

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÉSTER UTILIZANDO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA COMO FASE CONTÍNUA

AUTORES:

Carla Corina dos Santos Porto¹, Ana Carolina Firmino De Jesus¹, Rodrigo Lima Aragão¹, João Paulo Lobo dos Santos¹, Acto de Lima Cunha¹, Gabriel Francisco da Silva¹

INSTITUIÇÃO:

¹Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

PRODUÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÉSTER UTILIZANDO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA COMO FASE CONTÍNUA

Abstract

A complex mixing of solids, liquids and gases composes the drilling fluids. They can have aspects of a suspension, colloid dispersion or emulsions. Their properties and chemical composition are factors that directly influence the drilling costs, the productivity and safety of the well. The use of biodiesel in the formulation of these drilling fluids has been growing, and for being a product of plant origin, more biodegradable and for having a lower cost, it becomes an advantageous option to be used as a drilling fluid additive with good lubricating characteristics. In this article, biodiesel produced from frying oil (reused soybean oil) has been used to create oil-based drilling fluids, in order to study the behavior and oxidative stability of the emulsion. The samples were subjected to the Rancimat method for evaluating the oxidative stability of biodiesel base fluids. It has been found that the prepared fluids decanted within a 1-hour rest, and this behavior can impair the drilling operations. The results of oxidative stability were satisfactory in the samples 55/45 and 60/40, showing the beginning of oxidation after 10 hours of analysis. Results have revealed that the use of biodiesel in drilling fluids is economically practicable and can replace the petroleum-derived products in oil-based fluids, since some improvements in emulsion stability should be made. Moreover, the fluids made with biodiesel are environmentally correct. Once they degrade more easily and exhibit low toxicity.

Introdução

O petróleo se encontra na natureza ocupando os vazios de uma rocha porosa chamada rocha-reservatório ou simplesmente reservatório. O poço de petróleo é a estrutura que liga o reservatório à superfície (LIMA, 1988). A perfuração hoje é capaz de atingir regiões de grande complexidade, como a perfuração em águas profundas (NASCIMENTO, 2009). No entanto, esse avanço só foi possível com a descoberta e melhoramento do fluido de perfuração. Com o progresso da perfuração, observou-se que um máximo de eficiência e economia seria atingido quando houvesse uma perfeita combinação entre os vários parâmetros da perfuração (THOMAS, 2002).

Os fluidos de perfuração têm um papel importantíssimo na etapa de perfuração de poços uma vez que se usado um fluido não adequado ao meio poderá gerar problemas operacionais, tais como: sedimentação de cascalho e picos de pressão na broca podendo chegar facilmente a pressão de fratura. Suas propriedades e composição química são fatores que influenciam diretamente nos custos de perfuração, na produtividade do poço e na segurança da produção.

Segundo Thomas *et al.* (2002) os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes até, gases, que têm como principais finalidades, a limpeza do fundo do poço, exercer pressão hidrostática sobre as formações de modo a evitar o influxo de fluido indesejável, resfriar e lubrificar a coluna e a broca (MORAIS, 2001). Os constituintes básicos dos fluidos de perfuração variam de acordo com as estruturas geológicas a serem perfuradas, ecossistemas característicos, os limites de temperatura, resistência, permeabilidade (LIMA, 1988). Esses constituintes definem as propriedades e o tipo de fluido formado.

Um fator fundamental que contribuiu para o enriquecimento de funções dos fluidos de perfuração foi a inovação na composição destes, além da agregação de várias substâncias que melhor se adequasse ao meio onde seria feita a perfuração. Os fluidos a base de óleo são melhores do que os fluidos a base de água tanto na lubrificidade, estabilização das paredes do poço e controle do volume de filtrado (DAVISON, 2001 e ALMEIDA, 2010).

Atualmente, o uso de biodiesel na formulação de fluidos de perfuração vem crescendo. Esse óleo de origem vegetal apresenta um potencial promissor em todo o mundo como combustível, em virtude da sua enorme contribuição ambiental, e como fonte estratégica de energia renovável, em substituição ao óleo diesel e a outros combustíveis fósseis. Por outro lado, estudos revelam que ele sofre degradação mais rapidamente do que o diesel de petróleo, que mantém suas propriedades praticamente inalteradas por um longo período de armazenamento.

Essa degradação relativamente rápida é uma característica bastante atrativa do biodiesel para a produção de fluidos de perfuração uma vez que esses fluidos são menos danosos ao meio ambiente do que os fluidos produzidos a partir de óleos minerais. Steber et al. (1995) (SILVA NETO, 2002) mostrou que apesar de os óleos minerais serem degradados em presença de oxigênio, sua degradação não é rápida. Uma comparação da biodegradabilidade de óleos minerais e ésteres após 35 dias mostrou uma degradação de 3,9% do óleo mineral contra 82,5% dos ésteres.

Sabe-se que o biodiesel é o produto da transesterificação de óleos vegetais podendo ser obtido a partir de óleos residuais como óleo de fritura e substitui o diesel em qualquer uma de suas aplicações (CASTRO, 2009). Por ser um produto de origem vegetal, ser mais biodegradável e de menor custo torna-se uma opção vantajosa, do ponto de vista ambiental e econômico, para ser utilizado como aditivo de fluidos de perfuração com boas características lubrificantes (MATOS, 2011).

A questão ambiental tem sido um aspecto muito discutido no desenvolvimento de novas formulações para fluidos de perfuração, de forma que composições menos poluentes são desejáveis e grande investimento tem sido feito em pesquisa nessa área (ALBINARTE, 2007).

Metodologia

Neste trabalho utilizou-se biodiesel produzido a partir de óleo de fritura (óleo de soja usado) para o desenvolvimento dos fluidos de perfuração base óleo, a fim de se estudar o comportamento e estabilidade oxidativa da emulsão.

- **Preparação do Biodiesel de Óleo Residual**

Para a produção de biodiesel foi utilizado metóxido de sódio como catalisador para a reação de transesterificação do metanol com o triacilglicerol contido no óleo de fritura residual. Inicialmente, é necessário produzir o metóxido de sódio a partir do NaOH e do metanol. Foi pesado 9 gramas de hidróxido de sódio e acrescenta-se 215 gramas de álcool metílico e submete-se essa mistura a agitação durante 10 minutos, foi utilizado um misturador magnético, como mostra a figura 1.



Figura 1: Agitação da mistura NaOH e metanol para a obtenção de metóxido de sódio que funcionará como catalisador da reação.

O óleo residual foi colocado num recipiente e sob agitação, em um misturador, foi acrescentado o metóxido de sódio pouco a pouco. Feito isso, o aspecto da mistura se mostrou como na Figura 2.



Figura 2: Óleo residual mais metóxido de sódio com metanol em excesso.

Essa mistura ficou no agitador cerca de uma hora para que a reação de transesterificação se complete. Posteriormente, a mistura foi colocada em um funil de separação, onde se aguardou a decantação e a consequente separação do biodiesel da glicerina, como pode ser visto na Figura 3. Após a decantação retirou-se a glicerina, que é a parte mais densa da mistura, e o biodiesel foi lavado algumas vezes com água a 90 °C. Feito a lavagem do biodiesel ele foi colocado na estufa por duas horas para ser desidratado e estava pronto para ser usado.



Figura 3: Biodiesel e glicerina após a decantação.



Figura 4: Biodiesel produzido a partir de óleo residual.

- **Preparação do Fluido de perfuração**

Para a produção do fluido utilizou-se um Misturador FISATOM 712 e béqueres de 1000 mL. Foram preparadas formulações que diferem na razão óleo/água, sendo essas elas 55/45, 60,40 e 70/30 e nas concentrações de emulsificante. Todas as preparações foram realizadas no LTA.

Na preparação dos fluidos, colocou-se o biodiesel em um béquer e, sob agitação, adicionou-se os demais componentes na ordem que consta no quadro 1, deixando-os sob agitação por 5 minutos, entre a adição de um componente e outro, ou até que ocorra a mistura completa. Por último adicionou-se a baritina com o auxílio de um picnômetro ajustando a densidade do fluido para 1,03 g/mL.

Quadro 1: Constituintes do fluido óleo.

Biodiesel
Emulsificante principal
Cal Hidratada
Salmoura Saturada
Argila Organofílica
Univert Redutor de Filtrado
Calcário Fino
Baritina

Com a razão 55/45 foram preparadas cinco amostras de fluido a base de biodiesel de óleo de fritura 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. As amostras foram agitadas por 10 minutos e foi medido o tempo gasto na decantação e consequente separação de fases.

- **Estabilidade Oxidativa**

No estudo da estabilidade oxidativa foi utilizado 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.



Figura 5: 873 Biodiesel Rancimat (Metrohm)

Resultados e Discussão

- 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 1 mostra os tempos de decantação nas diferentes concentrações de emulsificante.

Tabela 1: 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 às quais sustentariam a emulsão por mais tempo. Isso pode ter ocorrido também quando foi utilizado o biodiesel na formulação do fluido, por isso o mesmo não formou emulsão estável.

- Estabilidade Oxidativa**

Para a estabilidade oxidativa foram analisadas e comparadas as amostras de fluidos base biodiesel preparadas, mostradas na Figura 8.



Figura 6: Amostras do fluido produzido utilizadas para a análise de estabilidade oxidativa.

Os resultados obtidos com a análise estão mostrados nas Figuras 7, 8 e 9.

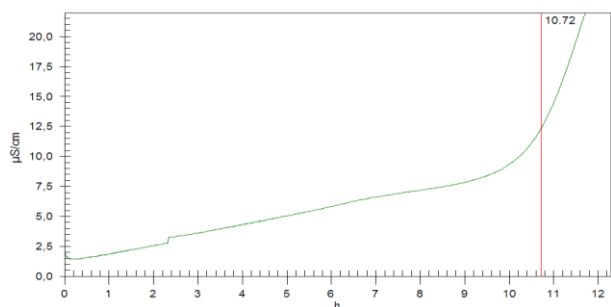


Figura 7: Estabilidade Oxidativa 55/45

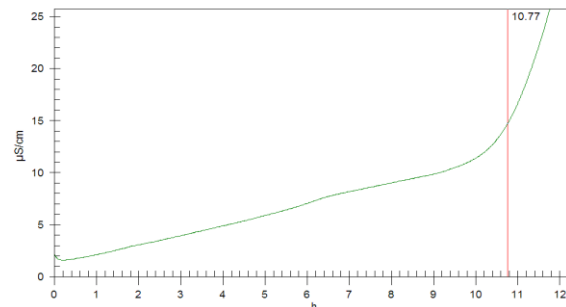


Figura 8: Estabilidade Oxidativa 60/40

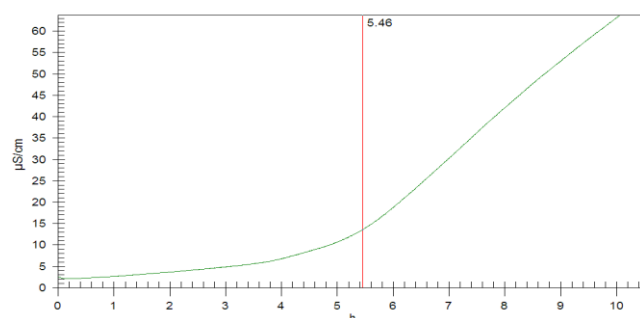


Figura 9: Estabilidade Oxidativa 70/30

Os resultados da estabilidade oxidativa foram satisfatórios nas amostras 55/45 e 60/40, obtendo-se mais de 10 horas para o início da oxidação. Além disso, os resultados foram bastante semelhantes dessas amostras, provavelmente pelo fato de elas terem praticamente a mesma composição e, portanto, se comportaram de maneira muito parecida no que se refere a estabilidade oxidativa.

A amostra 70/30 não apresentou um resultado satisfatório, uma vez que o início da oxidação se deu em menos de 6 horas. É provável que não tenha existido uma correta interação entre as fases, ou seja, que o emulsificante não funcionou de maneira correta. Além disso, essa seria a proporção de maior custo para a produção, já que é aquela que possui mais biodiesel em sua composição. Esses dois fatores associados tornam essa composição um tanto quanto inadequada para a produção.

Nas amostras de 55/45 e 60/40 houve separação de fases depois de cerca de uma hora, a amostra de 70/30 poucos minutos depois de ser retirada do misturador já se apresentava em duas fases distintas. Isso inviabiliza a utilização dessas amostras na indústria do petróleo uma vez que se houver uma pausa no bombeamento do fluido, haverá a separação de fases no poço, o que poderia ocasionar uma série de problemas nesse poço.

Conclusões

Diante do proposto pode-se concluir que os fluidos de perfuração têm um papel fundamental na etapa da perfuração do poço de petróleo. Suas características associam-se ao meio tornando possível este processo. No entanto, suas composições muitas vezes afetam as condições químicas naturais do local perfurado além de ter um custo elevado por conta de sua composição, quando é a base óleo diesel ou gás natural, ou por sua composição não alcançar um alto grau de eficiência na sedimentação do cascalho.

Fluidos de perfuração são projetados para ter duas fases principais, que são: a fase gel, que inicia quando há uma pausa no processo de perfuração e as bombas que bombeiam esses cascalhos para superfície são desligadas, e a fase líquida que perdura durante o tempo em que o fluido se encontra em movimento.

Os fluidos produzidos com biodiesel são uma ótima alternativa para a indústria do petróleo, já que os fluidos a base óleo convencionais são caros porque são produzidos com derivados de petróleo com um valor de mercado considerável. A produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura

pode ser economicamente viável e substituir os derivados de petróleo nos fluidos a base óleo. Além disso, os fluidos com biodiesel são ambientalmente mais corretos, pois se degradam mais facilmente como mostrado no trabalho.

Os fluidos produzidos nesse trabalho não se comportaram de maneira adequada no que se refere a uniformidade das amostras, uma vez que houve separação de fases em todas as amostras o que torna inviável o uso desses fluidos na indústria de petróleo. No que se refere a estabilidade oxidativa do fluido, duas amostras se comportaram de maneira satisfatória, foram elas as de 55/45 e 60/40. Já a amostra de 70/30 não se comportou de maneira satisfatória, iniciando sua oxidação antes de 6 horas.

Os testes realizados variando a quantidade de emulsificante nas amostras também não obtiveram resultados satisfatórios, todas as amostras analisadas decantaram. Provavelmente o emulsificante não conseguiu interagir com a fase apolar do biodiesel e não formou micelas estáveis o suficiente para sustentar a emulsão por mais tempo.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

ALBINARTE, S.R. *Aditivos inibidores de cristalização para fluidos de perfuração de base orgânica sintética para poços em águas ultraprofundas*, Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007

ALMEIDA, R.D.F; SILVA, W.G.A.L. *Avaliação de fluidos de perfuração de base aquosa contendo poliglicóis modificados*, Trabalho de conclusão de Curso, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

CASTRO, B.C.S. *Otimização das condições de transesterificação e caracterização dos rejeitos de óleo de fritura e de peixe para obtenção do biodiesel*, Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

DAVISON, J.M. et al. *Oil-based muds for reservoir drilling, their performance and cleanup characteristics*, SPE drilling and completion, USA, 2001.

LIMA, H. R. P. *“Engenharia de Poço I Perfuração – Fundamentos de Perfuração”*, Universidade Corporativa Petrobras, 1988.

MATOS, P.R.R. *Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes*, Dissertação de mestrado, Brasília, 2011

MORAIS, A. J. P. *Análise Comparativa das Propriedades dos Fluidos de Perfuração para Poços de Água e Poços de Petróleo*, Trabalho de Conclusão de Curso UFS, São Cristovão, 2009.

NASCIMENTO, R. C. A. M.; VIEIRA T. M.; AMORIM L. V.; LIRA H. L. *Avaliação da eficiência de inibidores de argilas expansivas para uso em fluidos de perfuração*, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.2 12-19 (2009).

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*, Rio de Janeiro: Interciência, 2002.