

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Influência da glicerina oriunda do processo de transesterificação nos parâmetros reológicos de fluidos de perfuração sintéticos.

AUTORES:

Thaís Pereira Cavalcanti¹, Rodrigo César Santiago², Keila Regina Santana Fagundes³, Jardel Dantas da Cunha⁴, Pablo Peterson Lima Bezerra⁵.

INSTITUIÇÃO:

1Engenheira de Petróleo, thaispcavalcanti@outlook.com, UFERSA, ² Docente, UFERSA, ³ Docente, UFERSA, ⁴ Docente, UFERSA, ⁵ Discente de Engenharia Mecânica, UFERSA.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

INFLUÊNCIA DA GLICERINA ORIUNDA DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO NOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO SINTÉTICOS.

Abstract

The drilling fluids are used to aid in the entire drilling process. In view of the need to adapt drilling fluids to environmental standards, the search for new formulations that fit these criteria is of great importance. Synthetic fluids have emerged as a consequence of this need and are less damaging than fluids using oils at their base. Currently, the most commonly used base in synthetic fluids is n-paraffin. Glycerin, a co-product of the biodiesel transesterification process, has physico-chemical characteristics compatible with those desired for drilling fluids and still has less harmful environmental characteristics than n-paraffin, such as their biodegradability. With the increasing production of biodiesel, the use of glycerine in the industry has been small in face of the amount generated, causing accumulations still with few destinations. Knowing this, this study aims to study the rheology of 9 synthetic drilling fluids using glycerin as a base source 3 being obtained from them: soybean oil, soybean oil and babassu residual oil. Three different volumetric proportions were used in relation to one barrel equivalent (350.5 mL), varying in 112 mL, 75 mL and 50 mL for each type of glycerin, and the results of the analyzes were compared with results of a standard n-paraffin. The results of the rheological parameters were satisfactory, since they showed that the glycerin confers a high viscosity to the fluid, being necessary to use a lower concentration of viscosifying agent than the one used in paraffin fluids to obtain similar results. In the three sources the apparent viscosity behaved directly proportional to the concentration of glycerin used. The fluids with the lowest concentration of glycerine were the ones that presented the closest reference fluid results.

Introdução

Os fluidos de perfuração, também chamados de lamas de perfuração, podem ser definidos como fluidos de circulação utilizados para auxiliar a perfuração de poços, desempenhando uma série de funções. Seu uso antecede à indústria de petróleo, pois desde a antiguidade os fluidos eram utilizados para auxiliar as ferramentas na perfuração de poços com outras finalidades. Os fluidos podem ser classificados em quatro diferentes categorias: fluidos à base de ar, fluidos à base de água, fluidos à base de óleo e os recentes fluidos sintéticos. (AMORIM, 2003).

Os fluidos base água e óleo são os mais utilizados. Esse último tem grande importância na perfuração devido a aspectos técnicos como poços direcionais e de alta pressão e temperatura, nos quais os requisitos de lubrificação e estabilidade térmica, por exemplos, são rigorosos. Devido à preocupação ambiental, os fluidos base óleo evoluíram dos óleos convencionais, como o diesel, para os óleos sintéticos, menos agressivos ao meio ambiente. (MONTEIRO, 2007).

A parafina atualmente é a principal base utilizada em fluido de perfuração sintéticos, porém esse composto ainda possui características que agredem o meio ambiente, pois de acordo com Chandler a parafina possui uma baixa biodegradabilidade.

O glicerol, ou glicerina, é um coproduto do processo de obtenção de biodiesel. Quimicamente o glicerol é um tri-álcool com 3 carbonos, um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso. O glicerol tem inúmeras aplicações na indústria, no entanto, a quantidade utilizada é muito menor do que a indústria do biodiesel produz atualmente. (BEATRIZ et al. 2010).

Para cada 90 m³ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina. (MOTA et al., 2009).

Cunha e colaboradores (2013) abordam que o uso da glicerina, em substituição a nparafina, na formulação de fluidos de perfuração sintéticos é uma alternativa para utilização desse rejeito visto que atende ao requisito da regulamentação ambiental e, além disso, o custo da matéria- prima seria consideravelmente reduzido.

Diante da busca por fluidos de perfuração sintéticos que agredam cada vez menos o meio ambiente assim como a procura por um destino para a glicerina e sabendo que esse resíduo apresenta propriedades que podem conferir ao fluido características desejáveis, como boa viscosidade e baixa toxicidade, uma alternativa para as duas buscas pode ser a utilização desse subproduto do biodiesel como base de fluidos de perfuração sintéticos.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo analisar a influência da glicerina bruta oriunda do processo de transesterificação no parametros reológicos de fluidos de perfuração sintéticos e comparar os resultados obtidos com resultados de um fluido de perfuração sintético base parafina.

Metodologia

As glicerinas utilizadas foram obtidas pela transesterificação do biodiesel utilizando óleo de soja, óleo de soja residual e óleo de babaçu. O óleo residual utilizado é proveniente de frituras e passou por um processo de filtração antes de ser empregado para obtenção do biodiesel. Foram formulados 4 fluidos, um com base parafina e três fluidos com base glicerina, para cada tipo de óleo utilizado, variando as proporções. As concentrações e aditivos utilizados estão presentes nas Tabelas 1 e 2 a seguir.

Tabela 1: Formulações do fluido sintético padrão.

Aditivos	Formulação 1
Parafina	112 mL
Emulsificante	4,57 g
Controlador de Filtrado	4,57 g
Salmoura	88 mL
Cal Hidratada	6,86 g
Argila Organofílica	3,43 g
Modificador Reológico	1,14 g
Baritina	130,5 g

Tabela 2: Formulações dos fluidos de perfuração sintéticos com glicerina.

Aditivos	Formulação 2	Formulação 3	Formulação 4
Glicerina	112 mL	75 mL	50 mL
Controlador de Filtrado	4,57 g	4,57 g	4,57 g
Salmoura	88 mL	125 mL	150 mL
Argila Organofílica	3,43 g	3,43 g	3,43 g
Modificador Reológico	1,14 g	1,14 g	1,14 g
Baritina	130,5 g	130,5 g	130,5 g

Devido a glicerina ser solúvel em água, diferente da parafina, descarta-se o uso de emulsificante na formulação de seus fluidos.

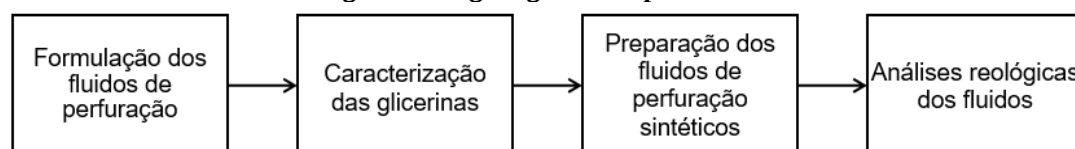
Para cada tipo de glicerina proveniente dos óleos utilizados no processo de transesterificação foram preparados 3 fluidos com as formulações já apresentadas, sendo preparados um total 9 fluidos com esse resíduo. A Tabela 3 apresenta a denominação utilizada para diferenciar cada tipo de óleo utilizado na obtenção da glicerina e a denominação dos fluidos preparados de acordo com a formulação. O fluido de n-parafina é definido como fluido padrão.

Tabela 3: Denominação das glicerinas e fluidos preparados de acordo com a formulação.

Glicerina	Tipo de óleo	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3
Óleo de soja	-1	F1 A	F2 A	F3 A
Óleo de soja residual	0	F1 B	F2 B	F3 B
Óleo de babaçu	1	F1 C	F2 C	F3 C

A partir das formulações e preparação dos fluidos foram realizadas as análises dos parâmetros reológicos com o intuito de averiguar o efeito do tipo de glicerina e de seu volume na reologia dos fluidos de perfuração sintéticos. A Figura 1 esquematiza toda a metodologia utilizada.

Figura 1: Organograma Experimental.



As características analisadas em cada tipo de glicerina foram o aspecto e cor e a massa específica. O aspecto e cor das glicerinas foram avaliadas visualmente. A análise das massas específicas a 20 °C foram realizadas de acordo com a Norma ASTM D 4052, utilizando-se um densímetro digital de bancada Rudolph Research Analytical

Os fluidos foram preparados de acordo com a norma API 13-B 2003.

Os parâmetros reológicos dos fluidos foram medidos através de um Viscosímetro Fann modelo 35A. Através das leituras no viscosímetro são determinados os parâmetros reológicos já mencionados através das equações presentes na Tabela 4.

Tabela 4: Equações dos parâmetros reológicos.

Parâmetro Reológico	Equação	Unidade
Viscosidade Aparente (VA)	L600/2	Centipoise (cP)
Viscosidade Plástica (VP)	L600 - L300	Centipoise (cP)
Limite de Escoamento (LE)	L300 – VP	(lb/100ft ²)

Resultados e Discussão

Características das glicerinas

A Tabela 5 mostra os resultados das análises de cada tipo de glicerina.

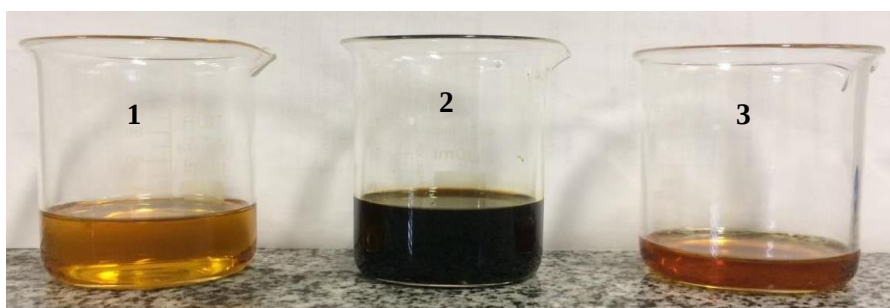
Tabela 5: Características das glicerinas.

Glicerina	Aspecto/Cor	Massa específica (g/cm ³)
Óleo de soja	Líquido/amarelo translucido	1,080433
Óleo de soja residual	Líquido/preto	1,0794635
Óleo de babaçu	Líquido/amarelo queimado translucido	1,156074

Os resultados obtidos mostram que o aspecto da glicerina analisado visualmente não se altera com a variação do tipo de óleo utilizado havendo variação apenas na sua cor. A massa específica pouco variou de um tipo de óleo para outro. De acordo com Castelló (2009) a massa específica da glicerina a 25 °C é 1,261 g/cm³.

A figura 2 apresenta as glicerinas de soja limpo, soja residual e babaçu, respectivamente, utilizadas.

Figura 2: Glicerinas de óleo de soja (1), residual (2) e babaçu (3).



Parâmetros Reológicos

As Tabelas 6, 7 e 8 a seguir apresentam os resultados das análises reológicas dos fluidos de perfuração sintéticos glicerina de óleo de soja, glicerina de óleo de soja residual e glicerina de óleo de babaçu, respectivamente.

Tabela 6: Resultados reológicos dos fluidos com glicerina de óleo de soja limpo.

Fluido	n	K (mPasn)	R ²	VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100ft ²)
Padrão	0,4021	6,2	0,9758	49	36	26
F1 A	0,4312	14,297	0,9831	100	12	176
F2 A	0,3713	7,4913	0,9516	52,5	44	17
F3 A	0,4086	6,1282	0,9718	49	34	30

Tabela 7: Resultados reológicos dos fluidos com glicerina de óleo residual.

Fluido	n	K (mPasn)	R ²	VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100ft ²)
Padrão	0,4021	6,2	0,9758	49	36	26
F1 B	0,7616	1,4646	0,9935	102,5	79	47
F2 B	0,439	4,8245	0,9106	35,5	15	41
F3 B	0,4285	2,9309	0,9952	25	18	14

Tabela 8: Resultados reológicos dos fluidos com glicerina de óleo de babaçu.

Fluido	n	K (mPasn)	R ²	VA (cP)	VP (cP)	LE (lbf/100ft ²)
Padrão	0,4021	6,2	0,9758	49	36	26
F1 C	0,5958	2,597	0,9762	75	67	16
F2 C	0,3373	24,973	0,9893	117,5	60	115
F3 C	0,1819	23,213	0,9506	43,5	27	33

Observando-se o coeficiente de regressão (R^2), percebe-se que houve um bom ajuste do modelo de potência (tensão de cisalhamento = K (taxa de cisalhamento)ⁿ) aos dados reológicos de todos os fluidos. Além disso, o índice de comportamento (n) apresentou valores típicos de fluidos pseudoplásticos, variando de 0,18 a 0,76, ou seja, ocorre um decréscimo acentuado de viscosidade quando a taxa de cisalhamento é aumentada, exibindo pseudoplasticidade.

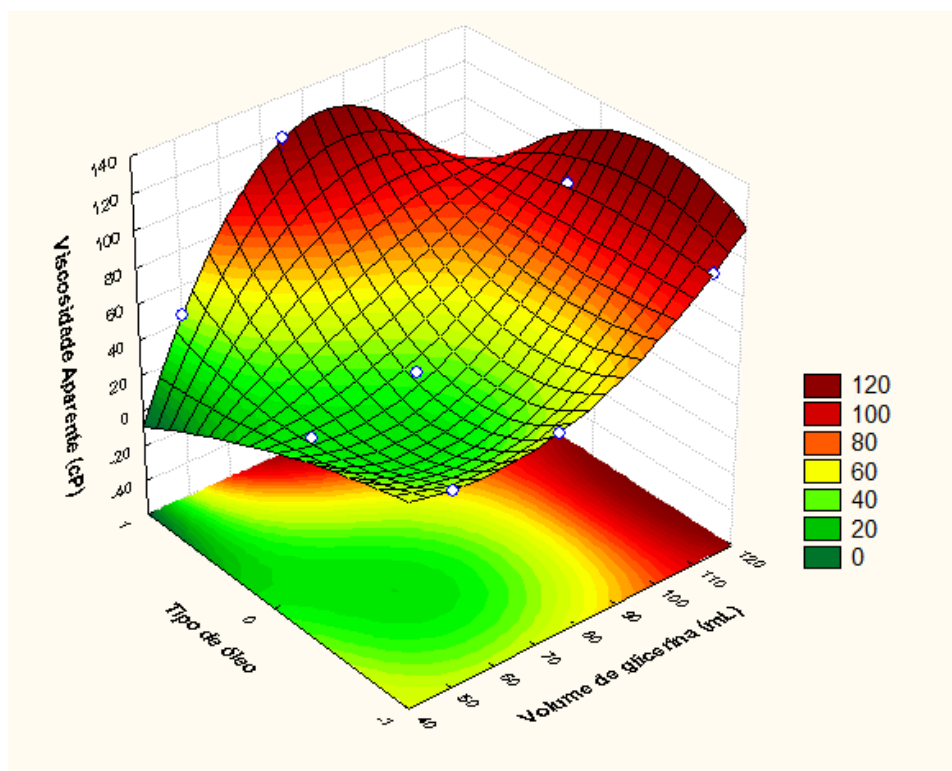
Os resultados mostram que os parâmetros variam com o volume de glicerina. De maneira geral nota-se que houve uma maior aproximação entre os parâmetros reológicos do fluido Padrão com os resultados dos fluidos F3 A, F3 B e F3 C que apresentam menor concentração de glicerina.

Esse resultado mostra-se positivo visto que, adequando o volume da glicerina obtém-se características semelhantes as que são encontradas em fluidos sintéticos com base parafina. Além da semelhança encontrada entre os resultados, a utilização de uma menor proporção de glicerina implica em fluidos ambientalmente mais adequados, já que uma menor quantidade desse resíduo presente no fluido de perfuração irá entrar em contato com as formações.

Shames (1999) apud Canciam (2012) comenta que a viscosidade é diretamente proporcional à força de atração entre as moléculas. Esse fato pode explicar a diferença de viscosidade dos fluidos de parafina e glicerina com mesmas concentrações (fluido padrão e fluidos F1 A, F1 B, F1 C). Baseado em Rodrigues (2013), a glicerina por ser uma molécula polar, diferente da parafina que é um composto extremamente apolar e imiscível com água, e possuir em sua estrutura grupos hidroxila (–OH), assim como a água, estabelece interações do tipo ligação de hidrogênio com as moléculas de água, gerando uma interação energeticamente favorável e a miscibilização acontece.

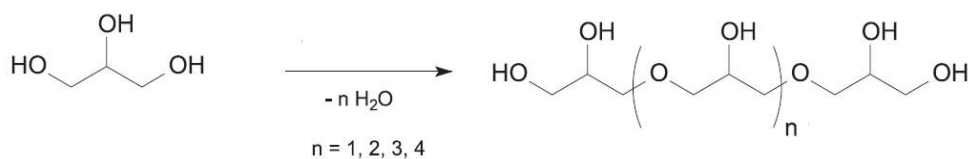
A figura 3 apresenta a superfície de resposta de uma análise estatística da interação dos parâmetros tipo de óleo e volume de glicerina na viscosidade aparente dos fluidos.

Figura 7 – Superfície de resposta: viscosidade aparente



De acordo com a Figura 3 percebe-se que os maiores valores de viscosidade aparente foram obtidos quando o maior volume de glicerina foi utilizado (112ml) para todos os tipos de óleos, esse efeito pode ser explicado devido ao fato de que esse composto (poliglicerol), apresenta diferentes funcionalidades presentes em sua estrutura química. Na reação de polimerização, as unidades de glicerol se condensam através dos grupos hidroxilas, formando éteres, que podem ter cadeias carbônicas de comprimento e complexidade variada (Figura 4), fazendo com que este composto apresente uma maior interação com a água favorecendo assim um aumento da viscosidade aparente dos fluidos de perfuração.

Figura 4 - Polimerização da glicerina.



Conclusões

Com base nos parâmetros avaliados verifica-se que o emprego da glicerina como base de fluidos de perfuração sintéticos é uma alternativa satisfatória, pois com adequação esse resíduo confere aos fluidos características reológicas semelhantes às fornecidas pela parafina. Com relação a formulação dos fluidos já se observa a primeira vantagem da substituição, já que para preparação dos fluidos com glicerina dois aditivos foram reduzidos, devido as suas propriedades físico-químicas, em comparação ao fluido padrão com n-parafina. Outra vantagem observada foi a diminuição do volume utilizado de glicerina nos fluidos, pois, ainda pelas propriedades desse resíduo, utilizando

volume menores (50 mL) obtém-se resultados reológicos próximos ao fluido padrão que utiliza volume mais elevado (112 mL). Outro fator analisado foi a interferência do tipo de fonte de glicerina nos fluidos. Os resultados mostraram que mesmo utilizando diferentes tipos de glicerina as suas propriedades variam de acordo com a concentração utilizada, quando maior a concentração maior será a viscosidade apresentada pelos fluidos. Então, diante dos resultados relacionados aos parâmetros avaliados nesse trabalho e de outras vantagens mostradas na literatura a substituição da parafina pela glicerina em fluidos de perfuração sintéticos é vantajosa e viável.

Referências Bibliográficas

AMORIM, Luciana Viana. **Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo**. 2003. 290 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

BEATRIZ, A., ARAUJO, YARA J. K., LIMA, D. P. Glicerol: Um Breve Histórico e Aplicação Em Sínteses Estereosseletivas. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p.306-319, 2010.

CANCIAM, César Augusto. Efeito da temperatura na viscosidade de alguns ésteres: predição da energia de ativação viscosa. *E-xacta*, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p.83-97, jul. 2012.

CHANDLER, Stephanie. **Properties of Liquid Paraffin**. Disponível em: <http://www.ehow.com/about_5174312_properties-liquid-paraffin.html>. Acesso em: 13 maio 2017.

CUNHA, R.R., CRUZ, G. F., CORREA, C.C., VAZ JR, A. S. Aproveitamento Da Glicerina Na Formulação De Fluidos De Perfuração Ambientalmente Corretos Para A Indústria Do Petróleo. In: V Congresso Fluminense De Iniciação Científica E Tecnológica, 2013, Campos dos Goytacazes.

MONTEIRO, Eduardo Nascimento. Estudo do comportamento PVT de misturas de metano e fluidos de perfuração base de n-parafina. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências e Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. da; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p.639-648, mar. 2009.