

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:



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E ESTABILIDADE OXIDATIVA DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO DE POÇOS A BASE DE ÉSTER DE MORINGA OLEÍFERA LAM

AUTORES:

ANA CAROLINA FIRMINO DE JESUS¹, CARLA CORINA DOS SANTOS PORTO¹, GISELLE HOLANDA CANUTO², GABRIEL FRANCISCO DA SILVA¹,

INSTITUIÇÃO:

¹NÚCLEO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, ²PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

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.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E ESTABILIDADE OXIDATIVA DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO DE POÇOS A BASE DE ÉSTER DE *MORINGA OLEÍFERA* LAM

Abstract

During the drilling of an oil well, the drilling fluid performs vital functions such as: carrying cuttings cut by the drill to the surface and allowing them to separate, cool and clean the drill bit, maintain well stability, have a high lubricity rate, not to be corrosive, not to be harmful to the formation and to the environment. Such fluids are characterized in accordance with their continuous phase, which may be fluids based on water, air or oil. It is known that although oil base fluids are more polluting, they have better properties during the drilling process. Therefore, the substitution of the classic mineral diesel of the base oil fluids by biodiesel was presented as a way of maintaining such characteristics being less environmentally aggressive. The *Moringa Oleifera* Lam is a plant of the family Moringaceae originated in India and that contains 42% of oil in its seeds. Due to its good physicochemical properties and ease of cultivation in the northeastern semi-arid region, this work seeks to develop and characterize ester-based drilling fluids using *Moringa* biodiesel as a continuous phase. After the production of the fluids, oxidative stability analyzes were performed and rheological tests were developed to study the properties of the base ester fluids and to compare the results with the n-paraffin base fluids that are used in the current well drilling program. At the end of the study, it was possible to verify that the *Moringa* biodiesel base drilling fluids presented satisfactory results in the analyzes and can be adapted for use in the petroleum production industry.

Introdução

A perfuração de um poço tem que ser realizada de forma a não prejudicar as formações geológicas adjacentes, evitar acidentes e alcançar a área de armazenamento de petróleo com êxito. Um dos elementos principais nesse processo é o fluido de perfuração, caracterizado como mistura complexa de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até de gases (THOMAS et al., 2001) e classificado de acordo com a maior proporção da fase contínua ou dispersante, podendo ser fluido a base de ar, óleo ou água. Algumas das principais funções desses fluidos são: carregar cascalhos cortados pela broca até a superfície e permitir sua separação, resfriar e limpar a broca, manter a estabilidade do poço, ter alta taxa de lubricidade, não ser corrosivo, não ser danoso à formação e ao meio ambiente (CAENN et al., 1996).

A escolha de qual tipo de fluido utilizar durante a perfuração do poço depende de uma grande quantidade de variáveis, como a pressão que a coluna será submetida e permeabilidade da rocha armazenadora de óleo. Enquanto que os fluidos a base de água são mais economicamente viáveis e menos agressivos ambientalmente, os fluidos base óleo são altamente poluentes e danosos ao meio ambiente. Todavia, possuem vantagens em relação aos de base aquosa, como a lubricidade, a estabilidade de folhelhos reativos, resistência a altas temperaturas e o controle do volume de filtrado (DAVISON et al., 2001). Este trabalho visa desenvolver e testar uma nova formulação para os fluidos, utilizando o biodiesel de moringa como fase contínua, de forma que estes não agredam o meio ambiente e possuam qualificações para sua aplicação em campo.

O biodiesel surge nesse cenário como alternativa para substituir o óleo cru ou diesel mineral, visto que os fluidos de perfuração com biodiesel não só superam as performances dos fluidos base

óleo clássicos, mas também são muito mais ambientalmente corretos, pois tem menor teor de enxofre, não possuem compostos aromáticos e são facilmente biodegradáveis (WANG, M. et al., 2012).

A moringa é uma planta originada da Índia e é a espécie mais amplamente naturalizada da família Moringaceae, ela produz um fruto semelhante a uma vagem, cujos grãos em seu interior podem chegar a conter 42% de óleo. O tocoferol é um dos constituintes da vitamina E, antioxidante natural, e devido ao alto teor dessa substância no óleo de moringa é esperada uma alta contribuição para a boa estabilidade oxidativa e proteção ao óleo durante o armazenamento e processamento (RAHMAN et al, 2009).

Metodologia

Para a produção dos fluidos, foi usado biodiesel provindo do óleo de *Moringa Oleífera* Lam, produzido por transesterificação com rota metílica e NaOH como catalizador. A metodologia aplicada na preparação dos fluidos foi escolhida de acordo com a norma Petrobrás, que determina a forma de realização de teste piloto para tratamento ou fabricação de fluidos, conforme descrito a seguir, a preparação foi adaptada para produção de ensaios de menor quantidade.

Inicialmente adiciona-se ao béquer a quantidade adequada de base orgânica e coloca-a sob agitação, então se acrescentam os emulsificantes (primário e secundário) e metade da cal hidratada (ou óxido de magnésio) de forma lenta, mantendo cerca de 30 minutos de agitação na máxima rotação do equipamento, a fim de garantir a reação de saponificação entre os aditivos. Foi adicionada toda a salmoura calculada e a outra metade da cal/óxido, mantendo vigorosa agitação por 30 minutos. Esse tempo e agitação são fundamentais para garantir a formação das gotículas pequenas, que é fator importante para formar uma emulsão estável.

Então, foram adicionados, e mantidos em agitação por 15 minutos, os outros aditivos na seguinte ordem: Redutor de Filtrado, Argila Organofílica, Modificador Reológico e Adensante. Adicionado o produto lentamente para evitar a formação de grumos ou olhos de peixe e mantido em agitação por 15 minutos. As variáveis independentes do processo foram a razão óleo/água, a concentração de emulsificante primário e a concentração de saponificante, suas concentrações são descritas na tabela 2.

As quantidades (volume e massa) de todos os componentes presentes nas formulações estão discriminadas na Tabela 1. Para realização de testes em laboratório, usa-se a seguinte relação prática: a cada 1 lb/bbl necessário de aditivo, adicionar 1g em um volume de 350ml de fluido preparado, ou seja: 1lb/bbl = 1g/350ml.

Vale salientar que tais fatores foram selecionados por serem variáveis manipuladas nas atividades práticas de campo. Além disso, os intervalos de concentração avaliados foram estrategicamente escolhidos a partir das faixas de concentrações rotineiramente utilizados em campo nos fluidos não aquosos de base parafínica. Foram preparados 11 fluidos utilizando o éster de óleo de *Moringa Oleífera* Lam como base orgânica.

Tabela 1: Composição do fluido de perfuração

Aditivo	Nome Comercial	Função	Concentração
Éster	-	Fase Contínua	(60 a 70)%
Água	-	Fase Dispersa	(30 a 40)%
Cloreto de Sódio		Fase Dispersa	205 000 ppm
Argila Organofílica	Organoclay	Viscosificante	2 lb/bbl
Sal de Ácido Graxo	Cybermul	Emulsificante Primário	(6 a 10) lb/bbl
Mistura de Amidas e Aminas de Ácidos Graxos	Cyberplus	Emulsificante Secundário	5 lb/bbl
Hidróxido de Cálcio	Cal Hidratada	Alcalinizante/ Saponificante	(6 a 10) lb/bbl
Ácido Policarboxílico + Óleo Mineral	Liquidtrol	Redutor de Filtrado	3 lb/bbl

Tabela 2: Níveis para as variáveis estudadas

Fator	Código	Níveis		
		-1	0	1
Razão O/A	OA	60/40	65/35	70/30
Emulsificante Primário	EMU	6 lb/bbl	8 lb/bbl	10 lb/bbl
Saponificante	SAP	6 lb/bbl	8 lb/bbl	10 lb/bbl

Para a realização dos ensaios reológicos utilizou-se um reômetro modelo RM300 *Lamy Rheology*, primeiramente faz-se o ajuste da temperatura da amostra do fluido para 30 °C, temperatura esta constante durante a realização dos ensaios, este ajuste é feito com o auxílio do aparelho de banho termostatzado Tecnal modelo TE- 2005, aparelho este que é conectado por mangueiras à base do reômetro, portanto o fluxo água quente que sai do banho percorre toda a base do reômetro transferindo calor para a amostra a ser analisada. Em seguida, deve-se escolher qual *bob* utilizar de acordo com a faixa de viscosidade e taxa de cisalhamento desejados, para a realização da análise optou-se por utilizar o *bob* de 25 mm de diâmetro, que é ideal para análises de amostras com viscosidade entre 0,020 e 70 Pa.s. Coloca-se 20 mL de amostra dentro do copo de diâmetro de 27,1 mm, copo este próprio para ser utilizado junto com o bob escolhido, então o copo deve ser encaixado no reômetro. Com o reômetro conectado ao computador, abre-se o software Rheomatic e seleciona-se os dados de entrada para o início do ensaio para a obtenção da curva de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação.

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 Ag. Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP é no mínimo 8 horas de estabilidade.

Resultados e Discussão

Os fluidos são classificados de acordo com a relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento e podem ser newtonianos, nos quais a viscosidade é constante, e não newtonianos, nos quais a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento não é constante.

O comportamento de fluxo de um fluido de perfuração é definido por seus parâmetros reológicos. Estes são determinados considerando um modelo matemático particular, o qual influencia diretamente no cálculo das perdas de carga na tubulação e velocidade de transporte dos cascalhos. Os modelos mais usuais são o de Newton, de Bingham ou plástico ideal, de Ostwald-Waale ou de potência e o de Herschel-Bulkley ou potência modificado (MACHADO, 2002).

Segundo Machado (2002), o modelo reológico mais empregado no tratamento dos fluidos de perfuração é o modelo Binghamiano, cujas componentes de viscosidades são a viscosidade plástica (μ) e o limite de escoamento (τ_0).

As Figuras 1 e 2 mostram os gráficos das curvas de taxa de cisalhamento X viscosidade dos fluidos produzidos, e estas se ajustam melhor ao modelo de Bingham para a curva de viscosidade, como era esperado.

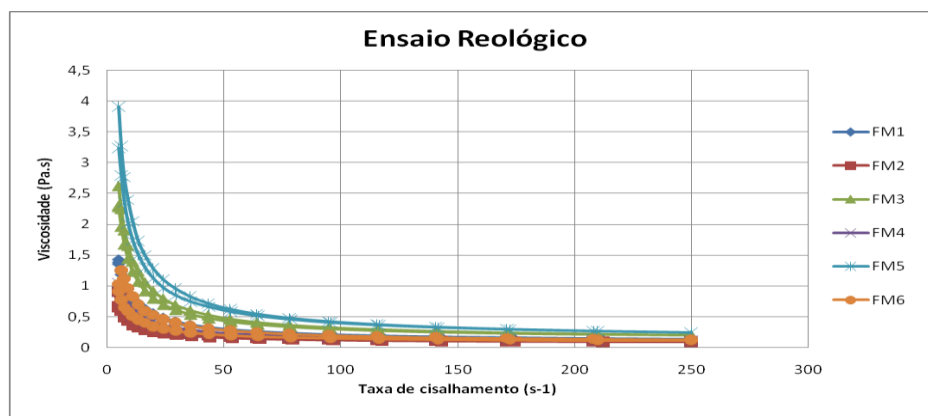


Figura 1: gráfico da análise reológica dos fluidos FM1 a FM6

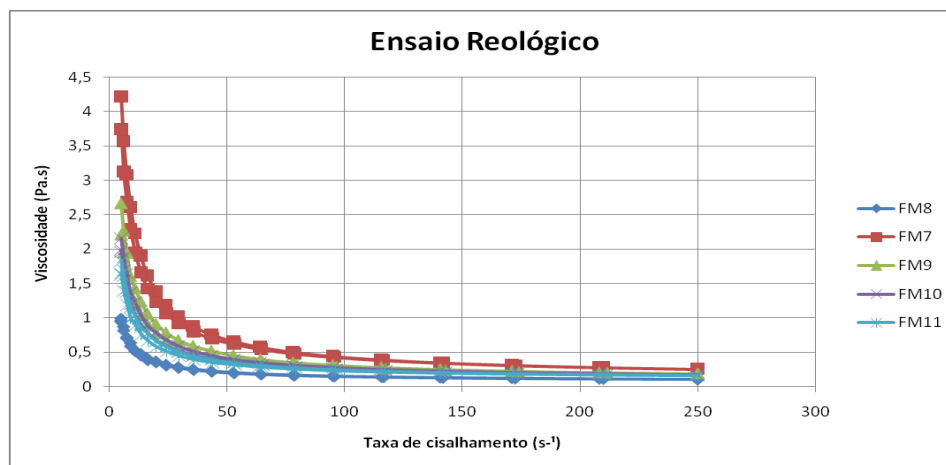


Figura 2: gráfico da análise reológica dos fluidos FM7 a FM11

A modelagem reológica das curvas, feita no programa Rheomatic, forneceram o ajuste para o modelo de Herschel-Bulkley como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Valores para o ajuste de Herschel-Bulkley e de n .

Fluido	Temperatura	Ajuste	n
FM1	30°C	0,999	0,662
FM2	30°C	0,995	0,670
FM3	30°C	0,999	0,678
FM4	30°C	0,998	0,761
FM5	30°C	1,000	0,609
FM6	30°C	0,999	0,730
FM7	30°C	1,000	0,638
FM8	30°C	0,999	0,790
FM9	30°C	0,998	0,673
FM10	30°C	0,999	0,731
FM11	30°C	0,999	0,725

Os fluidos base éster apresentaram comportamento pseudoplástico ($n < 1$), pois ao extrapolar a curva de consistência a partir de altos valores de taxa de cisalhamento, aparece um (falso) ponto semelhante ao LE do Plástico de Bingham como o exemplo da figura 3, indicando que o biodiesel pode ser um bom substituto para a n-parafina pois não altera o comportamento reológico do fluido.

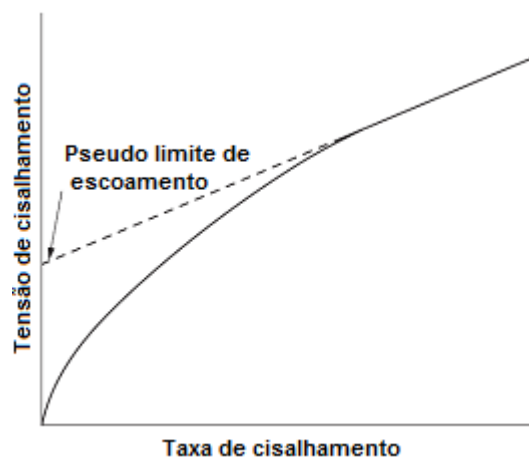


Figura 3: Exemplo de curva de um fluido de pseudoplástico.

• Estabilidade Oxidativa

Os resultados da estabilidade oxidativa foram satisfatórios, com todos os fluidos preparados apresentando mais de 8 horas para o início da oxidação, conforme estabelecido pela norma da ANP para biodiesel (ANP, 2008). Essa análise foi realizada para avaliar o tempo de oxidação do biodiesel não seria alterado quando este se encontra em emulsão com os outros componentes do fluido. Porto et al (2015), mostrou que o biodiesel emulsionado com os demais aditivos utilizados apresenta uma melhoria significativa no tempo de oxidação em comparação ao biodiesel puro. Os fluidos produzidos com o biodiesel de moringa chegaram a alcançar mais de 30 horas para oxidar, alguns chegando a mais de 60 horas para iniciar à oxidação. Foi feita a análise do fluido base n-parafina, utilizado atualmente nas operações de perfuração, e este alcançou 61 horas para oxidar. Com isso fica evidenciado que o biodiesel de moringa pode ser um substituto para a base oleosa dos fluidos, baseado nos parâmetros de oxidação.

O óleo de moringa apresenta estabilidade oxidativa de 93 horas e o biodiesel produzido pelo processo de transesterificação, mesmo processo usado neste trabalho, apresentou 61 horas de estabilidade pelo método de Rancimat (PEREIRA et al., 2015). A alta estabilidade do óleo de moringa pode estar parcialmente atribuída a distribuição não casual dos ácidos graxos nas moléculas dos triglicerídeos e as ligações não conjugadas dos ácidos graxos insaturados além do baixo teor de ácidos graxos polinsaturados.

Com isso, fica evidenciado que os fluidos produzidos possuem uma estabilidade oxidativa satisfatória, sendo este um parâmetro importante para a qualidade do fluido, pois fluidos que não se oxidam com facilidade podem ser utilizados em operações de perfuração de poços, pois não causam danos às máquinas e equipamento do processo, podendo ser armazenado sem alteração significativa de suas propriedades.

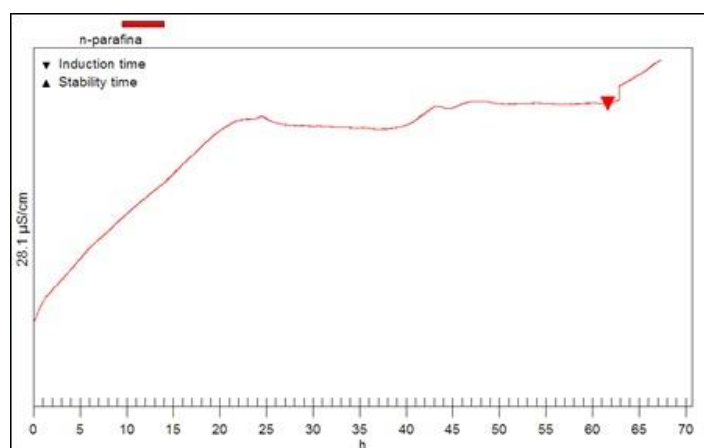


Figura 4: Gráfico da curva da estabilidade oxidativa do fluido n-parafina

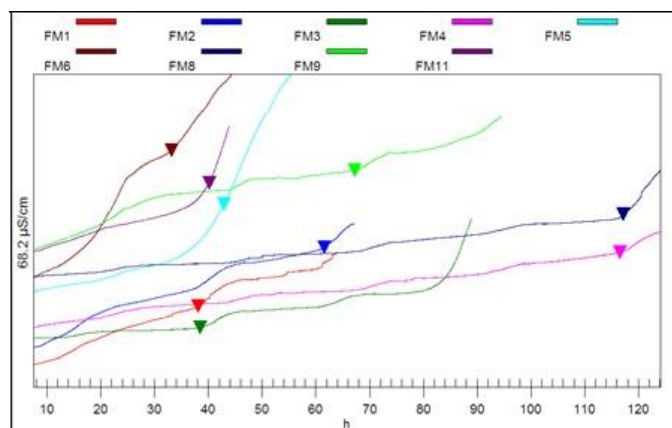


Figura 5: Gráfico da curva da estabilidade oxidativa dos fluidos à base de biodiesel de Moringa Oleífera Lam

Conclusões

Ao fim da realização desse trabalho foi possível concluir que o biodiesel de Moringa Oleífera Lam pode ser um bom substituto para o diesel mineral ou óleo cru na fase contínua dos fluidos de perfuração base óleo, isso porque ele apresentou bons resultados nas análises de estabilidade oxidativa e de comportamento reológico. Os fluidos produzidos apresentaram resultados satisfatórios nas análises de estabilidade oxidativa, obtendo entre 30 e 60 horas para o início da oxidação. Sendo esse

um parâmetro importante da análise de fluidos de perfuração, pode-se afirmar que os fluidos base éster desenvolvidos tem estabilidade oxidativa semelhante aos fluidos base n-parafina utilizados atualmente nas operações de perfuração.

Ficou constatado que os fluidos base éster desenvolvidos possuem comportamento pseudoplástico ($n < 1$), indicando que o biodiesel pode ser um bom substituto para a n-parafina, visto que não altera o comportamento reológico do fluido. Ficou demonstrado que os parâmetros dos fluidos tendo como base biodiesel de *Moringa Oleífera* Lam podem ser manipulados e ajustados para se adequar ao programa de perfuração atual da indústria.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Tecnologias Alternativas e ao NUPEG da Universidade Federal de Sergipe. E a todos dos autores pela colaboração.

Referências Bibliográficas

RAHMAN, I.M.M. et al., “**Physicochemical properties of *moringa oleifera* lam. Seed oil of the indigenous-cultivar of Bangladesh**”. Journal of Food Lipids, v.16, p. 540-553, 2009.

CAENN, R., CHILLINGAR, G. V., “**Drilling Fluids: State of the Art**”. Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 14, p. 221, 1996.

THOMAS J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 2001. 271p.

WANG, M. et al., “**Biodiesel-based Drilling Fluids**”. Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition, 2012.

DAVISON, J.M. et al., “**Oil-Based Muds for Reservoir Drilling: Their Performance and Cleanup Characteristics**”. SPE Drilling & Completion, 2001.

PORTO, Carla C. S. **Desenvolvimento de um Fluido de Perfuração de Poços a Base de Ésteres e Sua Caracterização**. In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Campina Grande/PR. 2015.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **RESOLUÇÃO nº 7**, de 19/03/2008-DOU-20/03/2008.

PEREIRA, Marília M. M. **Estudo da influência do biodiesel na estabilidade oxidativa do fluido de perfuração base óleo**. In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Campina Grande/PR. 2015.

MACHADO, J.C.V. **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria de petróleo**, Editora Interciencia, Rio de Janeiro, 2002.