o de canola com fase oleosa mais extensa do que o de soja.



3.2. Influência da variação de emulsificante

Os fluidos preparados variando a concentração de emulsificante decantaram com 1 hora de repouso mesmo com a concentração mais alta de 15 g/L, enquanto que o fluido a base de n-parafina decanta com repouso de 24 horas.

Este é um comportamento que pode prejudicar a qualidade da operação de perfuração, visto que, poderia ocorrer decantação do fluido no interior do poço quando houvesse necessidade de parada no bombeamento por tempo prolongado. A Tabela 2 mostra os tempos de decantação nas diferentes concentrações de emulsificante.

Tabela 2: Tempos de decantação com variação da concentração de emulsificante

Fluido base biodiesel de soja comercial 45/55	Tempo de decantação (h)
Emulsificante 3 g/L	1
Emulsificante 6 g/L	1
Emulsificante 9 g/L	1
Emulsificante 12 g/L	1
Emulsificante 15 g/L	1
Fluido Parafina	24

Possivelmente, o emulsificante utilizado não foi capaz de interagir fortemente com a parte apolar do biodiesel para formar micelas suficientemente estáveis as quais sustentariam a emulsão por mais tempo. Isso pode ter ocorrido também quando foi utilizado o biodiesel de Moringa na formulação do fluido, por isso o mesmo não formou emulsão estável.

3.3. Estabilidade oxidativa

Para a estabilidade oxidativa foram analisadas e comparadas as amostras de fluidos base biodiesel preparadas.

Os resultados da estabilidade oxidativa foram satisfatórios, obtendo mais de 6 horas para o início da oxidação. O tipo de biodiesel influenciou no aumento da estabilidade oxidativa, visto que o biodiesel de canola utilizado já estava dentro dos padrões da ANP, enquanto o de soja, fabricado no LTA, não estava nos padrões, porém, os dois tiveram ótimos resultados nos fluidos.

O fluido de soja comercial 45/55 obteve um bom resultado, com tempo de oxidação acima dos padrões exigidos, como mostram os gráficos das Figuras 1, 2 e 3. Ajustando alguns parâmetros nas características deste fluido, esse se torna um bom candidato na substituição dos fluidos atualmente utilizados.

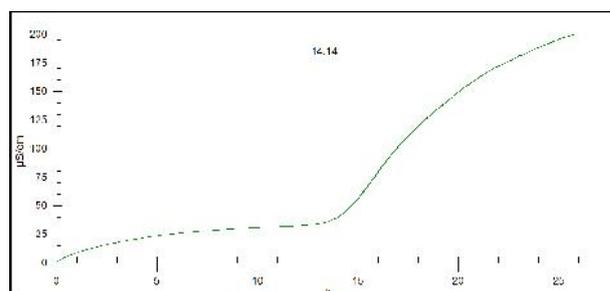


Figura 1: Estabilidade oxidativa do fluido a base biodiesel de canola 45/55

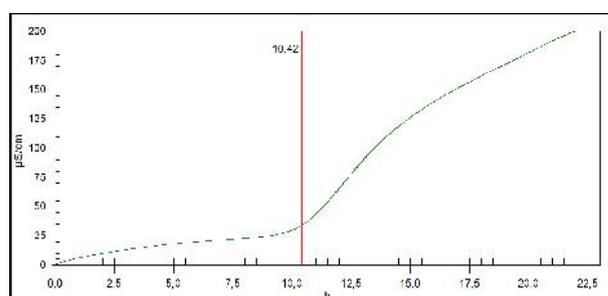


Figura 2: Estabilidade oxidativa do fluido a base biodiesel de soja 45/55

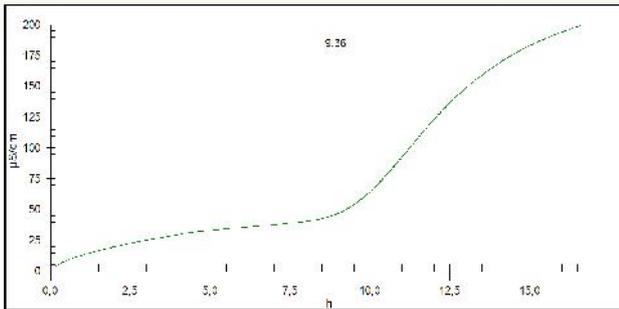


Figura 3: Estabilidade oxidativa do fluido a base biodiesel comercial de soja 45/55

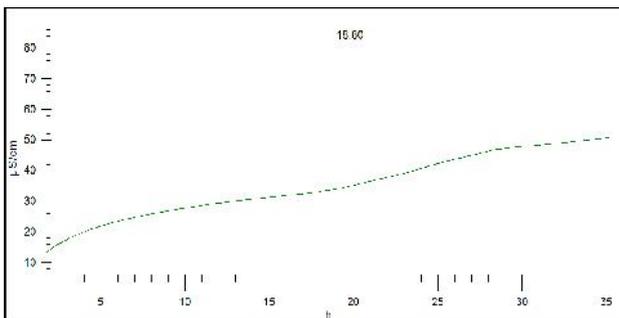


Figura 4: Estabilidade oxidativa do fluido a base biodiesel comercial de soja 40/60

O gráfico da Figura 4 seguiu um padrão diferente dos demais, fugindo do esperado, sendo que este fluido varia dos outros na razão água/óleo. Diante da escassez de informações na literatura sobre a estabilidade oxidativa dos fluidos de perfuração essa análise foi descartada, posteriormente não foi possível realizar nova análise devido a problemas técnicos.

3.4. Análise térmica

3.4.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica, na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência (estável), em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura [MATOS *et al.*, 2007]. A programação utilizada está especificada na metodologia.

Os gráficos das Figuras 5, 6 e 7 dos fluidos apresentaram semelhanças nas temperaturas dos picos endotérmicos e exotérmicos, conforme apresentados na Tabela 3. O primeiro pico corresponde à etapa de desidratação, enquanto os outros representam a decomposição do biodiesel e dos outros componentes. A partir da análise das curvas DSC observa-se que os fluidos com biodiesel de canola e soja possui uma boa resistência a degradação térmica devido a maior temperatura em que os eventos ocorrem.

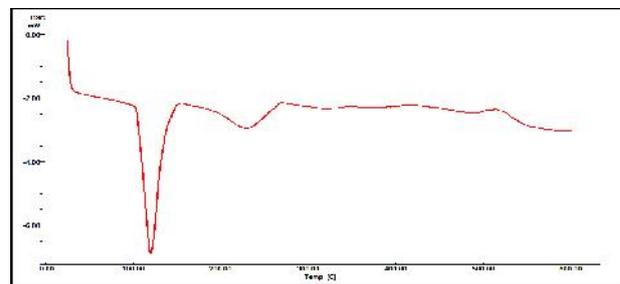


Figura 5: DSC Fluido a base de biodiesel de canola 45/55

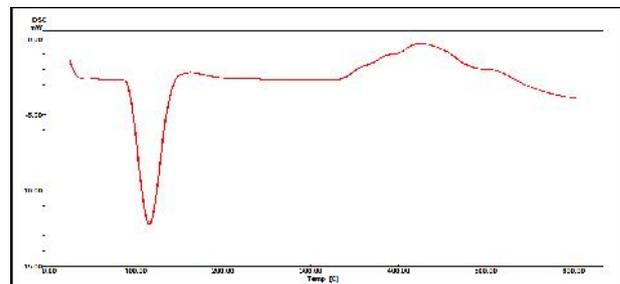


Figura 6: DSC Fluido a base biodiesel de Soja 45/55

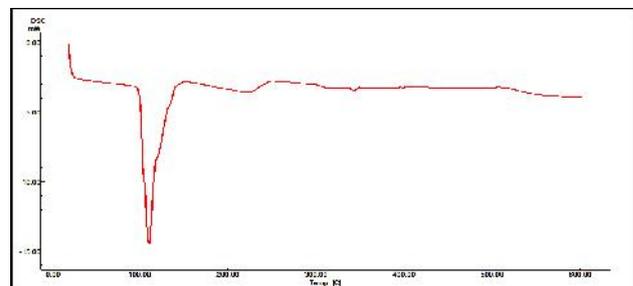


Figura 7: DSC Fluido a base biodiesel comercial de Soja 45/55.



Tabela 3: Resultados da Análise DSC dos Fluidos base biodiesel

Fluidos	Endotérmico (°C)		Exotérmico (°C)
Canola 55/45	120,23	230,19	513,75
Soja 55/45	116,05	-	424,45
Soja comercial 55/45	110,88	222,49	-

3.4.2. Termogravimetria (TG)

A curva de termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (TGA) fornece informações sobre a composição e estabilidade térmica de uma substância ou material. Esta análise baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra em atmosfera controlada sob aquecimento ou resfriamento, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou temperatura [MOTHÉ & AZEVEDO, 2002].

A técnica DTG visa facilitar a avaliação e melhorar a visualização da curva da TG através da derivada da curva. Essa derivada auxilia no esclarecimento dos passos da curva da TG, fornecendo picos de fácil observação que determinam áreas proporcionais às variações de massa do material analisado [MOTHÉ & AZEVEDO, 2002].

Nos fluidos a base de biodiesel de Canola e Soja comercial, visualizados nas Figuras 8 e 9 a perda de massa inicial (entre 100 e 150 °C) corresponde à perda da massa de água e a segunda corresponde à decomposição do biodiesel (a partir de 180 °C). Para o fluido a base de biodiesel de soja, mostrado na Figura 10, produzido no LTA, nota-se primeiro a decomposição do biodiesel (cerca de 180 °C) e depois a decomposição dos demais componentes do fluido. A Tabela 4 mostra com mais detalhes as entalpias e perdas de massa. É importante ressaltar que nos gráficos para análise termogravimétrica, a curva vermelha representa a TG e a cor de rosa, DTG.

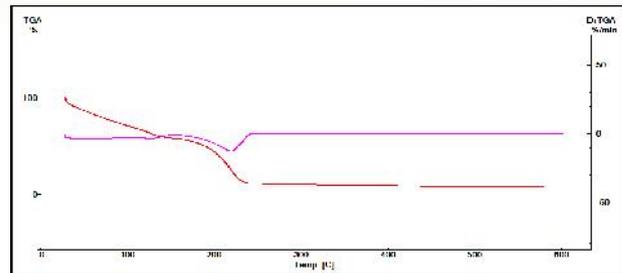


Figura 8: Curva TG e DTG Fluido a base canola 45/55

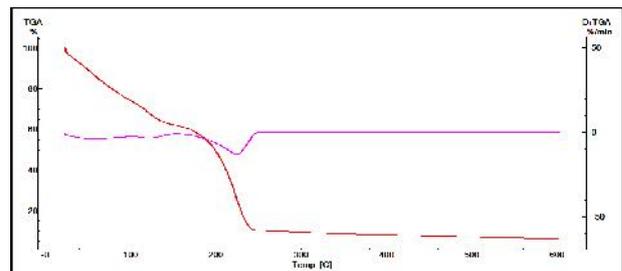


Figura 9: Curva TG e DTG Fluido a base soja comercial 45/55

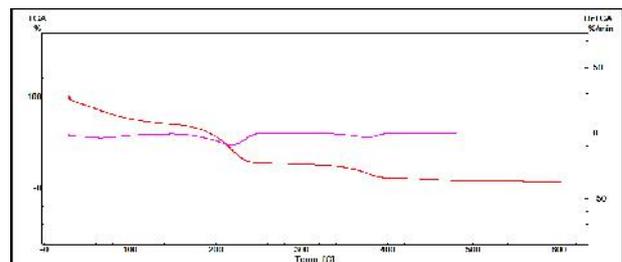


Figura 10: Curva TG e DTG Fluido a base soja 45/55

Tabela 4: Resultados da Análise de TG dos Fluidos base biodiesel

Fluido	T (°C)	Massa (mg)	%
Fluido canola 45/55	118,68-139,84	0,539	11,5
	201,91-230,29	1,965	41,924
Fluido soja 45/55	199,08-234,66	1,654	37,497
	355,87-390,28	0,605	13,716
Fluido soja comercial 45/55	112,71-135,66	0,662	11,070
	204,87-235,68	2,849	47,642



4. CONCLUSÕES

As emulsões de fluido base biodiesel não estão adequadas para o uso em campo, diante da decantação precoce. Este é um ponto importante para a aplicação do fluido e devem ser realizados estudos dos parâmetros ou desenvolvimento de novos aditivos que aumentem a estabilidade da emulsão para se conseguir um fluido comercial.

O fluido preparado com biodiesel de *Moringa oleifera* não teve resultado satisfatório, considerando que não houve formação de emulsão estável. Estudos devem ser realizados para ajustar a formulação de modo a se obter uma emulsão homogênea usando esse biodiesel como base, pois o óleo extraído das sementes desta planta apresenta alta resistência à oxidação e contém elevados teores de ácidos graxos insaturados, especialmente oléico.

A estabilidade oxidativa dos fluidos base biodiesel com razão 45/55 está dentro dos parâmetros exigidos pela ANP alcançando mais de 6 horas de estabilidade.

Comparando as curvas DSC e TG-DTG observa-se que os fluidos a base de biodiesel de soja e de canola tem maiores resistência à degradação térmica. Dando destaque ao fluido de soja que obteve menor perda de massa percentual em altas temperaturas.

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os autores que colaboraram na elaboração do trabalho, ao LTA por ter cedido o espaço para a realização das análises, ao CNPq e a FAPITEC.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CORREA, O. L. S., ***Petróleo: Noções sobre Exploração, Perfuração, Produção e Microbiologia***, Editora Interciência, p. 21, 2003.

MOTHÉ, C.G e AZEVEDO, A.D.; ***Análise Térmica de Materiais***, I Editora, São Paulo, 1ª edição, 2002.

OLIVEIRA, D. S. de, ***Estudo Da Influência Da Moringa Como Meio Filtrante Na Estabilidade Oxidativa Do Biodiesel***, Enemp, Maceió – AL, 2013.

PEREIRA, D. F. ***Caracterização físico-química do óleo de moringa para possível rota de obtenção de biodiesel***, IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, PB. Pg. 1845. 2010.

PEREIRA, D. F. ***Potencialidades Da Moringa Oleífera Lam na Produção de Biodiesel e no Tratamento de Água Produzida na Extração de Petróleo***. 2011, 436p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. São cristóvão-SE.

SILVA NETO, M. A. ***Contribuição técnica de um sistema de emulsão inversa a base de óleos vegetais para fluidos de perfuração***. Dissertação de mestrado, Natal, 2002.

THOMAS, J. E. ***Fundamentos de Engenharia de Petróleo***. Interciência, 2004.